

Synthese und Charakterisierung neuer Pyridyl-Silane und ihre Anwendung in der Koordinationschemie

Bachelor-Arbeit aus dem Fachgebiet der Anorganischen Chemie

Amely Symank

Im August 2012

Die vorliegende Arbeit wurde unter Aufsicht von Lehramts-Chemikerin Bianca Blankschein im Arbeitskreis von Prof. Dr. Axel Schulz, in der Abteilung für Anorganische und Metallorganische Chemie am Institut für Chemie der Universität Rostock angefertigt.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbstständig angefertigt und ohne die Hilfe Dritter verfasst wurde. Keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen wurden dazu verwendet. Die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

.....

Amely Symank

Rostock, den 29. August 2012

Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Axel Schulz für die Bereitstellung dieses interessanten Themas, das mir entgegengebrachte Vertrauen sowie für die Bereitstellung des Laborarbeitsplatzes bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Betreuerin Frau Bianca Blankschein für die tolle Zeit im Labor, in der das Arbeitsklima stets besonders gut war und die für mich sowohl praktisch als auch theoretisch sehr lehrreich war.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Ronald Wustrack sowohl für die tatkräftige Unterstützung durch wertvolle Hinweise und immer wieder neue Ideen, die im Verlauf der Arbeit sehr hilfreich waren wie auch für die Messungen der Raman-Spektren.

Herrn Dr. Alexander Villinger danke ich für die Vermessung des Einkristalls und die aufwendige Lösung bzw. Verfeinerung der Struktur. In diesem Zusammenhang ist auch die analytische Abteilung des Instituts zu erwähnen. Ein besonderer Dank geht hier an Frau Goronzi für die Messung zahlreicher NMR-Spektren, an Frau Weihs für die Messung der IR-Spektren und an Frau Pries für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Ganz herzlich möchte ich mich außerdem bei Tobias Täufer für die gute Zusammenarbeit während der gesamten Zeit bedanken.

Zu guter Letzt möchte ich mich natürlich auch bei meinen Eltern bedanken, ohne deren immerwährende Unterstützung dieses Studium nicht möglich gewesen wäre.

Vielen lieben Dank!

Inhaltsverzeichnis

1. Grundlagen	1
1.1. Koordinationspolymere	1
1.2. Von Cyanophenylsilanen zu Pyridylsilanen	1
1.3. Pyridylliganden	2
1.4. Schwach koordinierende Anionen.....	2
2. Zielsetzung	3
3. Ergebnisse und Diskussion.....	3
3.1. Einleitung	3
3.2. Darstellung von <i>p</i> -Brompyridin aus dessen Hydrochlorid.....	3
3.3. Darstellung und Charakterisierung des Tri- <i>p</i> -pyridyl-phenylsilans.....	5
3.4. Umsetzung des Liganden mit $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	10
3.5. Darstellung von Silber(I)-Tetrafluoroborat	11
3.6. Umsetzung des Liganden mit AgBF_4	12
3.7. Zusammenfassung.....	14
4. Experimenteller Teil.....	15
4.1. Arbeitstechnik	15
4.2. Analysenmethoden	15
4.3. Darstellung und analytische Daten der Verbindungen.....	16
4.3.1. <i>p</i> -Brompyridin.....	16
4.3.2. Tri- <i>p</i> -pyridyl-phenylsilan	17
4.3.3. Umsetzung von Tri- <i>p</i> -pyridyl-phenylsilan mit $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	19
4.3.4. Silber(I)-tetrafluoroborat, AgBF_4	19
4.3.5. Umsetzung von Tri- <i>p</i> -pyridyl-phenylsilan mit AgBF_4	20
5. Anhang	21
5.1. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik	21
5.2. Abkürzungen und Einheiten.....	23

5.2.1. Abkürzungen	23
5.2.2. Einheiten.....	23
5.3. Abbildungsverzeichnis	24
5.4. Gleichungsverzeichnis.....	24
5.5. Schemataverzeichnis	24
5.6. Tabellenverzeichnis.....	24
5.7. Literaturverzeichnis.....	24

1. Grundlagen

1.1. Koordinationspolymere

Das Interesse an Koordinationsverbindungen mit kontinuierlichen Strukturen, besonders an solchen, welche ein Rückgrat aus Metallionen als Konnektoren und Liganden als Linkern besitzen, ist in den letzten Jahren rasant gewachsen. Diese Verbindungen werden als Koordinationspolymere bezeichnet und spielen eine wichtige Rolle im Bereich poröser Materialien. Poröse Koordinationspolymere zeichnen sich durch perfekte Regelmäßigkeit und hohe Porosität aus. Außerdem sind ihre Gerüststrukturen sehr variabel. Sie lassen sich durch Zusammenfügen diskreter molekularer Bausteine, deren Strukturen während der Reaktion erhalten bleiben, unter milden Bedingungen synthetisieren. Es resultiert ein modularer Aufbau von kontinuierlichen Strukturen. Die zentralen Komponenten von Koordinationspolymeren sind Konnektoren und Linker. Aus ihnen werden gezielt die Gerüststrukturen konstruiert. Konnektoren bestehen häufig aus Übergangsmetallionen und kommen in den unterschiedlichsten Geometrien, z.B. T- und Y-förmig, tetraedisch, quadratisch-planar, oktaedrisch oder gar verzerrt, vor. Die kleinsten und einfachsten Linker sind Halogenidliganden (F, Cl, Br, I), aber auch CN^- - und SCN^- -Ionen werden häufig als Linker benutzt, da sie ähnliche Verbrückungseigenschaften wie die Halogenide besitzen.

Organische Linker enthalten häufig Carboxylat- oder Cyanogruppen oder auch in Ringsysteme eingebaute Stickstoffatome als Konnektoratome.

In der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Axel Schulz ist besonderes Augenmerk auf CN-verbrückte Strukturen gerichtet. Auf diese wird im weiteren Verlauf der Arbeit noch näher eingegangen.

Koordinationspolymere sind vielseitig einsetzbar, jedoch ist ihre Anwendung in Speicherungs-, Austausch- und Trennprozessen von besonderer Bedeutung.^[1]

1.2. Von Cyanophenylsilanen zu Pyridylsilanen

Vielzählige N-Donorliganden spielen in der Entwicklung von maßgeschneiderten Molekülmaterialien eine bedeutende Rolle, da sie von besonderer molekularer Geometrie und Flexibilität sind.^[2]

Im Arbeitskreis von Prof. Schulz wurden bspw. Tetra- und tri-*p*-cyanophenylsilane als Liganden synthetisiert. Allerdings sind diese hauptsächlich auf die Koordination mit Ag(I)

und Cu(I) beschränkt. Deswegen sollte in dieser Arbeit zu den Pyridylliganden übergegangen und untersucht werden, ob diese auch mit härteren, höherwertigen Metallsalzen koordinieren. Silicium bleibt als Zentralatom erhalten, da Silane zahlreiche Vorteile bieten. Zum einen existiert eine große Vielfalt an siliciumhaltigen Reagenzien, die außerdem günstig zu erwerben sind, zum anderen sind Silane aufgrund längerer Si-X-Bindungen, im Vergleich zu C-X-Bindungen, sehr flexibel und auch die konformative Flexibilität nimmt aufgrund wachsender Bindungswinkel zu. Aber vor allem sind Liganden mit Si-C-Bindungen robust und relativ inert, was sie für die Umsetzung zu Koordinationspolymeren sehr attraktiv macht.^[3]

1.3. Pyridylliganden

Siliciumhaltige Pyridylliganden erwiesen sich als nützlich für die Synthese skelettartiger Strukturen. Die Koordinationsmöglichkeiten solcher Liganden sind zahlreich, da die Liganden in ihrem potentiellen Verbrückungsvermögen justierbar sind, sie flexible Ligand-Silicium-Ligand-Winkel besitzen und konformativ nicht eingeschränkt sind.^[2]

Zweifach substituierte Pyridylsilane wurden durch Stang et al. synthetisiert, sowohl das Bis-*p*-pyridyl-dimethyl-, als auch das -diphenylsilan. Diese Liganden besitzen zwischen den Stickstoffatomen Tetraederwinkel, aufgrund derer dann durch Umsetzung mit Bis-triethylphosphin-Platin-bis(triflat) und dessen Palladium-Analoga rautenförmige Strukturen entstehen.^[4] Diese Arbeit konzentriert sich auf die Synthese von Tetra- und Tripyridylsilanen und deren Umsetzung mit Silber(I)- und Kupfer(II)-Salzen.

1.4. Schwach koordinierende Anionen

Anionen, die nur sehr schwache Wechselwirkungen mit Kationen oder anderen elektrophilen Molekülen eingehen, werden als schwach koordinierende Anionen (englisch: *weakly coordinating anions*, WCAs) bezeichnet. Solche Anionen sind meist sehr voluminös. Dadurch ist die negative Ladung über eine große Oberfläche delokalisiert, woraus eine geringe Nukleophilie dieser Anionen resultiert. Des Weiteren zeichnen sich schwach koordinierende Anionen durch eine hohe chemische Inertheit aus. Beispiele dafür sind $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ oder $[\text{ClO}_4]^-$.^[5]

2. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, Tetrapyridyl- und Tripyridylsilane zu synthetisieren und sie anschließend mit Metalltetrafluoroboraten zu Koordinationspolymeren umzusetzen. Dabei sollten sowohl die Salze ein- als auch zweiwertiger Metalle eingesetzt werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

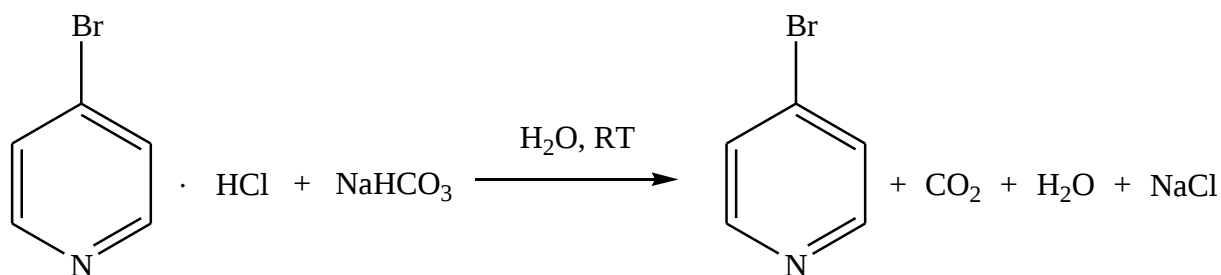
3.1. Einleitung

Die Synthese der Liganden erfolgt über die Lithiierung von *p*-Brompyridin und anschließender Reaktion der lithiierten Verbindung mit Tetrachlor- bzw. Phenyltrichlorsilan. Es wurde mit der Synthese des Tetra-*p*-pyridylsilans begonnen, allerdings ergab das ¹H-NMR-Spektrum sehr viele verschiedene Signale, und es konnte nicht zugeordnet werden, welche davon durch das Produkt hervorgerufen wurden und ob dieses überhaupt entstanden ist. Deswegen wurde zur Synthese des Tri-*p*-pyridyl-phenylsilans übergegangen, da eine Dreifachsubstitution einfacher erschien und durch den Phenylring im ¹H-NMR-Spektrum eine Gruppe von Signalen erwartet werden konnte, die sich merklich von den Signalen der Pyridylringe unterscheidet. Die Signale des Phenylrings konnten so mit denen der Pyridylringe ins Verhältnis gesetzt werden und es ließ sich bestätigen, dass das gewünschte Produkt überhaupt entstanden ist.

3.2. Darstellung von *p*-Brompyridin aus dessen Hydrochlorid



Da *p*-Brompyridin in seiner reinen Form nicht luft- und lichtstabil ist, kann man es nur als *p*-Brompyridin-Hydrochlorid erwerben. Für die geplante Umsetzung muss das Hydrochlorid in das reine Brompyridin überführt werden. Dies geschieht in einer Säure-Base-Reaktion mit Natriumhydrogencarbonat, wobei CO₂ entsteht.

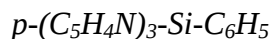


Schema 1: Darstellung des *p*-Brompyridins

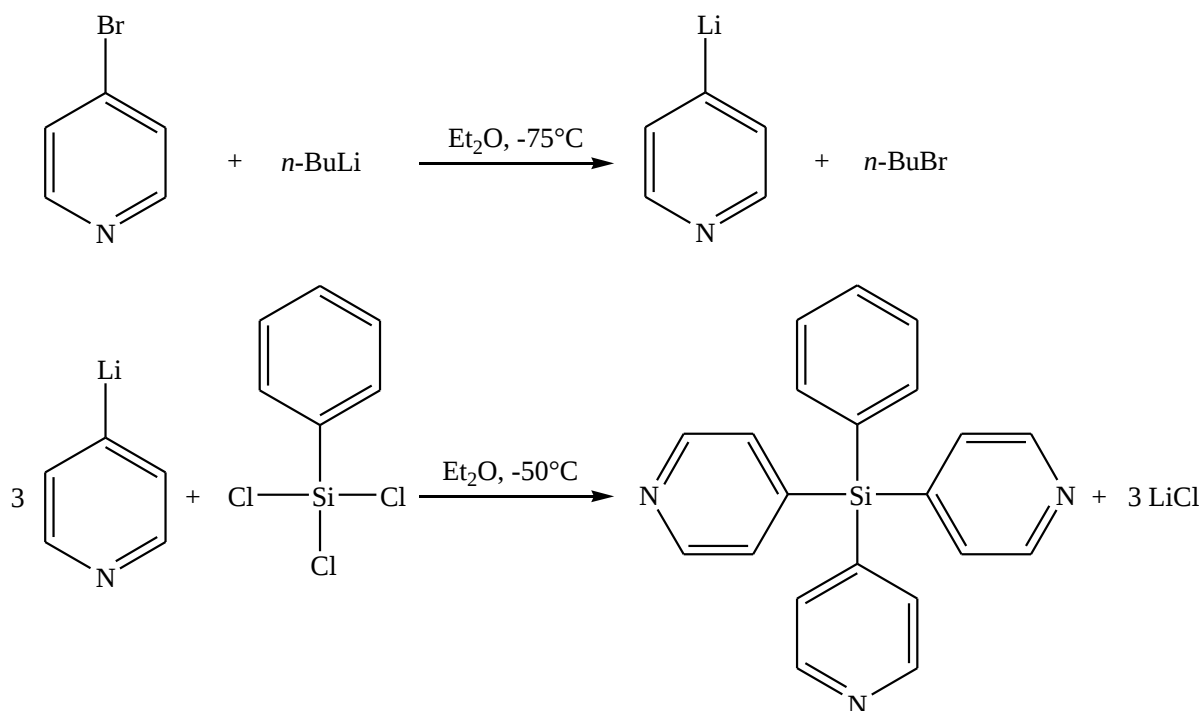
Das Hydrochlorid wurde zunächst in Wasser gelöst und dann mit einem geringen Überschuss Natriumhydrogencarbonat umgesetzt, bis kein Kohlenstoffdioxid mehr entwich. Die Reaktionslösung färbte sich gelblich und es entstanden zwei Phasen. Die gelbliche Färbung kann auf abgespaltenes Brom zurückgeführt werden, da ein völliger Lichtausschluss nicht möglich war. Das *p*-Brompyridin wurde anschließend mit Diethylether extrahiert und konnte so vom NaCl getrennt werden.^[6]

NMR: Die Protonen des Pyridylringes zeigen im ¹H-NMR-Spektrum ein Multiplett in AA'BB'-Form bei einer chemischen Verschiebung von 8.45 ppm, das durch die Kopplung der *o*-Protonen mit den *m*-Protonen hervorgerufen wird und ein weiteres Multiplett dieser Art bei 7.61 ppm, das durch die Kopplung der *m*-Protonen mit den *o*-Protonen hervorgerufen wird. Die *o*-Protonen sind durch den elektronenziehenden Effekt des benachbarten Stickstoffatoms weniger abgeschirmt. Somit ist deren chemische Verschiebung zu tieferem Feld verschoben.

3.3. Darstellung und Charakterisierung des Tri-*p*-pyridyl-phenylsilans



Ausgehend vom *p*-Brompyridin sollte nun analog zur Synthese, die von Stang et al.^[4] für Di-*p*-pyridyl-dimethyl und -diphenylsilan beschrieben wurde, das Tri-*p*-pyridyl-phenylsilan dargestellt werden. Dazu wurde zunächst das *p*-Brompyridin durch eine äquimolare Menge *n*-Butyllithium (in *n*-Hexan gelöst) lithiiert und die daraus resultierende Verbindung mit einem Drittel Äquivalent Phenyltrichlorsilan versetzt.



Schema 2: Darstellung des $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$ durch Umsetzung des lithiierten Pyridins mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si-Cl}_3$

Im ersten Reaktionsschritt wird Brom am Aromaten gegen Lithium substituiert. Möglich wird dieser Austausch durch die bessere Stabilisierung der negativen Ladung im Pyridylring im Vergleich zum aliphatischen Butylrest. Im zweiten Schritt werden die Chloratome am Silicium gegen die Pyridylreste ausgetauscht. Triebkraft dafür ist die Bildung von Lithiumchlorid. Es entstehen drei neue Silicium-Kohlenstoff-Bindungen, woraus die Bildung des Produktes $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$ resultiert.

Als Lösungsmittel wurde Diethylether verwendet, da alle Edukte gut darin löslich sind, aber das Lithiumchlorid und das gewünschte Produkt sich kaum darin lösen. Die Temperatur wurde bei der Lithiierung um -75°C gehalten und das *n*-BuLi relativ schnell dazu getropft, um mögliche Nebenreaktionen, wie z.B. eine Kupplung der lithiierten Spezies mit der unlithiierten zu verhindern. In einem der Ansätze wurde das *n*-BuLi über einen zu langen Zeitraum hinzuge tropft; das Resultat daraus war, dass das Reaktionsgemisch kaum gewünschtes Produkt, aber viel 4,4'-Bipyridyl enthielt. Aus diesem Grund erfolgte die Zugabe in weiteren Ansätzen über kürzere Zeiträume.

Die Silanzugabe erfolgte dann tropfenweise bei etwas höherer Temperatur um -50°C und es wurde ca. eine Stunde im Kältebad und dann außerhalb des Kältebades nachgerührt. Währenddessen konnte sich das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen.

Eine saure Aufarbeitung, wie sie durch Stang et al.^[4] durchgeführt wurde, brachte nicht das gewünschte Ergebnis, da ein unlöslicher Feststoff erhalten wurde, der im ^1H -NMR-Spektrum überhaupt keine Aromaten-Signale hervorrief.

In einem nächsten Syntheseansatz wurde nach Entfernung des Diethylethers aus dem Reaktionsgemisch zunächst mit Dichlormethan, dann mit Benzol extrahiert und von dem gewonnenen Öl ein ^1H -NMR-Spektrum gemacht (Abb. 1, blau). Es wurde deutlich, dass das gewünschte Produkt im Gemisch enthalten war, aber eine andere Aufarbeitungsmethode gefunden werden musste.

Deshalb wurde das aus dem Benzolextrakt gewonnene Öl mittels einer Kugelrohrdestille fraktioniert destilliert. Diese Methode eignet sich gut, um die einzelnen Komponenten aus dem Gemisch zu separieren. Von der ersten Fraktion konnte ein sauberes ^1H -NMR-Spektrum erhalten werden, das bestätigte, dass es sich um 4,4'-Bipyridyl (Abb. 1, rot) handelte. Diese Schlussfolgerung konnte aus dem früheren Spektrum (blau) noch nicht gezogen werden. In nachfolgenden Fraktionen wurde dann das gewünschte Produkt isoliert (Abb.1, grün). Abbildung 1 zeigt ein, aus den Signalen aller hier genannten Spezies zusammengestelltes, ^1H -NMR-Spektrum, um die Notwendigkeit einer guten Aufarbeitungsmethode zu verdeutlichen.

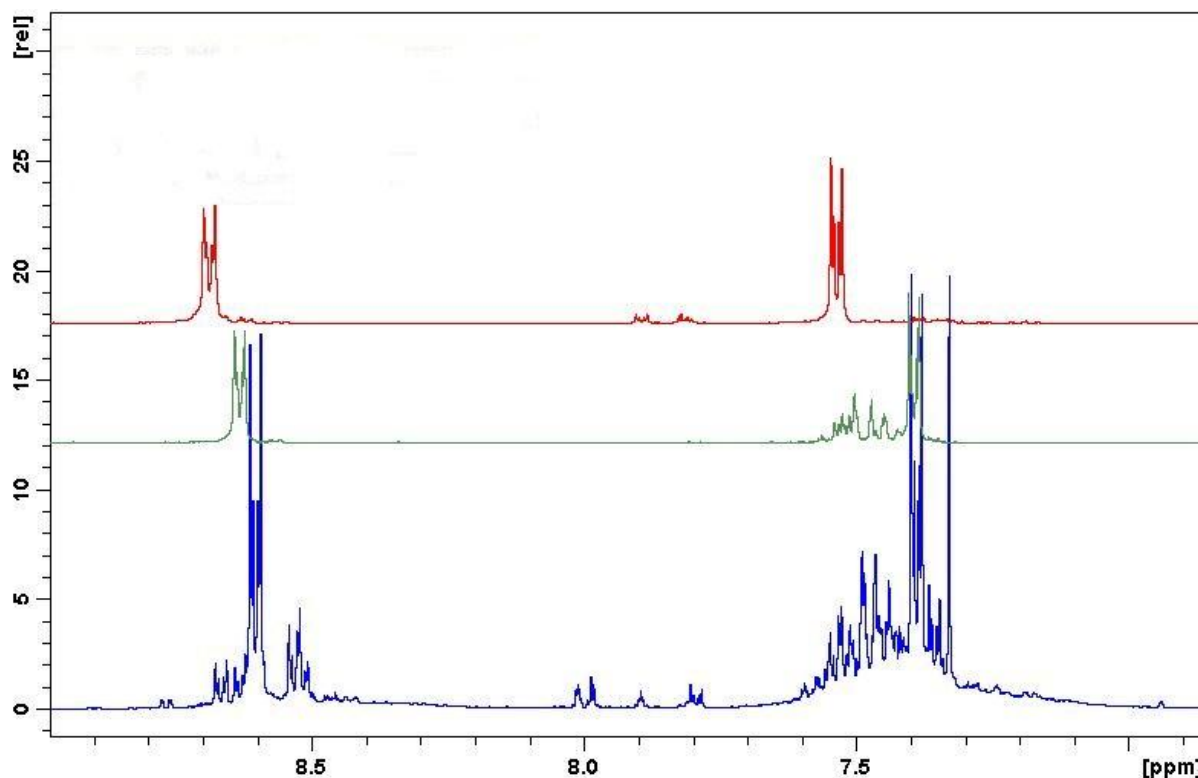


Abbildung 1: Kombiniertes Spektrum, Bipyridin (rot), reines $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$ (grün), aus Reaktionsgemisch extrahiertes Öl (blau)

Die letzte Fraktion aus der Kugelrohrdestillation wurde anschließend noch sublimiert. Da mittels dieser Aufarbeitungsmethode keine nennenswerten Ausbeuten erreicht werden konnten, musste die Aufarbeitung weiter optimiert werden.

Dazu wurde aufgrund der Gewissheit, dass 4,4'-Bipyridyl als Nebenprodukt entstanden und dieses in Diethylether löslich ist, nach der Reaktion die Ether-Lösung vom entstandenen Feststoff mittels Filtration über eine G4-Fritte bzw. hartes Filterpapier abgetrennt. Der zurückgebliebene cremefarbene Feststoff wurde dann noch einmal mit Diethylether und darauf mit Wasser gewaschen. Dadurch konnte das wasserlösliche Lithiumchlorid entfernt werden. Das zuvor cremefarbene Feststoffgemisch wurde dadurch zum rotbraunen, klebrigen Gemenge. Da das gewünschte Produkt weder in Diethylether, noch in Wasser löslich war, verblieb es in der Fritte und wurde dann mittels Feststoffextraktion durch Benzol von den restlichen Nebenprodukten getrennt. Nach Entfernen des Extraktionsmittels wurde das dunkelbraune Öl wiederum mittels der Kugelrohrdestille fraktioniert destilliert und später sublimiert. In weiteren Ansätzen wurde nach der Entfernung des Benzols nur noch sublimiert und der daraus gewonnene weiße bis bräunliche Feststoff mit einer Waschlösung aus n-Hexan mit einem geringen Anteil Dichlormethan rein gewaschen.

Die folgende Röntgenstruktur stammt aus einer Kristallisation des so gewonnenen *p*-(C₅H₄N)₃-Si-C₆H₅ aus Benzol.

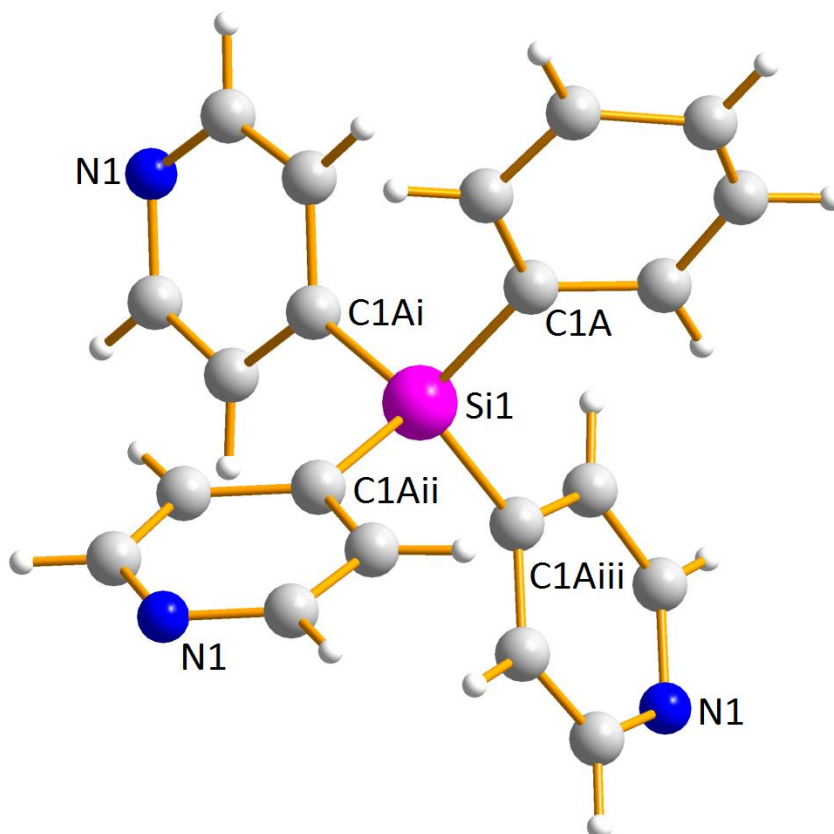


Abbildung 2: Einkristallröntgenstruktur von *p*-(C₅H₄N)₃-Si-C₆H₅, Farbkodierung: Si pink, C grau, N blau; C-Si-C-Winkel in ° : C1A-Si1-C1Ai 110.4(4), C1A-Si1-C1Aii 110.4 (4), C1Ai-Si1-C1Aii 107.5(9), C1A-Si1-C1Aiii 107.5(9), C1Ai-Si1-C1Aiii 110.4(4), C1Aii-Si1-C1Aiii 110.4(4)

Die Abbildung zeigt, dass das Si-Atom leicht verzerrt tetraedrisch von den drei Pyridyl-Gruppen und der Phenyl-Gruppe umgeben ist. Die C-Si-C-Winkel zwischen 107.5° und 110.4° bestätigen die tetraedrische Anordnung, da sie dem Tetraederwinkel von 109.5° sehr nahe kommen.

In Abbildung 2 ist die tetragonale Elementarzelle dargestellt, die sich durch die 90°-Winkel auszeichnet. Zwischen den einzelnen Ligand-Molekülen herrschen keine Wechselwirkungen.

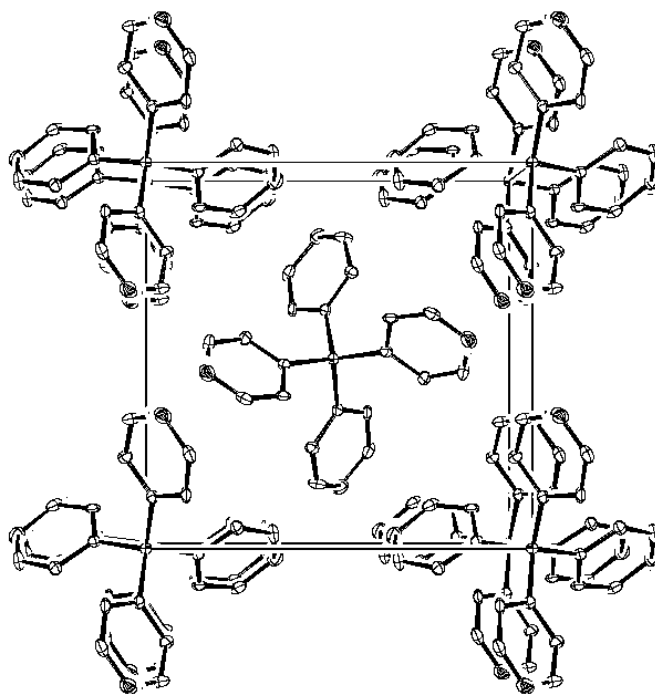


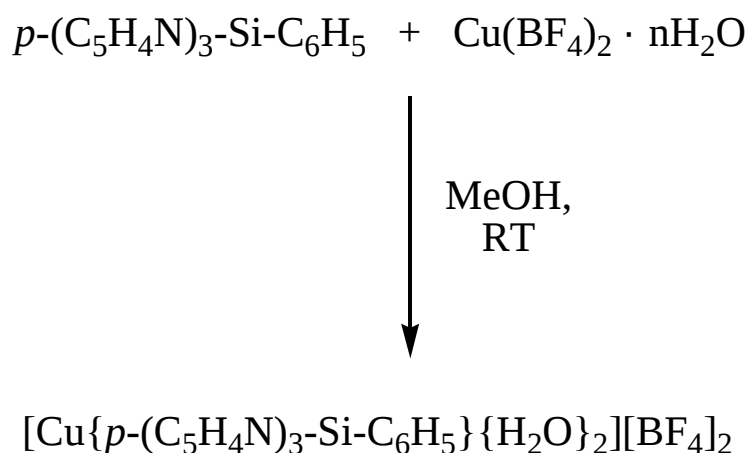
Abbildung 3: ORTEP-Darstellung der Elementarzelle von $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$ in Richtung der z-Achse (001)

Die maximal erreichte Ausbeute lag bei 6%. In vergleichbaren Versuchen durch Stang et al. mit dipyridyl-substituierten Silanen^[4] wurden für das Dimethyl-Silan 24%ige und für das Diphenyl-Silan 46%ige Ausbeuten erreicht. Die geringe Ausbeute könnte zum einen auf die höhere Substitution zurückzuführen sein, zum anderen aber auch darauf, dass die Aufarbeitung anders stattfand, als in der Literatur beschrieben. Die Gruppe um Stang quenchte die Reaktion mit Salzsäure. Auf diesem Weg konnte hier kein Produkt erhalten werden; es könnte durch die Salzsäure möglicherweise sogar zersetzt worden sein, da bekannt ist, dass Arylsilane durch Säuren gespalten werden. Deshalb wurde die Aufarbeitung direkt aus der Reaktionslösung, wie zuvor beschrieben, bevorzugt.

NMR: Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Multipletts der Form AA'BB' und ein weiteres unregelmäßig aufgespaltenes Multiplett. Das Multiplett der beiden chemisch äquivalenten *m*-Protonen, die jeweils mit den *o*-Protonen koppeln, liegt bei 8.63 ppm. Die Abschirmung wird hier durch den elektronenziehenden Effekt des Stickstoffatoms verringert, was eine stärkere Verschiebung zur Folge hat. Die chemisch äquivalenten *o*-Protonen koppeln wiederum mit den *m*-Protonen, wodurch eine Aufspaltung bei 7.40 ppm hervorgerufen wird. Die Kopplungskonstante der beiden Signale beträgt 5.80 Hz und das Intensitäten-Verhältnis 1:1. Im Bereich von 7.44-7.58 ppm ist ein weiteres Multiplett zu finden, das dem Phenylring zugeordnet werden kann. Alle drei Signale stehen in einem Intensitäten-Verhältnis von 6:5:6. Im ^{13}C -NMR sind für die Kohlenstoff-Kerne der Pyridylringe jeweils ein Singulett bei 130.64 ppm (*o*-C_{Pyridyl}), bei 141.32 ppm (*p*-C_{Pyridyl}) und bei 149.59 ppm (*m*-C_{Pyridyl}) zu sehen. Für den Phenylring zeigt das Spektrum Singuletts bei einer Verschiebung von 128.86 ppm (*o*-C_{Phenyl}), 131.29 ppm (*p*-C_{Phenyl}) und 136.37 ppm (*m*-C_{Phenyl}). Das Signal für den *ipso*-Kohlenstoff müsste bei etwa 131 ppm liegen, ist im Spektrum aber nicht sichtbar, da es vermutlich von anderen Signalen überlagert wird.

3.4. Umsetzung von Tri-*p*-pyridyl-phenylsilan mit Cu(BF₄)₂

Als nächstes erfolgte die Umsetzung zu einem Koordinationspolymer.



Gleichung 1: Darstellung des $[\text{Cu}\{p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5\}\{\text{H}_2\text{O}\}_2][\text{BF}_4]_2$

Sowohl Tri-*p*-pyridyl-phenylsilan ($p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$), als auch Kupfer(II)-tetrafluoroborat ($\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$) wurden zunächst in Methanol gelöst und dann die Metallsalz-Lösung zum Liganden getropft. Sofort entstand eine türkisblaue Suspension, die dann noch ein paar Minuten gerührt wurde. Der Feststoff wurde filtriert und erschien nach dem Trocknen blaugrau. Er war in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich, konnte aber sowohl durch IR- und Raman-Spektroskopie, als auch durch die Elementaranalyse charakterisiert werden.

IR: Im IR-Spektrum ist eine Verschiebung der Bande für die C-N-Streckschwingung des Pyridylringes von 1580 cm^{-1} im Liganden zu 1604 cm^{-1} im entstandenen Koordinationspolymer zu sehen, da das Stickstoffatom hier an das Metallion koordiniert und die Rückbindung durch das Metallion zu einer Bindungsverstärkung führt.

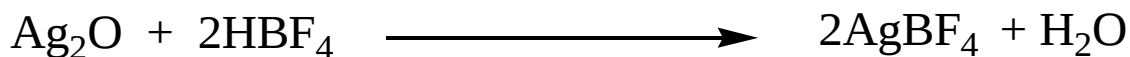
Elementaranalyse: Bei der Berechnung wurde davon ausgegangen, dass pro $\text{Cu}[\text{BF}_4]_2$ zwei Liganden koordiniert werden, da Cu(II) oktaedrisch koordinieren könnte, somit also sechs Donoratome koordinieren könnten, und jeder Ligand drei Donoratome besitzt. Die Summenformel für diese Verbindung ist $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{CuB}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{Si}_2$. Die daraus berechneten Gehalte sind nachfolgend (zusammen mit den gefundenen) in % aufgeführt: C 55.07 (41.496), H 3.74 (4.147), N 9.17 (6.871). Es wird deutlich, dass die Annahme nicht stimmen kann. Deshalb wurde die Berechnung dahingehend überarbeitet, dass ein Salz:Ligand-Verhältnis von 1:1 angenommen wurde und die freien Koordinationsstellen durch Wassermoleküle besetzt sind, da ein Aqua-Komplex des $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ vorliegt. Die neue Formel ist: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{CuB}_2\text{F}_8\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}$. Berechnete Werte in % (gefundene): C 41.17 (41.496), H 3.45 (4.147), N 6.86 (6.871). Die Werte lassen also vermuten, dass neben einem Liganden noch zwei Wassermoleküle an das Cu(II) koordiniert sind.

Die Formel lautet: $[\text{Cu}\{p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5\}\{\text{H}_2\text{O}\}_2][\text{BF}_4]_2$.

3.5. Darstellung von Silber(I)-Tetrafluoroborat

AgBF_4

Für die nachfolgende Umsetzung des Liganden mit einem Silbersalz wurde zunächst Silber(I)-Tetrafluoroborat dargestellt.

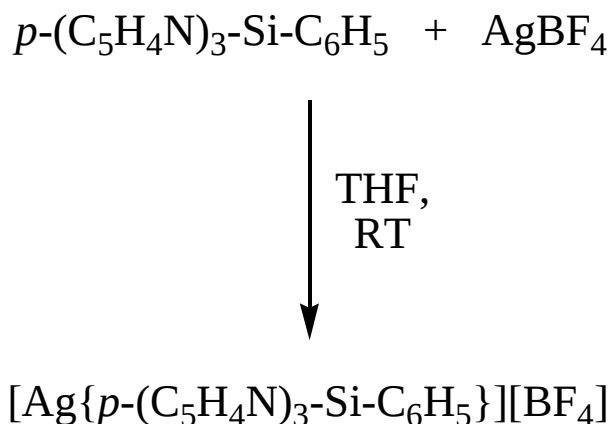
**Gleichung 2:** Darstellung des AgBF_4

In einem Zentrifugenglas wurden zu einem Äquivalent Silber(I)-oxid (Ag_2O) zwei Äquivalente Tetrafluorborsäure (HBF_4) gegeben und die Reaktion abgewartet. Dann wurde die Suspension zentrifugiert, um nicht umgesetztes Ag_2O abtrennen zu können. Nach der Trennung wurde zu der wässrigen Lösung dieselbe Menge Methanol (MeOH) gegeben und das Lösungsmittelgemisch weitestgehend entfernt. Nach einer Feststoffextraktion mit Aceton konnte das gewünschte Produkt erhalten werden.

NMR: Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei -148.25 ppm. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist bei -1.2812 ppm ein ziemlich schlecht aufgelöstes Quintett zu sehen, was aber auf die Kopplung des Bor-Kerns zu den vier umliegenden Fluor-Kernen hindeutet. Die Intensitäten der einzelnen Signale des Quintetts entsprechen ungefähr dem Verhältnis 1:4:6:4:1.

3.6. Umsetzung von Tri-*p*-pyridyl-phenylsilan mit AgBF_4

In einem weiteren Versuch zur Darstellung eines Koordinationspolymers wurden äquimolare Mengen des $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$ und des AgBF_4 miteinander umgesetzt.

**Gleichung 3:** Darstellung des $[\text{Ag}\{p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5\}][\text{BF}_4]$

Die Edukte wurden zunächst in THF gelöst und dann die Metallsalz-Lösung zur Ligandenlösung gegeben, wobei sofort ein weißer Feststoff ausfiel. Um feststellen zu können, ob die Züchtung eines Einkristalls durch Umkristallisation aus der Siedehitze möglich ist, wurde die Suspension bis zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Allerdings fiel nach Erkalten des Filtrates kein Feststoff aus. Der zurückgebliebene Feststoff hingegen wurde im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet und konnte charakterisiert werden. Ein weiterer Kristallisationsversuch durch Eindiffundieren von Benzol in eine DMSO-Lösung des Reaktionsproduktes scheiterte auch, so dass eine Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht möglich war.

NMR: Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt dieselben Signale wie das des Liganden, zwei Multipletts der Form AA'BB' und ein weiteres Multiplett. Das Multiplett (AA'BB'), das durch die Kopplung der *m*-Protonen zu den *o*-Protonen der Pyridylringe hervorgerufen wird, liegt bei 8.68 ppm, das den *o*-Protonen zugehörige bei 7.46 ppm. Die Kopplungskonstante beträgt 5.86 Hz. Das dritte Multiplett wird den Phenylprotonen zugeordnet und liegt zwischen 7.50 ppm und 7.61 ppm. Das Intensitäten-Verhältnis lautet nach wie vor 6:5:6, was auf insgesamt 17 Protonen hinweist. Außerdem zeigt das Spektrum zwei weitere Multipletts bei 3.6 ppm und 1.78 ppm, was auf THF hindeutet.

Elementaranalyse: Die berechneten Werte für die Elementaranalyse beruhen auf der Annahme, dass das Liganden-Salz-Verhältnis 1:1 ist. Die Summenformel lautet somit $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{AgBF}_4\text{N}_3\text{Si}$. Die berechneten Gehalte in % (gefundene) seien: C 47.22 (48.267), H 3.21 (3.134), N 7.87 (6.685). Offensichtlich stimmt die Annahme nicht konkret. Die relativ kleine Abweichung weist darauf hin, dass noch Lösungsmittel enthalten sein könnte, wie auch das ^1H -NMR-Spektrum zeigt. Wird also pro Koordinationspolymer ein halbes Molekül THF dazugerechnet, ändern sich die Werte wie folgt. Der Übersicht halber werden die gefundenen Werte noch einmal in Klammern dazu geschrieben. Neu berechnete Werte in % (gefundene): C 48.45 (48.267), H 3.71 (3.134), N 7.37 (6.685). Zumindest der Gehalt für Kohlenstoff stimmt nun wesentlich besser mit dem gefundenen überein und auch der Wert für Stickstoff passt nun etwas besser. Lediglich die Abweichung für Wasserstoff ist größer geworden.

3.7. Zusammenfassung

Das ursprüngliche Ziel, das Tetra-*p*-pyridylsilan $\text{Si-}p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_4$ darzustellen, scheiterte an der Aufarbeitung und hinreichenden Charakterisierung des Liganden. Jedoch gelang es, das dreifach-substituierte Tri-*p*-pyridyl-phenylsilan $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$ von verwendbarer Reinheit zu synthetisieren. Die Ausbeute war allerdings aufgrund zahlreicher Aufarbeitungsschritte nicht sehr zufriedenstellend. Um die Synthese dahingehend zu optimieren, fehlte aber die dazu benötigte Zeit.

Die Umsetzung mit Metalltetrafluoroboraten gelang sehr gut, da der jeweils ausgefallene Feststoff sehr gut von möglichen Edukt-Resten in der Lösung getrennt und so sauber erhalten werden konnte. Nur die Kristallisation gelang auf dem angewendeten Syntheseweg nicht, da die gebildeten Koordinationspolymere sofort ausfallen und nicht oder nur schlecht wieder gelöst werden können. Hierzu müssten evtl. die Hydrothermalsynthese mittels Autoklaven angewendet werden.

Bei der Umsetzung des Liganden mit Kupfer(II)-tetrafluoroborat konnte zwar ein Feststoff erhalten werden, allerdings löste er sich in keinem der gängigen Lösungsmittel und kristallisierte auch nicht in messbarer Form, sodass eine Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht möglich war. IR- und Raman-Spektroskopie und die Elementaranalyse ergaben aber, dass die Edukte zumindest aneinander koordiniert haben.

Die Umsetzung mit Silber(I)-Tetrafluoroborat lieferte bessere Ergebnisse dahingehend, dass der entstandene Feststoff sich in den schon zuvor verwendeten Lösungsmitteln löste, und somit die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie ermöglicht wurde. Die analytischen Daten aus NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie und der Elementaranalyse ließen vermuten, dass ein Koordinationspolymer entstanden ist. Eine eindeutige Aussage über die genaue Struktur lässt sich aber nur durch die Einkristallröntgenstruktur machen, die auch bei diesem Versuch nicht erstellt werden konnte.

4. Experimenteller Teil

4.1. Arbeitstechnik

Synthesen, bei denen hydrolyseempfindliche Edukte wie beispielsweise Phenyltrichlorsilan oder *n*-BuLi (als Lösung in *n*-Hexan) verwendet wurden, sind unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon mittels Schlenk- bzw. Gloveboxtechnik durchgeführt worden.

Für diese Synthesen wurden die Lösungsmittel getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. Diethylether und THF wurden über Natrium und Benzophenon getrocknet und unter Argon abdestilliert.

Phenyltrichlorsilan wurde frisch im Vakuum destilliert.

4.2. Analysemethoden

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden in Fomblin YR-1800-Öl (Alfa Aesar) ausgewählt und zu Beginn der Messung auf eine Temperatur von etwa 173 K abgekühlt. Vermessen wurden die Einkristalle mit einem Bruker-Nonius Kappa CCD-Diffraktometer bzw. einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD-Diffraktometer mit Graphit-monochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (SHELXL-97) und anschließend mittels *full-matrix-least-squares*-Verfahren verfeinert (SHELXS-97).^[7,8] Semiempirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[9] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

NMR-Spektroskopie:

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf Bruker-Geräten verschiedener Feldstärken: AVANCE 250 (250 MHz) und AVANCE 300 (300 MHz). Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen entsprechend einer Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Kopplungskonstanten sind in Absolutwerten in

Hz angegeben. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen. Die Spektren wurden intern auf das deuterierte Lösemittel (^{13}C : DMSO- d_6 : $\delta_{\text{Ref}} = 2.50$ ppm, CD_2Cl_2 : $\delta_{\text{Ref}} = 53.7$ ppm) oder auf protische Spezies im deuterierten Lösemittel (^1H : DMSO- d_6 : $\delta_{\text{Ref}} = 39.50$ ppm, CD_2Cl_2 : $\delta_{\text{Ref}} = 5.31$ ppm) kalibriert. Als externer Standard für die ^{11}B -Messung wurde $\text{B}(\text{OH})_3$ mit $\delta_{\text{Ref}} = 0$ ppm verwendet.

Infrarot-Spektroskopie:

Für die Aufnahme der Infrarot-Spektren stand ein Nicolet 380 FT-IR Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit zur Verfügung. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Raman-Spektroskopie:

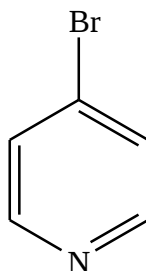
Die Raman-Spektren wurden mit einem LabRam HR der Firma Horiba Jobin Yvon aufgenommen. Die Brennweite des Gerätes beträgt 80 cm. Als Detektor kommt ein CCD zum Einsatz.

Elementaranalyse:

Die Analysen zum Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt der Proben wurden mit einem C/H/N/S-Analysator (Thermoquest Flash EA 1112) durchgeführt.

4.3. Darstellung und analytische Daten der Verbindungen

4.3.1. *p*-Brompyridin



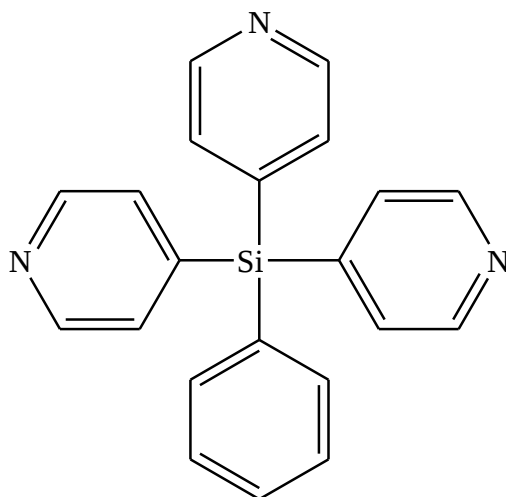
15 g (77.1 mmol, 1 äq.) *p*-Brompyridin-Hydrochlorid ($p\text{-BrC}_5\text{H}_4\cdot\text{HCl}$) werden in einem 100-ml Rundkolben in 40 ml entionisiertem Wasser gelöst. Unter Rühren wird dann so viel Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) dazugegeben, bis kein Kohlenstoffdioxid mehr

entweicht (leichter Überschuss, 7 g, 83.3 mmol, 1.08 äq.). Nachdem keine Gasbildung mehr stattfindet, liegen im Reaktionskolben zwei gelbliche Phasen vor. Das gesamte Reaktionsgemisch wird mit 40 ml Diethylether extrahiert und die Phasen dann voneinander getrennt. Die organische Phase wird aufbewahrt, die wässrige ein zweites Mal mit 40 ml Diethylether gewaschen. Danach werden die organischen Phasen, welche durch die Extraktion farblos geworden sind, vereinigt und mit der gleichen Menge gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Zum Trocknen wird die Etherlösung in ein Schlenkgefäß überführt und darin über Natriumsulfat (Na_2SO_4) eine Stunde gerührt. Unter Argon-Gegenstrom wird der Kolben mit einem anderen ausgeheizten Schlenkkolben mit G4-Fritten-Aufsatz verbunden und die Suspension filtriert. Das im Kolben und Fritte verbleibende Na_2SO_4 wird mit 10 ml wasserfreiem Diethylether gewaschen und die Suspension erneut filtriert. Anschließend wird der Diethylether mittels der Schlenkanlage über eine zwischengeschaltete Kühlfalle destilliert. Die im Schlenkkolben verbleibende Flüssigkeit wird im Kühlschrank bei -40°C , lichtgeschützt aufbewahrt.

Ausbeute: 8 g (51 mmol entsprechen 66%)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 300.13 MHz, δ in ppm): 7.61, 8.45 ($J = 4.95$ Hz, AA'BB', 2x2 H, ArH)

4.3.2. Tri-*p*-pyridyl-phenylsilan



In einem ausgeheizten 100-ml Schlenkkolben werden ca. 45 ml wasserfreier Diethylether vorgelegt und durch ein Pentan-Flüssigstickstoff-Kältebad auf -70°C gekühlt. Dann werden

Experimenteller Teil

2.6 g (16.45 mmol, 1 äq.) *p*-Brompyridin ($p\text{-BrC}_5\text{H}_4$) darin gelöst und anschließend 6.58 ml (16.45 mmol, 1 äq.) einer 2.5-molaren *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan innerhalb von 20 min dazu getropft, wobei eine gelbliche, klare Lösung entsteht. Die Temperatur muss während der Lithiierung ständig zwischen -70°C und -80°C gehalten werden.

Nach der Zugabe von 1.199 g (5.7 mmol, $\frac{1}{3}$ äq.) Phenyltrichlorsilan (Ph-Si-Cl_3) bei -50°C , wodurch sofort eine braune Trübung eintritt, wird das Reaktionsgemisch noch ca. 1.5 h gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird der ausgefallene Feststoff über eine G4-Fritte filtriert und nochmals mit 50 ml Diethylether gewaschen. Danach wird der cremefarbene Feststoff mit Wasser gewaschen und aus diesem dann durch Feststoffextraktion mit 30 ml Dichlormethan das Produkt extrahiert. Dieses wird wiederum am Rotationsverdampfer destilliert und der dunkelbraune ölige Rückstand zum Teil in etwas Benzol gelöst. Die Lösung wird abdekantiert und wiederum am Rotationsverdampfer destilliert. Aus dem verbleibenden dunkelbraunen, öligen Rückstand wird ein weißer bis hellbrauner Feststoff sublimiert, der mit einer Waschlösung aus *n*-Hexan mit wenigen Tropfen Dichlormethan (5-20 Tr. in 20 ml) rein gewaschen wird.

Ausbeute: 0.111 g (0.33 mmol entsprechen 6.1%)

Elementaranalyse $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Si}$ (339.4716 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) [berechnet in % (gefunden)]: C 74.30 (73.886), H 5.05 (5.325), N 12.38 (12.044)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300.13 MHz, δ in ppm): 7.44-7.58 (m, 5H, C_6H_5 , ArH), 7.40, 8.63 (J=5.80 Hz, AA'BB', 2x6 H, ArH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250.13 MHz, δ in ppm): 128.86 (*o*- C_{Phenyl}), 130.64 (*o*- $\text{C}_{\text{Pyridyl}}$), 131.29 (*p*- C_{Phenyl}), 136.37 (*m*- C_{Phenyl}), 141.32 (*p*- $\text{C}_{\text{Pyridyl}}$), 149.59 (*m*- $\text{C}_{\text{Pyridyl}}$)

$^{29}\text{Si-inept-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300.13 MHz, δ in ppm): 16.331

IR (ATR-Messung, 32 Scans, ν in cm^{-1}): 3056(m), 3026(m), 3010(w), 2958(w), 2922(w), 2863(w), 1580(s), 1558(w), 1524(w), 1485(w), 1427(m), 1396(s), 1336(w), 1312(m), 1259(w), 1218(w), 1190(w), 1118(s), 1082(m), 1071(m), 1028(m), 997(m), 988(m), 919(w), 799(s), 739(m), 712(s), 698(s), 673(m), 668(m), 619(w), 600(w)

RAMAN (784 nm, ohne Filter, 4×10 s Bestrahlung, ν in cm^{-1}): 1596(1), 1590(1), 1532(1), 1321(1), 1233(1), 1225(1), 1211(1), 1126(1), 1115(2), 1079(3), 1036(2), 1006 (4), 1000 (10), 681(3), 673(2)

4.3.3. Umsetzung von Tri-*p*-pyridyl-phenylsilan mit Cu(BF₄)₂

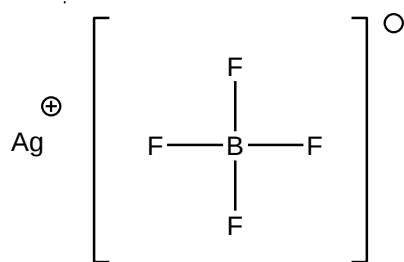
15.5 mg (0.0456 mmol, 1 äq.) Tri-*p*-pyridyl-phenylsilan (*p*-(C₅H₄N)₃-Si-C₆H₅) und 15.7 mg (0.0456 mmol, 1 äq.) Kupfer(II)-tetrafluoroborat-*n*-Hydrat (Cu(BF₄)₂·*n*H₂O) werden jeweils in 15 ml Methanol gelöst und die Metallsalzlösung zu der Ligandenlösung getropft. Dabei entsteht eine türkisblaue Suspension, die noch ein paar Minuten gerührt wird. Anschließend wird der Feststoff über einen harten Filter abgetrennt. Er erscheint in trockenem Zustand blaugrau.

IR (ATR-Messung, 32 Scans, ν in cm⁻¹): 3271(m), 1634(w), 1604(m), 1487(w), 1429(w), 1412(m), 1322(w), 1227(w), 1122(s), 1108(s), 1090(s), 1071(s), 1039(s), 998(m), 971(m), 887(m), 821(m), 729(m), 700(m), 687(m), 608(s)

RAMAN (632 nm, Filter 1/10, 6x20 s Bestrahlung, ν in cm⁻¹): 1617(1), 1600(2), 1137(2), 1083(7), 1041(10), 1012(6), 735(1), 702(4), 678(3), 633(1)

Elementaranalyse C₂₁H₂₁CuB₂F₈N₃O₂Si (612.6574 g·mol⁻¹) berechnet in % (gefunden): C 41.17 (41.496), H 3.45 (4.147), N 6.86 (6.871)

4.3.4. Silber(I)-tetrafluoroborat, AgBF₄



2 g (8.63 mmol, 1 äq.) Silber(I)-oxid (Ag₂O) werden in einem Zentrifugenglas mit 4.33 g 35%iger Tetrafluorborsäure (HBF₄) (entspricht 17.25 mmol, 2 äq.) umgesetzt, wobei Wärmeentwicklung stattfindet und das Ag₂O „wegreagiert“. Ist die Reaktion beendet, wird die Mischung zentrifugiert und der klare, farblose Überstand abdekantiert. Zu der wässrigen Lösung wird 1 ml Methanol gegeben und das Methanol-Wasser-Gemisch am Rotationsverdampfer so weit wie möglich eingengt. Der Rest wird direkt über die Schlenkanlage abgezogen, wobei mit einem Wasserbad erwärmt wird. Der zurückgebliebene

Feststoff wird dann in Aceton gelöst, welches wiederum destilliert wird, und dann zur Lagerung unter Argon in ein Schlenkgefäß überführt.

^{19}F -NMR (DMSO- d_6 , 96.29 MHz, δ in ppm): -148.25 (q)

^{11}B -NMR (DMSO- d_6 , 96.29 MHz, δ in ppm): -1.28 (m)

4.3.5. Umsetzung von Tri-*p*-pyridyl-phenylsilan mit AgBF_4

111 mg (0.33 mmol, 1 äq.) Tri-*p*-pyridyl-phenylsilan ($p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$) werden in 20 ml THF in einem Schlenkkolben und 73.3 mg (0.33 mmol, 1 äq.) Silber(I)-Tetrafluoroborat (AgBF_4) in 5 ml THF in einem anderen Schlenkkolben gelöst. Unter Rühren wird die Metallsalzlösung in die Ligandenlösung getropft, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Es wird noch ein paar Minuten weitergerührt. Die Suspension wird mit einer Heizpistole erhitzt und heiß über eine G4-Fritte, die mit einem weiteren Schlenkkolben verbunden ist, filtriert. Das Filtrat lässt man im Schlenkkolben erkalten. Nach Trocknen des zurückgebliebenen gelblichen Feststoffes im Hochvakuum wird ein weißer Feststoff erhalten.

Elementaranalyse $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{AgBF}_4\text{N}_3\text{Si}$ ($534.1462 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) [berechnet mit $\frac{1}{2}$ THF in % (gefunden)]: C 48.45 (48.267), H 3.71 (3.134), N 7.37 (6.685)

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300.13 MHz, δ in ppm): 7.46, 8.68 ($J=5.86 \text{ Hz}$, AA'BB', 2x6 H, ArH), 7.40-7.61 (m, 5 H, C_6H_5 , ArH), 3.60 (m, 2x4 H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)

IR (ATR, 32 Scans, ν in cm^{-1}): 3069(w), 2090(w), 1970(w), 1595(m), 1534(w), 1483(w), 1426(w), 1415(m), 1319(w), 1230(w), 1195(w), 1124(s), 1071(s), 1054(s), 811(m), 752(w), 714(m), 702(m), 682(w), 600(w)

RAMAN (784 nm, ohne Filter, 6x20 s Bestrahlung, ν in cm^{-1}): 3054(1), 3288(1), 1602(2), 1595(1), 1130(1), 1080(8), 1037(2), 1020(10), 1006(8), 772(2), 691(4), 674(8), 627(2)

5. Anhang

5.1. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik

Verbindung	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3$
Formeleinheit	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Si}$
Rel. Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	339.47
Farbe	Farblos
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	P_4^-2n
a [Å]	11.1065(7)
b [Å]	11.1065(7)
c [Å]	7.0319(5)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å ³]	867.42(10)
Z	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm^{-3}]	1.131
μ [mm^{-1}]	0.14
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	153
Gemessene Reflexe	2878
Unabhängige Reflexe	666
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	594
$R_{\text{int.}}$	0.038
F(000)	356
R_1 ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.049
wR_2 (alle Daten)	0.126
GooF	1.12
Zahl der freien Parameter	64

Tabelle 1: Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik von $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$

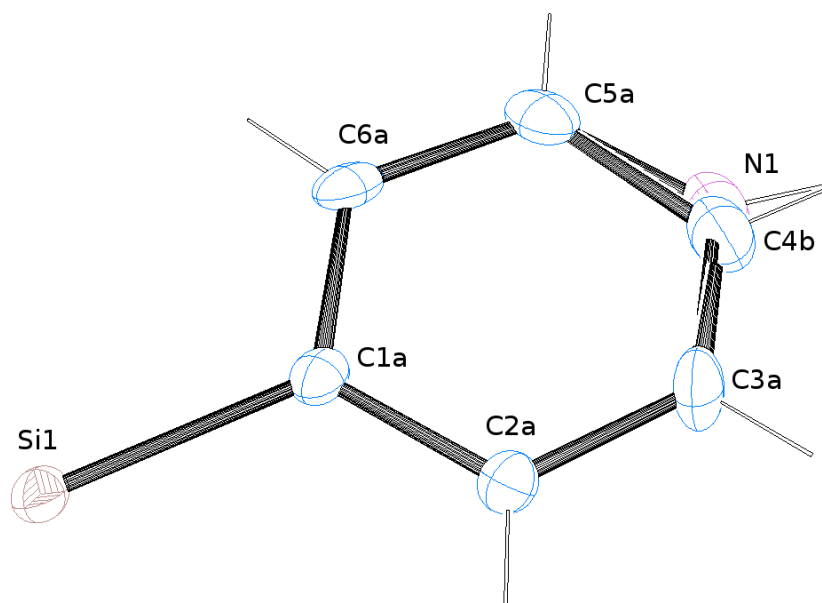


Abbildung 4: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$.

An der p -Position ist nicht genau erkennbar, ob es sich um ein N- oder ein C-Atom handelt, deswegen ist sie in diesem Bild als $\frac{3}{4}$ N und $\frac{1}{4}$ C dargestellt, da der Ligand drei Pyridylringe und einen Phenylring enthält.

Atomabstände (Å) und Winkel (°):

Si1-C1A	1.875 (13)	C1Ai-Si1-C1Aii	107.5 (9)
Si1-C1Ai	1.875 (13)	C1A-Si1-C1Aiii	107.5 (9)
Si1-C1Aii	1.875 (13)	C1Ai-Si1-C1Aiii	110.4 (4)
Si1-C1Aiii	1.875 (13)	C1Aii-Si1-C1Aiii	110.4(4)
C1A-C2A	1.383 (6)	C3A-C2A-C1A	120.1 (4)
C1A-C6A	1.402 (6)	N1-C3A-C2A	125.4 (5)
C2A-C3A	1.369 (6)	C5A-N1-C3A	115.1 (4)
C3A-N1	1.325 (7)	N1-C5A-C6A	124.4 (4)
N1-C5A	1.318 (7)	C5A-C6A-C1A	120.0 (4)
C5A-C6A	1.387 (6)	C2A-C1A-C6A	115.0 (4)
C1A-Si1-C1Ai	110.4 (4)	C2A-C1A-Si1	122.2 (7)
C1A-Si1-C1Aii	110.4 (4)	C6A-C1A-Si1	122.8 (8)
Symmetrie-Codes: (i) y, -x, -z; (ii) -y, x, -z; (iii) -x, -y, z.			

Tabelle 2: Abstände und Winkel im $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$

5.2. Abkürzungen und Einheiten

5.2.1. Abkürzungen

Abb.	Abbildung	<i>m</i>	meta
ATR	<i>attenuated total reflection</i>	m	Multiplett [NMR]
äq.	Äquivalente	m	<i>medium</i> [IR]
bspw.	beispielsweise	<i>n-BuLi</i>	<i>n-Butyllithium</i>
bzw.	beziehungsweise	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
CCD	<i>charge-coupled device</i>	<i>o</i>	ortho
δ	chemische Verschiebung	<i>p</i>	para
d	Dublett [NMR]	q	Quartett [NMR]
DMSO	Dimethylsulfoxid	Raman	Raman-Spektroskopie
s	Singulett [NMR]	s	strong [IR]
<i>et al.</i>	<i>et alii / et aliae</i>	t	Triplett [NMR]
etc.	<i>et cetera</i>	THF	Tetrahydrofuran
evtl.	eventuell	Tr.	Tropfen
IR	Infrarotspektroskopie	w	<i>weak</i> [IR]
<i>J</i>	Kopplungskonstante	z.B.	zum Beispiel
konz.	konzentriert(e)	v	Wellenzahl

5.2.2. Einheiten

Å	Ångstrom	MHz	Megahertz
°C	Grad Celsius	min	Minute
cm ⁻¹	reziproke Zentimeter	ml	Milliliter
g	Gramm	mmol	Millimol
g·mol ⁻¹	Gramm pro Mol	nm	Nanometer
h	Stunde	ppm	<i>parts per million</i>
Hz	Hertz	K	Kelvin

5.3. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Kombiniertes Spektrum, Bipyridin (rot), reines $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$ (grün), aus Reaktionsgemisch extrahiertes Öl (blau)	7
Abbildung 2: Einkristallröntgenstruktur von $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$, Farbkodierung: Si pink, C grau, N blau; C-Si-C-Winkel in ° : C1A-Si1-C1Ai 110.4(4), C1A-Si-C1Aii 110.4 (4), C1Ai-Si1-C1Aii 107.5(9), C1A-Si1-C1Aiii 107.5(9), C1Ai-Si1-C1Aiii 110.4(4), C1Aii-Si1-C1Aiii 110.4(4)	8
Abbildung 3: ORTEP-Darstellung der Elementarzelle von $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$ in Richtung der z-Achse (001)	9
Abbildung 4: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$...	22

5.4. Gleichungsverzeichnis

Gleichung 1: Darstellung des $[\text{Cu}\{p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5\}\{\text{H}_2\text{O}\}_2][\text{BF}_4]_2$	10
Gleichung 2: Darstellung des AgBF_4	12
Gleichung 3: Darstellung des $[\text{Ag}\{p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5\}][\text{BF}_4]$	12

5.5. Schemataverzeichnis

Schema 1: Darstellung des p-Brompyridins	4
Schema 2: Darstellung des $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$ durch Umsetzung des lithiierten Pyridins mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{Si}$	5

5.6. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik von $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$	21
Tabelle 2: Abstände und Winkel im $p\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_3\text{-Si-C}_6\text{H}_5$	22

5.7. Literaturverzeichnis

- [1] Kitagawa S., Kitaura R., Noro S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 116, 2389-2391.
- [2] Lee J.W., Kim E. A., Kim Y. J., Lee Y., Pak Y., Jung O., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3151.
- [3] Sengupta P., Zhang H., Son D. Y., *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1828.
- [4] Schmitz M., Leininger S., Fan J., Arif A. M., Stang P. J., *Organometallics* **1999**, 18, 4817.
- [5] Krossing, I., Raabe, I., *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 2116-2142.

- [6] Arnold J., Berg S., Chessari G., Congreve M., Edwards P., Holenz J., Kers A., Kolmodin K., Murray C., Patel S., Rakos L., Rotticci D., Sylvester M., Oehberg L., WO2007/149033 **2007**.
- [7] G. M. Sheldrick: SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [8] G. M. Sheldrick: SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [9] G. M. Sheldrick: SADABS. Version 2. University of Göttingen, Germany **2004**.