

Beiträge zur Chemie der schwach koordinierenden Anionen

$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ und $[\text{1-}R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ mit $R = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$

Vom Fachbereich C – Mathematik und Naturwissenschaften
der Bergischen Universität Wuppertal
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

Inaugural-Dissertation

von

Dipl.-Chem. Torsten Küppers

aus Krefeld

Wuppertal

2007

Diese Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20070681

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20070681>]

*„So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig,
man muß sie für fertig erklären,
wenn man nach Zeit und Umständen
das mögliche getan hat.“*

Johann Wolfgang von Goethe (1749 - 1832)
Italienische Reise, 1787

für Maïke

meinen Eltern in Dankbarkeit

Eingereicht am: 06. Juni 2007

Tag der mündlichen Prüfung: 09. Juli 2007

Referent: Prof. Dr. H. Willner

Korreferent: Prof. Dr. M. Köckerling

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2004 bis Mai 2007 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie im Fachbereich C – Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Willner angefertigt.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Willner gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung und die damit verbundenen Herausforderungen. Sein stetiges Interesse an diesem Thema sowie seine Diskussionsbereitschaft und Unterstützung bei jeglichen Fragen und Problemen während der Anfertigung dieser Arbeit habe ich kennen und schätzen gelernt.

Herrn Prof. Dr. M. Köckerling danke ich für die Übernahme des Korreferats und seiner ständigen Hilfsbereitschaft in allen strukturanalytischen und sonstigen Fragen.

Mein Dank gilt Herrn Dr. E. Bernhardt, der mir bei vielen Fragen und Problemen stets als Ansprechpartner zur Verfügung gestanden hat. Bei Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Beckers bedanke ich mich besonders für zahlreiche Diskussionen und Anregungen. Herrn Dr. J. Geier danke ich ebenfalls für seine Hilfsbereitschaft, für durchgeführte quantenmechanische Berechnungen und die gute Zusammenarbeit im Labor.

Herrn Dr. C. W. Lehmann, Herrn Dr. R. Goddard und Frau A. Dreier danke ich für die Durchführung von Einkristallstrukturanalysen und Pulveraufnahmen. Ebenfalls danken möchte ich Herrn Dipl.-Chem. M. Neukirch für die interessante Kooperation und die durchgeführten Strukturanalysen.

Für die Aufnahme von NMR-Spektren danke ich Frau I. Polanz, Herrn A. Siebert und insbesondere Herrn Prof. Dr. R. Eujen für seine Hilfsbereitschaft und Lösung kleinerer Geräteprobleme. Frau R. Brülls danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Kollegen Frau Dr. S. Hoppmann und Herrn Dipl.-Chem. A. Hufschmidt für ihre ständige Unterstützung sowie Frau Dipl.-Ing. M. Dausend und Frau M.Sc. A. Molter für das Korrekturlesen zahlreicher Manuskripte.

Nicht zuletzt möchte ich den Mitgliedern der Anorganischen Chemie für das gute Klima und ihre Hilfsbereitschaft während meiner Zeit in Wuppertal danken, insbesondere den ehemaligen Büro-Kollegen Herrn Dr. S. Balters, Herrn Dr. M. Finze und Herrn Dr. P. Garcia Juan.

Abschließend gilt mein größter Dank meinen Eltern, die mir auch in schwierigen Zeiten immer zur Seite gestanden und mich stets unterstützt haben, und Maïke für ihre stete Hilfe und Geduld.

Zusammenfassung

Die Synthese und Anwendung schwach koordinierender Anionen ist Thema dieser Arbeit. Im ersten Teil wird über die Darstellung von Salzen mit dem Tetracyanoborat-Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ berichtet und im zweiten Teil die Synthese der perfluorierten *closo*-Carborat-Anionen des Typs $[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ sowie ihre Verwendung zur Stabilisierung sehr elektrophiler Kationen beschrieben.

Die freie Tetracyanoborsäure $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ sowie die entsprechenden Hydrate $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ sind ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen. Desweiteren werden neue Salze des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions mit zweiwertigen Kationen synthetisiert und eingehend spektroskopisch sowie strukturell charakterisiert.

Im Gegensatz zu den zuvor bekannten aufwendigen und mehrstufigen Synthesen des $\text{Cs}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ erfordert die neue über eine Dichlorcarben-Insertion in den *nido*- $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ -Cluster verlaufende Zwei-Stufen-Synthese einen präparativ wesentlich geringeren Aufwand. In dieser Arbeit konnte die Syntheseroute optimiert werden, so dass das Dodecahydro-1-carba-*closo*-dodecaborat ohne Nebenprodukte entsteht. Die anschließende Fluorierung und Derivatisierung der Stammverbindung $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ führt zu den sehr schwach koordinierenden Anionen $[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ mit $R = \text{H}, \text{Alkyl}$. Ausgehend von diesen Cs-Salzen gelingt es, über die Zwischenstufe der $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$ -Salze die neuen sehr elektrophilen und extrem reaktiven Trimethylsilyl-Kationen mit den Anionen $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ und $[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ zu stabilisieren.

Die thermisch stabilen Salze $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ werden umfassend durch Einkristallstrukturanalysen, NMR-Spektroskopie, Schwingungsspektroskopie sowie durch thermische Analyse charakterisiert. Bei der Verbindung $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ handelt es sich um eine Ionische Flüssigkeit, da diese einen Schmelzpunkt von 80°C aufweist und die Schmelze elektrisch leitend ist. Ebenfalls zum ersten Mal werden ausgehend von den Silyl-Salzen die freien Brønstedt-Supersäuren $\text{H}[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ und $\text{H}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ dargestellt und charakterisiert. Außerdem wird in dieser Arbeit die Reaktivität dieser festen Supersäuren gegenüber unterschiedlichen Verbindungen untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Potential der schwach koordinierenden Anionen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ und $[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ ($R = \text{H}, \text{Alkyl}$) anhand der Synthese neuer Verbindungen sowie der Stabilisierung reaktiver Kationen gezeigt werden.

Schlagworte: Schwach koordinierende Anionen, Tetracyanoborate, Borcluster, Carborate, Silyl-Kationen, Ionische Flüssigkeiten

Abstract

The aim of this thesis is the synthesis and application of weakly coordinating anions (WCA). In the first part the preparation of salts containing tetracyanoborate ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$) anions is discussed. In part two the synthesis of perfluorinated *closo* carborane anions of the type $[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ as well as their use in stabilizing highly electrophilic cations is described.

The tetracyanoborate acid $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ as well as the hydrates $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ and $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ are also discussed. In addition, new salts of $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ anions with various divalent cations are prepared and characterized by spectroscopic methods as well as X-ray crystallography.

Contrary to the former multi-step syntheses of $\text{Cs}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ the new two-step synthesis via dichlorocarbene insertion of $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ requires significant less effort of preparative chemistry. In this thesis the optimized synthetic route for the preparation of pure dodecahydro-1-carba-*closo*-dodecaborane is described. Fluorination and derivatization of $\text{Cs}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ gives the cesium salts $\text{Cs}[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ with $R = \text{H}$, alkyl. Starting from these compounds it is possible to stabilize highly reactive trimethylsilyl cations via intermediate trityl salts.

The thermally stable salts $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ and $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ are fully characterized by X-ray diffraction, NMR spectroscopy, vibrational spectroscopy as well as thermal analysis. It is shown that the compound $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ acts as ionic liquid because the melting point is 80 °C and the liquid is an electric conductor. Starting from these silyl salts the free Brønstedt super acids $\text{H}[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ and $\text{H}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ are also synthesized and characterized for the first time. Furthermore the reactions of these solid super acids with a variety of different compounds are studied.

The synthetic potential of the weakly coordinating anions $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ and $[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ ($R = \text{H}$, alkyl) could be demonstrated by the preparation of various new compounds and by their stabilizing effect on reactive cations.

Keywords: weakly coordinating anions, tetracyanoborate salts, boron cluster, carborane anions, silyl cations, ionic liquids

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Tetracyanoborate	7
2.1	Tetracyanoborsäuren $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$)	10
2.1.1	Einleitung	10
2.1.2	Synthesen	10
2.1.3	Einkristallstrukturanalyse	11
2.1.4	Pulverdiffraktometrie	14
2.1.5	Schwingungsspektroskopie	17
2.1.6	NMR-Spektroskopie	19
2.1.7	Thermische Eigenschaften	19
2.1.7.1	$\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	19
2.1.7.2	$\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$	22
2.1.8	Experimentelles	23
2.2	$\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ – ein Tetracyanoborat-Acetonitril-Addukt	25
2.2.1	Einleitung	25
2.2.2	Synthese	25
2.2.3	Einkristallstrukturanalyse	25
2.2.4	Schwingungsspektroskopie	29
2.3.5	Experimentelles	31

2.3	$M[B(CN)_4]_2$: Tetracyanoborate mit zweiwertigen Kationen ($M = Zn, Cd, Cu$)	32
2.3.1	Einleitung	32
2.3.2	Synthese	32
2.3.3	Einkristallstrukturanalyse	33
2.3.3.1	Zn[B(CN) ₄] ₂ und Cd[B(CN) ₄] ₂	33
2.3.3.2	Cu[B(CN) ₄] ₂	38
2.3.4	Schwingungsspektroskopie	41
2.3.5	Thermisches Verhalten	44
2.3.6	Experimentelles	45
3	Carborate	47
3.1	Darstellung und Eigenschaften von Cs[1-R-CB₁₁F₁₁] ($R = H, CH_3, C_2H_5$)	49
3.1.1	Einleitung	49
3.1.2	Synthese	49
3.1.3	Schwingungsspektroskopie	53
3.1.3.1	Cs[1-H-CB ₁₁ F ₁₁]	53
3.1.3.2	Cs[1-C ₂ H ₅ -CB ₁₁ F ₁₁]	55
3.1.4	NMR-Spektroskopie	55
3.1.4.1	[1-H-CB ₁₁ F ₁₁] ⁻ -Anion	55
3.1.4.2	[1-CH ₃ -CB ₁₁ F ₁₁] ⁻ -Anion	57
3.1.4.3	[1-C ₂ H ₅ -CB ₁₁ F ₁₁] ⁻ -Anion	58
3.1.5	Thermische Eigenschaften	59
3.1.5.1	Cs[1-H-CB ₁₁ F ₁₁]	59
3.1.5.2	Cs[1-C ₂ H ₅ -CB ₁₁ F ₁₁]	60
3.1.6	Experimentelles	61

3.2	Trimethylsilyl-Salze mit dem $[1-R-CB_{11}F_{11}]^-$-Anion ($R = H, C_2H_5$)	67
3.2.1	Einleitung	67
3.2.2	Synthese	69
3.2.3	Einkristallstrukturanalyse	71
3.2.4	Schwingungsspektroskopie	76
3.2.5	NMR-Spektroskopie	79
3.2.6	Elektrische Eigenschaften	82
3.2.7	Thermische Eigenschaften	82
3.2.7.1	$[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$	82
3.2.7.2	$[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$	83
3.2.8	Experimentelles	84
3.3	Reaktionen mit $[(CH_3)_3Si][1-R-CB_{11}F_{11}]$ ($R = H, C_2H_5$)	91
3.3.1	Einleitung	91
3.3.2	Synthesen	92
3.3.2.1	$H[1-R-CB_{11}F_{11}]$ ($R = H, C_2H_5$)	92
3.3.2.2	Umsetzungen mit $H[1-R-CB_{11}F_{11}]$ ($R = H, C_2H_5$)	93
3.3.2.3	Umsetzungen mit $[(CH_3)_3Si][1-R-CB_{11}F_{11}]$ ($R = H, C_2H_5$)	94
3.3.3	Schwingungsspektroskopie	95
3.3.3.1	$H[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$	95
3.3.3.2	$[HNi(CO)_4][1-H-CB_{11}F_{11}]$	97
3.3.4	NMR-Spektroskopie	98
3.3.5	Experimentelles	99
3.4	Nitrosyl-Salze mit dem Anion $[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]^-$ und deren Umsetzungen	101
3.4.1	Einleitung	101
3.4.2	Synthese	101
3.4.2.1	$[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$	101
3.4.2.2	$[Co(CO)_2(NO)_2][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$	103
3.4.2.3	$[Mn(CO)_6][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$	103

3.4.3	Schwingungsspektroskopie	104
3.4.3.1	[NO][1-C ₂ H ₅ -CB ₁₁ F ₁₁]	104
3.4.3.2	[Co(CO) ₂ (NO) ₂][1-C ₂ H ₅ -CB ₁₁ F ₁₁]	105
3.4.3.3	[Mn(CO) ₆][1-C ₂ H ₅ -CB ₁₁ F ₁₁]	105
3.4.4	NMR	107
3.4.4.1	[C(NH ₂) ₃][1-C ₂ H ₅ -CB ₁₁ F ₁₁]	107
3.4.5	Thermisches Verhalten	107
3.4.5.1	[NO][1-C ₂ H ₅ -CB ₁₁ F ₁₁]	107
3.4.6	Experimentelles	109
4	Ausblick	113
5	Instrumentelles	115
6	Anhang	123
6.1	Tetracyanoborsäuren H[B(CN)₄] · n H₂O (n = 0, 1, 2)	123
6.2	K[B(CN)₄] · CH₃CN – ein Tetracyanoborat-Acetonitril-Addukt	128
6.3	M[B(CN)₄]₂: Tetracyanoborate mit zweiwertigen Kationen (M = Zn, Cd, Cu)	130
6.4	Trimethylsilyl-Salze mit dem [1-R-CB₁₁F₁₁]⁻-Anion (R = H, C₂H₅)	133
7	Literaturverzeichnis	141

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström (1 Ångström = $1,0 \cdot 10^{-10}$ Meter)
A, E, T, A', A ₁ ...	Symmetrierassen
<i>abs.</i>	absolutiert (wasserfrei)
aHF	wasserfreie Flusssäure / wasserfreie HF
aq	aqueous (in wässriger Lösung)
as	asymmetrisch
B.-Abstände	Bindungsabstände
B.-Winkel	Bindungswinkel
br	broad (breit) (IR, NMR)
Clusterschw.	Clusterschwingung
δ	chemische Verschiebung, Deformationsschwingung
Δ	Delta, Differenz
DMF	Dimethylformamid (C ₃ H ₇ NO)
dp	depolarisiert
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
exp.	experimentell
ext.	extern
g	gaseous (gasförmig)
Γ	irreduzible Darstellung
h	Stunde
H	Enthalpie
IR	Infrarot, IR-aktiv
koord.	koordiniert
l	Länge
l	liquid (flüssig)
L	lattice (Gitter)
m	Masse
m	medium (mittelstark) (IR)
max.	maximal
Me	Methyl
min.	mindestens, minimal
mittl.	mittlerer

ν	Streckschwingung, Valenzschwingung
n	nicht verzweigt
nJ	Kopplungskonstante, Kopplung über n Bindungen
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Magnetische Resonanzspektroskopie)
p	polarisiert
oop	out of plane Schwingung
PFA	Perfluoralkoxy-Copolymer
ppm	parts per million
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon [®]
q	Quartett
ρ	Rockingschwingung
Ra	Raman, Raman-aktiv
s	Singulett (NMR)
s	solid(fest)
s	strong (stark) (IR)
sh	shoulder (Schulter) (IR, Raman)
solv	solvatisiert
SR	Service Release
t	Triplett
techn.	technisch
τ	Torsionsschwingung
Teflon [®]	eingetragenes Warenzeichen von DuPont, Wilmington, DE, USA für den Kunststoff PTFE
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
tvs	Triplett von Sextett
V	Volumen
<i>Vers.</i>	Version
vib	vibration (Schwingung)
vs	very strong (sehr stark) (IR, Raman)
vw	very weak (sehr schwach)
w	weak (schwach)
Wasser	entionisiertes Wasser
Z	Formeleinheiten pro Elementarzelle

Kapitel 1

Einleitung

In dieser Arbeit wird über die Synthese von Salzen mit den schwach koordinierenden perfluorierten *closo*-Carborat-Anionen $[1-R-CB_{11}F_{11}]^-$ ($R = H, \text{Alkyl}$) und die Erzeugung elektro-philer Kationen sowie deren spektroskopische und strukturelle Charakterisierung berichtet.

Desweiteren werden neue Salze mit dem überraschend schwach koordinierenden Tetracyanoborat-Anion $[B(CN)_4]^-$ und die freie Tetracyanoborsäure $H[B(CN)_4]$ sowie deren strukturelle Untersuchungen beschrieben. Ausgehend von $[B(CN)_4]^-$ -Anionen lassen sich auf anderem Wege bisher nicht zugängliche Trifluormethylbor-Verbindungen wie z.B. das Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[B(CF_3)_4]^-$ und das Carbonyltris(trifluormethyl)boran $(CF_3)_3BCO$ darstellen. Das $[B(CN)_4]^-$ -Anion zeigt auch eine bemerkenswert hohe chemische und thermische Stabilität.

In den folgenden Abschnitten werden einige allgemeine Aspekte aufgeführt, die mit dem Thema dieser Arbeit in Zusammenhang stehen.

Allgemeines über schwach koordinierende Anionen

Schwach koordinierende Anionen (weakly coordinating anions (WCA)), die zudem chemisch robust sind, sind für die chemische Grundlagenforschung von besonderem Interesse.^[1-4] Diese finden sowohl in der anorganischen Chemie als auch in der organischen Chemie als weitgehend „inerte“ Gegenionen Verwendung, so dass mit ihnen auch Kationen, die sonst nicht existieren, in Form stabiler Salze erhalten werden können.^[1, 2, 5-7]

Die Bezeichnung „schwach koordinierend“ weist im Gegensatz zur idealisierten „Nichtkoordination“ auf schwache Anionen-Kationen-Wechselwirkungen hin, die beispielsweise beim Einsatz von elektrophilen Kationen in der homogenen Katalyse^[7] von Bedeutung sind.

Die Synthese von bisher nur in der Gasphase beobachteten Kationen in kondensierter Phase ist eines der aktuellsten Themen und eine Herausforderung der modernen anorganischen Chemie. So ist die Darstellung neuer Superelektrophile^[8] aufgrund ihrer hohen Reaktivität und thermodynamischen Instabilität sehr schwierig. Die üblichen schwach koordinierenden Anionen wie $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[SbF_6]^-$ und $[Sb_2F_{11}]^-$ sind dazu nicht in der Lage, da sie zu starke

Wechselwirkungen zu den Kationen ausbilden bzw. leicht Fluoridionen abspalten.

In fester oder flüssiger Phase beschreiben „nichtkoordinierende“ Anionen einen wenig realistischen Grenzfall.^[9] Aus diesem Grund ist die Suche sowie die Entwicklung von noch inerten und schwächer koordinierenden Anionen in den letzten Jahren, insbesondere seit den Arbeiten von *S. H. Strauss*,^[1] eines der am meisten untersuchten Arbeitsgebiete weltweit.

Neuere Beispiele für komplexe Kationen in ungewöhnlichen Bindungssituationen, die in supersauren Reaktionsmedien mit schwach koordinierenden Anionen stabilisiert werden konnten, sind z.B. homoleptische Carbonylkationen,^[10-12] kationische Alkylkomplexe von Metallen der 4. Gruppe (Ti, Zr, Hf),^[13-18] Silyl-Kationen $[R_3Si]^+$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$)^[19-24] und das $[Fe(TPP)]^+$ -Kation (TPP = Tetraphenylporphyrin).^[2, 25, 26]

Außer für die Darstellung von hoch reaktiven, elektrophilen Kationen in der Grundlagenforschung spielen diese Anionen in der industriellen Anwendung z.B. bei der homogen-katalysierten Olefinpolymerisation,^[7] sowie in Ionischen Flüssigkeiten^[27] und Elektrolyten^[28] eine wichtige Rolle.

Eigenschaften eines ideal schwach koordinierenden Anions – Auf dem Weg zum ideal schwach koordinierenden Anion?

Bei schwach koordinierenden Anionen ist die negative Ladung über eine große Anzahl von nicht nucleophilen und chemisch robusten funktionellen Gruppen delocalisiert. Das heißt, die Anionen sind idealerweise voluminös aufgebaut und am besten nur einfach negativ geladen, wodurch eine relativ geringe Ladungsdichte an den einzelnen Atomen des Anions resultiert.

Die Nucleophilie eines Anions wird von seiner basischsten bzw. nucleophilsten sterisch zugänglichen Gruppe bestimmt. Dies kann indes auch der Ausgangspunkt für eine Zersetzung des Anions sein. Daher sollten diese Anionen in ihrer Peripherie Fluor- oder Wasserstoffatome anstelle von besser koordinierenden Atomen wie z.B. Sauerstoff oder Chlor besitzen. Vor allem aber müssen die peripheren Atome eine starke Bindung zu den Atomen des Zentralgerüsts besitzen. Dies gilt z.B. für terminale B-F- oder C-F-Bindungen.

Zusätzlich müssen die Anionen kinetisch stabil und inert gegen einen oxidativen oder reduktiven Angriff sein. Ebenso spielt das Löslichkeitsverhalten von Salzen mit schwach koordinierenden Anionen in unpolaren Lösemitteln eine wichtige Rolle.

Während die komplexen Anionen $[SO_3CF_3]^-$, $[SO_3F]^-$, $[ClO_4]^-$, $[BF_4]^-$, $[AlX_4]^-$ und $[MF_6]^-$ ($X = Cl, Br, I; M = P, As, Sb, \text{etc.}$) noch vor etwa 30 Jahren als „nichtkoordinierend“ galten, ist heute hinreichend bekannt, dass viele dieser klassischen schwach koordinierenden Anionen mit einer Vielzahl von Kationen wechselwirken, und dass einige von ihnen nur eine begrenzte Stabilität aufweisen. So sind z.B. die Anionen $[BF_4]^-$ und $[PF_6]^-$ gegenüber einem elektrophilen Angriff instabil und spalten dabei ein Fluoridion ab.

Seitdem ist an neuen Entwicklungen auf diesem Gebiet intensiv gearbeitet worden und es wurde eine Vielzahl neuer Anionen entwickelt, die dem Ideal eines nichtkoordinierenden Anions schon sehr nahe kommen. Viele dieser neueren Entwicklungen wurden zuerst in der Patentliteratur erwähnt, was die Bedeutung von schwach koordinierenden Anionen in Anwendungen von industriellem Interesse unterstreicht.^[7] Die neue Generation von schwach koordinierenden Anionen wird auch als „Superweak Anions“ bezeichnet.^[3]

Beispiele solcher sehr schwach koordinierenden Anionen sind z.B. das Tetrakis(trifluoromethyl)borat $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$,^[29] das Teflat-Borat $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$,^[30-35] das Phenyl-Borat $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ^[36] und das Perfluorphenyl-Borat $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.^[37, 38] Beim letztgenannten Anion sind die Phenyl-Metall- π -Wechselwirkungen im Vergleich zum nichtfluorierten Tetraphenylborat weitaus schwächer und in den meisten Fällen dominieren schwache Kation-Fluor-Kontakte im Festkörper.^[6, 7]

Weitere sehr schwach koordinierende Anionen sind die Tetrakis(perfluoralkoxy)aluminate $[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$ ^[39-41] sowie die Carborat-Anionen $[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ ($R = \text{H}$,^[42] Alkyl,^[42, 43] $\text{F}^{[44]}$) und $[1-R\text{-CB}_{11}\text{H}_x\text{X}_{11-x}]^-$ ($R = \text{H}$, CH_3 ,^[45] $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$,^[20, 46-48] CH_3 ^[49-51]).

Bemerkenswerte Beispiele für Salze mit diesen Anionen sind das $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_3]^+$ $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ ^[52] sowie das stark elektrophile $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Si}]^+$ -Kation mit $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]^-$ ^[47] und $[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ ^[53] als Gegenionen.

Es fehlte nicht an Versuchen, eine allgemeingültige Skala für die relative Koordinationsfähigkeit der Anionen zu entwickeln, jedoch lieferten die vorgeschlagenen Methoden je nach untersuchtem Merkmal sowie aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Anionen unterschiedliche Ergebnisse.^[5, 54-56] So wurde zum Beispiel der Gleichgewichts-CO-Druck von $[\text{Ag}(\text{CO})_x]^+$ -Salzen ($x = 1 - 4$) in Abhängigkeit des verwendeten schwach koordinierenden Anions untersucht.^[29, 32, 34]

Auch die Abweichung der SiC_3 -Einheit in $[\text{R}_3\text{Si}]^+$ -Kationen ($R = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) von der Planarität (Summe der C-Si-C-Bindungswinkel $< 360^\circ$) sowie eine Tieffeldverschiebung im ^{29}Si -NMR-Spektrum wurden für eine Rangliste der Koordinationsfähigkeit dieser Anionen genutzt.^[20, 22, 57, 58] Ein weiteres Ranking, das von *Reed et al.* eingeführt wurde, basiert auf den $\nu(\text{N-H})$ -Frequenzen der Tri-*n*-octylammonium-Salze schwach koordinierender Anionen.^[59] Je schwächer die Wechselwirkung der Base A^- ($\text{A} = \text{WCA}$), desto stärker ist die N-H-Bindung und um so höher die $\nu(\text{N-H})$ -Frequenz.^[60]

Motivation

Seit der ersten Synthese von Salzen mit dem Tetracyanoborat-Anion^[61] hat diese Substanzklasse große Aufmerksamkeit erlangt und es sind eine Reihe von Anwendungen, wie z.B. die Fluorierung zum $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ oder die Verwendung in Ionischen Flüssigkeiten, entwickelt und eingehend untersucht worden.

Obwohl bereits sehr viele Salze mit dem Tetracyanoborat-Anion synthetisiert und vollständig charakterisiert wurden, war die einfachste Verbindung, die freie Tetracyanoborsäure, nicht bekannt. Lediglich das Oxonium-Salz $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.^[62] Über weitere Eigenschaften dieser Verbindung wurde nicht berichtet. Die wasserfreie Säure sollte eine besonders geeignete Ausgangsverbindung zur Darstellung von bisher noch nicht bekannten Salzen mit dem Tetracyanoborat-Anion sein.

Ein wesentlicher Antrieb für die Weiterentwicklung der Chemie der Tetracyanoborate war nicht zuletzt der effiziente Zugang zu Trifluormethylbor-Verbindungen über die Fluorierung von $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ in wasserfreier HF (aHF) mit ClF oder ClF_3 .

Das oben bereits erwähnte, schwach koordinierende Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ konnte auf diese Weise erstmals dargestellt werden.^[29] Trifluormethylbor-Verbindungen sind zudem potentiell geeignete Ausgangsverbindungen für die *in situ* Darstellung der nicht oxidierend wirkenden Lewis-Supersäure $\text{B}(\text{CF}_3)_3$. Solche nicht oxidierend wirkenden Lewis-Supersäuren könnten z.B. den Existenzbereich der bisher bekannten Metallcarbonyl-Kationen wesentlich erweitern. Während sich viele Übergangsmetallcarbonyl-Kationen sowie einige homoleptische Nichtmetall-Kationen bereits mit den Fluoroantimonat-Anionen $[\text{SbF}_6]^-$ bzw. $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ stabilisieren lassen,^[10] sind einige Metallcarbonyl-Kationen wie $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ und $[\text{M}(\text{CO})_4]^+$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) jedoch in Gegenwart von SbF_5 wegen ihrer hohen Oxidationsempfindlichkeit nicht darstellbar. So konnte die leichte Oxidierbarkeit von $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ bei der Synthese von *fac*- $\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{F})_3$ demonstriert werden.^[63]

Als Quelle für die nichtoxidierende Lewis-Supersäure $(\text{CF}_3)_3\text{B}$, die in Substanz nicht herstellbar ist, kann auf das Borcarbonyl $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ ^[64-66] zurückgegriffen werden. Das Carbonyltris(trifluormethyl)boran wird aus $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ in konzentrierter Schwefelsäure als Solvolyseprodukt erhalten. Damit gelang es erstmals ein homoleptisches trigonal-bipyramidales Metall-Kation, das $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$, in Form des $[\text{Co}(\text{CO})_5][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$ zu stabilisieren.^[67] Das $[(\text{CF}_3)_3\text{BF}]^-$ -Anion bildet sich aus $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ und aHF.^[68] Allerdings kann dieses Anion unter sauren Bedingungen (z.B. aHF) nur begrenzt zur Stabilisierung von reaktiven Spezies eingesetzt werden, da es sich unter diesen Bedingungen bereits zersetzt.

Die geplante Ausweitung der Chemie der Metallcarbonyl-Kationen auf leicht oxidierbare Carbonyl-Kationen erfordert noch schwächer koordinierende Anionen, die eine sehr niedrige Basizität und hohe Redoxstabilität aufweisen.

Neben dem Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion erscheinen hierzu besonders schwach koordinierende *closo*-Carborat-Anionen geeignet. So erfüllen Monocarborat-Anionen $[1-R-\text{CB}_{10}\text{X}_{10}]^-$ ($R = \text{H}, \text{Alkyl}; X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{F} - \text{I}$) nicht nur alle oben genannten Voraussetzungen für besonders schwach koordinierende Anionen, das Monocarborat-Anion-Gerüst zeigt darüber hinaus eine außergewöhnlich hohe chemische Stabilität.^[1, 2]

Die Ausgangsverbindung, das $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ -Anion, wurde bereits im Jahre 1986 als „ein neuer Bewerber für das am schwächsten koordinierende Anion“ erwähnt.^[69] Von allen bekannten Gruppen schwach koordinierender Anionen wie z.B. Oxo- und Fluoro-Metallate, Perfluoralkyl-, Perfluoraryl-, Carb- und Imid-Anionen sowie Carborate,^[1, 6, 36] haben die Carborate wahrscheinlich das größte Potential für weitere Anwendungen.

Das Ziel dieser Arbeit besteht nun in der Darstellung von Salzen mit den perfluorierten Anionen des Typs $[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ ($R = \text{H}, \text{Alkyl}$), um damit neue reaktive und superelektrophile Kationen^[8] zu stabilisieren.

Kapitel 2

Tetracyanoborate

Obwohl Verbindungen der Tetrahalogenborat-Anionen $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BCl}_4]^-$ und $[\text{BBr}_4]^-$ schon lange bekannt sind, gelang erst vor wenigen Jahren die Synthese der entsprechenden Pseudohalogenverbindungen mit dem tetraedrisch aufgebauten $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion.

Neben dem $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion sind die homologen Tetracyano-Anionen der schwereren Elemente der Gruppe 13 ebenfalls bekannt, wobei das $[\text{Al}(\text{CN})_4]^-$ -Anion^[70, 71] sehr reaktiv ist. Von der Gallium-Verbindung wurde das Lithiumsalz $\text{Li}[\text{Ga}(\text{CN})_4]$ ^[72] beschrieben, während die Indium- und Thallium-Verbindung im $\text{In}[\text{In}(\text{CN})_4]$ ^[73] bzw. $\text{K}[\text{Tl}(\text{CN})_4]$ ^[74, 75] kristallographisch untersucht wurden. Die Reaktivität steigt aufgrund der immer schwächer werdenden Element-Kohlenstoffbindung vom Aluminium zum Indium. Sie nimmt beim Thallium durch relativistische Effekte bedingt jedoch wieder ab. Eine freie Säure ist weder von diesen höheren Homologen noch von den Cyanokomplexen der Elemente der 14. bis 17. Gruppe bekannt.

Das ungeladene und zum $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion isoelektronische $\text{C}(\text{CN})_4$ ist ebenfalls seit langem bekannt und vollständig untersucht. Ein Vergleich der Eigenschaften des Tetracyanoborat-Anions mit denen von Tetracyanomethan^[76-83] findet sich im bereits erwähnten Bericht über die erstmalige Darstellung des Tetracyanoborat-Anions.^[61]

Verbindungen mit dem Tetracyanoborat-Anion bieten ein großes Anwendungspotential und die Herstellung von hochreinen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Salzen im molaren Maßstab ist von Interesse, weil

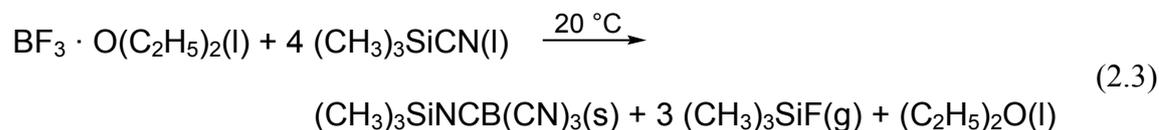
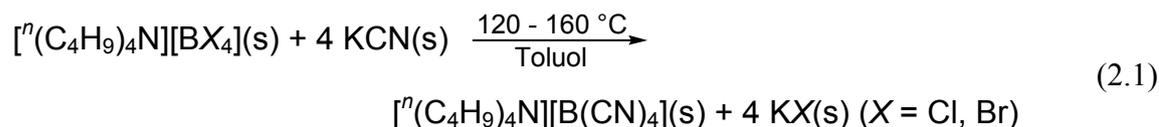
- (i) $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen als chemisch robuste, schwach koordinierende Anionen eingesetzt werden können, die mit verschiedenen organischen Kationen ionische Flüssigkeiten mit hoher chemischer bzw. elektrochemischer Stabilität und niedriger Viskosität bilden^[27, 84, 85] oder als Elektrolyte^[28] Verwendung finden,
- (ii) durch die Fluorierung mit ClF oder ClF_3 in wasserfreier HF das Tetrakis(trifluormethyl)-borat-Anion dargestellt werden kann,^[29] welches, wie bereits erwähnt, Ausgangsmaterial für die Darstellung des Carbonyltris(trifluormethyl)borans ist,^[64-66] das eine sehr vielfältige Chemie aufweist,^[67, 68, 86]
- (iii) das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion interessante Netzwerke^[87-90] in den Strukturen verschiedener Salze aufbaut, wie die Strukturen der Silber-^[61] und Lithium-Salze^[91, 92] zeigen, und

- (iv) Salze, die das Tetracyanoborat-Anion enthalten, mögliche Ausgangssubstanzen zur Darstellung harter und hochschmelzender Leichtelementkeramiken sind.^[91]

Seit den ersten Arbeiten über das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion im Jahre 2000^[61, 91] und den Verbindungen $M[\text{B}(\text{CN})_4]$ mit $M = [{}^n(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$, Ag^+ , K^+ und Li^+ wurden insbesondere Salze mit den Kationen der ersten Gruppe systematisch untersucht.^[92] Weitere bekannte Tetracyanoborate mit einwertigen Kationen sind z.B. das Ammonium-Salz $[\text{NH}_4][\text{B}(\text{CN})_4]$, die Thallium-Verbindung $\text{Tl}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und das Kupfer-Tetracyanoborat $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$.^[92] Die Wahl dieser Kationen erfolgte aufgrund ihrer ähnlichen Ionenradien im Vergleich zu denen der entsprechenden Alkalimetall-Kationen.^[93, 94] Der Ionenradius des $[\text{NH}_4]^+$ -Kations ist vergleichbar mit dem des Kalium-Kations, der des Tl-Ions ähnelt dem des Rubidium-Ions und das Cu^+ -Kation ist mit dem Silber(I)-Kation^[61] zu vergleichen.

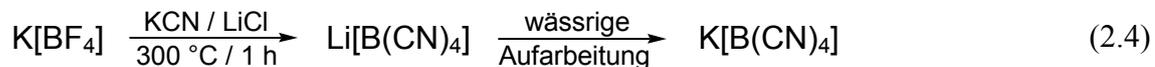
Weitere bekannte Verbindungen, die das Tetracyanoborat-Anion in Verbindung mit einfach geladenen Kationen enthalten, sind die THF-solvatisierten Verbindungen $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{THF}$ und $[\text{NH}_4][\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{THF}$ ^[92] sowie das Trimethylsilyl-Addukt $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$.^[91] Außerdem sind die entsprechenden Quecksilberverbindungen $\text{Hg}_2^I[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{Hg}^{II}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ^[88] bekannt, wobei das Quecksilber(II)-bis(tetracyanoborat) die bisher einzige Verbindung des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions mit einem zweiwertigen Kation ist.

Die in der Literatur zur Darstellung des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions anfänglich beschriebenen Reaktionen (siehe Gleichungen 2.1 - 2.3) sind aufwendig und nur in kleineren Maßstäben durchführbar.^[61, 91, 95]



Desweiteren sind einige Ausgangsmaterialien wie $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$, BBr_3 und $[{}^n(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ teuer und können während der Reaktion Zersetzungsprodukte bilden, die nur unter großem Aufwand entfernt werden können. Außerdem sind bei der Synthese nach Gleichung 2.1 sehr lange Reaktionszeiten von bis zu zwei Wochen notwendig. Die Synthesen nach Gleichung 2.2 und 2.3 erfordern zwar kürzere Reaktionszeiten, jedoch werden neben geringen Ausbeuten (weniger als 40 %) auch bisher nicht identifizierte Nebenprodukte erhalten.

Eine effizientere Synthese des Tetracyanoborat-Anions erfolgt über einen Sinterprozess, bei dem die eingesetzten Salze miteinander vermengt und unter Erhitzen bei rund 300 °C zur Reaktion gebracht werden (siehe Gleichung 2.4).^[96]



Nach der wässrigen Aufarbeitung, bei der überschüssiges Cyanid mit Wasserstoffperoxid zum Cyanat oxidiert wird, und anschließender Umsalzung wird farbloses $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ analytisch rein erhalten.

Um weitere Eigenschaften der Tetracyanoborate und Unterschiede und Parallelen innerhalb der 1. Gruppe sowie der 11. und 12. Gruppe zu untersuchen, ist die Herstellung der Tetracyanoborsäure sowie die Synthese zweiwertiger Salze wie z.B. $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ das Thema dieser Arbeit.

Die Kristallstrukturen der neuen Tetracyanoborate sollten aufgrund des tetraedrischen Aufbaus des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions ebenfalls einfache Strukturen analog der bekannten Verbindungen^[61, 91, 92] aufweisen.

Die nachfolgend aufgeführten Tetracyanoborat-Salze, die im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls dargestellt wurden, werden nicht diskutiert. Es konnten die entsprechenden Tetracyanoborat-Salze der Kationen Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} hergestellt werden. Es war möglich, die in der Regel kristallwasserhaltigen Verbindungen auch wasserfrei herzustellen. Zudem konnten Einkristalle dieser Verbindungen aus wässriger Lösung erhalten und mittels Röntgenstrahlbeugung charakterisiert werden.

Im einzelnen sind dies: $[\text{Be}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, das $\text{Ba}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ und das Acetonitril-Addukt $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Zusätzlich wurden $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Salze der 3d-Metalle vom Mangan bis zum Nickel ($\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $\text{Fe}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $\text{Co}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{Ni}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$) dargestellt. Sowohl das Mangan(II)-bis(tetracyanoborat) $\text{Mn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ als auch die Nickel(II)-Verbindung $\text{Ni}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 6 \text{DMF}$ konnten durch Röntgenstrahlbeugung an Einkristallen strukturell untersucht werden. Zusätzlich konnte die erste Verbindung eines Lanthanoid-Tetracyanoborats, das Cer(III)-tris(tetracyanoborat) $\text{Ce}[\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert und kristallographisch vermessen werden.

Alle Verbindungen wurden schwingungsspektroskopisch analysiert und auf ihr thermisches Verhalten untersucht.

2.1 Tetracyanoborsäuren $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$)

2.1.1 Einleitung

Aufgrund der Eigenschaft der Verbindungen $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit $n = 0, 1, 2$ als Säuren und als Ausgangsmaterialien für neue Salze mit dem Tetracyanoborat-Anion besteht ein großes Interesse an diesen Bor-Verbindungen. Freie Säuren mit negativ geladenen Cyanokomplexen gibt es von keinem weiteren Element der 13. bis 17. Gruppe.

Säuren der homoleptischen Cyano-Komplexe von Übergangsmetallen sind hingegen bekannt, so z.B. $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,^[97, 98] $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[99] und $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ^[100] aus der Gruppe der 3d-Metallkomplexe. Aus der Reihe der einfach negativ geladenen Anionen sei das $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ -Anion erwähnt.^[101, 102] Von diesem Anion ist auch die Säure in Form ihres Dihydrats als $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ kristallographisch untersucht.^[102, 103]

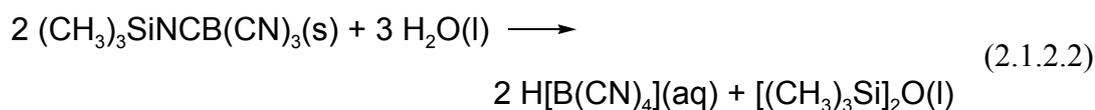
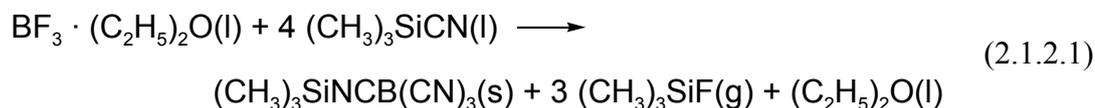
Insgesamt sind aber die entsprechenden Säuren der Cyano-Komplexe der Übergangsmetalle weniger stabil als die nachfolgend beschriebenen Tetracyanoborsäuren.

Es wird über die Synthese der drei Tetracyanoborsäuren $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$) sowie der deuterierten Verbindung $\text{D}[\text{B}(\text{CN})_4]$ berichtet. Die neuen Verbindungen konnten durch Röntgenstrahlbeugung an Einkristallen und Pulverdiffraktometrie sowie durch NMR- und schwingungsspektroskopische Methoden charakterisiert werden. Desweiteren werden die thermischen Eigenschaften des Monohydrats $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und des Dihydrats $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eingehend beschrieben.

2.1.2 Synthesen

Die Synthese des Tetracyanoborsäure-Monohydrats $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen:

- (i) über das Trimethylsilyl-Tetracyanoborat $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ als Zwischenstufe (Gleichungen 2.1.2.1 und 2.1.2.2).^[62]



Das isolierbare $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ wird dabei unter Eiskühlung mit Wasser umgesetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt, mit Diethylether aufgearbeitet und der erhaltene Rückstand anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Das ent-

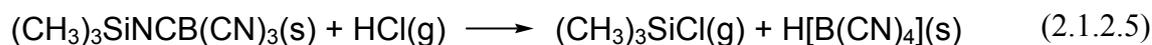
standene Etherat wird erneut mit Wasser umgesetzt und nach Trocknung im Vakuum kann das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 17 % isoliert werden.

- (ii) aus Natrium-Tetracyanoborat $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ durch Kationenaustausch mit Hilfe eines stark sauren H^+ -Ionenaustauschers in wässriger Lösung. Der Nachweis, ob alle Natrium-Kationen vollständig gegen Protonen ausgetauscht werden, kann mittels Flammenfärbung erfolgen. Bei noch vorhandenen Na^+ -Kationen, färbt sich die Flamme einer Probe der Lösung gelb. Beim Einengen der Lösung kristallisiert zunächst das Dihydrat aus, das im dynamischen Vakuum ein Molekül Wasser verliert (Gleichungen 2.1.2.3 und 2.1.2.4).



Das farblose Produkt ist temperatur- und luftstabil, jedoch sehr hygroskopisch. Eine Titration gegen eine 0,1 molare NaOH -Lösung ergibt, dass die Tetracyanoborsäure eine starke Säure mit einem Kurvenverlauf analog dem der Salzsäure ist. Eine 0,1 molare Tetracyanoborsäure-Lösung weist einen pH-Wert von 1,20 auf. Da es sich bei $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{aq})$ um eine starke Säure handelt, liegt die Säure in wässriger Lösung vollständig dissoziiert vor. Es zeigte sich außerdem, dass das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion außerordentlich hydrolysestabil ist.^[61]

Die freie Säure $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ kann nicht durch thermischen Abbau der Hydrate erhalten werden (siehe Kapitel 2.1.6). Dies gelingt erst durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ mit gasförmigem HCl bei Raumtemperatur entsprechend Gleichung 2.1.2.5:



Die Identität der freien Säure ergibt sich aus der Massenbilanz der Reaktion nach Gleichung 2.1.2.5 zusammen mit dem IR-spektroskopisch nachgewiesenen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, den Schwingungsspektren (siehe Kapitel 2.1.4) und dem thermischen Abbau (siehe Kapitel 2.1.6).

2.1.3 Einkristallstrukturanalyse

Für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle der Tetracyanoborsäure konnten aus wässriger Lösung durch langsames Einengen erhalten werden. Das Dihydrat $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}n2$ mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die kristallographischen Daten der Strukturlösung sind detailliert in Tabelle 2.1.3.1 (siehe Seite 15) angegeben. Die Lösung der Struktur erfolgte mit Direkten Methoden, das anfängliche Strukturmodell wurde mittels Differenz-Fourier-Analysen vervollständigt. Die Positionen der Wasserstoff-Atome konnten ebenfalls aus der Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden. Während alle Schweratome anisotrop verfeinert wurden, sind die H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt worden. Die verfeinerten Atomkoordinaten, die Temperaturfaktoren sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 6.1.1 bis 6.1.3 im Anhang (siehe Seiten 123 und 124) aufgeführt.

Innerhalb der Kristallstruktur liegen jeweils zwei symmetrieunabhängige $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen sowie zwei $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Kationen isoliert nebeneinander vor (siehe Abbildungen 2.1.3.1 und 2.1.3.2), wobei die Tetracyanoborat-Anionen kristallographische 2- und $\bar{4}$ -Symmetrie (B1 und B2) besitzen.

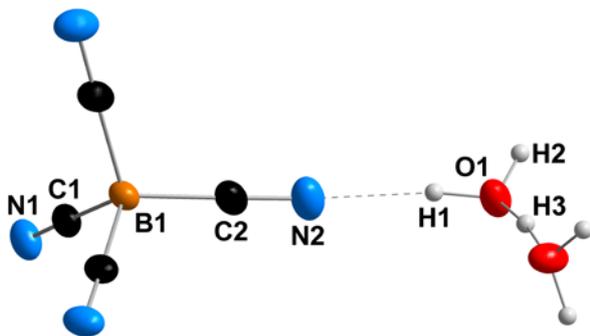


Abbildung 2.1.3.1: Darstellung der Umgebung des B1-Atoms ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion) und des O1-Atoms ($[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Kation) mit Schwingungsellipsoiden (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

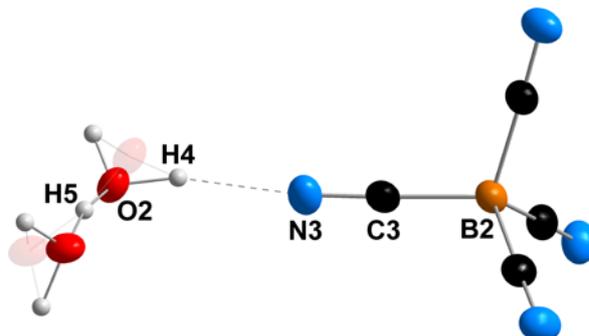


Abbildung 2.1.3.2: Darstellung eines $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions (B2) sowie des entsprechenden $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Kations (O2), mit entsprechender Fehlordnung des O2-Atoms (abgeschwächte Ellipsoide) als Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Tetracyanoborat-Anionen sind jeweils über $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen an vier symmetrieäquivalente Kationen koordiniert, wobei die Struktur aus zwei unabhängigen, sich gegenseitig durchdringenden Teilgittern aufgebaut ist. Ähnliche Struktureigenschaften zeigen die kubischen Tetracyanoborate $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$,^[91, 92] $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ ^[92] und $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$,^[61] die alle in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ kristallisieren als auch das Natrium-Tetracyanoborat,^[92] welches in $Fd\bar{3}m$ kristallisiert.

Eines der beiden $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Kationen wird durch die symmetrieunabhängigen Atome O1, H1, H2 und H3 aufgebaut. H3 liegt auf der Wyckoff-Lage 4e mit 2-zähliger Symmetrie, so dass es die beiden H_2O -Moleküle symmetrisch verbrückt. Das gesamte Kation besitzt C_2 -Symmetrie, wobei der O1-H3-O1e-Winkel einen Wert von $172,06(7)^\circ$ aufweist und der Abstand zwischen dem H3-Atom und den Sauerstoff-Atomen O1 $1,206(4) \text{ \AA}$ beträgt.

Das H5-Atom des zweiten Kations, bestehend aus den Atomen O2, H4 und H5, liegt auf der Wyckoff-Lage 2c (Punktsymmetrie 222). Diese Symmetrie bedingt vier Sauerstoffatome O2, wobei das Sauerstoffatom O2 über zwei symmetrieäquivalente Positionen verteilt und nur zu jeweils 50 % besetzt ist, da die Punktgruppensymmetrie des $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Kations nicht mit der $\bar{4}$ -Symmetrie der Punktlage übereinstimmt. Somit werden die beiden Wassermoleküle dieses Kations durch das Atom H5 mit einem Abstand der O2-Atome zum zentralen Wasserstoff-Atom von 1,216(2) Å verbrückt. Die Wassermoleküle werden durch H4 vervollständigt. Der O2-H5-O2a-Winkel ist mit 168,6(1) ° etwas kleiner als im anderen Kation, welches ebenfalls C_2 -Symmetrie aufweist. Mit 2,419(3) Å ist der O2-O2a-Abstand geringfügig länger als der O1-O1e-Abstand (2,406(2) Å).

Die Abstände der Wasserstoff-Atome der H_2O -Moleküle innerhalb der Kationen sind wesentlich kürzer als die erwähnten Abstände zu den verbrückenden Protonen. Die Atome H1 und H2 sind 0,90(2) bzw. 0,86(2) Å vom entsprechenden Sauerstoff-Atom O1 entfernt. Innerhalb des zweiten Kations mit dem O2-Atom ist der Abstand der Wasser-H-Atome ebenfalls um etwa 0,3 Å kürzer (O2-H4 0,86(2) Å) als der Abstand zwischen O2 und H5. Die unterschiedlichen Winkel der H-O-H-Winkel sind vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen. Diese Abstände stimmen gut mit Literaturwerten für Kristallwasser überein.^[104]

Die Cyano-Gruppen der $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen koordinieren über die $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen jeweils nur an ein Kation. Das N1-Atom koordiniert an das Wasserstoff-Atom H2 (1,92(2) Å), wogegen das Stickstoff-Atom N2 an H1 (1,84(2) Å) koordiniert. Die andere Tetracyanoborat-Einheit koordiniert über das Stickstoff-Atom N3 an das H4-Atom des anderen Kations mit einem Abstand von 1,86(3) Å. Innerhalb der Anionen weichen die C-B-C-Winkel mit weniger als 1,10 ° nur sehr wenig vom idealen Tetraederwinkel ab. Dadurch sind auch die B-C-N-Winkel nicht exakt linear (maximale Abweichung 1,0 ° bzw. 1,4 °). Die Abstände innerhalb einer Tetracyanoborat-Einheit liegen im erwarteten Bereich für B-C-Einfach- bzw. C-N-Dreifachbindungen im Tetracyanoborat-Anion und entsprechen den Literaturwerten bekannter Verbindungen.^[61, 92]

Die folgende Abbildung 2.1.3.3 zeigt die Netzwerkstruktur der Tetracyanoborsäure $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$. Bei der Betrachtung der Elementarzelle ist zu erkennen, dass alle Bor-Atome der Tetracyanoborat-Anionen nur auf den Flächen und Kanten der Elementarzelle liegen, wogegen innerhalb der Elementarzelle nur Kationen angeordnet sind. Die Anionen und Kationen sind stapelweise jeweils alternierend in kristallographischer a -Richtung angeordnet, wobei die Kationen zusätzlich gegeneinander verdreht sind.

In der analogen Verbindung $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ liegen auch isolierte Anionen vor, welche ebenfalls über die $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Kationen verbrückt sind, wobei in der Goldverbindung nur ein Kation in der asymmetrischen Einheit vorliegt.^[103] Die gemessenen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände innerhalb der Tetracyanoborsäure $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ entsprechen mit 2,419(3) bzw.

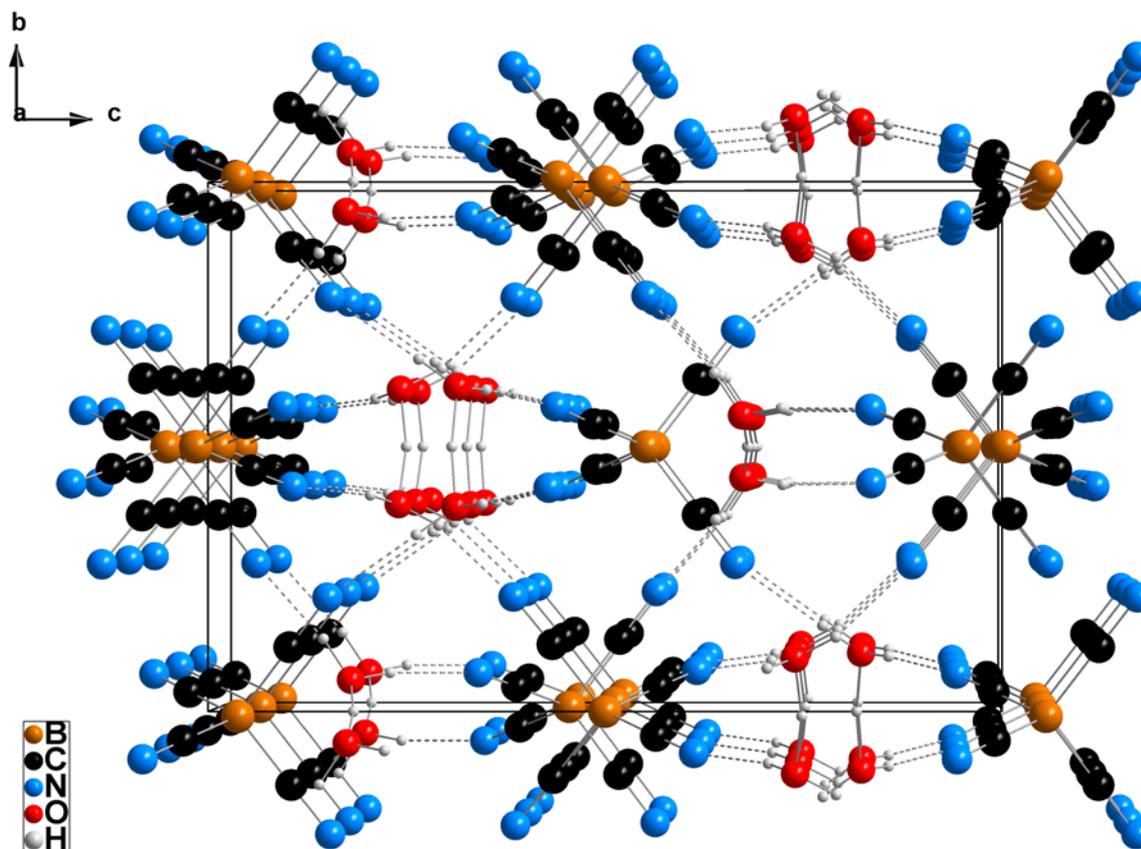


Abbildung 2.1.3.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ mit eingezeichneter Elementarzelle (Blickrichtung entlang a). Stapelweise alternierende Anordnung der Anionen und Kationen in kristallographischer a -Richtung, wobei die Kationen jeweils gegeneinander verdreht sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Fehlordnung des O2-Atoms nicht dargestellt.

2,406(2) Å dem O-O-Abstand im $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{Au}(\text{CN})_4]$ (2,47(2) Å).^[103] Solche kurzen O-O-Abstände sind charakteristisch für Di-Aqua-Protonen $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$.

Der Vergleich mit weiteren Verbindungen, welche ein $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Kation enthalten, zeigt, dass sehr große Unterschiede der Bindungswinkel und Bindungslängen innerhalb der Di-Aqua-Kationen bestehen.^[105] Die kristallographisch ermittelten Werte der Tetracyanoborsäure liegen alle im Bereich dieser Literaturdaten.

2.1.4 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktogramme von $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $\text{D}[\text{B}(\text{CN})_4]$ sind in der Abbildung 2.1.4.1 wiedergegeben. Das $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ enthält nur eine Tetracyanoborat-Phase, wie ein Vergleich mit dem Pulverdiffraktogramm von $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($a = 9,653(3)$ Å, $c = 14,155(5)$ Å, $V = 1319(1)$ Å³, $\rho = 1,148$ g·cm⁻¹, $Z = 6$, Raumtemperatur) zeigt. Ebenfalls nur eine Tetracyanoborat-Phase zeigt das Pulverdiffraktogramm von $\text{D}[\text{B}(\text{CN})_4]$, da Reflexe des Monohydrats $[(\text{H}/\text{D})_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ nicht beobachtet werden. Die Daten der Bragg-Peaks von $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ bzw. $\text{D}[\text{B}(\text{CN})_4]$ sind im Anhang in den Tabellen 6.1.4 und 6.1.5, die von $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ in Tabelle 6.1.6 aufgelistet.

Tabelle 2.1.3.1: Kristallographische Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$.

Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_5\text{BN}_4\text{O}_2$
Formelgewicht	$151,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Messtemperatur	100 K
Wellenlänge	MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
Kristallgröße	0,36 x 0,35 x 0,28 mm
Kristallform / Kristallfarbe	irregulärer Block / farblos
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P\bar{4}n2$ (Nr. 118)
Gitterkonstanten	$a = 9,5830(2) \text{ \AA}$ $b = 9,5830(2) \text{ \AA}$ $c = 14,2540(3) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$1309,00(5) \text{ \AA}^3$
Z	6
Dichte (röntgenographisch)	$1,156 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient (MoK $_{\alpha}$)	$0,091 \text{ mm}^{-1}$
Theta-Bereich für die Datensammlung	$3,01^\circ \leq \theta \leq 30,45^\circ$
Index-Bereiche	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -20 \leq l \leq 20$
Reflexe gemessen	26578
Reflexe unabhängig	1984 [$R(\text{int}) = 0,1014$]
Anzahl Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1740
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares (basierend auf F^2)
Daten / Restraints / Variable	1984 / 0 / 95
Goodness-of-fit auf F^2	1,117
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0635 P)^2 + 0,0901 P]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0413 / wR2 = 0,1025$
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0,0496 / wR2 = 0,1090$
Flack-Parameter	0(1)
Rest-Differenzelektronendichten	0,265 und $-0,175 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Hinterlegungsnummer	CCDC 631489

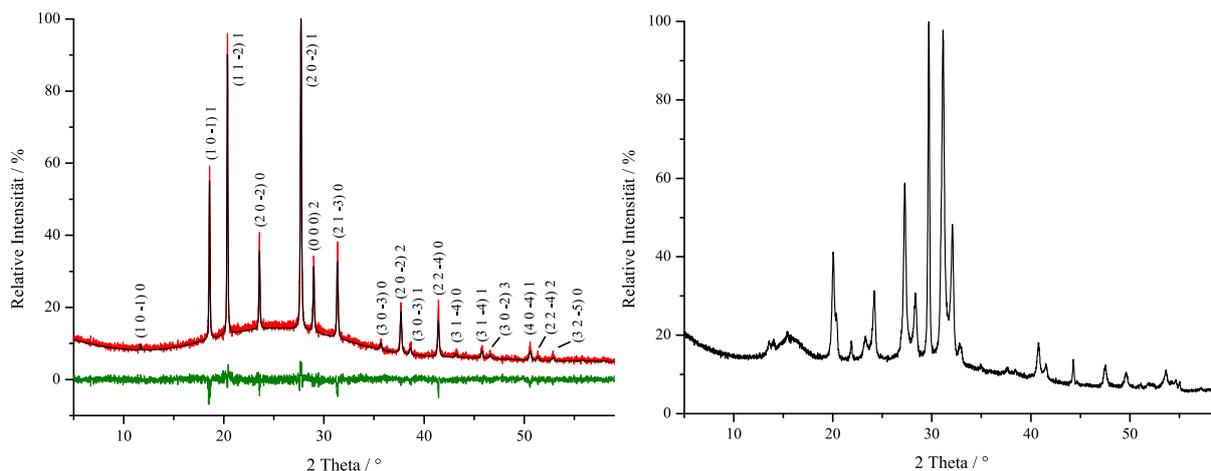


Abbildung 2.1.4.1: Pulverdiffraktogramme von $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (mit Zuordnung der Miller-Indizes $(h k l)$ sowie der Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Pulverdiffraktogramm) (links) und $\text{D}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (rechts).

Das Pulverdiffraktogramm von $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ lässt sich hexagonal indizieren ($a = 8,707(2) \text{ \AA}$, $c = 6,1531(9) \text{ \AA}$, $V = 404,0(1) \text{ \AA}^3$, $\rho = 1,101 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z = 2$, Raumtemperatur). Mit einem Strukturmodell nach Tabelle 6.1.7 (siehe im Anhang Seite 128) und Abbildung 2.1.4.2 in der Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186) werden die Pulverdaten, wie die Differenzkurve^[106] in Abbildung 2.1.4.1 zeigt, sehr gut reproduziert (von 23 Reflexen 19 beobachtet, $R1 = 0,034$ für beobachtete Reflexe, SHELXL-97^[107]). Die Kurvenanpassung wurde mit Hilfe des Programms OriginPro^[108] für jeden einzelnen Bragg-Peak mit einer Pseudo-Voigt1-Funktion an die experimentelle Kurve durchgeführt. Anschließend wurden die erhaltenen integralen Intensitäten nach konventionellen Einkristallmethoden verfeinert und das resultierende Strukturmodell mit

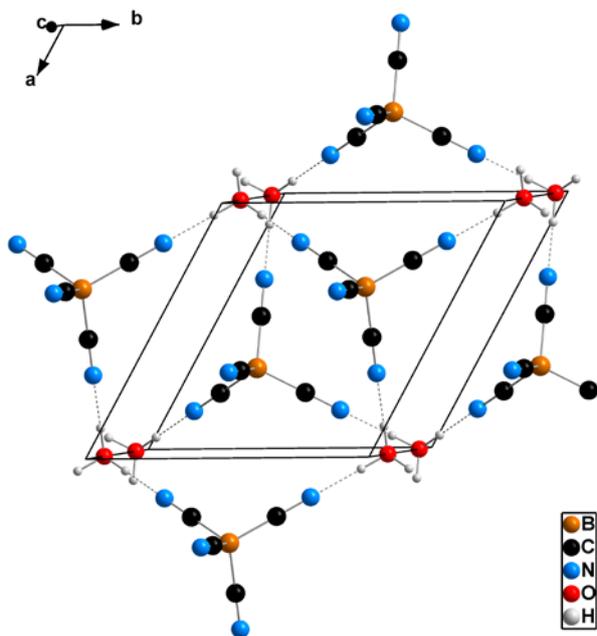


Abbildung 2.1.4.2: Strukturmodell von $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (ermittelt aus Pulverdiffraktogramm).

dem Programm PowderCell^[106] dem gemessenen Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt. Die Verfeinerung erfolgte für alle Atome mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor ($U = 0,091(3) \text{ \AA}^2$), wobei die O-H- ($0,88 \text{ \AA}$), B-C- ($1,60 \text{ \AA}$), B-N- ($2,74 \text{ \AA}$) und C-N-Abstände ($1,14 \text{ \AA}$) festgehalten wurden.

Die Struktur lässt sich als hexagonale dichteste Packung von Tetracyanoborat-Anionen beschreiben, die abwechselnd die Lagen A und B besetzen, C-Lagen sind durch $[\text{H}_3\text{O}]^+$ besetzt. Bei einer ideal hexagonal dichtesten Packung beträgt $c/a = 1,633$, in dieser Struktur dagegen $0,707$. Der O-N-Abstand ist mit $2,60 \text{ \AA}$ signifikant

kürzer als im $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ (2,78 Å), was auf deutlich stärkere Wasserstoffbrückenbindungen im $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Salz hinweist. Mit einer alternativen kubischen Indizierung ($a = 10,661(1)$ Å, $V = 1211,7(3)$ Å³, $Z = 6$, Raumtemperatur) lässt sich kein passendes Strukturmodell aufstellen.

2.1.5 Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektren der drei Tetracyanoborsäuren sind sehr verschieden und die charakteristischen CN-Streckschwingungen der Raman-Spektren sind in Abbildung 2.1.5.1 wiedergegeben. Sämtliche Positionen und abgeschätzte Intensitäten der IR- und Raman-Banden der Anionen sind in Tabelle 2.1.5.1 (siehe Seite 18) aufgelistet.

Im IR- und Raman-Spektrum von $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ erscheint eine geringfügig aufgespaltene Bande bei 2253 cm^{-1} , 20 cm^{-1} höher als von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ in wässriger Lösung oder im $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$.^[61] Die hohe Wellenzahl ist ein Indiz für eine starke interionische Wechselwirkung und die geringe Aufspaltung spricht für weitgehend gleichartig koordinierte Anionen.

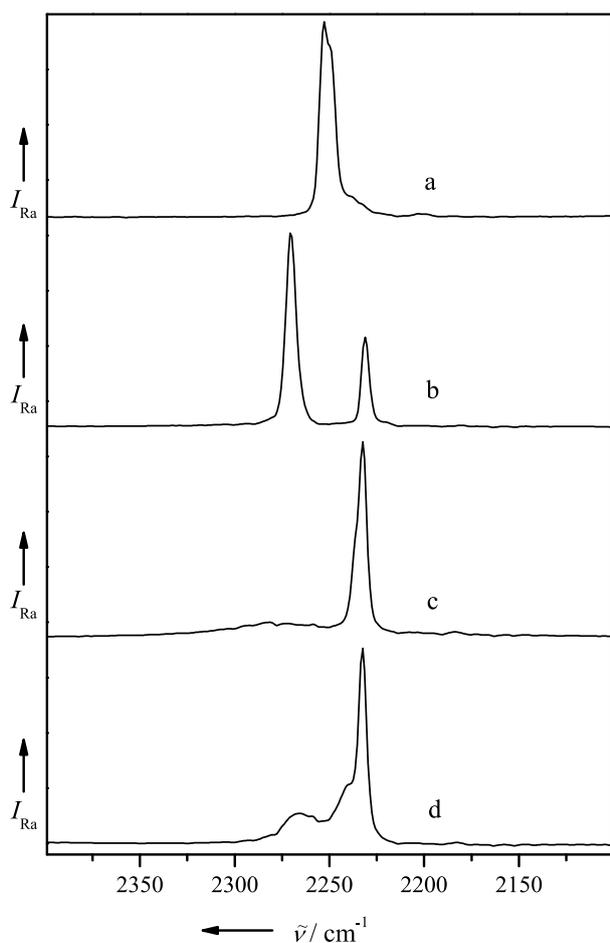


Abbildung 2.1.5.1: Vergleich der Raman-Spektren im Bereich der CN-Streckschwingungen von a: $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$, b: $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$, c: $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und d: $\text{D}[\text{B}(\text{CN})_4]$.

Das Raman-Spektrum der Tetracyanoborsäure-Monohydrat $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ zeigt dagegen zwei verschiedene CN-Streckschwingungen bei 2270 und 2231 cm^{-1} . Aus dem Intensitätsverhältnis kann geschlossen werden, dass drei koordinierte und eine freie CN-Gruppe vorliegen. Dies ist nur möglich, wenn jedes $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Kation drei Wasserstoffbrückenbindungen zu den N-Atomen des Anions, wie in Abbildung 2.1.4.2 (siehe Kapitel 2.1.4) zu erkennen, ausbildet.

Bei der wasserfreien Säure $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ werden die Unterschiede in den CN-Gruppen noch deutlicher, wobei zusätzlich eine CN-Bande außerordentlich breit ($\Delta\nu_{1/2} \approx 60 \text{ cm}^{-1}$) ist. Werden lineare $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Brücken angenommen, sollten Ketten mit jeweils zwei koordinierten und zwei freien CN-Gruppen pro Anion vorliegen. Die an der Wasserstoff-Brücke beteiligte breite CN-Bande, $\nu(\text{CN})$, koppelt mit der ebenfalls breiten $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ -Brückenschwingung, die unterhalb von 2000 cm^{-1}

Tabelle 2.1.5.1: Experimentelle Bandenpositionen und -intensitäten von $M[\text{B}(\text{CN})_4]$ ($M^+ = [\text{H}_5\text{O}_2]^+$, $[\text{H}_3\text{O}]^+$, H^+ , D^+) und $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, gelöst in H_2O , mit entsprechender Bandenzuordnung.

$[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$		$[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$		$\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$		$\text{D}[\text{B}(\text{CN})_4]$		$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ in H_2O ^[a]		Zuordnung
IR ^[b]	Raman ^[b]	IR ^[b]	Raman ^[b]	IR ^[b]	Raman ^[b]	IR ^[b]	Raman ^[b]	IR ^[b]	Raman ^[b]	
2252 vw	2253 vs 2250 sh	2270 vw	2270 vs	2291 m, br	2282 m, vbr	2270 w	2266 m, br			$\nu_{\text{CN}} \dots \text{H}$
971 m	2203 w	2230 vw	2231 vs	2231 w	2237 sh 2232 vs	2231 w	2240 sh 2233 vs		2233 vs	ν_{CN}
938 s	976 w	978 m	2181 w	977 m	2184 w					$\nu_{\text{CN}} (^{13}\text{C})$ ^[c]
	942 m	944 m	979 w	943 s	949 w 926 vw	944 s 910 m	945 w 909 vw		940 m	$\nu_{\text{as, BC}} (^{10}\text{B})$ $\nu_{\text{as, BC}} (^{11}\text{B})$
850 m	853 vw	850 m	851 vw	847 w	850 vw	843 m	843 vw			$2\delta_{\text{BCN}}$
	672 vw		662 vw		667 vw 634 vw		668 vw 635 vw			$2\delta_{\text{BCN}}$
524 w	523 m	524 w	523 m	523 m	523 m	526 m	520 m		523 m	δ_{BCN}
503 s		507 s		494 s		512 s			503 m	δ_{BCN}
	510 sh		504 w	510 m	499 m br		507 m br		492 m	$\nu_{\text{s, BC}}$
	335 vw		330 w		342 w		337 w			δ_{BCN}
	208 w		250 w		186 w		194 w		149 vs	$\delta_{\text{C}^{\text{BC}}} / \nu_{\text{L}}$
	161 s		184 w		161 m		158 s		121 vs	
	128 s		171 m		121 s		125 s			

Weitere Banden: $\text{D}[\text{B}(\text{CN})_4]$: IR: 473 s; Raman: 472 w.

[a] Lit. [61]. [b] Wellenzahlen in cm^{-1} . [c] $[\text{B}(\text{CN})_3(^{13}\text{CN})]^-$.

liegen sollte. Diese verbreiterte CN-Streckschwingung verschiebt sich durch Deuterierung um ca. 20 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen und wird wesentlich schärfer, was auf eine geringere Kopplung zur tiefer liegenden N-D-Schwingung schließen lässt. Würde die N-H-Schwingung höher als $\nu(\text{CN})$ liegen, so wäre eine H/D-Verschiebung von $\nu(\text{CN})$ zu höheren Wellenzahlen zu erwarten.

Die IR-Spektren aller Tetracyanoborsäuren sind von sehr intensiven breiten Banden, den Wasserstoffbrückenschwingungen, dominiert, die hier nicht näher analysiert werden. In Tabelle 2.1.5.1 sind neben den Daten der drei Tetracyanoborsäuren die Banden des in Wasser gelösten $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions und des $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ sowie die entsprechenden Bandenzuordnungen aufgelistet.

2.1.6 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren der Tetracyanoborsäure-Monohydrat $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden in absolutiertem CD_3CN vermessen.

Im ^1H -NMR ist ein verbreitetes Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 11,11 \text{ ppm}$ zu erkennen. Das Protonen-Signal in der Tetracyanoborsäure liegt deutlich tiefer als z.B. in protonierten Ethern, wie dem $[\text{H}(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)[\text{B}(\text{CF}_3)_4]]^{1091}$ mit $\delta(^1\text{H}) = 16,25 \text{ ppm}$, was auf die unterschiedliche Koordination bzw. Umgebung des Protons zurückzuführen ist. Die Verbreiterung ist auf die Wechselwirkung mit den Stickstoff-Atomen des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions zurückzuführen und die Halbwertsbreite des ^1H -NMR-Signals von 17 Hz ist typisch für saure Protonen, die schnellen Austauschprozessen unterliegen.

Das ^{11}B -NMR Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta(^{11}\text{B}) = -38,6 \text{ ppm}$ mit den entsprechenden ^{13}C -Satelliten im korrekten Intensitätsverhältnis von 1 : 45. Die Kopplungskonstante beträgt $^1J(^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}) = 71,1 \text{ Hz}$. Diese Kopplungskonstante und die chemische Verschiebung entsprechen den Daten des Tetracyanoborat-Anions im entsprechenden Kalium-Salz $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$.^[61]

2.1.7 Thermische Eigenschaften

2.1.7.1 $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Abbildung 2.1.7.1.1 zeigt das durch eine DSC-Messung ermittelte thermische Verhalten der Tetracyanoborsäure-Monohydrat $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die DSC-Kurve zeigt eine exotherme Reaktion bei ca. $140 \text{ }^\circ\text{C}$, die auf eine schnelle Zersetzung der Substanz zurückzuführen ist. Der im Tiegel verbleibende Rückstand zeigt bis zu einer Temperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$, wie in Abbildung 2.1.7.1.1 zu erkennen, keine weiteren thermischen Effekte.

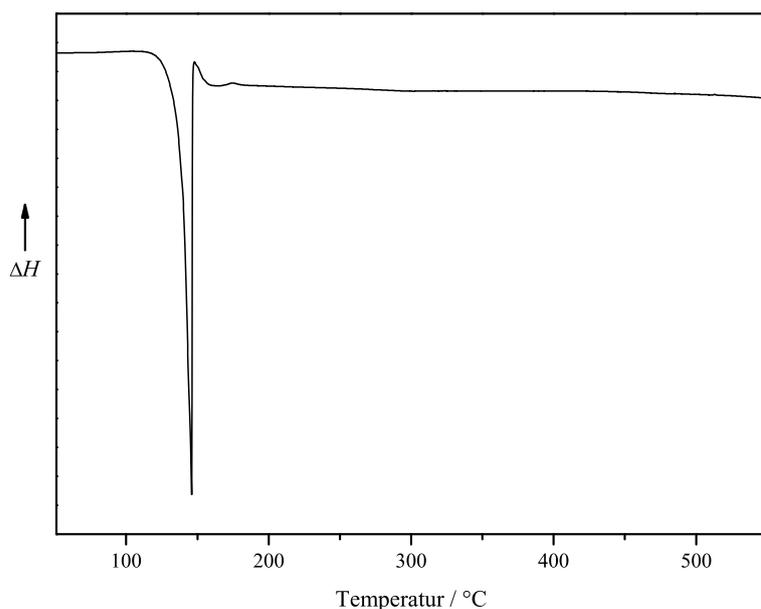


Abbildung 2.1.7.1.1: DSC-Kurve von $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Der thermische Abbau wird zudem an einer Vakuumapparatur mit angeschlossenem IR-Spektrometer verfolgt. Hierzu werden 0,165 g Tetracyanoborsäure-Monohydrat in ein zylindrisches Reaktionsgefäß aus Glas ($V = 8,0 \text{ mL}$) mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) eingewogen, anschließend für etwa 15 Minuten getrocknet und zurückgewogen. Es verbleiben 0,161 g (1,20 mmol) $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Reaktionsgefäß. Die Erwärmung erfolgt mittels eines Silikonölbads mit einer Heizrate von etwa $3 \text{ }^\circ\text{C}$ pro Minute.

Während der Erwärmung werden in regelmäßigen Abständen IR-Spektren in der Gasphase aufgenommen, wobei bereits bei Temperaturen kleiner $100 \text{ }^\circ\text{C}$ die Abspaltung von HCN beobachtet wird. Diese Gasentwicklung führt jedoch bis zu einer Temperatur von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ zu keinem deutlichen Druckanstieg und das gesamte System wird daraufhin nochmals evakuiert. Ab einer Temperatur von ca. $155 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnt der farblose Feststoff kurzzeitig zu sintern und es ist eine deutliche Gasentwicklung zu beobachten. Dies hat zur Folge, dass das Volumen des Feststoffs und der Druck innerhalb der Vakuumapparatur deutlich zunehmen. Die Farbe des Feststoffs ändert sich erst ab einer Temperatur oberhalb von $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ins Beige hinein. Bis zu einer Temperatur von $170 \text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Farbänderung von orange nach orange-braun beobachtet und die Substanz nimmt eine viskose Konsistenz an. Bei dieser Temperatur steigt der Druck bis auf einen Wert von 55 Torr an, was bei dem Volumen der verwendeten Apparatur einer Gasmenge von rund 1,3 mmol entspricht. Die Substanz wird bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ für weitere 15 Minuten erwärmt, wobei weder ein weiterer Druckanstieg noch Farbänderungen beobachtet werden. Die Rückwaage der Substanz ergibt eine Differenz von 0,056 g (35 % der Einwaage).

Die Abbildung 2.1.7.1.2 zeigt deutlich, dass während der Zersetzung nur Cyanwasserstoff und Kohlenmonoxid als gasförmige Reaktionsprodukte gebildet werden (schwarz gefärbtes Spektrum). Nach einem Vergleich der Bandenintensitäten mit Vergleichsspektren (blau gefärbtes Spektrum) wurde ein Verhältnis von HCN zu CO von 2 : 1 abgeschätzt.

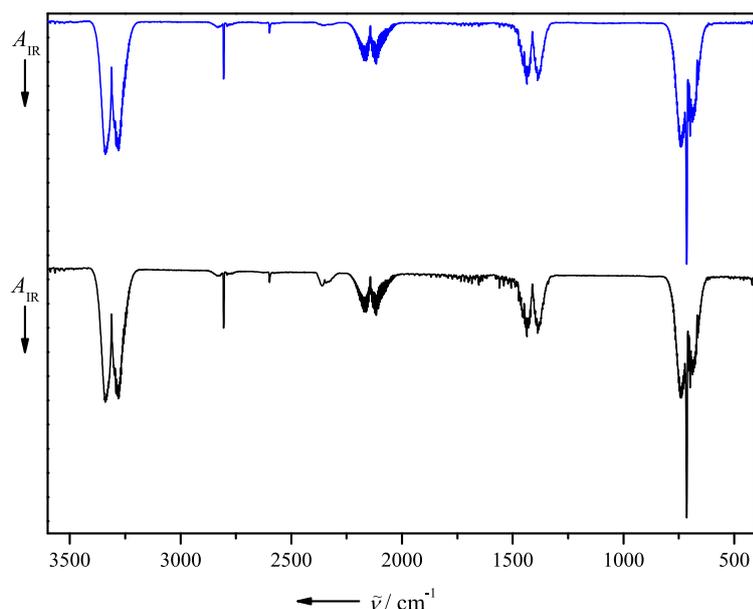


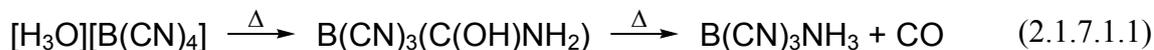
Abbildung 2.1.7.1.2: IR-Gasphasenspektrum der Zersetzungsprodukte von $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (unten) und IR-Gasphasenspektrum einer HCN : CO-Vergleichsmischung im Verhältnis von 2 : 1 (oben).

Um diese Annahme zu bestätigen und eine exakte Bestimmung durchführen zu können, wird eine Mischung aus zwei Teilen Cyanwasserstoff HCN (Laborbestand) und einem Teil Kohlenmonoxid CO (Kohlenmonoxid 3.7, Messer Griesheim, Krefeld, Deutschland) mit einem Gesamtdruck von 55 Torr hergestellt und diese anschließend IR-spektroskopisch analysiert. Die Bandenintensitäten der Vergleichsmischung (Abbildung 2.1.7.1.2, oben) stimmen gut mit denen der thermischen Zersetzung überein. Bei der Analyse der Rotationsschwingungsbanden kleiner Moleküle wie HCN und CO konnte das Lambert-Beersche-Gesetz nicht angewendet werden, da die spektrale Auflösung des verwendeten IR-Spektrometers geringer war als die Halbwertsbreite der zu analysierenden Banden.

Der bei der thermischen Zersetzung entstehende viskose Rückstand wird anschließend Raman-spektroskopisch analysiert. Es lässt sich nur eine Bande bei 2234 cm^{-1} beobachten, was auf noch vorhandene $\text{B}-\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen im Rückstand zurückzuführen ist. Desweiteren wird ein Teil des Rückstandes mit Wasser versetzt, wobei sich dieser vollständig löst. Somit kann ausgeschlossen werden, dass bei der thermischen Zersetzung von $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Bornitrid oder Borcarbid entstehen. Die wässrige Lösung ist stark sauer und weist einen pH-Wert von etwa 1 - 2 auf.

Der restliche Rückstand wird mit alkalischer Kaliumhydroxid-Lösung erwärmt und die entstehenden Reaktionsprodukte ebenfalls IR-spektroskopisch untersucht. Während der Umsetzung ist eine Gasentwicklung zu beobachten, was auf die Entstehung gasförmiger Reaktionsprodukte schließen lässt. Das IR-Spektrum in der Gasphase zeigt nur Banden von NH_3 . Daher kann davon ausgegangen werden, dass im Zersetzungsrückstand noch NH_2 -Gruppen vorhanden sind, welche unter sauren Bedingungen Ammonium-Salze bilden.

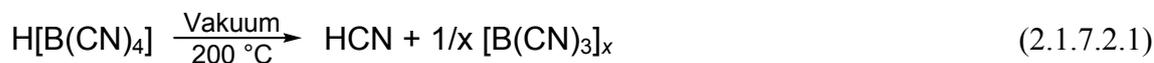
Aus den erhaltenen Daten und IR-Spektren folgt, dass der thermische Abbau eines Teils der B-C≡N-Bindungen nach folgendem postulierten Mechanismus (Gleichungen 2.1.7.1.1 und 2.1.7.1.2) abläuft:



Bisher konnte nur die Zwischenstufe $B(CN)_3(C(OH)NH_2)$ in geringer Konzentration NMR-spektroskopisch in konzentrierter Salzsäurelösung von $Na[B(CN)_4]$ nachgewiesen werden.

2.1.7.2 $H[B(CN)_4]$

Etwa 40 mg (0,35 mmol) der wasserfreien Tetracyanoborsäure werden in ein trockenes, zylindrisches Reaktionsgefäß aus Glas ($V = 8,0$ mL) mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) eingewogen und mittels eines Silikonölbads mit einer Heizrate von etwa 3 °C pro Minute erwärmt. Während der Erwärmung werden ebenfalls in regelmäßigen Abständen IR-Spektren in der Gasphase aufgenommen. Der farblose Feststoff zersetzt sich erst ab einer Temperatur von 190 °C ohne zu sintern und unter Braunfärbung läuft der Abbau bei 200 °C schnell nach folgender Stöchiometrie ab (Gleichung 2.1.7.2.1):



Die nebenstehende Abbildung 2.1.7.2.1 zeigt, dass im Gegensatz zum thermischen Abbau von $H[B(CN)_4] \cdot H_2O$ ausschließlich HCN entsteht. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass es sich um die wasserfreie Tetracyanoborsäure $H[B(CN)_4]$ handelt. Eine Rückwägung der verbliebenen Reaktionsprodukte wurde nicht durchgeführt.

Desweiteren wurden weder Analysen des Rückstandes noch Umsetzungen unter sauren bzw. basischen Bedingungen vorgenommen.

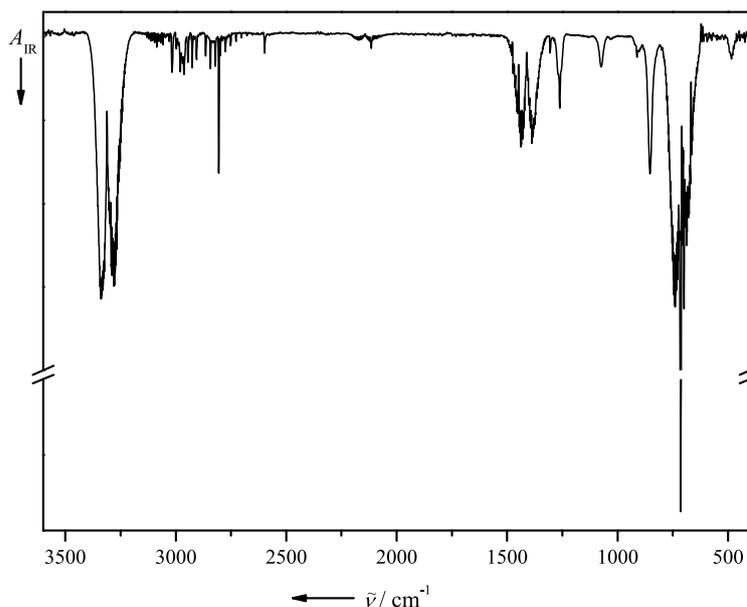


Abbildung 2.1.7.2.1: IR-Gasphasenspektrum der Zersetzungsprodukte von $H[B(CN)_4]$.

2.1.8 Experimentelles

Vorbereitung des Ionenaustauschers. Die Herstellung einer wässrigen Tetracyanoborsäure-Lösung erfolgt durch Ionenaustausch. Als Ionenaustauscher dient Lewatit® K-2629 (Fluka, Buchs, Schweiz, 0,4 - 1,3 mm), ein stark saures, makroporöses, polymer-basiertes Harz mit Sulfonsäuregruppen.

Es werden etwa 70 mL des Ionenaustauschers in eine Säule ($l = 22$ cm, $\varnothing = 2$ cm) gegeben und dieser vor Gebrauch mit verdünnter, etwa 4,5 %-iger Salzsäure-Lösung aktiviert. Um den Ionenaustauscher von überschüssigem Cl^- -Ionen zu befreien, wird solange mit Milli-Q-Wasser (Milli-Q Plus, Millipore GmbH, Schwalbach, Deutschland) (rund 1000 mL) gewaschen, bis mit einer AgNO_3 -Lösung (Degussa, Frankfurt am Main, Deutschland, reinst) keine Cl^- -Ionen mehr nachweisbar sind.

$[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$. Es werden 6,839 g (49,6 mmol) $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (entsprechend einer Literaturvorschrift^[96] dargestellt) in ein 250 mL Becherglas eingewogen und in etwa 100 mL Milli-Q-Wasser gelöst. Diese Lösung wird nun über den Ionenaustauscher gegeben, in einem 500 mL Messkolben aufgefangen und anschließend solange mit Milli-Q-Wasser gewaschen, bis der gemessene pH-Wert des Eluats pH 6 aufweist. Abschließend wird der Messkolben aufgefüllt und die Lösung geschüttelt. Der Nachweis einer kleinen Probe auf Natrium-Kationen mittels Flammenfärbung ist negativ.

Zur Gehaltsbestimmung werden 20,00 mL dieser Lösung abpipettiert. Die Titration erfolgt gegen eine 0,1 molare NaOH-Lösung (Fixanal, 0,1 mol NaOH (4,000g), Riedel-de Haën, Seelze, Deutschland). Als Indikator für den pH-Wert dient neben Phenolphthalein ein pH-Meter (Knick-Digital-pH-Meter 646 mit pH-Elektrode E50, WTW GmbH, Weinheim, Deutschland), welches einen sprunghaften Anstieg der Titrationskurve zwischen den pH-Werten 6,5 und 8,2 zeigt. Der Farbindikator zeigt ebenfalls den erwarteten Farbumschlag ins Rosafarbene. Der Verbrauch an NaOH-Maßlösung beträgt 19,70 mL, was einem Gehalt an Säure von $0,098 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (98,0 % Ausbeute) entspricht.

Von dieser Tetracyanoborsäure-Lösung werden 50 mL in ein 100 mL Becherglas überführt und anschließend im Exsikkator über H_2SO_4 konz. so lange eingengt, bis erste Kristalle ausfallen, die zur Strukturbestimmung durch Röntgenstrahlbeugung dienen. Die Mutterlauge wird in ein ausgewogenes Gefäß pipettiert (0,239 g), bei 50 °C im Hochvakuum eingengt und vollständig getrocknet (Rückstand = 0,144 g). Das entspricht einer Löslichkeit von 150 g $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ in 100 g H_2O (ca. $5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Bei den aus wässriger Lösung ausgefallenen Kristallen handelt es sich laut Einkristallstrukturanalyse um $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ und bei dem im Vakuum getrockneten Rückstand laut Elementaranalyse um $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$. Analyse berechnet für $\text{H}_3\text{C}_4\text{BN}_4\text{O}$ ($M = 133,91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C, 35,88 %; H, 2,26 %; B, 8,07 %; O, 11,95 %; N, 41,84 %. Gefunden: C, 35,50 %; H, 2,73 %; N, 40,71 %. Die Titration einer Probe (0,418 g $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$) mit 30,60 mL einer $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH bestätigt diese Werte. Gefunden $M = 136,60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$. Das Trimethylsilyl-Tetracyanoborat-Addukt wird laut Literatur entweder durch Reaktion von $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}^{[91]}$ oder von $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}^{[95]}$ erhalten. In dieser Arbeit wird das Addukt durch Umsetzung von $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]^{[61]}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ (Fluka, Buchs, Schweiz, > 97 %) präpariert. Ein Reaktionsgemisch aus 2,88 g (12,9 mmol) $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und 8,0 g (52,3 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ wird dazu in einer Sublimationsapparatur mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) unter N_2 -Atmosphäre für 24 Stunden bei etwa 100 °C erwärmt. Nach der Entfernung aller flüchtigen Produkte ist eine Gewichtszunahme von 1,40 g (theoretisch 1,97 g) festzustellen. Aus dem festen Rückstand lassen sich innerhalb von einem Tag bei 120 °C im Hochvakuum 250 mg (1,33 mmol) reines $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ mit einer Ausbeute von 10,3 % sublimieren.

IR (cm^{-1}): 2913 m (ν_{CH}), 2304 vw ($\nu_{\text{CN}\cdots\text{H}}$), 2227 vw (ν_{CN}), 1264 m, 978 m ($\nu_{\text{as,BC}}^{10}\text{B}$), 943 s ($\nu_{\text{as,BC}}^{11}\text{B}$), 848 m ($2\delta_{\text{BCN}}$), 774 m, 641 m, 596 m, 526 m (δ_{BCN}), 500 m (δ_{BCN}).

Raman (cm^{-1}): 2987 m (ν_{CH}), 2973 m (ν_{CH}), 2912 s (ν_{CH}), 2310 vs ($\nu_{\text{CN}\cdots\text{Si}}$), 2260 w ($\nu_{\text{CN}\cdots\text{Si}}$ [$\text{B}(\text{CN})_3(^{13}\text{CN})$]), 2228 vs (ν_{CN}), 2198 vw (ν_{CN} [$\text{B}(\text{CN})_3(\text{C}^{15}\text{N})$]), 2178 w (ν_{CN} [$\text{B}(\text{CN})_3(^{13}\text{CN})$]), 1428 w, 1394 w, 1268 w, 980 vw ($\nu_{\text{as,BC}}^{10}\text{B}$), 948 w ($\nu_{\text{as,BC}}^{11}\text{B}$), 872 w, 776 m, 642 s, 527 m (δ_{BCN}), 494 m ($\nu_{\text{s,BC}}$), 349 m, 276 w, 216 m, 139 s (δ_{CBC}), 121 s (δ_{CBC}).

$\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und $\text{D}[\text{B}(\text{CN})_4]$. In ein trockenes, zylindrisches Reaktionsgefäß aus Glas ($l = 10$ cm, $\varnothing = 1,4$ cm, $V = 8,0$ mL) mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) werden in einer Trockenbox 80 mg (0,45 mmol) sublimiertes $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ eingewogen. An einer Vakuumapparatur mit angeschlossener IR-Gaszelle werden dann 1,5 mmol HCl-Gas (Chlorwasserstoff 2.8, Air Liquide, Düsseldorf, Deutschland) in das Reaktionsgefäß einkondensiert. Bei Raumtemperatur verläuft die Reaktion innerhalb von wenigen Minuten ab, wobei die pulverförmige Ausgangsverbindung an der Glaswandung verklebt. In dem gasförmigen Produkt ist IR-spektroskopisch neben HCl auch $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu erkennen. Anschließend wird das Reaktionsgefäß vollständig evakuiert. Um das zusammengebackene Produkt zu pulverisieren und zu homogenisieren, werden etwa 30 mmol HCl-Gas einkondensiert. Die entstandene Suspension aus flüssigem HCl und dem Produkt wird bei -50 °C einige Minuten geschüttelt. Nach dem Entfernen des flüssigen HCl wird der Rückstand nochmals mit 1,5 mmol HCl-Gas für einige Minuten bei Raumtemperatur behandelt. Nach dem erneuten Entfernen des HCl-Gases, in dem nur noch wenig Me_3SiCl nachzuweisen ist, verbleibt ein feinpulveriger Rückstand (56 mg $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$, 0,47 mmol, quantitativer Umsatz), der laut Massenbilanz und IR-Schwingungsspektren die Zusammensetzung $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ aufweist.

Die Synthese von $\text{D}[\text{B}(\text{CN})_4]$ erfolgt in analoger Weise unter Verwendung von DCl, das aus D_2O (Cambridge Isotope Laboratories, D, 99,9 %) und AlCl_3 (Fluka, Buchs, Schweiz, wasserfrei, ≥ 98 %) dargestellt wird.

2.2 $K[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$ – ein Tetracyanoborat-Acetonitril-Addukt

2.2.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird über die Darstellung des mit Acetonitril solvatisierten Kalium-Tetracyanoborats $K[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$ berichtet. Die Struktur der Verbindung wurde mittels einer durchgeführten Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt und das Addukt außerdem schwingungsspektroskopisch untersucht.

2.2.2 Synthese

Das lösemittelfreie Kalium-Tetracyanoborat $K[B(CN)_4]$ ist seit der erstmaligen Synthese des $[B(CN)_4]^-$ -Anions bekannt.^[61] Die Verbindungen $M[B(CN)_4]$ mit z.B. $M = Na, K$ werden entsprechend einer Literaturvorschrift^[96] durch einen Sinterprozess ausgehend von $K[BF_4]$, $LiCl$ und KCN bei rund $300\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert. Nach der Aufarbeitung wird reines $M[B(CN)_4]$ mit einer Ausbeute von 65 % im molaren Maßstab erhalten. Das Addukt $K[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$ kann durch Lösen des Kaliumsalzes in Acetonitril und anschließendem Verdampfen des Lösemittels aus der gesättigten Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Analog konnte auf diese Weise auch das entsprechende Natriumsalz dargestellt werden. Das entsprechende Lithium-Addukt $Li[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$ ist aufgrund der schlechten Löslichkeit der lösemittelfreien Lithiumverbindung in Acetonitril nicht darstellbar.

Bei der Koordination des Kalium-Kations durch die Cyano-Einheiten des $[B(CN)_4]^-$ -Anions und der des CH_3CN -Moleküls kommt es zu einem Wettbewerb zwischen den CN^- -Gruppen um das „nackte“ Kation. Die solvathaltigen Verbindungen Kalium-Tetracyanoborat $K[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$ und Natrium-Tetracyanoborat $Na[B(CN)_4] \cdot n CH_3CN$ sind nur in der entsprechenden gesättigten Lösung stabil. An der Luft verlieren die Verbindungen Lösemittel und trüben sich, wobei das Natrium-Salz schneller verwittert.

2.2.3 Einkristallstrukturanalyse

Es konnten geeignete farblose Kristalle aus einer Acetonitril-Lösung von Kalium-Tetracyanoborat^[61] durch langsames Verdampfen des Lösemittels erhalten werden, um eine Strukturanalyse mittels Röntgenstrahlbeugung durchzuführen. Das Addukt $K[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Lösung der Struktur erfolgte mit Direkten Methoden und das anfängliche Strukturmodell wurde mittels Differenz-Fourier-Analysen vervollständigt. Die H-Atome des CH_3CN -Moleküls wurden auf idealisierten Positionen mit C-H-Bindungslängen von 0,96 Å berechnet und als *riding model* in der Strukturverfeinerung behandelt. Während alle Schweratome anisotrop verfeinert wurden, sind die H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt worden. Die endgültige Verfeinerung konvergiert mit $R1(F) = 0,0276$ (für $F_o \geq 4\sigma(F_o)$) sowie $wR2(F^2) = 0,0767$ (alle Daten).

Eine Übersicht der wichtigsten kristallographischen Daten ist in Tabelle 2.2.3.1 auf der Seite 28 dargestellt. Die gemessenen Atomkoordinaten, die Koeffizienten der isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren sowie die Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 6.2.1 bis 6.2.2 im Anhang (siehe Seiten 128 und 129) aufgeführt.

In der folgenden Abbildung 2.2.3.1 ist die asymmetrische Einheit der Einkristallstruktur von $K[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$ dargestellt.

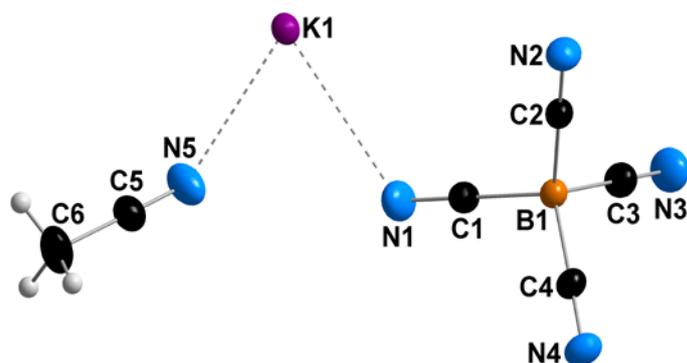


Abbildung 2.2.3.1: Darstellung der asymmetrischen Einheit der Einkristallstruktur von $K[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$ mit Schwingungsellipsoiden (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Symmetrie des tetraedrischen $[B(CN)_4]^-$ -Anions innerhalb der Einkristallstruktur weicht leicht von T_d ab. Die C-B-C-Winkel reichen von $108,68(4)^\circ$ bis $110,16(5)^\circ$ mit einem Mittelwert von $109,47^\circ$. Die mittleren Bindungslängen ($d_{B-C} = 1,5914$ und $d_{C-N} = 1,1504$ Å) stimmen gut mit denen überein, die in Tetracyanoboraten mit einfach geladenen Kationen gefunden wurden.^[92]

Wie in Abbildung 2.2.3.2 gezeigt, verbrücken zwei der vier N-Atome eines jeden Tetracyanoborat-Anions (N1 und N4) zwei Kalium-Kationen, wohingegen die anderen beiden Stickstoff-Atome endständig an ein K-Atom koordinieren. Dadurch liegen innerhalb der Kristallstruktur keine isolierten Moleküle vor und es werden dreidimensional verknüpfte Einheiten ausgebildet.

Durch die verbrückenden N1- und die terminalen N2-Atome existieren innerhalb der Struktur Zickzack-Ketten der Koordinationspolyeder um die Kalium-Kationen, welche in Richtung *a* verlaufen. An der Kettenbildung mit beteiligt ist auch das Stickstoff-Atom der

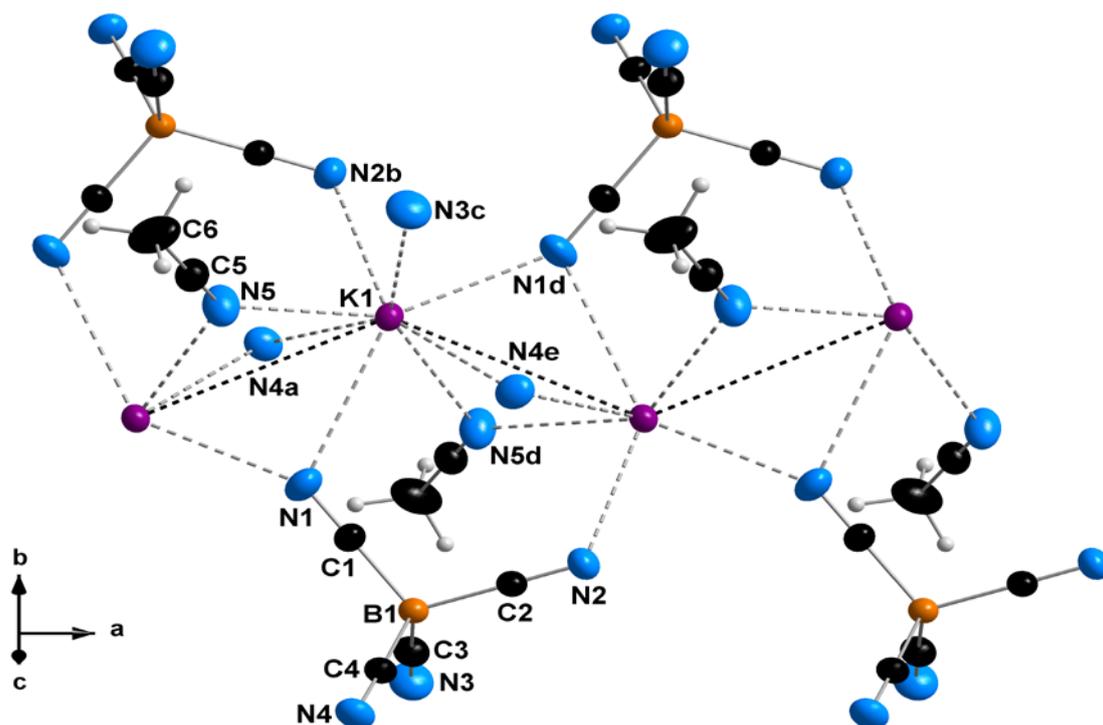


Abbildung 2.2.3.2: Ansicht der intermolekularen Bindungen zwischen den K^+ -Kationen, der $[B(CN)_4]^-$ -Anionen und der CH_3CN -Moleküle in der Struktur von $K[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$ und Ausbildung von Kaliumverbrückten Ketten entlang der kristallographischen a -Richtung (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Umgebung der Stickstoff-Atome N4a, N3c und N4e ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht vollständig dargestellt.

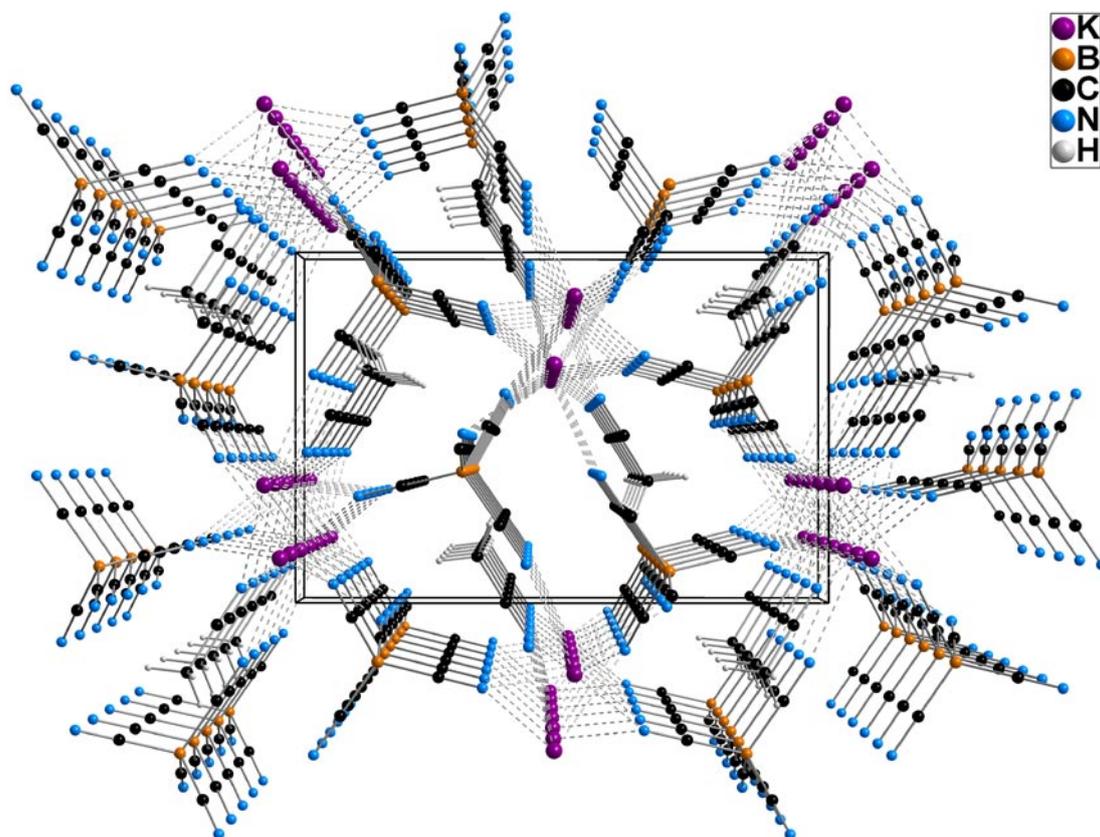


Abbildung 2.2.3.3: Darstellung eines Ausschnitts der Kristallstruktur von $K[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$ mit eingezeichneter Elementarzelle entlang a (c horizontal).

Tabelle 2.2.3.1: Kristallographische Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $K[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$.

Summenformel	$C_6H_3BKN_5$
Formelgewicht	$195,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Messtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
Kristallgröße	0,22 x 0,19 x 0,18 mm
Kristallform / Kristallfarbe	irregulärer Block / farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_1$ (Nr. 19)
Gitterkonstanten	$a = 7,7162(2) \text{ \AA}$ $b = 9,2555(2) \text{ \AA}$ $c = 13,9570(4) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$996,77(4) \text{ \AA}^3$
Z	4
Dichte (röntgenographisch)	$1,300 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient (MoK $_{\alpha}$)	$0,492 \text{ mm}^{-1}$
Theta-Bereich für die Datensammlung	$2,64^\circ \leq \theta \leq 42,87^\circ$
Index-Bereiche	$-15 \leq h \leq 15, -18 \leq k \leq 15, -26 \leq l \leq 28$
Reflexe gemessen	36508
Reflexe unabhängig	8891 [$R(\text{int}) = 0,0260$]
Anzahl Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$	7604
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares (basierend auf F^2)
Daten / Restraints / Variable	8891 / 0 / 119
Goodness-of-fit auf F^2	1,007
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0486 P)^2 + 0,0011 P]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0276 / wR2 = 0,0723$
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0,0363 / wR2 = 0,0767$
Flack-Parameter	0,01(2)
Rest-Differenzelektronendichten	0,0412 und $-0,195 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
Hinterlegungsnummer	CCDC 621741

Acetonitril-Moleküle, welches ebenfalls eine verbrückende Funktion zwischen den Kalium-Kationen besitzt. Diese Ketten sind dreidimensional durch die Stickstoff-Atome N2 und N3 eines $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions verbunden.

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle ist in Abbildung 2.2.3.3 dargestellt. Die Kristallstruktur ist entlang der Ketten in Richtung der kristallographischen *a*-Achse dargestellt, wobei die *c*-Achse horizontal verläuft.

Mit einem Kation pro Tetracyanoborat-Anion, sechs koordinativen $\text{N} \cdots \text{K}$ -Bindungen des Anions und zwei weiteren koordinierenden Stickstoff-Atomen von Acetonitril-Molekülen beträgt die Koordinationszahl des Kaliums 8, mit $\text{N} \cdots \text{K}$ -Abständen zwischen 2,8702(7) und 2,9724(6) Å (siehe Tabelle 6.2.2 im Anhang). Das KN_8 -Koordinationspolyeder ist ziemlich unregelmäßig, wie in Abbildung 2.2.3.2 gezeigt. Die Koordinationszahl des Kalium-Kations in der lösemittelfreien Verbindung $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ beträgt ebenfalls acht. Desweiteren liegen die Bindungen und Winkel innerhalb des CH_3CN -Moleküls im erwarteten Bereich.

2.2.4 Schwingungsspektroskopie

Das Schwingungsspektrum des Tetracyanoborat-Anions wurde bereits bei der ersten Synthese vollständig charakterisiert.^[61]

In weiteren Untersuchungen von Tetracyanoborat-Salzen konnte im Raman-Spektrum jeweils nur eine CN-Streckschwingung im Bereich von 2220 - 2270 cm^{-1} beobachtet werden, da die A_1 und T_2 Schwingungen zufällig entartet sind.^[61, 92, 96]

Der Grund hierfür kann im nicht Vorhandensein von Kopplungen zwischen den CN-Streckschwingungen gesehen werden, da keine π -Rückbindung zwischen den Bor-Atomen und den CN-Liganden auftritt. Eine erste Ausnahme, in der beide CN-Streckschwingungen in zwei Banden im Raman-Spektrum aufgespalten sind, ist das Kupfer-Tetracyanoborat $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$, wobei die T_2 -Bande mit der IR-Bande übereinstimmt.^[92]

Das Schwingungsspektrum von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ist in Abbildung 2.2.4.1 (siehe Seite 31) dargestellt und die entsprechenden Daten sind in Tabelle 2.2.4.1 aufgeführt.

Sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum des Acetonitril-Addukts vom Kalium-Tetracyanoborat sind jeweils drei starke Banden im Bereich der CN-Streckschwingungen bei 2294, 2262 und 2232 cm^{-1} zu erkennen (siehe Abbildung 2.2.4.1), wogegen im $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ nur eine Bande bei 2233 cm^{-1} beobachtet wird.

Die Banden bei 2294 und 2262 cm^{-1} sind auf das bekannte Fermi-Dublett $(\nu_3 + \nu_4) / \nu_2$ von Acetonitril zurückzuführen,^[110] welches im Vergleich zum freien CH_3CN um ca. 10 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben ist.

Tabelle 2.2.4.1: Experimentelle Bandenpositionen mit entsprechender Bandenzuordnung von $K[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$.

IR ^[a]		Raman ^[a]		Zuordnung ^[b, c]	
3211	w			$\nu_3 + 2 \nu_4$	CH_3CN
3177	w			$\nu_2 + \nu_4$	CH_3CN
3010	m	3008	w	ν_5	CH_3CN
2945	w	2946	s	ν_1	CH_3CN
2726	w	2720	vw	$2 \nu_3$	CH_3CN
2640	w			$\nu_2 + \nu_8$	CH_3CN
2559	w			$\nu_{1,6} + \nu_5$	$[B(CN)_4]^-$
2396	w			$\nu_3 + \nu_7$	CH_3CN
2293	m	2294	w	$\nu_3 + \nu_4$	CH_3CN
2262	s	2263	s	ν_2	CH_3CN
		2334	vs	ν_1	$[B(CN)_4]^-$
2231	s			ν_6	$[B(CN)_4]^-$
2214	w			$\nu_6 + 2 \nu_8$	CH_3CN
		2205	vw	$\nu_{CN, \text{ }^{15}N}$	$[B(CN)_3(C^{15}N)]^-$
		2184	w	$\nu_{CN, \text{ }^{13}C}$	$[B(CN)_3(^{13}CN)]^-$
2062	w			$2 \nu_7$	CH_3CN
1877	m			$2\nu_4$	CH_3CN
1439 / 1418	vs	1435	vw	ν_6	CH_3CN
1367	m	1369	w	ν_3	CH_3CN
1034	s			ν_7	CH_3CN
1000	m			$\nu_2 + \nu_8$	$[B(CN)_4]^-$
968	m	977 / 971	vw	$\nu_7, \text{ }^{10}B$	$[B(CN)_4]^-$
		943	m	$\nu_7, \text{ }^{11}B$	$[B(CN)_4]^-$
936	m			ν_4	CH_3CN
849	s	851	vw	$\nu_3 + \nu_5$	$[B(CN)_4]^-$
826	s			$\nu_2 + \nu_5$	$[B(CN)_4]^-$
758	s			$2 \nu_8$	CH_3CN
661	w			$2 \nu_5$	$[B(CN)_4]^-$
523	vw	523	m	ν_3	$[B(CN)_4]^-$
495	vs	494	m	ν_2	$[B(CN)_4]^-$
		382	w	ν_8	CH_3CN
		336	vw	ν_5	$[B(CN)_4]^-$
		172	s	ν_4	$[B(CN)_4]^-$
		145	m	ν_9	$[B(CN)_4]^-$
		114	m-s	ν_4	$[B(CN)_4]^-$
		106	(sh)	ν_9	$[B(CN)_4]^-$

[a] Wellenzahlen in cm^{-1} . [b] Zuordnung für $[B(CN)_4]^-$ entsprechend Literatur [61].

[c] Zuordnung für CH_3CN entsprechend Literatur [110].

Die CN-Streckschwingung des $[B(CN)_4]^-$ -Anions ist im Solvat verglichen mit dessen Frequenz im lösemittelfreien $K[B(CN)_4]$ nur geringfügig um 1 - 2 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Demzufolge werden die $(\nu_3 + \nu_4) / \nu_2$ -Banden von CH_3CN durch die N-Koordination an das Kation stärker beeinflusst als die CN-Streckschwingung des Tetracyanoborat-Anions.

Die Streckschwingung der schwach koordinierenden CN-Gruppe im Tetrabutylammonium-Tetracyanoborat wird bei einem Wert von 2222 cm^{-1} beobachtet.^[61]

Das $Na[B(CN)_4]$ bildet ebenso ein CH_3CN -Addukt und das Bandenmuster im Bereich der CN-Streckschwingung ist dem des Kaliumsalzes ähnlich.

Jedoch ist die Konkurrenz des CH_3CN und des $[B(CN)_4]^-$ -Anions um das Kation in beiden Salzen unterschiedlich, da sowohl die Ladungsdichten der Kationen als auch die Koordinationszahlen unterschiedlich sind. Im Kaliumsalz bleibt die achtfache Koordination bei der Solvatisierung erhalten (siehe Abbildung 2.2.3.2) und im Natriumsalz steigt die Koordinationszahl von vier im $Na[B(CN)_4]$ infolge der Solvatisierung an. Daher sind die Wellenzahlen der Untereinheiten CH_3CN und $[B(CN)_4]^-$ im Na^+ -Salz um jeweils $+16$ und -14 cm^{-1} verschoben. Etwas größere Verschiebungen der Frequenzen werden bei der Koordination von CH_3CN an Übergangsmetall-Kationen beobachtet.^[110]

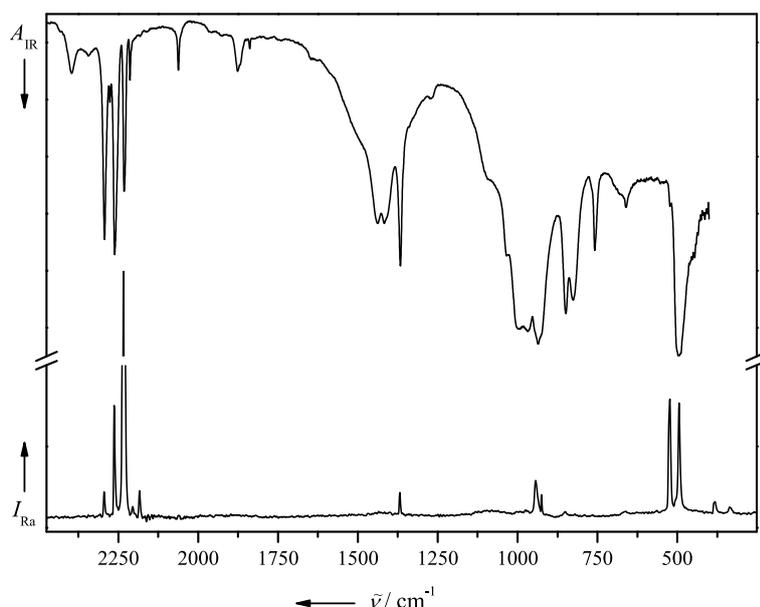


Abbildung 2.2.4.1: IR- und Raman-Spektrum von $K[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$ (IR-Spektrum als Pulver zwischen AgBr-Scheiben).

2.3.5 Experimentelles

Die lösemittelfreien Verbindungen $M[B(CN)_4]$ mit $M = Li, Na, K$ werden entsprechend einer Literaturvorschrift^[96] synthetisiert. In einem 50 mL Becherglas werden jeweils 10 mmol des entsprechenden Tetracyanoborats in ca. 15 mL Acetonitril gelöst. Die Lösungen bzw. im Falle des $Li[B(CN)_4]$ die Suspension werden solange durch Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur eingengt, bis sich erste Kristalle bilden. Die Kristalle können zur Strukturbestimmung durch Röntgenstrahlbeugung verwendet werden.

Zum Schutz gegen Verwitterung werden die Acetonitril-Addukte in gut verschließbare Gefäße gegeben.

2.3 $M[B(CN)_4]_2$: Tetracyanoborate mit zweiwertigen Kationen ($M = Zn, Cd, Cu$)

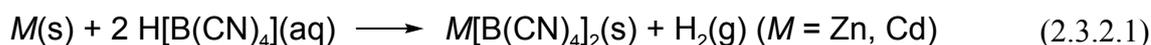
2.3.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird über die neuen zweiwertigen Tetracyanoborate $Zn[B(CN)_4]_2$, $Cd[B(CN)_4]_2$ und $Cu[B(CN)_4]_2$ sowie über deren Synthese berichtet. Die Einkristallstrukturen konnten durch Röntgenstrahlbeugung ermittelt werden. Desweiteren werden die Verbindungen schwingungsspektroskopisch untersucht und das thermische Verhalten vorgestellt.

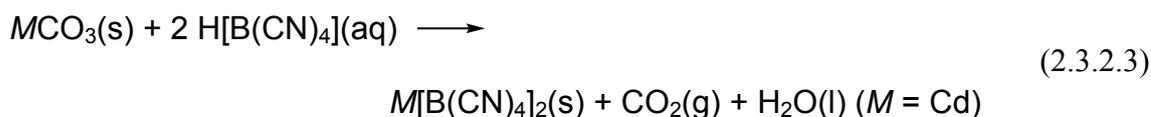
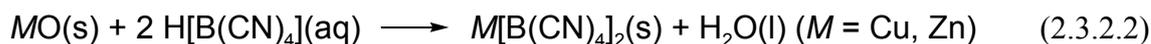
Diese Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-J. Meyer (Institut für Anorganische Chemie, Eberhardt-Karls-Universität Tübingen, Deutschland) durchgeführt.

2.3.2 Synthese

Die Synthese von Tetracyanoborat-Salzen mit zweiwertigen Kationen kann, wenn das Redoxpotential der Metalle negativer als das von Wasserstoff ist, direkt durch Umsetzung der wässrigen Tetracyanoborsäure-Lösung (siehe Kapitel 2.1) mit den entsprechenden Metallen erfolgen. Bei der Reaktion bildet sich das entsprechende zweiwertige Kation und H_2 (Gleichung 2.3.2.1).



Mit Kupfer ist diese Reaktion jedoch, aufgrund des positiven Redoxpotentials, nicht durchführbar. Alternativ lassen sich auch die Carbonate oder Oxide der zweifach positiv geladenen Metalle umsetzen. Somit ist sichergestellt, dass die Metalle bereits in der gewünschten Oxidationsstufe vorliegen und die Substanzen als feines Pulver leichter umgesetzt werden können.



Entsprechend den Gleichungen 2.3.2.2 und 2.3.2.3 werden die Oxide oder Carbonate in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 0,5 Äquivalenten der wässrigen Säure umgesetzt. Dies hat zur Folge, dass die Metallsalze im Überschuss vorliegen und somit eine

quantitative Umsetzung erfolgt. Als Nebenprodukt entsteht nur Wasser, und im Fall des Cadmiums noch Kohlenstoffdioxid. Die Reaktionsmischungen werden teilweise leicht erwärmt, um die Reaktion zu beschleunigen und das CO_2 aus der Lösung zu vertreiben.

2.3.3 Einkristallstrukturanalyse

2.3.3.1 $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$

Für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle des Zink-Tetracyanoborats und des Cadmium-Tetracyanoborats konnten aus wässriger Lösung durch langsames Einengen erhalten werden. Beide Verbindungen kristallisieren farblos in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle und sind damit isostrukturell bzw. isotyp zum $\text{Hg}^{\text{II}}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$.^[88]

Die kristallographischen Daten der Strukturlösung sind detailliert in den Tabellen 2.3.3.1.1 ($\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$) (siehe Seite 34) und 2.3.3.1.2 ($\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$) (siehe Seite 35) angegeben. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit Direkten Methoden, das anfängliche Strukturmodell wurde mittels Differenz-Fourier-Analysen vervollständigt. Die verfeinerten Atomkoordinaten, die Temperaturfaktoren sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 6.3.1 bis 6.3.6 im Anhang (siehe Seiten 130 und 131) aufgeführt.

In den Strukturen liegen nahezu tetraedrische $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen vor, die entlang der kristallographischen c -Achse in Form von Säulen angeordnet sind. Hierbei weist jeweils ein N-Atom eines Tetraeders auf eine Dreiecksfläche des nächsten Tetraeders (siehe Abbildung 2.3.3.1.1). Alle Atome liegen auf speziellen Lagen auf einer Spiegelebene, wovon mit Ausnahme von C1 und N1 alle Atome noch zusätzlich eine dreizählige Achse aufweisen und die Metallatome Zn^{2+} und Cd^{2+} (Wyckoff-Lage $1b$ mit Punktsymmetrie $\bar{3}m$) Inversionssymmetrie besitzen.

Die Zn^{2+} und Cd^{2+} -Ionen befinden sich auf der Lage $0,0,\frac{1}{2}$ und sind verzerrt oktaedrisch von sechs Tetracyanoborat-Anionen über Stickstoff-Atome koordiniert (siehe Abbildung 2.3.3.1.2). Die Länge dieser bindenden, interionischen Zn-N-Kontakte beträgt $2,136(2)$ Å und die Winkel N1a-Zn-N1b ($88,39(7)^\circ$), N1a-Zn1-N1e ($91,61(7)^\circ$) und N1e-Zn1-N1f ($179,98(3)^\circ$) entsprechen nahezu idealen Oktaederwinkeln. Ebenfalls nahezu ideal ($88,60(6)$, $91,40(6)$ und $180,00(7)^\circ$) ist das Cadmium-Kation von Stickstoff-Atomen mit Cd-N-Abständen von $2,323(2)$ Å umgeben.

Dabei sind jeweils drei N-Atome (N1) der $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Einheiten an drei verschiedene Zn^{2+} -Ionen koordiniert. Im Unterschied zu den Tetracyanoboraten mit einwertigen Kationen, bei denen alle vier N-Atome an Metallionen koordiniert sind, lassen sich im $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]$ bzw. $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]$ zwei Umgebungen für die Stickstoffatome unterscheiden. Dieser Befund wird auch von den Schwingungsspektren bestätigt. Diese weisen für die Streckschwingungen der

Tabelle 2.3.3.1.1: Kristallographische Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$.

Summenformel	$\text{C}_8\text{B}_2\text{N}_8\text{Zn}$
Formelgewicht	$295,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Messtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
Kristallgröße	0,28 x 0,24 x 0,12 mm
Kristallform / Kristallfarbe	quaderförmiger Block / farblos
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$ (Nr. 164)
Gitterkonstanten	$a = 7,5092(9) \text{ \AA}$ $b = 7,5092(9) \text{ \AA}$ $c = 6,0159(6) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$293,78(6) \text{ \AA}^3$
Z	1
Dichte (röntgenographisch)	$1,668 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient (MoK α)	$2,084 \text{ mm}^{-1}$
Theta-Bereich für die Datensammlung	$4,62^\circ \leq \theta \leq 32,95^\circ$
Index-Bereiche	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -9 \leq l \leq 9$
Reflexe gemessen	5217
Reflexe unabhängig	443 [$R(\text{int}) = 0,0525$]
Anzahl Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$	427
Absorptionskorrektur	Numerisch über die Flächen
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares (basierend auf F^2)
Daten / Restraints / Variable	443 / 0 / 24
Goodness-of-fit auf F^2	1,161
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0480 P)^2 + 0,0868 P]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0287 / wR2 = 0,0764$
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0,0299 / wR2 = 0,0768$
Rest-Differenzelektronendichten	0,43 und $-0,35 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Hinterlegungsnummer	CSD 415547

Tabelle 2.3.3.1.2: Kristallographische Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $Cd[B(CN)_4]_2$.

Summenformel	$C_8B_2CdN_8$
Formelgewicht	$342,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Messtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
Kristallgröße	0,20 x 0,18 x 0,10 mm
Kristallform / Kristallfarbe	quaderförmiger Block / farblos
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$ (Nr. 164)
Gitterkonstanten	$a = 7,7665(9) \text{ \AA}$ $b = 7,7665(9) \text{ \AA}$ $c = 6,0160(8) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$314,26(7) \text{ \AA}^3$
Z	1
Dichte (röntgenographisch)	$1,808 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient (MoK $_{\alpha}$)	$1,732 \text{ mm}^{-1}$
Theta-Bereich für die Datensammlung	$4,55^\circ \leq \theta \leq 30,27^\circ$
Index-Bereiche	$-10 \leq h \leq 10, -10 \leq k \leq 11, -8 \leq l \leq 8$
Reflexe gemessen	5131
Reflexe unabhängig	377 [$R(\text{int}) = 0,0792$]
Anzahl Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$	375
Absorptionskorrektur	Numerisch über die Flächen
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares (basierend auf F^2)
Daten / Restraints / Variable	377 / 0 / 24
Goodness-of-fit auf F^2	1,347
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0179 P)^2]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0176 / wR2 = 0,0364$
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0,0178 / wR2 = 0,0364$
Rest-Differenzelektronendichten	0,490 und $-0,554 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Hinterlegungsnummer	-

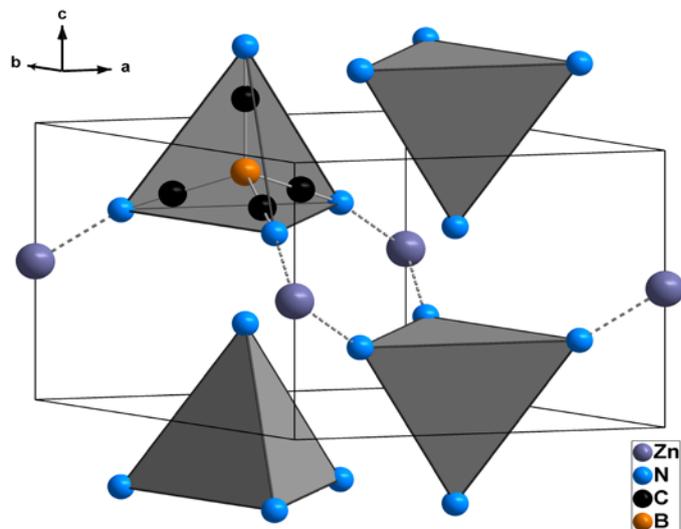


Abbildung 2.3.3.1.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Zn[B(CN)_4]_2$. Die Tetracyanoborat-Einheiten sind als transparente bzw. geschlossene Koordinationspolyeder abgebildet.

ans Metall koordinierten CN-Gruppen eine höhere Frequenz als für die Schwingung der nicht koordinierten CN-Gruppe auf (siehe Kapitel 2.3.4).

Durch die Ausbildung der interionischen $M-N$ -Wechselwirkungen ($M = Zn, Cd$) liegen die Tetracyanoborate im Kristall als dreidimensional verknüpftes Gitter vor (siehe Abbildung 2.3.3.1.3).

Das Tetracyanoborat-Anion wirkt dabei als dreizähliger Ligand und jeweils eine CN-Gruppe weist keine interionischen Wechselwirkungen innerhalb der Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien auf.^[93, 111] Bei der Verknüpfung der BC_4 -Tetraeder mit den resultierenden MN_6 -Oktaedern ($M = Zn, Cd$) tritt, um die Ringspannung zu minimieren, ein Abknicken der

Verbindungsachsen $B-C\equiv N-M$ um ca. 14° von der Linearität auf und es resultieren $M-N-C$ -Winkel von $166,3(2)^\circ$ im Falle des Zinks bzw. $165,4(1)$ beim Cadmium. Die $B1-C1-N1$ -Winkel weisen Werte von $179,5(2)$ (Zn) bzw. $179,9(2)^\circ$ (Cd) und symmetriebedingt 180° ($B1-C2-N2$) auf. Die mittleren Bindungslängen innerhalb des $[B(CN)_4]^-$ -Anions liegen mit etwa $1,59 \text{ \AA}$

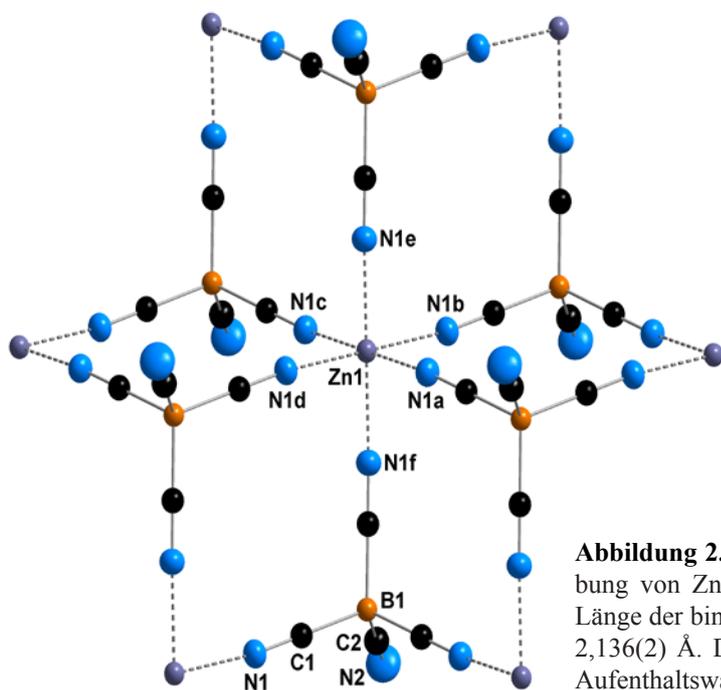


Abbildung 2.3.3.1.2: Darstellung der oktaedrischen Umgebung von $Zn1$ durch sechs Tetracyanoborat-Anionen. Die Länge der bindenden, interionischen $Zn-N$ -Kontakte beträgt $2,136(2) \text{ \AA}$. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

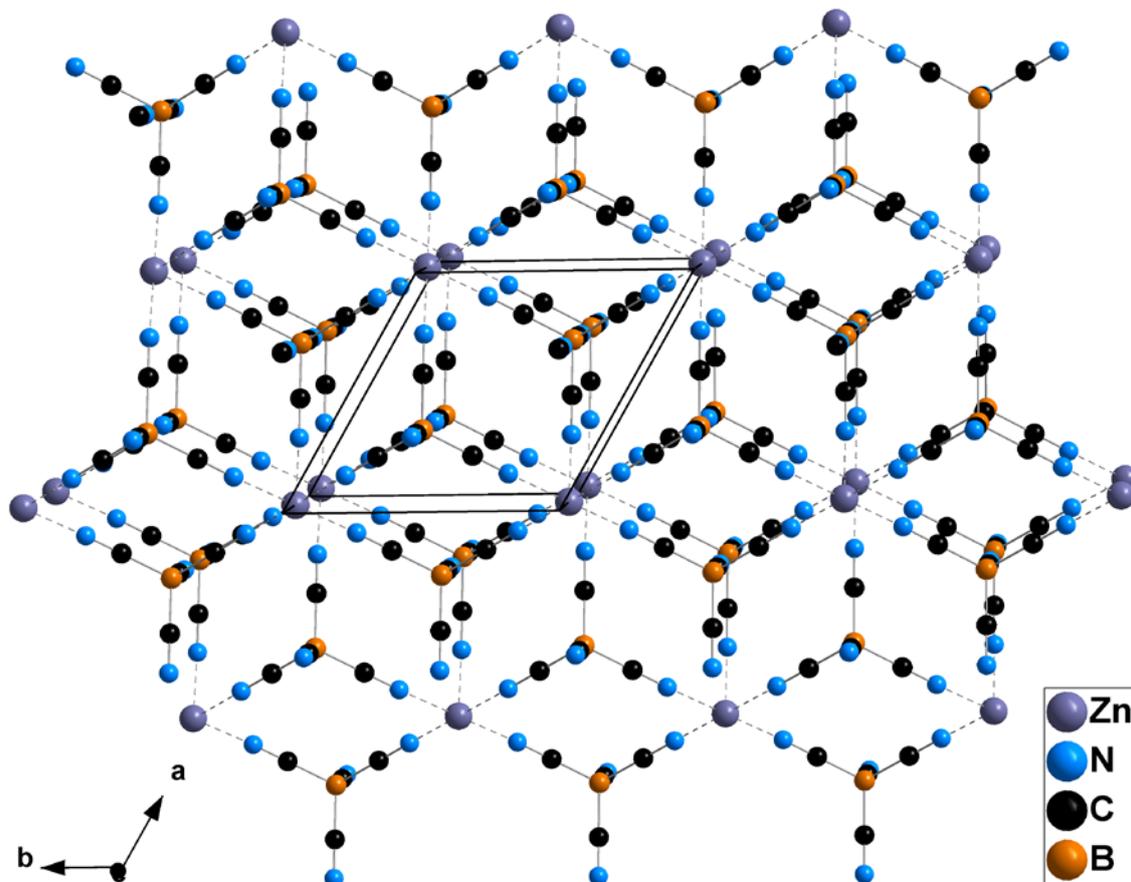


Abbildung 2.3.3.1.3: Netzwerkstruktur von $Zn[B(CN)_4]_2$ mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse.

(Zn: $d_{B-C} = 1,593 \text{ \AA}$, Cd: $d_{B-C} = 1,590 \text{ \AA}$) und rund $1,13 \text{ \AA}$ (Zn: $d_{C-N} = 1,136 \text{ \AA}$, Cd: $d_{C-N} = 1,135 \text{ \AA}$) im typischen Bereich und die mittleren C-B-C-Winkel entsprechen idealen Tetraederwinkeln (Zn/Cd: $\angle_{C-B-C} = 109,5^\circ$).^[61, 92]

Die Strukturen von $Zn[B(CN)_4]_2$ bzw. $Cd[B(CN)_4]_2$ lassen sich wie das $Hg^{II}[B(CN)_4]_2$ topologisch vom CdI_2 -Typ ableiten, indem die Schwerpunkte der $[B(CN)_4]^-$ -Anionen die I^- -Plätze und die M^{2+} -Kationen die Plätze der Cd^{2+} -Ionen besetzen (siehe Abbildung 2.3.3.1.4). In der schematischen Darstellung (Abbildung 2.3.3.1.4, rechts) sind nur die Bor-Atome, als Schwerpunkte der $[B(CN)_4]^-$ -Einheiten, dargestellt. Die schichtweise Halbbesetzung der von der hexagonal dichtesten Anionenpackung (A und B) gebildeten Oktaederlücken mit Metallionen ist deutlich zu erkennen. Analog zum CdI_2 -Typ ergibt sich die Schichtfolge $A \gamma B \square A \gamma \dots$

Ein Vergleich der Tetracyanoborate der 12. Gruppe zeigt, dass die beiden neuen Verbindungen in die homologe Reihe passen. Die Gitterkonstanten nehmen vom $Zn[B(CN)_4]_2$ über die Cd-Verbindung bis zum Hg-Salz zu. Dies gilt ebenfalls für die berechnete röntgenographische Dichte.

Auch die Länge der bindenden, interionischen $M-N$ -Kontakte ($M = Zn, Cd, Hg$) nimmt von $2,136(2) \text{ \AA}$ im Zink(II)-Tetracyanoborat über die Cd-N-Abstände von $2,323(2) \text{ \AA}$ bis hin

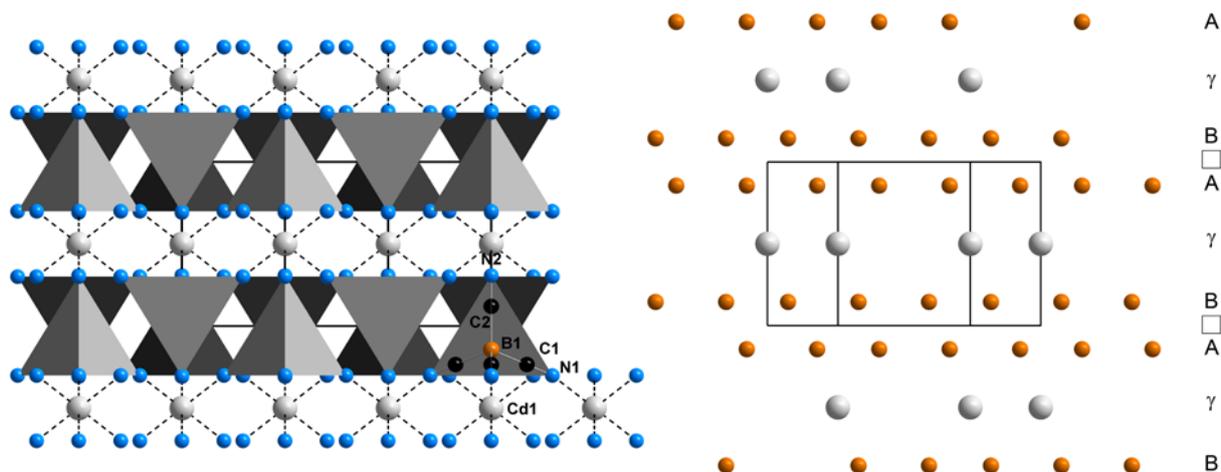


Abbildung 2.3.3.1.4: Zusammenhang zwischen den Strukturen trigonaler Übergangsmetall-Tetracyanoborate und CdI_2 am Beispiel von $Cd[B(CN)_4]_2$. In der linken Darstellung ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Cd[B(CN)_4]_2$ als Netzwerkstruktur mit eingezeichnete Elementarzelle abgebildet. In der Schichtstruktur (rechts) sind nur die Schwerpunkte der $[B(CN)_4]^-$ -Einheiten, die Bor-Atome, und die Cd-Atome aufgezeigt. Die schichtweise Besetzung der Hälfte der Oktaederlücken wird durch die Kennzeichnung der Schichten (A, B) und der Lücken (γ , \square) verdeutlicht.

zum $Hg[B(CN)_4]_2$ mit $2,364(9) \text{ \AA}$ zu. Dieser Trend geht mit den größer werdenden Kationradien^[93, 111] mit oktaedrischer Koordinationsumgebung einher.

2.3.3.2 $Cu[B(CN)_4]_2$

Aus wässriger Lösung konnten durch langsames Einengen bei Raumtemperatur für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete aquamarinblaue Kristalle des Kupfer(II)-Tetracyanoborats erhalten werden. Das $Cu[B(CN)_4]_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/m$ mit jeweils zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

In Tabelle 2.3.3.2.1 sind die kristallographischen Daten der Strukturlösung detailliert angegeben. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit Direkten Methoden und das anfängliche Strukturmodell wurde mittels Differenz-Fourier-Analysen vervollständigt. Auf der Seite 132 im Anhang sind die verfeinerten Atomkoordinaten, die Temperaturfaktoren sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel tabellarisch (siehe Tabellen 6.3.7 - 6.3.9) aufgeführt.

Das Atom Cu1 liegt in der Einkristallstruktur auf der Wyckoff-Lage $2c$ mit Punktsymmetrie $2/m$, was ein Inversionszentrum bedingt. Desweiteren liegt das Bor-Atom B1 auf einer Wyckoff-Lage $4i$, die genau durch die Atome N3-C3-B1-C2-N2 verläuft (siehe Abbildung 2.3.3.2.3).

In der Struktur von $Cu[B(CN)_4]_2$ sind die $[B(CN)_4]^-$ -Ionen ebenfalls in Form von Säulen entlang c gestapelt (siehe Abbildung 2.3.3.2.1). Entsprechend der Zink- und Cadmiumverbindung liegen die Cu^{2+} -Kationen im Zentrum von Kanälen, die aus sechs Anionensäulen gebildet werden. Dabei entspricht der Abstand zweier Cu-Atome mit $6,029(1) \text{ \AA}$ der Gitterkonstante c .

Tabelle 2.3.3.2.1: Kristallographische Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $Cu[B(CN)_4]_2$.

Summenformel	$C_8B_2CuN_8$
Formelgewicht	$293,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Messtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
Kristallgröße	0,34 x 0,28 x 0,14 mm
Kristallform / Kristallfarbe	irregulärer Block / aquamarinblau
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
Gitterkonstanten	$a = 13,185(2) \text{ \AA}$ $b = 7,2919(9) \text{ \AA}$ $\beta = 93,02(2)^\circ$ $c = 6,029(1) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$578,9(2) \text{ \AA}^3$
Z	2
Dichte (röntgenographisch)	$1,683 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient (MoK $_{\alpha}$)	$1,880 \text{ mm}^{-1}$
Theta-Bereich für die Datensammlung	$3,19^\circ \leq \theta \leq 28,05^\circ$
Index-Bereiche	$-17 \leq h \leq 17, -9 \leq k \leq 9, -7 \leq l \leq 7$
Reflexe gemessen	4231
Reflexe unabhängig	734 [$R(\text{int}) = 0,0328$]
Anzahl Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$	701
Absorptionskorrektur	Numerisch über die Flächen
Min. und max. Transmission	0,5495 und 0,8130
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares (basierend auf F^2)
Daten / Restraints / Variable	734 / 0 / 53
Goodness-of-fit auf F^2	1,150
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0450 P)^2]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0217 / wR2 = 0,0609$
R -Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0,0226 / wR2 = 0,0614$
Rest-Differenzelektronendichten	0,37 und $-0,23 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Hinterlegungsnummer	CSD 415546

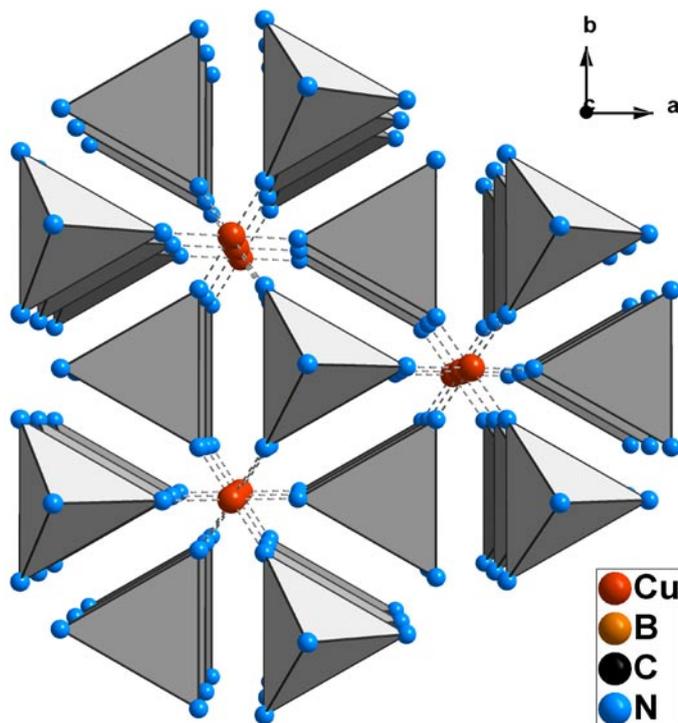


Abbildung 2.3.3.2.1: Darstellung der Netzwerkstruktur von $Cu[B(CN)_4]_2$ entlang der kristallographischen c -Achse. In Kanälen, die aus jeweils sechs $[B(CN)_4]^-$ -Säulen gebildet werden, liegen Ketten aus Cu^{2+} -Kationen.

Analog zu den trigonal primitiv kristallisierenden Tetracyanoboraten weist eines der vier Stickstoffatome (Atom N2), wie die Abbildung 2.3.3.2.2 zeigt, auf eine Dreiecksfläche des benachbarten Tetraeders. Die restlichen drei Stickstoffatome sind an Kupfer-Kationen koordiniert, so dass sich für Cu^{2+} eine verzerrt oktaedrische Umgebung ergibt. Ursache dieser Verzerrung ist der Jahn-Teller-Effekt des Cu^{2+} -Ions, wodurch der Abstand der *trans*-ständigen Liganden vom Zentralatom vergrößert wird. Dadurch wird eine tetragonale Abweichung von der idealen Oktaedersymmetrie mit einer Symmetrierniedrigung bewirkt.

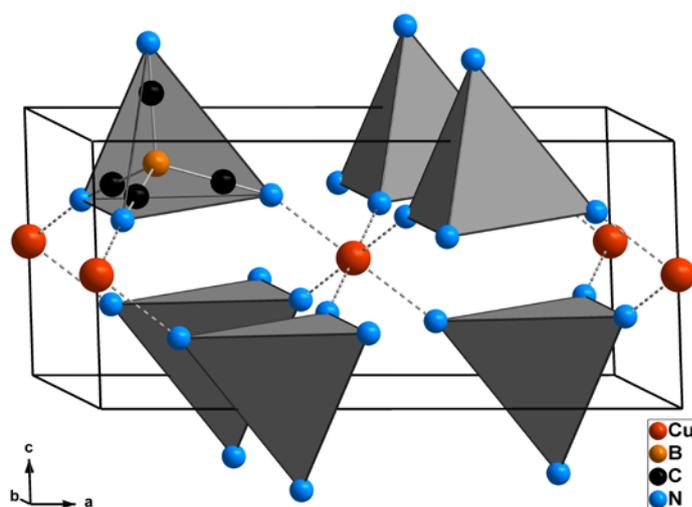


Abbildung 2.3.3.2.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Cu[B(CN)_4]_2$ mit eingezeichneter monokliner Elementarzelle. Die $[B(CN)_4]^-$ -Einheiten sind als transparente bzw. geschlossene Tetraeder gezeichnet.

Im Gegensatz zur Zn- und Cd-Verbindung treten daher zwei verschiedene Metall-Stickstoff-Abstände mit $d_{Cu-N\text{ basal}} = 2,00(1) \text{ \AA}$ und $d_{Cu-N\text{ apical}} = 2,37(2) \text{ \AA}$ auf. Bei dieser Art der Verzerrung, der Dehnung entlang der z -Achse, bleibt das Inversionszentrum erhalten. Es resultiert also eine Streckung entlang der Linie N3a-Cu-N3b mit einem Winkel von 180° .

Dies wird auch durch die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchung bestätigt (siehe Kapitel 2.3.4).

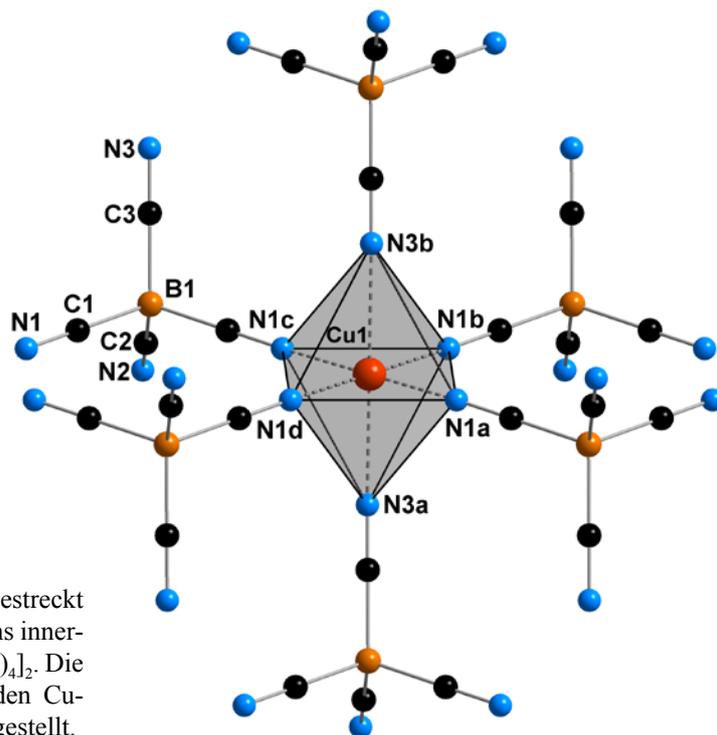


Abbildung 2.3.3.2.3: Darstellung der gestreckt oktaedrischen Umgebung des Cu^{2+} -Ions innerhalb der Kristallstruktur von $Cu[B(CN)_4]_2$. Die koordinativen Bindungen zwischen den Cu- und den N-Atomen sind ebenfalls dargestellt.

Zwischen den Kristallstrukturen von $M[B(CN)_4]_2$ ($M = Zn, Cd$ und Hg) und $Cu[B(CN)_4]_2$ besteht eine enge Verwandtschaft, die nicht nur aus dem Vergleich der Anordnung der Ionen in der Struktur sondern auch aus dem Vergleich der Elementarzellen erkennbar wird. Die monokline Kristallstruktur der Kupferverbindung (Raumgruppe $C2/m$) entspricht einer Überstruktur der trigonalen Struktur der Zink- und Cadmiumverbindung (Raumgruppe $P\bar{3}m1$), die gemäß der Transformation $a_{\text{mono}} \approx \sqrt{3} a_{\text{trig}}$, $b_{\text{mono}} \approx b_{\text{trig}}$, $c_{\text{mono}} \approx c_{\text{trig}}$ mit dem resultierenden Winkel $\beta_{\text{mono}} \approx 90^\circ$ abgeleitet werden kann.

2.3.4 Schwingungsspektroskopie

Das Schwingungsspektrum des in kubischen Salzen und in Lösung perfekt tetraedrischen $[B(CN)_4]^-$ -Anions ist bereits bei dessen erstmaligen Veröffentlichung vollständig analysiert worden.^[61] Wegen der geringen Schwingungskopplung zwischen den vier CN-Gruppen fallen die symmetrische und asymmetrische $\nu(CN)$ -Bande zusammen. Eine Ausnahme bildet das $Cu[B(CN)_4]$, in dem das Cu^+ -Kation besonders stark an das Stickstoff-Atom des Anions koordiniert.^[92]

Die Schwingungsspektren der $Zn[B(CN)_4]_2$ und $Cu[B(CN)_4]_2$ sind in den Abbildungen 2.3.4.1 bzw. 2.3.4.2 wiedergegeben und in Tabelle 2.3.4.1 werden die wichtigsten Bandenpositionen denen von $Hg^{II}[B(CN)_4]_2$ ^[88] gegenübergestellt (siehe Seite 43).

Das Spektrum der Cadmium-Verbindung ist dem des $Zn[B(CN)_4]_2$ ähnlich und daher nicht wiedergegeben. Das Aufspaltungsmuster der $\nu(CN)$ -Schwingungen bestätigt die in den

Einkristallstrukturen gefundene Koordination der Anionen (siehe Kapitel 2.3.3). Die Bande der nicht koordinierten CN-Gruppen tritt in allen Verbindungen bei 2234 cm^{-1} auf und stimmt damit gut mit der bei der Hg-Verbindung gefundenen Bandenposition überein. Für die CN-Valenzschwingung einer nicht koordinierten CN-Gruppe im freien Tetracyanoborat-Anion wäre ein Wert von ca. 2222 cm^{-1} zu erwarten.^[61]

Bemerkenswert ist, dass die Valenzschwingung der an das jeweilige Metall koordinierten CN-Gruppe von der Cu-Verbindung (2291 cm^{-1}) über das $Zn[B(CN)_4]_2$ (2279 cm^{-1}) und $Cd[B(CN)_4]_2$ (2271 cm^{-1}) zur Hg-Verbindung (2265 cm^{-1}) hin abnehmen. Dies kann als Hinweis auf die Abnahme interionischer Wechselwirkungen gedeutet werden. Der gleiche Trend ist für die Reihe Ag^+ -, K^+ -, und $[Bu_4N]^+$ -Tetracyanoborat^[61] und weitere Tetracyanoborate mit

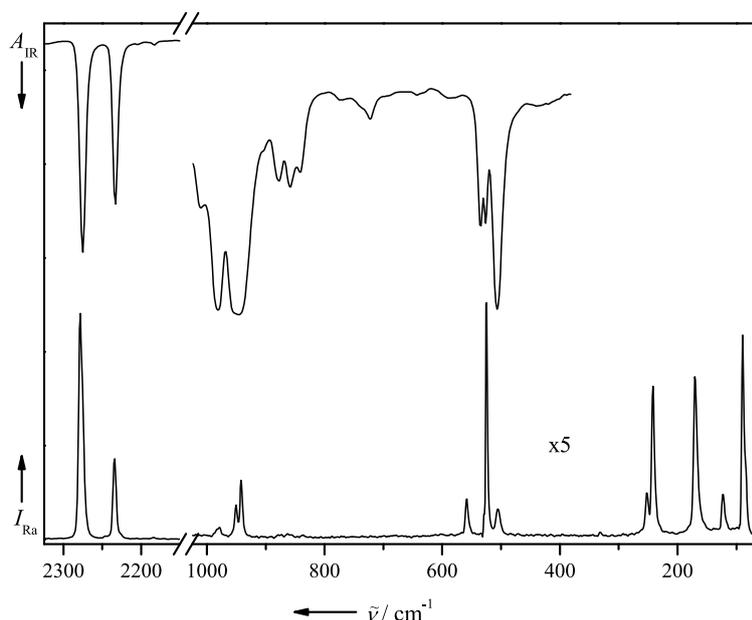


Abbildung 2.3.4.1: IR- und Raman-Spektrum von $Zn[B(CN)_4]_2$ (IR-Spektrum als Nujol-Verreibung).

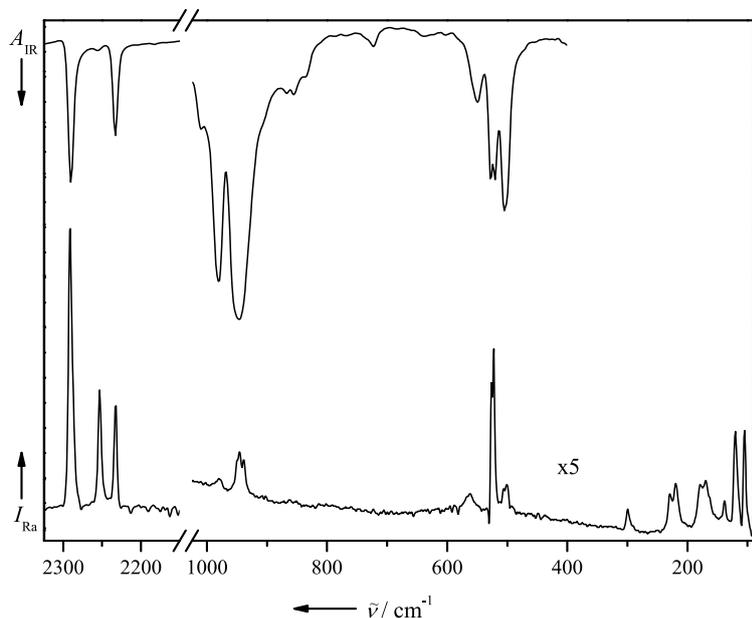


Abbildung 2.3.4.2: IR- und Raman-Spektrum von $Cu[B(CN)_4]_2$ (IR-Spektrum als Nujol-Verreibung).

Tabelle 2.3.4.1: Vergleich der Grundsicherungen der Tetraeyanoborat-Anionen in $Hg[B(CN)_4]_2$, $Zn[B(CN)_4]_2$, $Cd[B(CN)_4]_2$ und $Cu[B(CN)_4]_2$.

$Hg[B(CN)_4]_2$ ^[a]		$Zn[B(CN)_4]_2$		$Cd[B(CN)_4]_2$		$Cu[B(CN)_4]_2$		Zuordnung
IR ^[b]	Raman ^[b]	IR ^[b]	Raman ^[b]	IR ^[b]	Raman ^[b]	IR ^[b]	Raman ^[b]	
2264 (m-w)	2265	2276 (s)	2279	2270 (s)	2271	2291 (m)	2291	ν_{CN} (koordiniert)
2233 (w)	2234	2234 (m)	2234 sh	2234 (m)	2234	2253 (vw)	2256	ν_{CN} (koordiniert)
	2215				2220	2233 (m)	2234	ν_{CN} (nicht koordiniert)
976 (m)	976	981 (vs)	2184	981 (vs)	979	981 (s)	979	ν_{CN} (^{13}C) ^[c] (koordiniert)
942 (vs)	938	948 (vs)	946	946 (vs)	949/942	947 (vs)	946	ν_{CN} (^{13}C) ^[c] (nicht koord.)
551 (vw)	547		558		547	552 (w)		ν_{BC} (^{10}B)
520 (w)	519	531 (m)	525	528 (m)	522	524 (m)	524	ν_{BC} (^{11}B)
501 (m)	503	506 (vs)	505	505 (vs)	504	504 (s)	506/501	δ_{BCN}
	325				328		300	δ_{BCN}
	191		257		228		224	δ_{CBC}
			170		166		175	δ_{CBC}
	133		123		110		139	δ_{CBC}

[a] Lit. [88]. [b] Wellenzahlen in cm^{-1} . [c] $[B(CN)_3(^{13}CN)]^-$.

einwertigen Kationen^[92] sowie verschiedene Acetonitril-Komplexe^[110, 112] belegt. Die $\nu(CN)$ -Bande im $Cu[B(CN)_4]_2$ ist mit 2291 cm^{-1} die bislang frequenzhöchste CN-Valenzschwingung eines Tetracyanoborat-Salzes.

Im IR- und Raman-Spektrum von $Cu[B(CN)_4]_2$ tritt noch eine weitere Bande bei 2253 bzw. 2256 cm^{-1} auf. Diese geht vermutlich auf die beiden unterschiedlichen, durch die Jahn-Teller-Verzerrung bedingten Metall-Stickstoffabstände in der Cu-Verbindung zurück. Während in den Raman-Spektren die relativen Bandenintensitäten nahezu der jeweiligen Koordination (2 : 1 : 1 für die Cu- und 3 : 1 für die Zn- bzw. Cd-Verbindung) entsprechen, weichen die Intensitäten in den IR-Spektren erheblich davon ab. Das $[B(CN)_4]^-$ -Anion wirkt, wie bereits in den Röntgenstrukturanalysen beschrieben (siehe Kapitel 2.3.3), als dreizähliger Ligand, mit drei an die Metallzentren koordinierenden CN-Gruppen und einer nicht koordinierenden CN-Gruppe.

Die unsymmetrische Koordination des $[B(CN)_4]^-$ -Anions durch die Kationen hat auch Auswirkungen auf die Gerüstschwingungen. So werden die Banden unterschiedlich verschoben und entartete Banden (z.B. $\nu_{as}(B-C)$) aufgespalten. Ähnlich wie im $K[B(CN)_4]$ und im $[Bu_4N][B(CN)_4]$ ist aufgrund der gestörten T_d -Symmetrie des Tetracyanoborat-Anions im kristallinen Festkörper die inaktive Deformationsschwingung $\delta(BCN)$ (ν_5 , Rasse T_1) als schwache Linie um 300 cm^{-1} zu erkennen.^[61] In der Tabelle 2.3.4.1 sind entsprechend nur die mittleren Bandenpositionen der entarteten Gerüstschwingungen aufgelistet.

2.3.5 Thermisches Verhalten

Die thermischen Untersuchungen erfolgten mittels Differentieller Thermo-Analyse (DSC). Dabei wurden sowohl das Kupfer(II)-bis(tetracyanoborat), das Zink(II)-bis(tetracyanoborat) und das Cadmium(II)-bis(tetracyanoborat) bis 600 °C in einem Aluminium-Tiegel in einer Inertgasatmosphäre erhitzt.

Die untersuchten Salze zersetzen sich erst bei höheren Temperaturen exotherm, jedoch ohne vorher zu schmelzen. Das $Cu[B(CN)_4]_2$ zeigt im Gegensatz zu den beiden anderen Verbindungen zwei thermische Effekte, bei 165 und 270 °C , die jeweils endotherm verlaufen und vermutlich auf Phasenumwandlungen zurückzuführen sind. Desweiteren weist die Kupfer-Verbindung zwei Zersetzungspunkte oberhalb 350 °C auf. Die erste Stufe liegt bei 390 °C (Onset-Wert) mit einer Enthalpie von $\Delta H = -160\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die zweite Zersetzungsphase beginnt bei 495 °C (Onset-Wert) ($\Delta H = -100\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Das $Zn[B(CN)_4]_2$ wird erst oberhalb 485 °C mit einer Reaktionswärme von $\Delta H = -170\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ thermisch abgebaut. Dagegen zersetzt sich das entsprechende Cadmium-Salz bereits etwa 45 °C früher, bei rund 440 °C ($\Delta H = -200\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Zersetzung von $Cd[B(CN)_4]_2$ verläuft in zwei Stufen, wobei sich diese überlagern. Auch das $Hg^{II}[B(CN)_4]_2$ zersetzt sich ohne

vorher zu schmelzen, allerdings schon bei einer Temperatur von 265 °C.^[88] Somit fügt sich die Cadmium-Verbindung in die homologe Reihe der Elemente der 12. Gruppe ein, was mit der Gitterenergie einhergeht. Dagegen schmelzen die meisten Tetracyanoborate mit einwertigen Kationen wegen ihrer geringeren Gitterenergie vor dem thermischen Abbau.^[92]

2.3.6 Experimentelles

Cu[B(CN)₄]₂. In einem Becherglas werden 50,0 mL einer 0,1 mol·L⁻¹ wässrigen [H₃O][B(CN)₄]-Lösung (5,00 mmol) (siehe Kapitel 2.1) mit 396 mg (4,99 mmol) CuO (Riedel de-Haën, Seelze, Deutschland, 98 %) versetzt und so lange bei ca. 50 °C gerührt, bis die überstehende schwach blaue Lösung pH = 6 bis 7 aufweist. Das klare Filtrat wird langsam in einem Exsikkator bis zur Bildung erster aquamarinblauer Einkristalle eingedampft, die zur Strukturbestimmung durch Röntgenstrahlbeugung verwendet werden können. Nach dem Eindampfen der gesättigten Lösung (Löslichkeit 3,89 g / 100 g H₂O) im Vakuum verbleibt ein hellblauer Rückstand von 0,662 g (2,26 mmol) Cu[B(CN)₄]₂ (91,7 % Ausbeute). Analyse berechnet für C₈B₂N₈Cu (M = 293,31 g·mol⁻¹): C, 32,76 %; B, 7,37 %; N, 38,20 %; Cu, 21,67 %. Gefunden: C, 32,70 %; N, 37,40 %.

Zn[B(CN)₄]₂. In einem Becherglas werden 50,0 mL einer 0,1 mol·L⁻¹ wässrigen [H₃O][B(CN)₄]-Lösung (5,00 mmol) (siehe Kapitel 2.1) mit 407 mg (5,00 mmol) ZnO (Fluka, Buchs, Schweiz, ≥ 99 %) versetzt und so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis die überstehende Lösung pH = 7 aufweist. Das wasserklare Filtrat wird langsam in einem Exsikkator bis zur Bildung erster Einkristalle eingedampft. Nach dem Eindampfen der gesättigten Lösung (Löslichkeit 19,89 g / 100 g H₂O) im Vakuum verbleibt ein farbloser Rückstand von 0,659 g (2,23 mmol) Cu[B(CN)₄]₂ (90,8 % Ausbeute). Analyse berechnet für C₈B₂N₈Zn (M = 295,14 g·mol⁻¹): C, 32,56 %; B, 7,33 %; N, 37,97 %; Zn, 22,15 %. Gefunden: C, 32,17 %; N, 36,94 %.

Cd[B(CN)₄]₂. In einem 100 ml Rundkolben werden 1,293 g (7,51 mmol) Cadmiumcarbonat (CdCO₃) (Fluka, Buchs, Schweiz, > 97 %) eingewogen und mit 50,0 mL einer 0,1 mol·L⁻¹ wässrigen [H₃O][B(CN)₄]-Lösung (5,00 mmol) (siehe Kapitel 2.1) versetzt. Die Suspension wird zuerst für 16 Stunden bei Raumtemperatur, danach für drei Stunden bei etwa 50 °C gerührt und anschließend filtriert. Das klare Filtrat wird vollständig bis zur Trockene eingengt, wobei ein Teil des Filtrats langsam in einem Exsikkator bis zur Bildung erster Einkristalle eingedampft wird (Löslichkeit 3,10 g / 100 g H₂O). Der erhaltene farblose Feststoff wird abschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,560 g (1,64 mmol) (65,5 %).

Kapitel 3

Carborate

Carborat-Monoanionen, insbesondere Derivate des ikosaedrischen $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$, sind viel versprechende schwach koordinierende Anionen, da sie hoch symmetrisch sind, die Ladung über eine große Anzahl von Atomen verteilen, eine sehr geringe Nucleophilie und eine hohe chemische und thermische Stabilität aufweisen.^[1-4, 113, 114]

In der folgenden Abbildung 3.1 ist das ikosaedrische Grundgerüst des Dodecahydro-1-carba-*closo*-dodecaborat-Anions schematisch dargestellt.

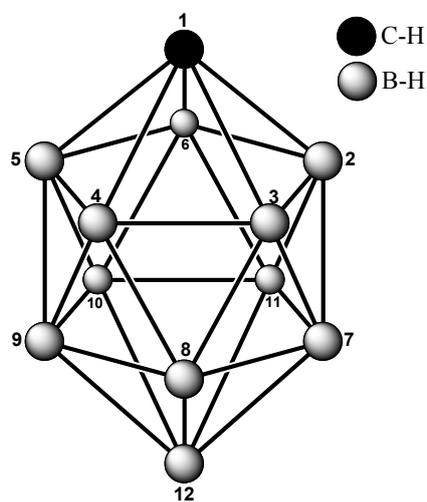


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ -Anions.

Aufgrund der sehr starken B-F-Bindungen zählen die *closo*-Carborate $[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ mit $R = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{F}$ zu den gegenüber Fluoridionen-Abspaltung beständigsten schwach koordinierenden Anionen.^[68] Das $[1\text{-CH}_3\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anion vermag selbst das extrem elektrophile $[\text{Al}(\text{CH}_3)_2]^+$ -Kation zu stabilisieren.^[53] Von diesem ersten Salz eines Dimethylaluminium-Kations wurden jedoch bisher keine strukturellen oder spektroskopischen Daten mitgeteilt.

Die Synthese des Dodecahydro-1-carba-*closo*-dodecaborat-Anions nach *W. Knoth*^[115, 116] ist sehr aufwendig. Die von *Pleseck et al.*^[117] optimierte Synthese erfordert immer noch mehrere Stufen und benötigt zusätzlich das sehr teure $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ als Ausgangsmaterial. Im Jahre 2001 wurde schließlich eine Einstufen-Synthese ausgehend vom $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ -Anion^[118, 119] von *Franken et al.*^[120, 121] mitgeteilt.

Carborate lassen sich vielseitig funktionalisieren. Diese Anionen kombinieren seltsamerweise eine vielfältige Funktionalisierungsschemie mit beispielloser Inertheit und können z.B. an die elektrophile und oxidative Reaktivität der Kationen angepasst werden.^[2]

Auch die Koordinationsfähigkeit des Carborats $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ lässt sich verringern, indem die peripheren H-Atome durch Halogenatome substituiert werden. Beleg dafür sind die Anionen $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$,^[20, 46] $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]^-$,^[20, 46, 122] $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{I}_6]^-$ ^[20] und $[1\text{-CH}_3\text{-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$.^[45]

Das $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$ -Anion ist das von den erwähnten Hexahalogeno-Derivaten gegenüber dem $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Si}]^+$ -Kation^[20] am schwächsten koordinierende Anion. Dies lässt vermuten, dass fluorierte Derivate des $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ in Bezug auf einige Kationen noch schwächer koordinierend sind als die chlorierten, bromierten und iodierten Derivate.

Eine Methode zur Darstellung von perfluorierten Carborat-Anionen, bei der der Cluster in aHF mit einem Gasgemisch aus F_2 in N_2 fluoriert wird, wurde von der Arbeitsgruppe um *S. H. Strauss*^[42, 44, 123] entwickelt. Bekannte perfluorierte Anionen sind beispielsweise $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$,^[42] $[1\text{-CH}_3\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$,^[42] $[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ ^[44] und $[\text{CB}_{11}\text{F}_{12}]^-$.^[44]

Salze der perfluorierten Carborat-Anionen mit beispielsweise $[\text{N}^n(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$ -, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+$ - und Ag^+ -Kationen können einfach durch Metathesereaktionen aus dem entsprechenden Cs^+ - bzw. $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+$ -Salz dargestellt werden. Diese Verbindungen sind geeignete Vorstufen für die Darstellung von elektrophilen und hochreaktiven Kationen.^[42] Aufgrund der Stärke der B-F-Bindungen weisen die entsprechenden perfluorierten Carboran-Lewis-Säuren die bisher größte (berechnete) F^- -Affinität auf.^[68]

Weitere bekannte schwach koordinierende Carborat-Anionen sind das $[\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}]^-$ ^[124] sowie das $[\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}]^-$.^[125] Letzteres ist ein dem Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion^[29] entsprechendes Carborat-Anion mit peripheren CF_3 -Gruppen. Aufgrund der Größe, der Abwesenheit von stark basischen Funktionen, der sterisch geschützten delokalisierten Ladung, der Oxidationsstabilität und chemischen Inertheit versprach dieses Anion ein außerordentlich schwach koordinierendes Gegenion für stark saure, elektrophile und/oder oxidierende Kationen zu sein. Präparativ kann das Anion jedoch nicht verwendet werden, da Salze dieses Anions stoß- und schlagempfindlich bzw. explosiv sind.^[125] Desweiteren erschwert die fast kugelförmige Symmetrie eine fehlordnungsfreie Kristallisation und somit die Strukturanalyse mittels Röntgenstrahlbeugung.^[125]

3.1 Darstellung und Eigenschaften von Cs[1-*R*-CB₁₁F₁₁] (*R* = H, CH₃, C₂H₅)

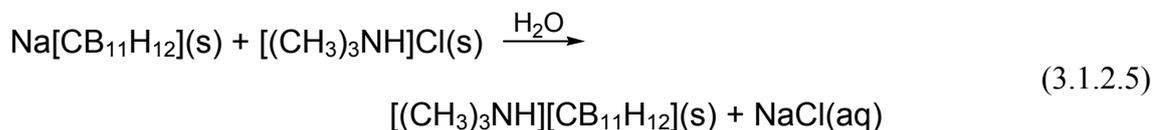
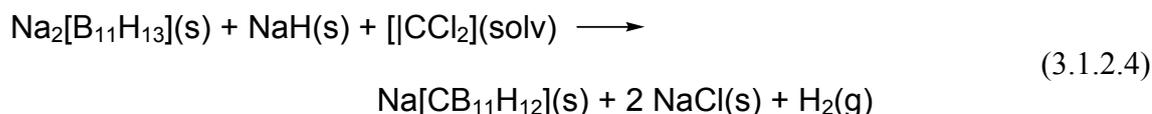
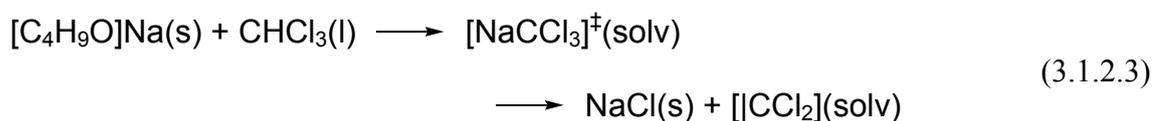
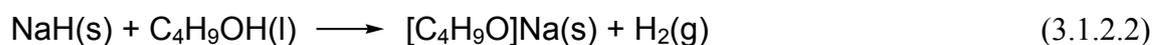
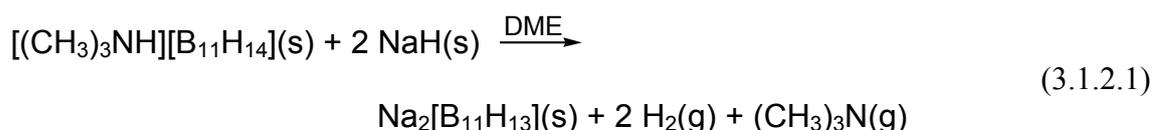
3.1.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die Durchführung und Verbesserung der Synthese von Salzen mit den [1-*R*-CB₁₁F₁₁]⁻-Anionen (*R* = H, CH₃, C₂H₅) beschrieben. Desweiteren werden die Anionen [1-H-CB₁₁F₁₁]⁻ und [1-C₂H₅-CB₁₁F₁₁]⁻ schwingungs- und NMR-spektroskopisch analysiert sowie deren thermisches Verhalten im Cäsium-Salz untersucht.

3.1.2 Synthese

Die Synthese des perfluorierten Carborat-Anions [1-*R*-CB₁₁F₁₁]⁻ erfolgt in mehreren Stufen. Der erste Syntheseschritt ist die Darstellung des Tetradecahydroundecaborat-Anions [*nido*-B₁₁H₁₄]⁻, welches in einer Einstufensynthese nach einer Literaturvorschrift von *Dunks et al.*^[118,119] ausgehend von Bortrifluorid-Ethyletherat und Natriumborhydrid dargestellt wird.^[126]

Die Darstellung des Dodecahydro-1-carba-*closo*-dodecaborat-Anions [CB₁₁H₁₂]⁻ als Trimethylammonium-Salz erfolgt, wie bereits erwähnt, nach der Synthesevorschrift von *Franken et al.*^[120, 121] ausgehend vom [*nido*-B₁₁H₁₄]⁻-Anion. Abweichend zu dieser Vorschrift wird die Synthese in Dimethoxyethan anstelle von Tetrahydrofuran durchgeführt und statt Ethanol wird 1-Butanol als Basenreagenz verwendet. Die während der Synthese ablaufenden und durchgeführten Schritte sind in den Gleichungen 3.1.2.1 - 3.1.2.5 aufgeführt.



Der entscheidende Schritt dieser Synthese ist die Einführung des Dichlorcarbens in das $[\text{B}_{11}\text{H}_{13}]^{2-}$ -Dianion. Das benötigte Dichlorcarben entsteht unter stark basischen Bedingungen als Zerfallsprodukt des *in situ* gebildeten $[\text{NaCCl}_3]^{\ddagger}$ (siehe Gleichung 3.1.2.4). Dihalogencarbene sind ambiphil und können sowohl elektrophil als auch nucleophil reagieren. Jedoch überwiegt für Dichlorcarben der elektrophile Charakter und es verhält sich gegenüber dem Dianion auch als solches.

Der Angriff erfolgt vermutlich durch die starke Base $[\text{B}_{11}\text{H}_{13}]^{2-}$, die eine nucleophile Addition auf das Kohlenstoff-Atom des $[\text{CCl}_2](\text{solv})$ durchführt. Dieser Angriff löst eine Reihe von Reaktionen aus, die unter anderem auch die Entfernung eines weiteren Protons durch überschüssige Base sowie die Abgabe von zwei Chlorid-Anionen einschließen und schließlich zum gewünschten $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ führen.^[127]

Mit 1-Butanol werden im Gegensatz zur Literaturvorschrift keine Nebenprodukte erhalten, die in 2-Position einen Chlor- bzw. Ethoxy-Rest als Substituenten tragen.^[120, 127] Sowohl die geringere Nucleophilie als auch sterische Gründe von 1-Butanolat im Vergleich zu Ethanolat können für das unterschiedliche Reaktionsverhalten in Betracht gezogen werden. Die Substitution in 2-Position erfordert eine Hydridabspaltung, die mit der schwächeren Säure 1-Butanol ($\text{p}K_a$ 16,1) weniger wahrscheinlich als mit Ethanol ($\text{p}K_a$ 15,9) ist.

Jedoch verläuft die Reaktion mit 1-Butanol langsamer und eventuell nicht vollständig, so dass ein gewisser Teil des $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ nicht zum Carborat-Anion umgesetzt wird. Aus diesem Grund wird das $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ mit Kalilauge zum Dianion deprotoniert. Bei der anschließenden Extraktion mit Diethylether wird die Schwerlöslichkeit der $[\text{B}_{11}\text{H}_{13}]^{2-}$ -Salze in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zum Abtrennen der $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ -Salze genutzt.

Obwohl diese Syntheseroute als Eintopf-Reaktion durchgeführt wird, ergibt sich ein großer Nachteil, denn es wird nur eine Ausbeute von rund 10 - 12 % $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ erhalten. Das Trimethylammonium-Salz muss zur Fluorierung des Clusters, durch eine Metathesereaktion zum entsprechenden Cäsium-Salz umgesetzt werden. Bei dieser Umsalzung wird ausgenutzt, dass durch Zusatz einer wässrigen CsOH -Lösung das Ammonium-Salz zum Amin deprotoniert und anschließend leicht im Vakuum entfernt werden kann. Hierbei wird eine maximale Ausbeute von 80 % erhalten, so dass sich die Gesamtausbeute auf rund 10 % verringert.

Das erhaltene $\text{Cs}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ dient nun als Startmaterial für die Fluorierung des Clusters. Das in der Literatur erwähnte Verfahren von Strauss *et al.*^[42] wird als Eintopfsynthese in wasserfreier HF als Lösemittel in einem Monel-Reaktor bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Fluorierungsreagenz dient ein Gasgemisch von 10 % F_2 in N_2 .

Die in dieser Arbeit durchgeführte Fluorierung erfolgt im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen Darstellung mit reinem Fluor in einem PFA-Rundkolben bei -78°C , wobei ebenfalls aHF als Lösemittel dient. Besonders entscheidend ist, dass der Cluster mit aHF

vorfluoriert wird. Dabei wird entsprechend Gleichung 3.1.2.6 das zum C-Atom *para*-ständige H-Atom, das den größten Hydridcharakter aufweist, gegen Fluor substituiert.^[128, 129]

DFT-Rechnungen haben ergeben, dass es sich bei dem [12-F-CB₁₁H₁₁]⁻-Anion um das kinetische Produkt handelt. Das thermodynamisch stabilste Isomer ist das [2-F-CB₁₁H₁₁]⁻ (oberer Fünfring), jedoch ist die Energiedifferenz von etwa 5 kJ·mol⁻¹ nur gering.^[130]



Anschließend erfolgt die Umsetzung mit reinem Fluor entsprechend Gleichung 3.1.2.7:



Die Zugabe von Fluor muss zuerst sehr langsam und bei tiefer Temperatur erfolgen, damit die exotherme Reaktion kontrolliert abläuft. Nachdem die Substanz bei -78 °C kein Fluor mehr aufnimmt, wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und der Vorgang so lange wiederholt, bis auch bei Raumtemperatur keine Aufnahme von Fluor mehr festzustellen ist.

Erfolgt die Zugabe nicht bei tiefen Temperaturen, sondern bei Raumtemperatur, so ist eine kontrollierte Reaktionsführung nicht möglich. Ein entsprechend durchgeführter Versuch zeigte, dass die Reaktion so heftig ist, dass die Substanz unter Feuererscheinung verbrennt.

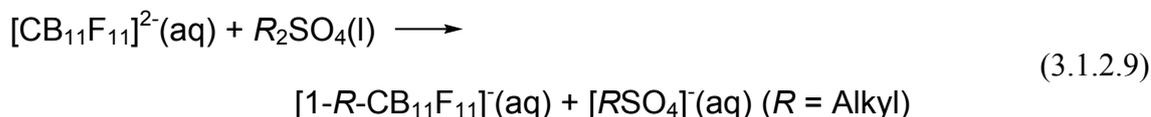
Aufgrund des unterschiedlichen Hydrid-Charakters der Wasserstoff-Atome sollte der Cluster regioselektiv fluoriert werden, beginnend mit den H-Atomen, die am weitesten vom Kohlenstoff-Atom entfernt sind. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass eine höhere Reaktivität des Fluorierungsmittels, wie beispielsweise F-TEDA (1-Chloromethyl-4-fluoro-1,4-diazonia-bicyclo[2.2.2]octane-bis(tetrafluoroborat), Selectfluor[®]) im Vergleich zu aHF, mit einer Abnahme der Regioselektivität einhergeht.^[123, 129]

Da in dieser Arbeit für die Fluorierung des [CB₁₁H₁₂]⁻-Anions elementares Fluor verwendet wird, das im Vergleich zu F-TEDA noch reaktiver ist, geht jegliche Regioselektivität verloren.

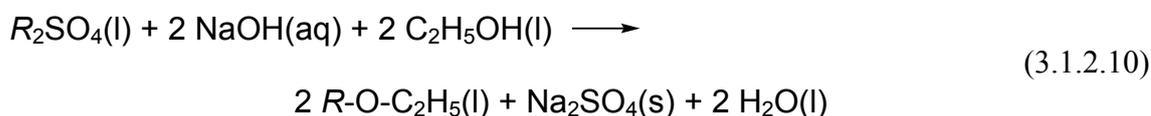
Die Ausbeute des fluorierten Produkts variiert zwischen 50 und 80 %. Dies ist auf die unterschiedlich schnelle Zugabe von Fluor zu Beginn der Reaktion zurückzuführen. Erfolgt diese zu schnell, so wird vermutlich ein Teil des Clusters abgebaut und mehr BF₃ / [BF₄]⁻ gebildet. Daher muss die anfängliche Zugabe von Fluor sehr langsam, mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,2 mmol pro Minute, erfolgen. Wenn der Cluster bereits teilfluoriert ist, kann die Fluorierung schneller erfolgen, da mit ansteigender Anzahl der Fluoratome die Stabilität des Clusters gegenüber F₂ zunimmt.

Die Umsetzung des [(CH₃)₃NH]⁺-Salzes mit Fluor ist ebenfalls möglich. Jedoch ist die Reaktionszeit deutlich länger, da die Löslichkeit des Trimethylammonium-Salzes in wasserfreier HF geringer ist. Die Ausbeuten betragen hier 50 - 65 %.

Die Alkylierung des Clusters am C-Atom erfolgt unter basischen Bedingungen mit einem geeigneten Alkylierungsreagenz. Die treibende Kraft dieser Reaktion ist die Bildung einer neuen C-C-Einfachbindung.



Das während der Alkylierung zugegebene Ethanol dient einerseits zur Vermischung des Dialkylsulfats mit der wässrigen Phase und andererseits zum Abbau des überschüssigen Alkylierungsmittels nach nachstehender Gleichung.



Die Stabilität des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{-}$ -Anions wurde sowohl NMR-spektroskopisch als auch massenspektrometrisch untersucht.^[42] Das perfluorierte Carborat ist in wässriger fünf molarer HCl- oder H_2SO_4 -Lösung unbegrenzt stabil. In stark alkalischen Lösungen zerfällt es innerhalb von 24 Stunden zu einem Gemisch aus $[1\text{-H-CB}_{11}(\text{OH})\text{F}_{10}]^{-}$ und $[1\text{-H-CB}_{11}(\text{OH})_2\text{F}_9]^{-}$. Dagegen wird keine Zersetzung in 3 molarer KOH nach 30 Minuten beobachtet, aber das Anion ist bereits z.T. zum $[\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]^{2-}$ deprotoniert. Es ist eine deutliche Verschiebung des zum C-Atom *para*-ständigen Fluor-Atoms F12 zu höheren Frequenzen und eine signifikante Verschiebung der jeweiligen oberen bzw. unteren Ring-Fluor-Atome zu niedrigeren Frequenzen zu beobachten. Das methylierte Anion $[1\text{-CH}_3\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{-}$ ist ebenfalls in 5 molarer Säure stabil, aber in $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH erfolgt schnellere Zersetzung. Der Grund ist vermutlich, dass das $[1\text{-CH}_3\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{-}$ nicht zum Dianion deprotoniert werden kann.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Anionen $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{-}$ und $[1\text{-CH}_3\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{-}$ in Gegenwart eines 20-fachen Überschusses an Trimethylaluminium in Toluol oder Dichlormethan stabil sind. Obwohl das C-H-Proton schwach sauer ist, ist es nicht acide genug, um die hoch reaktiven Aluminium-Kohlenstoff-Bindungen im $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ unter diesen Bedingungen zu spalten.^[42]

Desweiteren unterliegen perfluorierte Carborat-Cluster, vermutlich wie die entsprechenden Borat-Cluster sowie den neutralen Boranen und Carboranen, einem reduktiven Angriff durch starke Reduktionsmittel wie Lithium oder Natrium. Dabei wird durch Reduktion das Clustergerüst aufgeweitet und damit aufgebrochen.^[131-136] Bei den perfluorierten Carborat-Anionen erfolgt der Angriff wahrscheinlich über die 12-Position, also die zum C-Atom *para*-ständige B-F-Bindung.^[137]

3.1.3 Schwingungsspektroskopie

3.1.3.1 Cs[1-H-CB₁₁F₁₁]

Das freie [1-H-CB₁₁F₁₁]⁻-Anion weist, wie auch das nicht perfluorierte Carborat-Anion, [CB₁₁H₁₂]⁻,^[138] die Punktgruppe C_{5v} auf. Die insgesamt 66 Fundamentalschwingungen sind auf folgende Symmetrierassen verteilt:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 11 A_1 (\text{IR}; \text{Ra}, \text{p}) + 3 A_2 (-) + 14 E_1 (\text{IR}; \text{Ra}, \text{dp}) + 12 E_2 (\text{Ra}, \text{dp}) \quad (3.1.3.1.1)$$

Die total symmetrische A₁-Schwingung und die entartete E₁-Schwingung sind beide Raman- als auch IR-aktiv. Dagegen ist die Rasse E₂ nur Raman-aktiv und die A₂-Schwingungen werden gar nicht beobachtet.

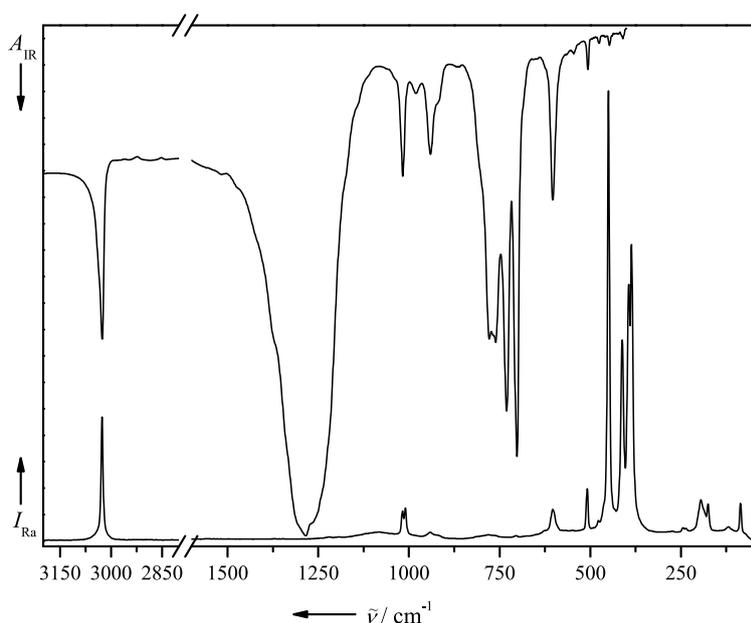


Abbildung 3.1.3.1.1: IR- und Raman-Spektrum von Cs[1-H-CB₁₁F₁₁] (IR-Spektrum als KBr-Pressling).

Das gemessene IR- und Raman-Spektrum von Cs[1-H-CB₁₁F₁₁] ist in Abbildung 3.1.3.1.1 gezeigt. Die beobachteten Schwingungen sind den berechneten Bandenpositionen und -intensitäten in Tabelle 3.1.3.1.1 (siehe Seite 54) gegenübergestellt. Die Zuordnung der Fundamentalschwingungen erfolgt durch Vergleich der beobachteten und berechneten Bandenpositionen und -intensitäten, sowie mit den berechneten Auslenkungsvektoren. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Frequenzen der Schwingungen, die von den Gerüstatomen ausgehen, wogegen die beobachtete C-H-Valenzschwingung ($\nu(\text{C-H})$) deutlich von der berechneten Frequenz abweicht. Diese Abweichung ist durch die Verwendung einer harmonischen Näherung für die DFT-Rechnung bedingt.

Die gesamten Schwingungsbewegungen lassen sich aufteilen in 1 C-H-Valenzschwingung ($\nu(\text{C-H})$), 11 B-F-Valenzschwingungen ($\nu(\text{B-F})$), 5 B-C-Valenzschwingungen ($\nu(\text{B-C})$) und 25 B-B-Valenzschwingungen ($\nu(\text{B-B})$) sowie 2 B-C-H-Deformationsschwingungen ($\delta(\text{B-C-H})$)

und 22 B-B-F-Deformationsschwingungen ($\delta(\text{B-B-F})$). Aufgrund von Schwingungskopplungen innerhalb des Clusters können jedoch nicht alle Schwingungen eindeutig beschrieben werden.

Tabelle 3.1.3.1.1: Beobachtete und berechnete^[a] Bandenpositionen und -intensitäten von Cs[1-H-CB₁₁F₁₁].

$\tilde{\nu}_{\text{calc.}}$ ^[b]	I_{IR} ^[c]	I_{Ra} ^[d]	Rasse	IR ^[b]	Raman ^[b]	Zuordnung
3194	3,4	107	A1	3026 s	3027 m	$\nu(\text{C-H})$
1350	0,2	2,7	A1	} 1285 vs, vbr		$\nu(\text{B-F}) (+ \nu(\text{B-B}))$
1295	1386	0,2	E1		$\nu(\text{B-F}) (+ \nu(\text{B-B}) + \delta(\text{B-C-H}))$	
1251	602	0,02	A1		$\nu(\text{B-F}) (+ \nu(\text{B-B}))$	
1233	-	0,4	E2		$\nu(\text{B-F}) (+ \nu(\text{B-B}))$	
1222	139	0,2	E1		$\nu(\text{B-F}) (+ \nu(\text{B-B}) + \delta(\text{B-C-H}))$	
1197	-	0,05	E2		$\nu(\text{B-F}) (+ \nu(\text{B-B}))$	
1197	0,3	0,05	A1		$\nu(\text{B-F}) (+ \nu(\text{B-B}))$	
1030	38	3,0	E1	1017 m	} 1017 w 1009 w	$\delta(\text{B-C-H})$
956	33	3,4	A1	940 m	942 vw	$\nu(\text{B-B/B-C})$ -Clusterschw.
789	3,1	0,01	E1			$\nu(\text{B-B}) (+ \delta(\text{B-B-F}))$
789	-	0,3	E2			$\nu(\text{B-B}) (+ \delta(\text{B-B-F}))$
766	122	0,06	E1	778 s		$\nu(\text{B-B}) (+ \delta(\text{B-B-F}))$
756	89	0,2	A1	761 s		$\nu(\text{B-B}) (+ \delta(\text{B-B-F}) + \nu(\text{B-F}))$
752	-	0,01	E2			$\nu(\text{B-B})$
741	-	0,01	E2			$\nu(\text{B-B})$
730	69	0,1	E1	731 s		$\nu(\text{B-B})$
700	116	0,1	E1	702 s		$\nu(\text{B-B}) (+ \delta(\text{B-C-H}))$
631	-	-	A2			$\nu(\text{B-B/B-C})$ -Clusterschw.
611	21	3,5	A1	604 m	603 w, br	$\nu(\text{B-B/B-C})$ -Clusterschw.
611	0,01	0,3	E1			$\nu(\text{B-B/B-C})$ -Clusterschw.
588	-	0,01	E2			$\nu(\text{B-B/B-C})$ -Clusterschw.
532	-	-	A2			$\delta(\text{B-B-F})$
503	0,5	1,6	E1	507 vw	508 w	$\delta(\text{B-B-F})$
472	-	0,03	E2			$\nu(\text{B-B/B-C})$ -Clusterschw.
443	0,14	24	A1		450 vs	$\nu(\text{B-B/B-C})$ -Clusterschw.
405	0,2	12	A1		412 s	$\nu(\text{B-B/B-C})$ -Clusterschw.
389	0,1	10	E1		394 s	$\nu(\text{B-B/B-C})$ -Clusterschw.
378	-	14	E2		386 s	$\nu(\text{B-B/B-C})$ -Clusterschw.
238	13	0,03	A1			$\delta(\text{B-B-F})$
231	21	0,05	E1			$\delta(\text{B-B-F})$
188	0,07	0,2	E1	}	195 w, br	$\delta(\text{B-B-F})$
187	-	0,2	E2			$\delta(\text{B-B-F})$
181	0,2	0,01	E1			$\delta(\text{B-B-F})$
181	-	-	A2			$\delta(\text{B-B-F})$
176	-	0,2	E2	}	175 w	$\delta(\text{B-B-F})$
176	0,02	0,2	A1			$\delta(\text{B-B-F})$
175	-	0,01	E2			$\delta(\text{B-B-F})$
171	0,03	0,2	E1			$\delta(\text{B-B-F})$
169	-	0,04	E2			$\delta(\text{B-B-F})$

[a] B3LYP/6-311+G(d), [1-H-¹²C¹¹B₁₁F₁₁]⁺[¹³⁹] [b] Wellenzahlen in cm⁻¹. [c] IR-Intensitäten in km·mol⁻¹. [d] Raman-Aktivitäten in Å⁴·amu⁻¹.

Die Auswertung der gemessenen Spektren zeigt, dass die Anzahl der beobachteten IR- und Raman-Banden wesentlich geringer ist als die theoretisch berechnete. Von den insgesamt 25 IR-aktiven Schwingungen sind experimentell 10 zu beobachten, und im Raman-Spektrum werden nur 12 der insgesamt 37 Raman-aktiven Schwingungen beobachtet.

3.1.3.2 $\text{Cs}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$

In Abbildung 3.1.3.2.1 ist das IR- und Raman-Spektrum von $\text{Cs}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ wiedergegeben. Die experimentell ermittelten Bandenpositionen sind in Tabelle 3.1.3.2.1 aufgeführt. Die Zuordnung der Fundamentalschwingungen erfolgte durch Vergleich mit der im $\text{Cs}[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ (siehe Kapitel 3.1.3.1) getroffenen Zuordnung.

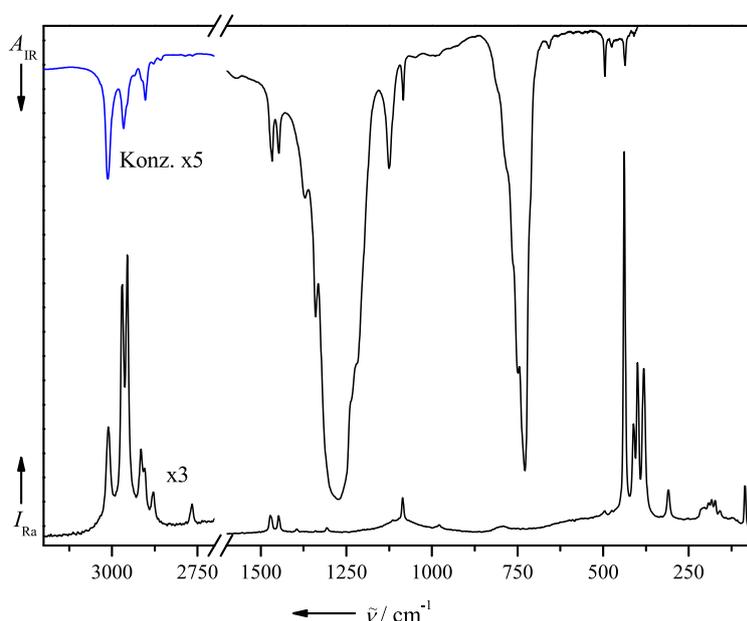


Abbildung 3.1.3.2.1: IR- und Raman-Spektrum von $\text{Cs}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ (IR-Spektrum als KBr-Pressling).

3.1.4 NMR-Spektroskopie

Die $[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anionen mit $R = \text{H}, \text{CH}_3$ und C_2H_5 enthalten die fünf NMR-aktiven Kerne ^1H ($I = 1/2$, 99,985 % natürliche Häufigkeit), ^{11}B ($I = 3/2$, 80,42 %), ^{10}B ($I = 3$, 19,58 %), ^{13}C ($I = 1/2$, 1,10 %) und ^{19}F ($I = 1/2$, 100 %), wovon in dieser Arbeit NMR-Spektren der ^1H -, ^{11}B - und ^{19}F -Kerne gemessen wurden.

3.1.4.1 $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anion

In Abbildung 3.1.4.1.1 ist sowohl das Bor-gekoppelte ^{19}F -Spektrum als auch das Bor-entkoppelte $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -Spektrum dargestellt. In dem nicht Bor-entkoppelten Spektrum gibt es zwei breite Signale, bedingt durch das Quadrupolmoment des Bor-Kerns. Das schwächere Signal bei $\delta(^{19}\text{F}) = -254,4$ ppm ist dem gegenüber dem C-Atom *para*-ständigen Fluor-Atom

Tabelle 3.1.3.2.1: Beobachtete Bandenpositionen von Cs[1-C₂H₅-CB₁₁F₁₁].

IR ^[a]	Raman ^[a]	Zuordnung ^[b]
3011 w	3011 m-w	$\nu(\text{C-H})$ (C ₂ H ₅)
2966 w	2970 m	$\nu(\text{C-H})$ (C ₂ H ₅)
2916 w, sh	2915 m	$\nu(\text{C-H})$ (C ₂ H ₅)
2902 w	2906 w, sh	$\nu(\text{C-H})$ (C ₂ H ₅)
2878 vw	2879 w	$\nu(\text{C-H})$ (C ₂ H ₅)
1471 w, sh	1472 w	$\delta(\text{CH}_2) / \delta(\text{CH}_3)$
1467 m		$\delta(\text{CH}_2) / \delta(\text{CH}_3)$
1447 m	1448 w	$\delta(\text{CH}_2) / \delta(\text{CH}_3)$
1371 m, sh		$\delta(\text{CH}_2) / \delta(\text{CH}_3)$
1340 s, sh	1340 vw	$\delta(\text{CH}_2) / \delta(\text{CH}_3)$
1273 vs, vbr		$\nu(\text{B-F})$ (+ $\nu(\text{B-B})$)
1125 m		$\nu(\text{B-F})$ (+ $\nu(\text{B-B})$)
1084 w	1085 w	$\nu(\text{B-F}) / \nu(\text{C-C})$
990 vw	989 sh	$\nu(\text{C-C})$
979 vw	979	$\nu(\text{C-C})$
749 s, sh		$\nu(\text{B-B})$ (+ $\delta(\text{B-B-F})$)
728 vs		$\nu(\text{B-B})$ (+ $\delta(\text{B-B-F})$)
495 w		$\delta(\text{B-B-F})$
476 vw		$\delta(\text{B-B-F})$
436 w	438 vs	$\nu(\text{B-B/B-C})$ -Clusterschwingung
410 vw	411 m	$\nu(\text{B-B/B-C})$ -Clusterschwingung
	399 s	$\nu(\text{B-B/B-C})$ -Clusterschwingung
	382 s	$\nu(\text{B-B/B-C})$ -Clusterschwingung
	309 w	$\delta(\text{B-B-F})$
	183 w, vbr	$\delta(\text{B-B-F})$
	173 w	$\delta(\text{B-B-F})$

[a] Wellenzahlen in cm⁻¹. [b] Zuordnung entsprechend Cs[1-H-CB₁₁F₁₁] (siehe Kapitel 3.1.3.1).

des Clusters zuzuordnen und es zeigt eine Quartett-Aufspaltung von $^1J(^{19}\text{F}^{11}\text{B}) = 60$ Hz. Das starke Signal bei $\delta(^{19}\text{F}) = \text{ca. } -258$ ppm ist auf die restlichen Fluor-Atome zurückzuführen, die nicht aufgelöst werden. Das integrale Intensitätsverhältnis von 1 : 11 entspricht gut dem tatsächlichen Wert von 1 : 10.

Im Bor-entkoppelten ¹⁹F-NMR-Spektrum sind die drei zu erwartenden Singulets zu erkennen. Das Signal bei $\delta(^{19}\text{F}) = -258,0$ ppm wird von den F-Atomen in den Positionen 7 - 11 erzeugt, da diese einem geringeren Einfluss des C-Atoms unterliegen und das Signal bei $\delta(^{19}\text{F}) = -258,5$ ppm kann den Fluor-Atomen in den Positionen 2 - 6 zugeordnet werden.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt ebenfalls zwei verbreiterte Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = -8,5$ ppm und bei $\delta(^{11}\text{B}) = -17,5$ ppm, die auf das einzelne Bor-Atom B12 sowie die zehn Bor-Atome der beiden Fünfringe zurückzuführen sind. Die Signale der beiden nicht äquivalenten B-Atome fallen zusammen. Die Integration der Signale ergibt ein Verhältnis von 1 : 9,6.

Im Protonen-NMR ist das auffallend breite Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 3,6$ ppm (Halbwertsbreite ca. 30 Hz), ebenfalls durch den Einfluss des Quadrupolmoments des Bor-Kerns bedingt, dem Proton am C-Atom des Clusters zuzuordnen.

Die experimentellen Daten der NMR-Untersuchungen des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anions stimmen gut mit den Literaturwerten überein.^[42, 44]

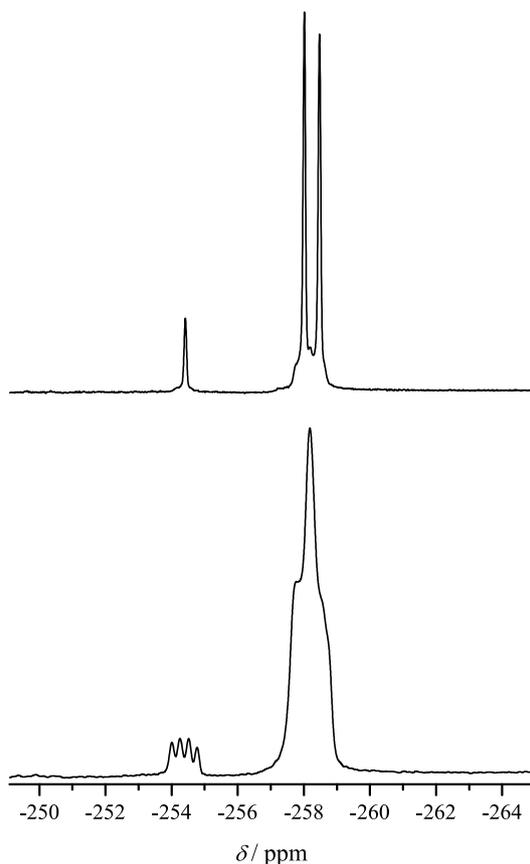


Abbildung 3.1.4.1.1: ^{19}F -NMR-Spektrum (unten) und $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (oben) von $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$.

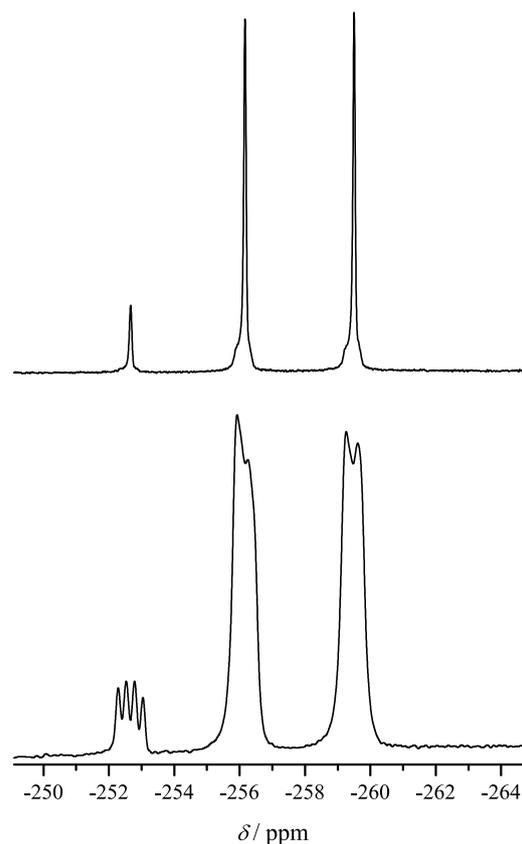


Abbildung 3.1.4.3.1: ^{19}F -NMR-Spektrum (unten) und $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (oben) von $[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$.

3.1.4.2 $[1\text{-CH}_3\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anion

Die Signale der unterschiedlichen Fluor-Atome F7 - F11 bzw. F2 - F6 mit Multipllettstruktur fallen im Gegensatz zum $\text{Cs}[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ nicht mehr zusammen, sondern sind mit Verschiebungswerten von $\delta(^{19}\text{F}) = -257,9$ ppm bzw. $\delta(^{19}\text{F}) = -259,8$ ppm voneinander getrennt. Die chemische Verschiebung des F12-Atoms ist mit $\delta(^{19}\text{F}) = -253,5$ ppm nur geringfügig größer als im $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$, weist aber ebenfalls eine Quartett-Struktur mit einer $^1J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante von 60 Hz auf.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum sind nur zwei der zu erwartenden drei Signale zu erkennen, da die Signale der Bor-Atome der beiden Fünfringe B2 - B6 und B7 - B11 nicht aufgelöst

werden. Die chemische Verschiebung beträgt $\delta(^{11}\text{B}) = -9,2$ ppm (B12) bzw. $\delta(^{11}\text{B}) = -17,5$ ppm (B2 - B11).

Die Protonen der Methylgruppe weisen im ^1H -NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 1,6$ ppm einen typischen Wert für CH_3 -Gruppen auf. Die Daten der ^1H - und ^{11}B -NMR-Untersuchungen entsprechen denen der Literatur.^[42, 44]

3.1.4.3 $[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anion

Das ^{19}F -NMR- als auch das $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum sind in der Abbildung 3.1.4.3.1 (siehe Seite 57) dargestellt. Wie erwartet, zeigen die ^{19}F -NMR-Spektren drei Signale, welche sehr gut voneinander getrennt sind. Das Quartett mit einer chemischen Verschiebung $\delta(^{19}\text{F}) = -252,7$ ppm ($^1J(^{11}\text{B}^{19}\text{F}) = 60$ Hz) weist, im Vergleich zu den anderen zwei Carborat-Anionen, die höchste Frequenz für das F12-Atom auf. Analog zum Methyl-Derivat bewirkt die Einführung einer Ethyl-Gruppe im ^{19}F -NMR-Spektrum eine Vergrößerung der Abstände zwischen den einzelnen Signalen, die in diesem Fall geringfügig stärker ausgeprägt ist als im $[1\text{-CH}_3\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$. Der Abstand zwischen den chemischen Verschiebungen der Fluor-Atome F7 - F11 ($\delta(^{19}\text{F}) = -256,2$ ppm) und F2 - F6 ($\delta(^{19}\text{F}) = -259,5$ ppm) ist mit 3,3 ppm ebenfalls am größten. Diese Differenz wird je nach Substituent durch die unterschiedliche Elektronendichte im Cluster bedingt.

Die chemischen Verschiebungen im ^{11}B -NMR-Spektrum liegen mit $\delta(^{11}\text{B}) = -8,9$ ppm (B12) und $\delta(^{11}\text{B}) = -17,2$ ppm (B2 - B10) im normalen Bereich für perfluorierte Carborat-Cluster.

In Abbildung 3.1.4.3.2 ist das ^1H -NMR-Spektrum des $[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anions (gemessen als $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+$ -Salz in CD_2Cl_2) wiedergegeben.

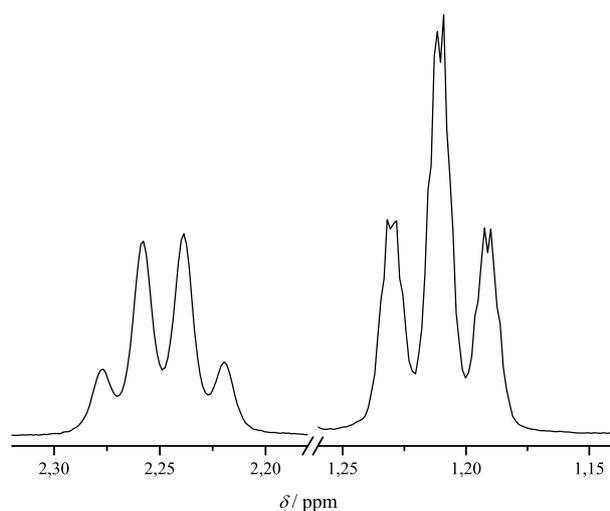


Abbildung 3.1.4.3.2: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ (gemessen als $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+$ -Salz in CD_2Cl_2).

Das Signal der Methylen-Gruppe erscheint im Protonenspektrum bei $\delta(^1\text{H}) = 2,3$ ppm. Bedingt durch die Wechselwirkung der ^1H -Kerne mit den Methylprotonen der Ethylgruppe ist das Signal zu einem Quartett, mit einer $^3J(\text{C}^1\text{H}_3, \text{C}^1\text{H}_2)$ -Kopplungskonstante von 7,7 Hz, aufgespalten. Das Triplet der Methylgruppe erscheint bei $\delta(^1\text{H}) = 1,2$ ppm. Die Integration der Signale gibt das erwartete Verhältnis von 2 : 3 wieder. Aufgrund einer $^5J(\text{C}^1\text{H}_3, ^{19}\text{F2-6})$ -Kopplung der Methylprotonen mit den fünf Fluoratomen des oberen Clusterrings

von 1,2 Hz wird das Quartett nochmals in ein Sextett aufgespalten. Diese Fluor-Kopplung mit den β -H-Atomen erfolgt vermutlich durch den Raum, da ein solches Kopplungsmuster bei den Protonen der Methylen-Gruppe nicht zu beobachten ist. Jedoch sind in der Abbildung 3.1.4.3.2 nur die beiden mittleren Peaks des Sextettes deutlich zu erkennen und die restlichen vier als Schulter angedeutet.

In Tabelle 3.1.4.1 sind die chemischen Verschiebungen als auch die beobachteten Kopplungskonstanten der drei perfluorierten Carborat-Anionen einander gegenübergestellt. Alle Messungen erfolgten in CD₃CN als Lösemittel.

Tabelle 3.1.4.1: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Anionen [1-H-CB₁₁F₁₁]⁻, [1-CH₃-CB₁₁F₁₁]⁻ und [1-C₂H₅-CB₁₁F₁₁]⁻.^[a, b]

Parameter	[1-H-CB ₁₁ F ₁₁] ⁻	[1-CH ₃ -CB ₁₁ F ₁₁] ^{-[c]}	[1-C ₂ H ₅ -CB ₁₁ F ₁₁] ⁻
δ (¹ H) (H)	3,6		
δ (¹ H) (CH₃)		1,6	2,3
δ (¹ H) (CH₂)			1,2
δ (¹¹ B) (B12)	-8,5	-9,2	-8,9
δ (¹¹ B) (B2-B11)	-17,5	-17,5	-17,2
δ (¹⁹ F) (F12)	-254,4	-253,5	-252,7
δ (¹⁹ F) (F7-F11)	-258,0	-257,9	-256,2
δ (¹⁹ F) (F2-F6)	-258,4	-259,8	-259,5
³ <i>J</i> (C ¹ H ₃ , C ¹ H ₂)	-	-	7,7
¹ <i>J</i> (¹¹ B12, ¹⁹ F12)	60	60	60
⁵ <i>J</i> (C ¹ H ₃ , ¹⁹ F2-6)			1,2

[a] Chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstante *J* in Hz. [b] NMR-Lösemittel: CD₃CN.

[c] Weitere Signale: [(CH₃)₃NH]⁺-Kation: δ (¹H) (**NH**) = 6,8 ppm (breit), δ (¹H) (**CH₃**) = 2,8 ppm.

3.1.5 Thermische Eigenschaften

3.1.5.1 Cs[1-H-CB₁₁F₁₁]

In Abbildung 3.1.5.1.1 ist das thermische Verhalten von Cs[1-H-CB₁₁F₁₁] anhand von DSC-Kurven dargestellt. Die obere DSC-Kurve (blau gefärbte Kurve) zeigt die erste Erwärmung der Verbindung auf eine Temperatur von 195 °C. Es wird nur ein endothermer Peak bei 145 °C, vermutlich durch eine Phasenumwandlung hervorgerufen, beobachtet. Um nun zu überprüfen, ob es sich tatsächlich um eine reversible Phasenumwandlung handelt, wird die Probe nach dem Abkühlen auf 70 °C erneut aufgeheizt (grün gefärbte Kurve). Der Peak liegt nun 15 °C niedriger (Onset-Wert) und ist gleichzeitig verbreitert.

Bei der anschließenden Erwärmung bis zur Zersetzung (schwarz gefärbte Kurve), die bei einer Temperatur von ca. 370 °C beginnt ($\Delta H = -36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), werden keine weiteren ther-

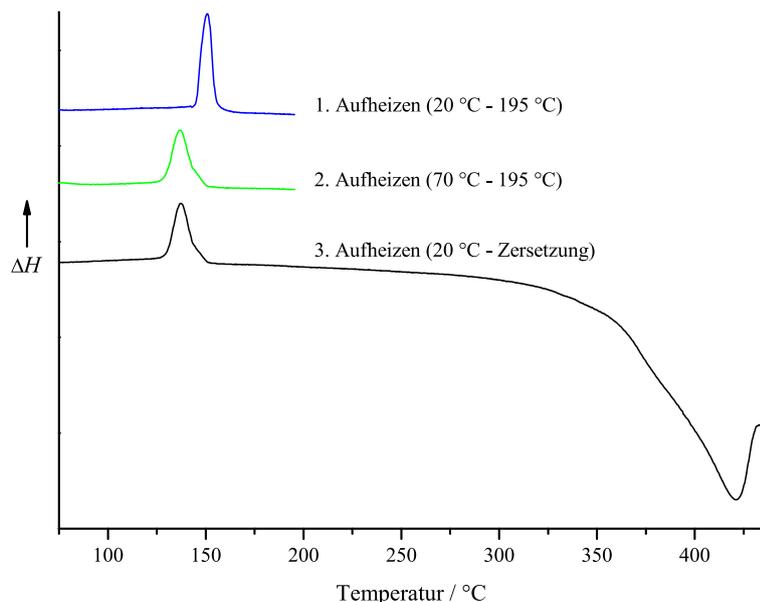


Abbildung 3.1.5.1.1: DSC-Kurve von $\text{Cs}[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$.

3.1.5.2 $\text{Cs}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$

Das thermische Verhalten von $\text{Cs}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ ist mittels DSC-Messungen analysiert worden. Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 3.1.5.2.1 wiedergegeben. Das $\text{Cs}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ zeigt bei einer Temperatur von 115 °C ($\Delta H = 14,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sowie bei 154 °C ($\Delta H = 1,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) jeweils einen endothermen Peak (blau gefärbte Kurve). Nach dem Abkühlen auf ca. 70 °C und erneutem Aufheizen wird nur noch der thermische Effekt bei 154 °C beobachtet (grün gefärbte Kurve). Dies lässt darauf schließen, dass der erste Peak vermutlich durch die Abgabe von Lösemittel oder Kristallwasser verursacht wird und somit irreversibel verläuft.

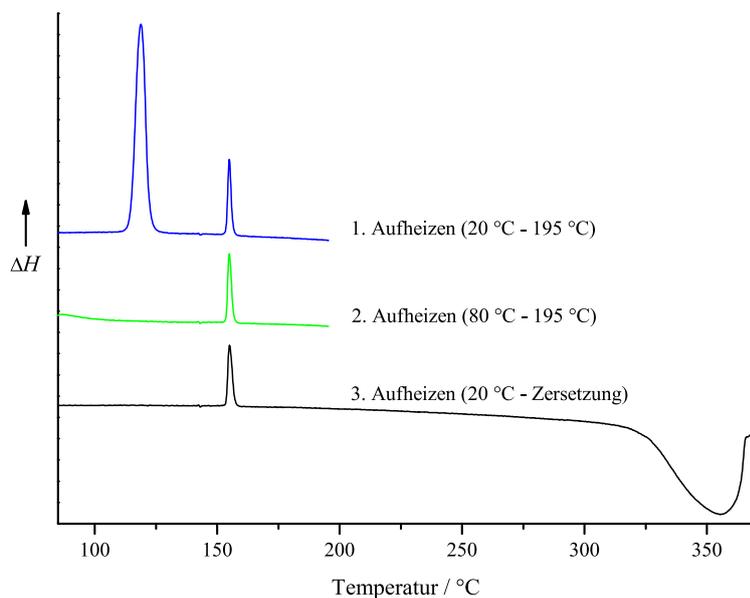


Abbildung 3.1.5.2.1: DSC-Kurve von $\text{Cs}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$.

mischen Effekte beobachtet. Die Auswertung der Phasenumwandlung zeigt, dass die Enthalpie ΔH jeweils einen Wert von $8,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweist.

Die thermischen Eigenschaften wurden auch visuell mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur überprüft. Bis zu einer Temperatur von rund 270 °C wurde weder eine Gasentwicklung noch eine Farbänderung beobachtet.

Der zweite Peak (154 °C) ist auf eine Phasenumwandlung zurückzuführen.

Die alkylierte Verbindung $\text{Cs}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ zersetzt sich im Gegensatz zum $\text{Cs}[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ bereits 40 °C früher, bei 330 °C ($\Delta H = -31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Bei der durchgeführten visuellen Kontrolle in einer Schmelzpunktzelle wurde das Salz bis auf rund 275 °C erwärmt. Es wurde weder eine Farbänderung noch eine Gasentwicklung beobachtet.

3.1.6 Experimentelles

Reinigung Natriumhydrid. Kommerzielles Natriumhydrid (Fluka, Buchs, Schweiz, 55 - 65 %, techn.) ist zum Schutz gegenüber Feuchtigkeit mit Öl angefeuchtet. Vor der Verwendung wird das NaH in einen 500 mL Rundkolben gegeben und dreimal mit je 250 mL wasserfreiem *n*-Pentan (Fluka, Buchs, Schweiz, absolut, über Molekularsieb, ≥ 99,5 %) gewaschen, im Vakuum für zwei Stunden getrocknet und anschließend in eine Trockenbox eingeschleust.

[(CH₃)₃NH][B₁₁H₁₄]. Die Verbindung [(CH₃)₃NH][B₁₁H₁₄] wird nach einer modifizierten Form der Literaturvorschrift von *Dunks et al.*^[118,119] ausgehend von BF₃ · O(C₂H₅)₂ (Merck Schuchardt, Hohenbrunn, Deutschland, Gehalt BF₃ ≈ 50 %) und Na[BH₄] (Fluka, Buchs, Schweiz, ≥ 96 %) in wasserfreiem Diglyme (Diethylenglykol-dimethylether) (Fluka, Buchs, Schweiz, absolut, über Molekularsieb, H₂O ≤ 0,005 %, ≥ 99,5 %) synthetisiert.

[(CH₃)₃NH][CB₁₁H₁₂]. a) *Synthese:* Aufgrund der Empfindlichkeit von Natriumhydrid gegenüber Feuchtigkeit wird die gesamte Synthese unter Schutzgas durchgeführt. In einer Trockenbox werden 29,10 g (1,21 mol) NaH in einen 1000 mL Rundkolben mit Schlenkansatz und einem PTFE-ummantelten Magnetrührkern eingewogen. Nach dem Ausschleusen wird das NaH unter Inertgasatmosphäre und Eiskühlung langsam mit ca. 50 mL Dimethoxyethan *abs.* (Aldrich, Seelze, Deutschland, wasserfrei, 99,5 %) versetzt.

Ebenfalls in der Trockenbox werden in einen 250 mL Rundkolben mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) und einem PTFE-ummantelten Magnetrührkern 20,00 g (0,10 mol) [(CH₃)₃NH][B₁₁H₁₄] eingefüllt und nach dem Ausschleusen in ca. 150 mL wasserfreiem Dimethoxyethan gelöst. Die erhaltene Lösung wird nun unter Schutzgas-Spülung mittels einer Teflon-Kanüle unter kräftigem Rühren sowie weiterer Eiskühlung langsam in den 1 L Rundkolben mit dem Natriumhydrid überführt. Während der Zugabe ist eine heftige H₂-Entwicklung zu beobachten. Zur vollständigen Überführung des [B₁₁H₁₄]⁻-Salzes wird der Rundkolben zweimal mit jeweils 25 mL Dimethoxyethan gespült. Nach beendeter Zugabe wird die Eisbad-Kühlung entfernt und die Reaktionsmischung für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösemittel sowie alle flüchtigen Reaktionsprodukte werden im Vakuum vollständig entfernt, wobei ein heller Feststoff im Kolben zurück bleibt, der mit ca. 300 mL Dimethoxyethan versetzt wird. Unter Rühren und Eiskühlung werden langsam 30 mL (0,37 mol) trockenes CHCl₃ (Aldrich, Seelze, Deutschland, wasserfrei, ≥ 99 %) in die nun braun gefärbte Suspension gegeben und diese für 90 Minuten bei Raumtemperatur weitergerührt.

Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung unter Eiskühlung innerhalb von vier Stunden tropfenweise mit 126 mL (1,38 mol) 1-Butanol (Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland, ≥ 99,5 %, getrocknet über 4 Å Molekularsieb) versetzt, wobei eine heftige Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist. Anschließend wird die Suspension für zwölf Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt.

b) *Aufarbeitung*: Die braunfarbene Suspension wird mit 500 mL Wasser versetzt und in einen 1000 mL Rundkolben überführt, wobei sich zwei Phasen bilden. Die obere organische Phase ist orange-rot gefärbt und die untere wässrige Phase weist eine hellgelbe Farbe auf.

Das Dimethoxyethan wird am Rotationsverdampfer abdestilliert, es bleiben eine orangefarbene Flüssigkeit sowie eine dunkelgefärbte ölige Flüssigkeit zurück. Zu der erhaltenen Emulsion werden weitere 200 mL Wasser gegeben und diese am Rotationsverdampfer weiter eingengt. Nachdem das Dimethoxyethan, restliches 1-Butanol sowie etwa 50 mL Wasser entfernt wurden, verbleibt eine trübe gelb-orangefarbene wässrige Phase im Rundkolben.

Die Emulsion wird nun über eine mit Celite[®] 500 fine (Fluka, Buchs, Schweiz) überschichtete Glasfritte (Porengröße D4) filtriert, wobei ein dunkelroter öliges Rückstand auf der Celite[®] verbleibt. Das leicht getrübe, gelb-orangefarbene Filtrat wird mit etwa 50 mL 12 %-iger Salzsäure-Lösung versetzt, worauf das Filtrat einen pH-Wert von etwa 1-2 aufweist und erneut über eine mit Celite[®] 500 fine überschichtete Glasfritte (Porengröße D4) filtriert. Die nun klare, gelb-orangefarbene Lösung wird mit 20,00 g (0,21 mol) $\text{C}_3\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCl}$ (Fluka, Buchs, Schweiz, $\geq 98\%$), in 100 mL Wasser gelöst, versetzt, wobei sofort ein heller flockiger Feststoff ausfällt, der sich nach einiger Zeit ins Bräunliche verfärbt und verklumpt. Die Suspension wird über eine Glasfritte (Porengröße D4) filtriert, wobei ein hellbeiger Feststoff auf der Glasfritte zurückbleibt.

Der Rückstand wird nun mit 150 mL Acetonitril in einen 250 mL Rundkolben gewaschen und die so erhaltene rot-braunfarbene Lösung anschließend am Rotationsverdampfer vollständig bis zur Trockene eingengt (Rückstand 13,00 g, verunreinigtes $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$). Der Feststoff wird mit rund 10 Äquivalenten einer wässrigen KOH-Lösung umgesetzt, wozu 36,00 g KOH (0,64 mol) in etwa 150 mL Wasser gelöst werden. Das entstehende Trimethylamin sowie das Wasser werden im Vakuum vollständig entfernt. Der verbliebene Rückstand wird dreimal mit Diethylether (150 mL, 150 mL und 125 mL) extrahiert und die vereinigten Etherphasen bis zur Trockene eingengt, wobei eine leicht gelbliche Flüssigkeit im Kolben verbleibt. Nach Zugabe von etwa 25 mL Wasser und 10,00 g (0,10 mol) Trimethylamin-Hydrochlorid fällt sofort ein heller Feststoff aus, welcher mit Wasser auf eine Glasfritte (Porengröße D4) gewaschen wird. Abschließend wird der erhaltene Feststoff zweimal mit je 50 mL Diethylether und 50 mL Dichlormethan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 2,175 g $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ (10,71 mmol, 10,3 %). Analyse berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{22}\text{B}_{11}\text{N}$ ($M = 203,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): 23,65 % C, 10,92 % H, 58,54 % B, 6,89 % N. Gefunden: 24,04 % C, 10,61 % H, 6,67 % N.

c) *Aufarbeitung der Celite[®] 500 fine-Rückstände*: Die öligen Rückstände, welche während der Filtration auf der Filterhilfe (Celite[®] 500 fine) verbleiben, werden mit jeweils 150 mL Acetonitril, 150 mL Dichlormethan und 100 mL Wasser in einen 500 mL Rundkolben gewaschen. Die organische Phase dieser Lösung wird vollständig am Rotationsverdampfer eingengt und die verbliebene Emulsion wird mit 50 mL Dichlormethan versetzt, um die öligen Bestandteile

zu extrahieren. Nun wird die Lösung mit 10,00 g (0,10 mol) C₃H₉N · HCl versetzt und der entstehende helle Niederschlag mit Wasser auf eine Glasfritte (Porengröße D4) gewaschen.

Die Dichlormethan-Extraktionsphase und alle organischen Waschphasen aus der Aufarbeitung der Synthese des Dodecahydro-1-carba-*closo*-dodecaborat-Anions, [CB₁₁H₁₂], werden vereinigt und am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck vollständig eingengt. Der erhaltene Feststoff wird mit wenig Dichlormethan (ca. 25 mL) ebenfalls auf die Glasfritte (Porengröße D4) gewaschen.

Der hellbeige Feststoff (0,90 g, 4,43 mmol [(CH₃)₃NH][CB₁₁H₁₂]) wird mit 2,50 g Kaliumhydroxid (45 mmol, 10,2 Äquivalente), gelöst in 25 mL Wasser, versetzt und die entstehende Lösung im dynamischen Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der erhaltene helle Rückstand wird dreimal mit Diethylether (100 mL, 75 mL und 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen vollständig eingengt und der erhaltene Rückstand in 20 mL Wasser gelöst und mit 1,90 g C₃H₉N · HCl versetzt. Nachdem der ausgefallene Feststoff mit Wasser auf die Glasfritte (Porengröße D4) gewaschen wurde, wird dieser mit wenig Diethylether (etwa 10 mL) gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0,468 g [(CH₃)₃NH][CB₁₁H₁₂] (2,31 mmol, 2,2 %).

Cs[CB₁₁H₁₂]. In einen 100 mL Rundkolben mit einem PTFE-ummantelten Magnetrührkern werden 1,686 g (8,30 mmol) [(CH₃)₃NH][CB₁₁H₁₂] eingewogen und in ca. 25 mL Wasser suspendiert. Unter Rühren wird eine Lösung aus 4,35 g (25,87 mmol) CsOH · H₂O (3,1 Äquivalente) (Fluka, Buchs, Schweiz, ≥ 95 %) in 30 mL Wasser zugegeben. Im dynamischen Vakuum wird die wässrige Lösung bis zur Trockene eingengt, nochmals mit 50 mL Wasser versetzt und die Lösung bis auf ein Volumen von rund 10 mL reduziert. Nun wird dreimal mit Diethylether (200 mL, 150 mL und 50 mL) extrahiert, die Suspension mit Cäsiumcarbonat (Fluka, Buchs, Schweiz, ≥ 98 %) angedickt und die organischen Phasen nach der Filtration vereinigt. Nachdem diese über Cs₂CO₃ getrocknet wurden, wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt und der erhaltene farblose Feststoff mit wenig CH₂Cl₂ auf eine Glasfritte (Porengröße D4) gewaschen. Nach der Trocknung werden 2,087 g (7,57 mmol) Cs[CB₁₁H₁₂] mit einer Ausbeute von 91,1 % erhalten. Die ¹¹B-NMR-spektroskopischen Verschiebungen, gemessen in CD₃CN, entsprechen denen der Literatur.^[115, 116, 140]

[(CH₃)₃NH][1-H-CB₁₁F₁₁]. *a) Fluorierung:* In einen 250 mL PFA-Rundkolben mit einem PTFE-Aufsatz mit PFA-Nadelventil und einem PTFE-ummantelten Magnetrührkern werden 4,139 g (15,00 mmol) Cs[CB₁₁H₁₂] eingewogen, im dynamischen Vakuum sorgfältig getrocknet und in flüssigem Stickstoff gekühlt. An einer Edelstahl-Vakuumapparatur werden ca. 50 mL aHF (Solvay, Hannover, Deutschland) einkondensiert. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird die Suspension bei einer Badtemperatur von 45 °C für 24 Stunden gerührt. Danach wird die Suspension in flüssigem N₂ gekühlt und der bei der Reaktion entstandene Wasserstoff im Vakuum entfernt.

Der PFA-Rundkolben wird für die weitere Umsetzung mit reinem Fluor an eine Edelstahl-Vakuumapparatur mit einem Kapazitätsmanometer und einem Volumen von 50 mL ange-schlossen und in einem Ethanol-Trockeneis-Kältebad auf eine Temperatur von -78 °C abgekühlt. Nun wird in mehreren Schritten aus der mit F₂ befüllbaren Apparatur jeweils sehr langsam (ca. 0,2 mmol pro Minute) Fluor (Solvay, Hannover, Deutschland) unter kräftigem Rühren zur Suspension hinzugegeben, bis der Druck im PFA-Rundkolben mindestens 1000 mbar beträgt. Anschließend wird der Kolben über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 36 Stunden gerührt. Der PFA-Rundkolben wird erneut auf Trockeneis-Temperatur abgekühlt und alle leichtflüchtigen Bestandteile werden entfernt. Die farblose Suspension wird wiederum langsam mit Fluor (ca. 0,5 mmol pro Minute) versetzt, bis der Druck im Kolben erneut mindestens 1000 mbar beträgt. Das Ethanol-Trockeneis-Kältebad wird entfernt und die Suspension für 16 Stunden weitergerührt.

Dieser Kreislauf, die Zugabe von Fluor bei -78 °C, das Auftauen auf Raumtemperatur, das Rühren für mehrere Stunden bei dieser Temperatur sowie das Entfernen aller leichtflüchtigen Bestandteile bei -78 °C, wird solange wiederholt, bis der Druck im PFA-Rundkolben bei Trockeneis-Temperatur mindestens 800 mbar beträgt. Die Zugabe von Fluor kann ab dem dritten Zyklus mit etwa 5 mmol pro Minute erfolgen. Der Gesamtverbrauch an elementarem Fluor bei dieser Synthese von 5,2 L (rund 210 mmol F₂) entspricht in etwa der anderthalbfachen Äquivalenzmenge.

Das unverbrauchte Fluor wird bei -78 °C aus dem PFA-Rundkolben im dynamischen Vakuum entfernt und dieser für weitere fünf Minuten bei dieser Temperatur evakuiert. Nachdem der PFA-Rundkolben auf Raumtemperatur gebracht wurde, wird das aHF vollständig entfernt und es bleibt farbloses [(CH₃)₃NH][1-H-CB₁₁F₁₁] zurück.

b) Aufarbeitung: Das nach der Fluorierung erhaltene [(CH₃)₃NH][1-H-CB₁₁F₁₁] wird in Acetonitril gelöst und anschließend filtriert, um bei der Fluorierung entstandenes Cs[BF₄] abzutrennen. Das klare Filtrat wird vollständig am Rotationsverdampfer eingeeengt und es bleiben eine farblose Flüssigkeit sowie eine farblosere Feststoff zurück.

Der Rückstand wird mit 100 mL Wasser versetzt und für 30 Minuten gerührt. Nach dieser Zeit verbleibt ein farblosere Feststoff, welcher sich erst nach Zugabe von etwa 5 mL HCl konz. und weiteren 60 Minuten Rühren auflöst. Es werden 4,80 g (50,22 mmol) C₃H₉N · HCl (Fluka, Buchs, Schweiz, ≥ 98 %), in 10 mL Wasser gelöst, hinzugegeben, wobei sofort ein farblosere Niederschlag ausfällt. Nachdem dieser mit Wasser auf eine Glasfritte (Porengröße D4) gewaschen wurde, wird der noch feuchte Feststoff mit etwa 50 mL Diethylether durch die Glasfritte in einen 250 mL Rundkolben gewaschen, das Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt und ein farblosere Feststoff erhalten.

Das nun trockene Produkt wird mit 25 mL Diethylether auf eine Glasfritte (Porengröße D4) gewaschen, wobei nach der Trocknung im Hochvakuum 3,980 g [(CH₃)₃NH][1-H-CB₁₁F₁₁] (9,94 mmol, 66,3 %) erhalten werden.

Desweiteren werden alle Diethylether-Waschphasen vereinigt, vollständig bis zur Trockene eingengt, der erhaltene farblose Feststoff mit wenig Diethylether auf eine Glasfritte (Porengröße D4) gewaschen und schließlich getrocknet. Ausbeute: 0,824 g [(CH₃)₃NH][1-H-CB₁₁F₁₁] (2,04 mmol, 13,7 %).

Cs[1-H-CB₁₁F₁₁]. In einen 250 mL Rundkolben mit einem PTFE-ummantelten Magnetrührkern werden 2,172 g (5,42 mmol) [(CH₃)₃NH][1-H-CB₁₁F₁₁] eingewogen, in ca. 50 mL Wasser suspendiert und anschließend unter Rühren mit 50 mL einer 0,5 molaren Natriumhydroxid-Lösung (1,00 g NaOH, 25 mmol) versetzt. Nun werden im dynamischen Vakuum das Trimethylamin sowie etwa 10 mL Wasser entfernt. Es verbleibt eine farblose Lösung im Kolben. Zu dieser Lösung werden rund 5 mL konzentrierte Salzsäure gegeben und das Lösungsvolumen wird auf etwa 10 mL reduziert. Die Lösung wird nun mit 1,70 g (10,10 mmol) CsCl (Riedel-de Haën, Seelze, Deutschland, mind. 99,6 %) versetzt und im Eis auf etwa 0 °C abgekühlt. Der entstandene Feststoff wird mit der Mutterlauge auf eine Glasfritte (Porengröße D4) gewaschen und anschließend mit 2 mL kaltem Wasser nachgewaschen. Nach vollständiger Trocknung werden 1,498 g farbloses Cs[1-H-CB₁₁F₁₁] (3,17 mmol, 58,4 %) erhalten.

[(CH₃)₃NH][1-CH₃-CB₁₁F₁₁]. a) Fluorierung: In einen 250 mL PFA-Rundkolben mit einem PTFE-Aufsatz mit PFA-Nadelventil und einem PTFE-ummantelten Magnetrührkern werden 206 mg (0,75 mmol) Cs[CB₁₁H₁₂] eingewogen und für 30 Minuten im Hochvakuum getrocknet. Der PFA-Rundkolben wird nun in flüssigem Stickstoff gekühlt und an einer Edelstahl-Vakuumapparatur werden etwa 25 mL aHF (Solvay, Hannover, Deutschland) bei dieser Temperatur einkondensiert. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird die Suspension bei einer Badtemperatur von 40 °C für 18 Stunden gerührt, wobei der Feststoff vollständig in Lösung geht. Die Suspension wird in flüssigem N₂ gekühlt und der bei der Reaktion entstandene Wasserstoff im Vakuum entfernt.

Zur Fluorierung wird der PFA-Rundkolben an eine Edelstahl-Vakuumapparatur mit einem Kapazitätsmanometer und einem Volumen von 50 mL angeschlossen, in einem Ethanol-Trockeneis-Kältebad auf eine Temperatur von -78 °C abgekühlt und unter kräftigem Rühren werden sehr langsam 254 mL (ca. 10 mmol) Fluor (Solvay, Hannover, Deutschland) eingeleitet. Anschließend wird der PFA-Rundkolben auf Raumtemperatur erwärmt und die Lösung für 12 Stunden weitergerührt.

Nachdem das unverbrauchte Fluor bei -78 °C entfernt wurde, wird der PFA-Rundkolben auf Raumtemperatur erwärmt und die aHF-Lösung im Vakuum vollständig eingengt, wobei ein farbloser Feststoff zurückbleibt.

b) Alkylierung: Das nun perfluorierte Cäsium-Salz wird dreimal mit jeweils 20 mL Wasser in ein Becherglas überführt und mit 0,57 g (10,16 mmol) KOH basisch gestellt. Die Lösung wird mit 1,0 mL (10,5 mmol) Dimethylsulfat (Fluka, Buchs, Schweiz, ≥ 99,0 %) versetzt und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die durch Hydrolyse des (CH₃)₂SO₄ bereits saure Lösung wird mit 1,40 g (14,65 mmol) Trimethylamin-Hydrochlorid (Fluka, Buchs, Schweiz, 98 %) versetzt, wobei sofort ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird mit Eis auf etwa 0 °C abgekühlt, über eine Glasfritte (Porengröße D4) filtriert und der erhaltene Feststoff mit etwa 50 mL Diethylether in einen 100 mL Rundkolben gewaschen, wobei ein Rückstand (wahrscheinlich bei der Reaktion entstandenes CsBF₄) auf der Glasfritte verbleibt. Nach Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer verbleibt ein farbloser Feststoff. Ausbeute: 125 mg [(CH₃)₃NH][1-CH₃-CB₁₁F₁₁] (0,30 mmol, 40,3 %).

Cs[1-C₂H₅-CB₁₁F₁₁]. Es werden 2,791 g (6,96 mmol) [(CH₃)₃NH][1-H-CB₁₁F₁₁] in einen 250 mL Rundkolben mit einem PTFE-ummantelten Magnetrührkern eingewogen und mit etwa 50 mL Wasser versetzt. Zu dieser Suspension werden 3,13 g (78,25 mmol, 11,2 Äquivalente) NaOH, in 150 mL Wasser gelöst (ca. 0,5 mol·L⁻¹), unter Rühren zugegeben, wobei eine klare Lösung erhalten wird. Nun werden im dynamischen Vakuum das unter basischen Bedingungen entstehende (CH₃)₃N und etwa 40 mL Wasser entfernt. Es werden 3,1 mL (24,1 mmol) Diethylsulfat (Fluka, Buchs, Schweiz, ≥ 99 %) zugegeben und die dabei entstehende Emulsion für 50 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 1,5 mL (25,1 mmol) Ethanol (Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland, ≥ 99,8 %) und Rühren für eine weitere Stunde bei gleicher Temperatur wird eine klare Lösung erhalten.

Anschließend wird die Lösung mit ca. 8 mL einer etwa 15 %-igen Salzsäure-Lösung auf einen pH-Wert von 1 - 2 gebracht und das Lösungsvolumen unter reduziertem Druck bei einer Badtemperatur von 50 °C auf etwa 20 mL eingengt. Unter Eiskühlung werden nun 1,742 g (10,35 mmol) CsCl (Riedel-de Haën, Seelze, Deutschland, mind. 99,6 %) zugegeben, wobei sofort ein feiner farbloser Niederschlag ausfällt, welcher zuerst mit der Mutterlauge auf eine Glasfritte (Porengröße D4) und danach mit etwa 5 mL kaltem Wasser gewaschen wird.

Das erhaltene Produkt wird mit Diethylether in einen 250 mL Rundkolben gewaschen, die etherische Lösung vollständig bis zur Trockene eingengt, der erhaltene Feststoff mit 200 mL Dichlormethan auf eine Glasfritte (Porengröße D4) gewaschen und abschließend im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 2,591 g Cs[1-C₂H₅-CB₁₁F₁₁] (5,16 mmol, 74,2 %).

3.2 Trimethylsilyl-Salze mit dem $[1-R-CB_{11}F_{11}]^-$ -Anion ($R = H, C_2H_5$)

3.2.1 Einleitung

Trimethylsilyl-Verbindungen, $(CH_3)_3Si-X$, sind geeignete Reagenzien zum Austausch von X gegen Fluorid oder Chlorid, da sich $(CH_3)_3SiF$ und $(CH_3)_3SiCl$ schnell bilden und zudem leichtflüchtig sind. Mit dem $[(CH_3)_3Si]^+$ -Kation, gebunden an einem schwach koordinierenden Anion als Reagenz, sollten also neue elektrophile Kationen in kondensierter Phase wie z.B. die $[XCO]^+$ -Kationen ($X = H, F, Cl, Br$) zugänglich werden.

Das Bestreben, Silyl-Kationen bzw. Silyliumionen $[R_3Si]^+$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) als Analoga von Carbokationen bzw. Carbeniumionen^[141, 142] zu verwenden, hat in den letzten 20 Jahren zu sehr vielen experimentellen und theoretischen Arbeiten geführt.

Das Problem der Synthese eines zum Carbokation bzw. Carbeniumion analogen $[R_3Si]^+$ -Kations ist nicht thermodynamischer Art, da sich solche Spezies in der Gasphase bereitwillig bilden und bereits seit langem bekannt sind.^[143-145] Seit ihrer Entdeckung war die Stabilität und Reaktivität solcher Silyl-Kationen Thema zahlreicher Arbeiten.^[146]

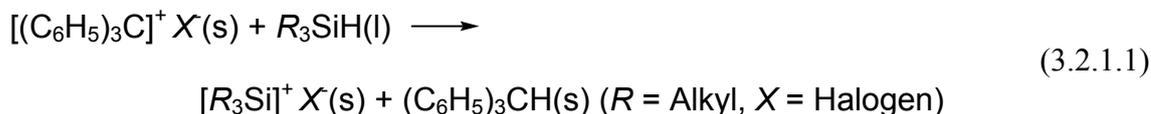
Die geringere Elektronegativität des Siliciums gegenüber Kohlenstoff lässt eine höhere thermodynamische Stabilität von Silyl-Kationen auch plausibel erscheinen. Die außerordentlich hohe Lewis-Acidität dreifach koordinierter Silyl-Kationen $[R_3Si]^+$ kann darüber hinaus dem größeren Atomradius von Silicium und seiner Tendenz zur Ausbildung fünf- und sechsfach koordinierter Spezies zugeschrieben werden.

Die Existenz eines freien Silyl-Kations in kondensierter Phase wurde in den letzten 20 Jahren kontrovers diskutiert.^[2, 57, 147-149] Als Maß für die „Freiheit“ oder „Nacktheit“ werden die Annäherung der Bindungswinkel am $[R_3Si]^+$ -Zentrum an den Wert $\angle_{C-Si-C} = 120^\circ$ sowie die chemische Verschiebung im ^{29}Si -NMR-Spektrum zu hohen Frequenzen herangezogen.

Die Darstellung von hoch elektrophilen Silyl-Kationen in kondensierter Phase führt jedoch zu grundsätzlichen Problemen. Die Erzeugung dieser geladenen Spezies erfordert ein polares Medium, allerdings reagiert das Silyl-Kation in der Regel mit polaren Lösemitteln. Folgerichtig wurde eine Synthese in fester Phase vorgeschlagen.^[150]

Die Eliminierung einer geeigneten Abgangsgruppe X , die vielfach zur Synthese von Carbokationen ($R_3C-X \longrightarrow R_3C^+ X^-$) eingesetzt wird, lässt sich in der Regel nicht analog auf die Siliciumchemie übertragen. Einerseits ist eine intramolekulare Rückreaktion zu befürchten und andererseits ist eine Bindung des abgespalteten Anions an das Silyl-Kation wahrscheinlich.

Nahezu alle Heteroatome X bilden zum Silicium eine stärkere Bindung als zum Kohlenstoff aus. Eines der wenigen Atome, das eine stärkere Bindung zum Kohlenstoff als zum Silicium ausbildet, ist Wasserstoff ($\Delta H_B = \text{ca. } 42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[151] Dies kann zur Synthese von Silyl-Kationen genutzt werden. So reagieren Carbokationen mit Silanen zu einem Silyl-Kation und einem Kohlenwasserstoff entsprechend Gleichung 3.2.1.1.^[152-154]



Aufgrund der guten Verfügbarkeit des Trityl-Kations (Triphenylmethyl-Kation) mit einer Vielzahl von Anionen ist diese Reaktion sehr effizient, um Silyl-Kationen quantitativ zu erzeugen.^[155, 156] Das einzige Nebenprodukt ist das weitgehend inerte Triphenylmethan.

Wird das verwendete Silan im Überschuss eingesetzt, dient es gleichzeitig als Reaktand und Lösemittel. Somit werden, vorausgesetzt die eingesetzten Silane sind flüssig, keine störenden polaren Lösemittel benötigt.

Zur Stabilisierung von Silyl-Kationen sind grundsätzlich drei Ansätze möglich: (i) Verwendung ausreichend voluminöser Liganden („kinetische Stabilisierung“ durch Abschirmung des Si-Zentrums), (ii) Verwendung von Elektronendonoren-Liganden oder Liganden die eine Delokalisation der positiven Ladung am Silicium ermöglichen (Verminderung der Elektrophilie des Silicium-Kations) und (iii) Verwendung eines extrem schwach koordinierenden Anions.

Da klassische schwach koordinierende Anionen aufgrund der nucleophilen Natur der Halogene nicht verwendet werden können, sind noch schwächer koordinierende und keiner F-Abstraktion unterliegenden Anionen wie z.B. das in dieser Arbeit verwendete $[1-R-CB_{11}F_{11}]^-$ ($R = H, C_2H_5$) (siehe Kapitel 3.1) erforderlich.

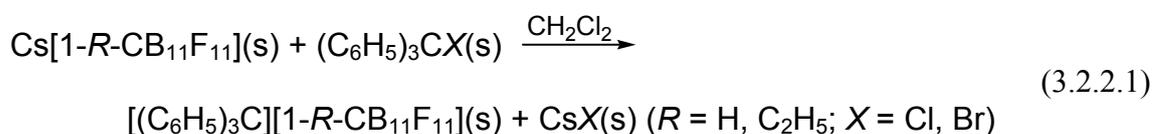
Ein bekanntes Beispiel einer $[R_3Si]^+$ -Spezies in kondensierter Phase ist das von Lambert *et al.* im Jahr 1993 mit dem Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Anion (TPFPB) stabilisierte $[(C_2H_5)_3Si]^+$ -Kation.^[19, 157] Reed *et al.* konnten ebenfalls 1993 die Isolierung des $[(C_3H_7)_3Si]^+$ -Kations mittels einer Einkristallstrukturanalyse in der Verbindung $[(C_3H_7)_3Si][CB_{11}H_6Br_6]$ belegen^[47] und 2002 über ein „freies“ Silyl-Kation mit dem $[(Mes)_3Si][1-H-CB_{11}(CH_3)_5Br_6] \cdot C_6H_6$ (Mes = Mesityl bzw. 2,4,6-Trimethylphenyl) berichten.^[58]

Nachfolgend wird über die Synthese des Trimethylsilyl-undecafluoro-1-H-1-carba-*closo*-dodecaborats $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ und des Trimethylsilyl-undecafluoro-1-ethyl-1-carba-*closo*-dodecaborat-Anions $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ berichtet, die ausgehend von den entsprechenden Cäsium-Salzen über die Trityl-Salze als Zwischenstufe verläuft. Die Strukturen der beiden Verbindungen konnten durch Röntgenstrahlbeugungsexperimente an Einkristallen

charakterisiert werden. Desweiteren wurden die Silyl-Verbindungen eingehend schwingungs- als auch NMR-spektroskopisch untersucht und das thermische Verhalten der neuen $[(CH_3)_3Si]^+$ -Salze analysiert.

3.2.2 Synthese

Die Synthese der Silyl-Salze verläuft in zwei Schritten ausgehend vom $Cs[1-R-CB_{11}F_{11}]$ ($R = H, C_2H_5$) (siehe Kapitel 3.1). Im ersten Schritt wird das Cäsium-Salz mit einem im Überschuss eingesetztem Triphenylmethyl- bzw. Tritylhalogenid in wasserfreiem Dichlormethan unter inerten Bedingungen entsprechend Gleichung 3.2.2.1 umgesetzt:



Um das zitronengelbe Produkt noch von überschüssigem Tritylhalogenid abzutrennen, wird das $[(C_6H_5)_3C][1-R-CB_{11}F_{11}]$ mit *n*-Pentan *abs.* gewaschen. Hierbei wird die gute Löslichkeit der molekularen Trityl-Verbindung in unpolaren Kohlenwasserstoffen ausgenutzt.

Die Umsetzung von 2,5 g $Cs[1-H-CB_{11}F_{11}]$ mit 1,15 Äquivalenten $(C_6H_5)_3CBr$ (siehe Gleichung 3.2.2.1) erfolgt unter Inertgasatmosphäre in ca. 15 mL Dichlormethan als Lösemittel. Nach vier Stunden Reaktionszeit und der Aufarbeitung mit *n*-Pentan wird ein zitronengelber Feststoff mit einer Ausbeute von rund 15 % erhalten. Die Erhöhung der Reaktionszeit auf vier Tage bringt lediglich 20 % Umsatz an $[(C_6H_5)_3C][1-H-CB_{11}F_{11}]$ (ca. 20 mL CH_2Cl_2). Ein erneutes Aufkondensieren der gleichen Menge Lösemittel, ein weiterer Tag Rühren und Aufarbeitung mit *n*-Pentan ergeben nochmals 13 % Produkt, die isoliert werden können.

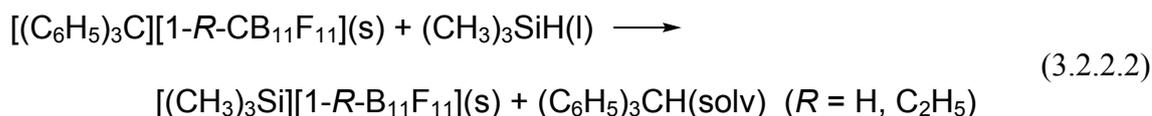
Somit bleibt festzustellen, dass die Umsetzung des nicht alkylierten Carborat-Clusters keine quantitative Ausbeute liefert. Dieser geringe Umsatz ist vermutlich einerseits auf die geringe Löslichkeit des nicht alkylierten Carborat-Anions in Dichlormethan und andererseits auf kinetische Einflüsse zurückzuführen. Trotz dieses Nachteils ist die Synthese des Trityl-Salzes lohnenswert, da dieses Produkt den einfachsten Zugang zum gewünschten $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ darstellt.

Die Synthese des $[(C_6H_5)_3C][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ erfolgt ebenfalls entsprechend Gleichung 3.2.2.1, wurde jedoch zuerst mit Triphenylmethylchlorid (Aldrich, Seelze, Deutschland, 98 %) in CH_2Cl_2 durchgeführt. Dabei zeigten die isolierten Substanzmengen sehr große Unterschiede, mit Produktausbeuten zwischen 5 % und 30 %. Auch eine Umsetzung in Acetonitril anstatt Dichlormethan brachte keine Verbesserung, denn die aufgrund der sehr guten Löslichkeit des Cs-Salzes in CH_3CN erwartete Erhöhung der Ausbeute blieb aus. Desweiteren ist das Produkt

im Gegensatz zum normalerweise zitronengelben Produkt grün-braun gefärbt. Anschließend erfolgten die Umsetzungen des $Cs[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ (1,2 g in 20 mL CH_2Cl_2) zum Trityl-Salz mit dem entsprechenden Bromid, wobei jeweils nahezu quantitative Ausbeuten an zitronengelbem Feststoff erhalten wurden.

Auffällig ist der gegenüber der Reaktion mit dem $[1-H-CB_{11}F_{11}]^-$ -Anion nahezu quantitative Umsatz, was wahrscheinlich für eine geringfügig bessere Löslichkeit des Cäsium-Salzes mit der ethylierten Cluster-Verbindung in relativ unpolaren Lösemitteln wie Dichlormethan spricht. Grund hierfür ist vermutlich der unsymmetrischere Aufbau des $[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]^-$ -Anions sowie die lipophile Ethyl-Gruppe.

Die zweite Stufe ist die Umsetzung der Trityl-Verbindung mit dem gewünschten Silan R_3SiH ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, \text{etc.}$) gemäß Gleichung 3.2.2.2, wobei in dieser Arbeit nur das Trimethylsilan als Reagenz verwendet wurde:



Bei der Metathese des Trityl-Salzes zum $[(CH_3)_3Si][1-R-CB_{11}F_{11}]$ ($R = H, C_2H_5$) wird das verwendete Trimethylsilan gleichzeitig als Reaktionspartner und Lösemittel verwendet. Dies ist möglich, da das ebenfalls bei der Reaktion entstehende Triphenylmethan gut in $(CH_3)_3SiH$ löslich ist und daher kein weiteres inertes Lösemittel, wie z.B. *n*-Pentan, verwendet werden muss (siehe Gleichung 3.2.2.2).

Sobald das $[(C_6H_5)_3C][1-H-CB_{11}F_{11}]$ mit dem Silan in Kontakt kommt, verfärbt sich die Substanz zunächst orange-rot, bevor sie sich entfärbt. Desweiteren verläuft die Reaktion exotherm, wodurch sich das Reaktionsgemisch erwärmt. Aus diesem Grund sollte die Reaktion anfangs bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden.

Die synthetisierten Trimethylsilyl-Salze sind sehr elektrophil und außerdem sehr feuchtigkeitsempfindlich, daher müssen diese unter sehr trockenen Bedingungen gehandhabt werden. Die in der Regel farblosen Salze können aufgrund der Darstellung der Trityl-Salze noch organische Reste sowie Lösemittelsuren enthalten, daher ist es von Vorteil, dass sowohl $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ als auch $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ durch Sublimation bei etwa 100 - 120 °C gereinigt werden können. Am Kühlfinger wird das farblose Produkt abgeschieden, während sich am Boden des Reaktionsgefäßes braun-schwarz gefärbte Rückstände ansammeln.

3.2.3 Einkristallstrukturanalyse

Der verhältnismäßig hohe Dampfdruck der beiden Silyl-Salze $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ und $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ ermöglichte das Züchten von sehr dünnen, plättchenartigen Einkristallen in evakuierten, verschlossenen Gefäßen bei 85 °C ($R = H$) bzw. 70 °C ($R = C_2H_5$). Geeignete Einkristalle für eine Strukturanalyse durch Röntgenstrahlbeugung wurden in einer Trockenbox in Perfluorpolyetheröl gebracht, unter dem Mikroskop ausgesucht und anschließend vermessen.

Die farblosen Verbindungen $[(CH_3)_3Si][1-R-CB_{11}F_{11}]$ mit $R = H, C_2H_5$ kristallisieren beide in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit jeweils vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, aber sind dennoch nicht isomorph.

Die kristallographischen Daten der Strukturlösung von $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ sind detailliert in Tabelle 3.2.3.1 (siehe Seite 72) angegeben und alle relevanten Strukturdaten der Verbindung $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ in Tabelle 3.2.3.3 (siehe Seite 74) übersichtlich zusammengefasst.

Die Lösung der Strukturen erfolgte mit Direkten Methoden, das anfängliche Strukturmodell wurde mittels Differenz-Fourier-Analysen vervollständigt. Die Positionen des Wasserstoff-Atoms im $[1-H-CB_{11}F_{11}]^-$ -Anion konnte ebenfalls aus der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und individuell verfeinert werden. Während alle Schweratome anisotrop verfeinert wurden, ist das H-Atom mit einem isotropen Temperaturfaktor berücksichtigt worden. Dagegen sind die Wasserstoff-Atome der Silyl-Kationen sowie der Ethyl-Gruppe im $[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]^-$ -Anion auf idealisierten Positionen mit einer C-H-Bindungslänge von 0,96 Å berechnet und als *riding model* in der Strukturverfeinerung behandelt worden.

Die verfeinerten Atomkoordinaten, die Temperaturfaktoren sowie die Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 6.4.1 bis 6.4.6 im Anhang (siehe Seiten 133 bis 139) aufgeführt.

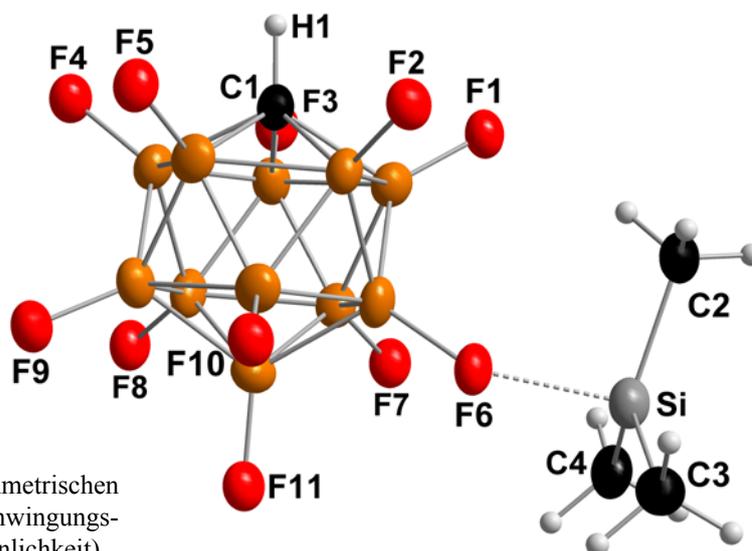


Abbildung 3.2.3.1: Darstellung der asymmetrischen Einheit von $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ (Schwingungsellipsoide mit 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 3.2.3.1: Kristallographische Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$.

Summenformel	$C_4H_{10}B_{11}F_{11}Si$
Formelgewicht	414,11 $g \cdot mol^{-1}$
Messtemperatur	100 K
Wellenlänge	CuK $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)
Kristallgröße	0,06 x 0,06 x 0,02 mm^3
Kristallform / Kristallfarbe	Plättchen / farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1 / c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	$a = 11,923(3) \text{ \AA}$ $b = 7,611(2) \text{ \AA}$ $\beta = 103,487(4)^\circ$ $c = 17,945(4) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	1538,6(6) \AA^3
Z	4
Dichte (röntgenographisch)	1,737 $g \cdot cm^{-3}$
Absorptionskoeffizient (CuK $_{\alpha}$)	2,342 mm^{-1}
Theta-Bereich für die Datensammlung	$3,81^\circ \leq \theta \leq 65,32^\circ$
Index-Bereiche	$-12 \leq h \leq 13, -8 \leq k \leq 8, -21 \leq l \leq 20$
Reflexe gemessen	14184
Reflexe unabhängig	1658 [$R(int) = 0,1661$]
Anzahl Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$	960
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares (basierend auf F^2)
Daten / Restraints / Variable	2658 / 0 / 248
Goodness-of-fit auf F^2	0,867
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,1155 P)^2]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0726 / wR2 = 0,1726$
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0,1890 / wR2 = 0,2236$
Extinktionskoeffizient	0,0075(9)
Rest-Differenzelektronendichten	0,346 und -0,425 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$
Hinterlegungsnummer	CCDC 638666

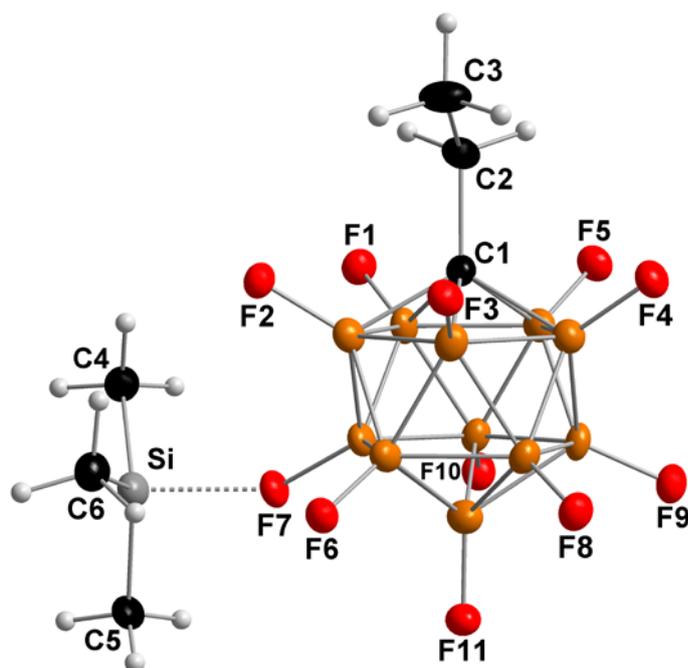


Abbildung 3.2.3.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ (asymmetrische Einheit) mit Schwingungsellipsoiden (25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Abbildungen 3.2.3.1 und 3.2.3.2 zeigen jeweils die asymmetrische Einheit der neuen Silylsalze. In beiden Grafiken ist sowohl das $[(CH_3)_3Si]^+$ -Kation als auch das jeweilige Carborat-Anion $[1-R-CB_{11}F_{11}]^-$ mit $R = H, C_2H_5$ dargestellt, wobei die Kationen und Anionen in beiden Kristallstrukturen isoliert nebeneinander vorliegen.

Wie in den Abbildungen angedeutet, gibt es jeweils geringe Wechselwirkungen zwischen dem Silyl-Kation und dem perfluorierten Carborat-Anion. Die $[(CH_3)_3Si]^+$ -Einheiten sind in beiden Fällen an einem *meta*-Fluoratom (relativ zum

Gerüst-Kohlenstoffatom) koordiniert, obwohl die höhere Ladungsdichte an der *para*-Position lokalisiert sein sollte. Dieses unerwartete Verhalten ist vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen.

Bei der einzigen direkt vergleichbaren Verbindung, $[(C_3H_7)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$, ist das Kation an der *para*-Position koordiniert.^[53] Aber hierfür werden in der Literatur keine strukturellen und spektroskopischen Daten angegeben.

In der folgenden Tabelle 3.2.3.2 sind ausgewählte Parameter von $(CH_3)_3Si$ -Baueinheiten innerhalb verschiedener Verbindungen einander gegenüber gestellt.

Tabelle 3.2.3.2: Vergleich ausgewählter Parameter von $(CH_3)_3Si$ -Baueinheiten in verschiedenen Verbindungen.

Verbindung	Winkelsumme C-Si-C / °	Abweichung Planarität / Å ^[a]	mittl. Si-C- Abstand / Å	Si-X- Abstand / Å	Atom X
$Me_3Si[1-H-CB_{11}F_{11}]^{[b]}$	354,4(3)	0,250	1,821(7)	1,901(4)	F
$Me_3Si[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]^{[b]}$	354,4(3)	0,253	1,823(5)	1,878(3)	F
$[Me_3Si-H-SiMe_3]$	350,1(7)	0,339	1,839(1)	1,62(2)	H
$[1-H-CB_{11}Cl_{11}]^{[c]}$	349,9(6)	0,341	1,838(1)	1,60(2)	H
$Me_3SiNCB(CN)_2F^{[d]}$	349,9(1)	0,341	1,835(2)	1,872(2)	N
$Me_3SiF^{[e]}$	334,5(2)	0,551	1,848(1)	1,600(1)	F

[a] Abstand des Silicium-Atoms zur Ebene der drei Methyl-C-Atome im Me_3Si -Fragment. [b] Diese Arbeit.

[c] Lit. [158]. [d] Lit. [95]. [e] Lit. [159].

Tabelle 3.2.3.3: Kristallographische Daten zur Röntgenstrukturanalyse von [(CH₃)₃Si][1-C₂H₅-CB₁₁F₁₁].

Summenformel	C ₆ H ₁₄ B ₁₁ F ₁₁ Si
Formelgewicht	442,17 g·mol ⁻¹
Messtemperatur	100 K
Wellenlänge	CuK _α -Strahlung (λ = 1,54178 Å)
Kristallgröße	0,08 x 0,03 x 0,02 mm ³
Kristallform / Kristallfarbe	irregulärer Block / farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 7,384(1) Å <i>b</i> = 25,491(4) Å β = 110,063(2) ° <i>c</i> = 10,037(1) Å
Volumen der Elementarzelle	1774,6(4) Å ³
<i>Z</i>	4
Dichte (röntgenographisch)	1,655 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient (CuK _α)	2,131 mm ⁻¹
Theta-Bereich für die Datensammlung	3,47° ≤ θ ≤ 64,71°
Index-Bereiche	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Reflexe gemessen	16057
Reflexe unabhängig	2888 [<i>R</i> (int) = 0,1302]
Anzahl Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)	1275
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares (basierend auf <i>F</i> ²)
Daten / Restraints / Variable	2888 / 0 / 262
Goodness-of-fit auf <i>F</i> ²	0,863
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0954 P)^2]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0666 / <i>wR</i> 2 = 0,1450
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	<i>R</i> 1 = 0,1488 / <i>wR</i> 2 = 0,1786
Extinktionskoeffizient	-
Rest-Differenzelektronendichten	0,337 und -0,442 e·Å ⁻³
Hinterlegungsnummer	CCDC 638665

Das $[(CH_3)_3Si]^+$ -Kation in den beiden neuen Salzen weist trotz unterschiedlicher Kristallpackungen nahezu identische intramolekulare Bindungslängen und -abstände auf. Der mittlere Si-C-Abstand beträgt im $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ 1,821(7) Å und in der Verbindung mit dem ethylierten Cluster-Anion 1,823(5) Å. Wenngleich das Trimethylsilyl-Kation auch in diesen Salzen nicht völlig planar ist, erreicht die Summe der drei C-Si-C-Winkel mit 354,4(3) ° (siehe Tabelle 3.2.3.3) den größten Wert im Vergleich mit den anderen aufgeführten $[(CH_3)_3Si]^+$ -Addukten.

Eine genauere Betrachtung der intermolekularen Kontakte zeigt, dass das Si-Atom in beiden Salzen neben dem kurzen Si...F-Abstand von 1,878(3) und 1,901(4) Å einen zweiten Si...F-Kontakt an der gegenüberliegenden Seite zu einem weiteren Carborat-Anion ausbildet, der nur 2,922(4) Å im Fall des $[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]^-$ -Anions und sogar nur 2,796(5) Å für das $[1-H-CB_{11}F_{11}]^-$ -Anion beträgt und damit deutlich kürzer als übliche Si...F-Kontakte mit Abständen zwischen 3,2 und 3,6 Å ist. Die Summe der beiden Si...F-Abstände für jedes Silyl-Kation ist innerhalb von 0,1 Å konstant. Ebenfalls vorhandene F...HCH₂-Si-Kontakte auf der Rückseite des Kations schirmen das zentrale Silicium-Atom jedoch nicht ab.

Ein Vergleich der B-F-Abstände in den beiden Käfigen zeigt eine signifikante Verlängerung der koordinierenden B-F-Bindung im Vergleich zu den übrigen Bindungen. Diese Bindung ist gegenüber dem Durchschnitt der anderen B-F-Bindungslängen, die jeweils 1,37(2) ($[1-H-CB_{11}F_{11}]^-$) und 1,37(1) Å ($[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]^-$) betragen, um 0,085(8) bzw. 0,103(6) Å verlängert. Eine solche Verlängerung der B-F-Bindung des zweiten, auf der gegenüberliegenden Seite schwach an das Silyl-Kation koordinierenden Carborat-Anions, ist nicht zu beobachten. Auch der Carborat-Käfig zeigt keine systematische Verzerrung infolge der Adduktbildung.

Die Bindungslängen und -winkel sind in beiden Anionen nahezu identisch und liegen im typischen Bereich für Bor-Bor- bzw. Bor-Kohlenstoff-Bindungen in Carborat-Clustern.^[160]

Die C-H-Bindungslänge im nicht alkylierten $[1-H-CB_{11}F_{11}]^-$ -Anion beträgt 0,99(6) Å und ist damit nicht signifikant länger als die berechneten C-H-Abstände von 0,96 Å innerhalb des Silyl-Kations.

Die Anordnung der Anionen und Kationen innerhalb der Kristallstrukturen von $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ und $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ sind in den Abbildungen 3.2.3.3 und 3.2.3.4 mit Schwingungsellipsoiden (25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) wiedergegeben. Die Kristallstruktur von $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ ist in Richtung der kristallographischen *b*-Achse abgebildet, wogegen die Elementarzelle von $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ in Blickrichtung *a* dargestellt ist (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fluor-Atome nicht abgebildet).

Der Si-Si-Abstand ist innerhalb des Silyl-Salzes mit dem $[1-H-CB_{11}F_{11}]^-$ -Anion, wie zu erwarten, mit 7,047(4) Å signifikant kürzer als in der anderen Verbindung (8,746(3) Å). Dies ist auf den größeren Platzanspruch der Ethyl-Gruppe gegenüber dem H-Atom zurückzuführen.

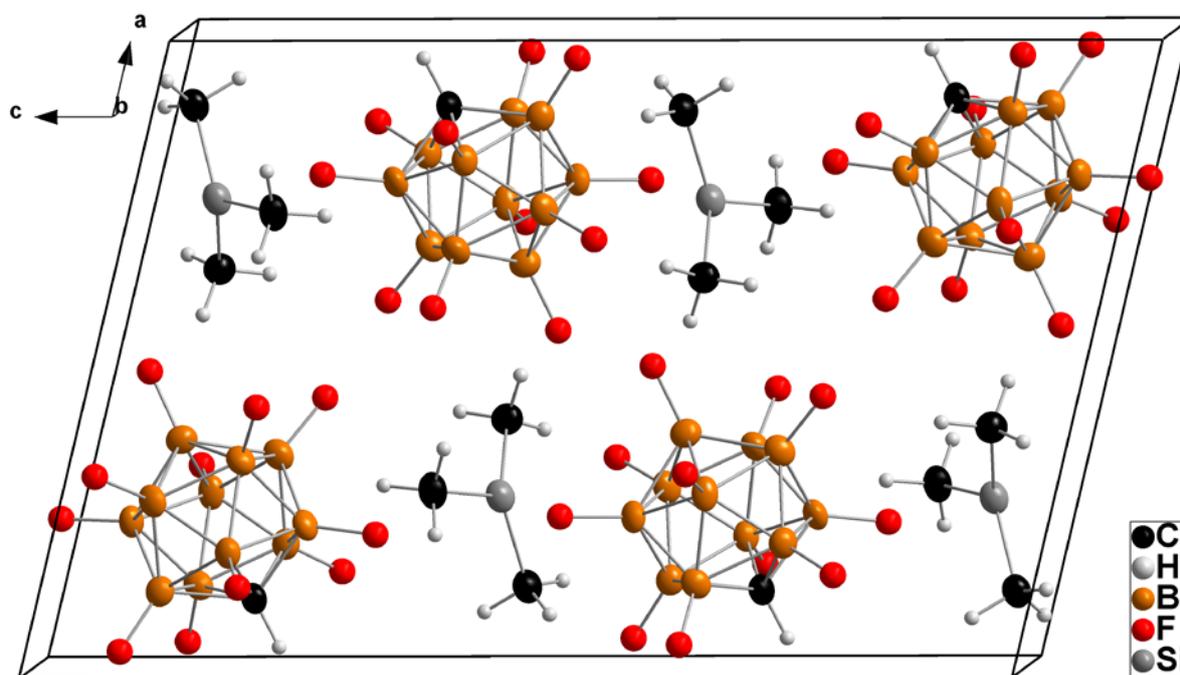


Abbildung 3.2.3.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ mit eingezeichneter Elementarzelle mit Schwingungsellipsoiden (25 %) (Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse).

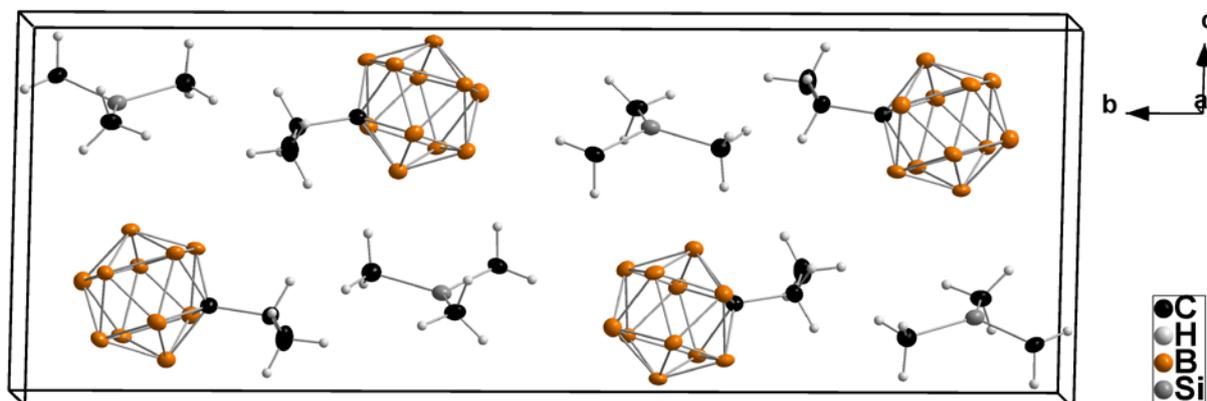


Abbildung 3.2.3.4: Elementarzelle der $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ -Struktur (ohne Fluor-Atome) in Blickrichtung a mit Schwingungsellipsoiden (25 %).

3.2.4 Schwingungsspektroskopie

Der Zugang zu den reinen, neuen Trimethylsilyl-Salzen $[(CH_3)_3Si][1-R-CB_{11}F_{11}]$ ($R = H$ bzw. C_2H_5) ermöglicht eine umfassende schwingungsspektroskopische Studie der $[(CH_3)_3Si]^+$ -Gruppe und einen Vergleich des Anioneneinflusses auf die charakteristischen Schwingungen.

Die irreduzible Darstellung der 22 Normalschwingungen des $[(CH_3)_3Si]^+$ -Kations mit der Punktgruppensymmetrie C_{3h} lautet:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 6 A' (\text{Ra, p}) + 5 A'' (\text{IR}) + 7 E' (\text{IR; Ra, dp}) + 4 E'' (\text{Ra, dp}) \quad (3.2.4.1)$$

Die symmetrische A' -Schwingung und die entartete E'' -Schwingung sind jeweils nur Raman-aktiv. Dagegen ist die Rasse A'' nur IR-aktiv und die E' -Schwingungen werden sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum beobachtet.

Diese insgesamt 33 Schwingungsfreiheitsgrade verteilen sich auf zwölf Valenzschwingungen (9 $\nu(C-H)$ und 3 $\nu(Si-C)$), elf Deformationsschwingungen (9 $\delta(CH_3)$ und 2 $\delta(SiC_3)$), sieben Rockingschwingungen (6 $\rho(CH_3)$ und 1 $\rho(SiC_3)$) und drei Torsionsschwingungen ($\tau(CH_3)$). Im IR sollten theoretisch 12 und im Raman 17 Schwingungsmoden zu beobachten sein. Die Auswertung (siehe Tabelle 3.2.4.1) der gemessenen Spektren zeigt, dass die Anzahl der beobachteten IR- und Raman-Banden wesentlich geringer als die theoretisch berechnete ist. Dies ist auf Schwingungsüberlagerungen mit den Banden der anionischen Cluster, zufälligen Schwingungsentartungen und zu geringen Bandenintensitäten zurückzuführen.

In Abbildungen 3.2.4.1 und 3.2.4.2 sind die IR- und Raman-Spektren von $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ sowie $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ wiedergegeben. Die Raman-Spektren wurden in abgeschmolzenen Schmelzpunktkapillaren in einem kalten Stickstoffstrom bei einer Temperatur von etwa $-100\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen und die IR-Spektren als fein verteiltes Pulver zwischen Si-Scheiben vermessen.

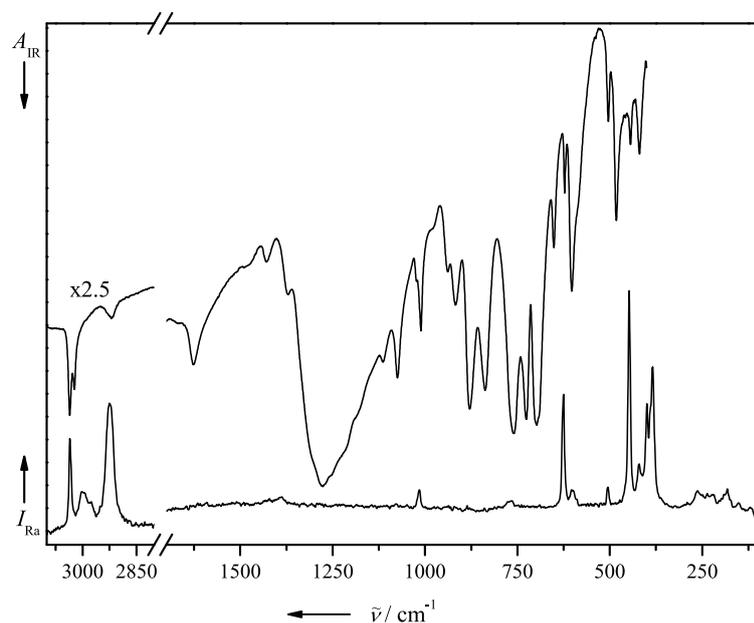


Abbildung 3.2.4.1: IR- und Raman-Spektrum von $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ (IR-Spektrum als Pulver zwischen Si-Scheiben).

Die experimentell ermittelten sowie die theoretisch berechneten Bandenpositionen sind in Tabelle 3.2.4.1 aufgeführt. Es sind jedoch nur die Bandenpositionen des $[(CH_3)_3Si]^+$ -Kations angegeben, da die Banden der Anionen bereits im Kapitel 3.1.3 analysiert wurden.

Die in Tabelle 3.2.4.1 aufgeführte Zuordnung der Fundamentalschwingungen basiert auf der Anwendung der Auswahlregeln, der charakteristischen Bandenpositionen und Vergleich mit den berechneten Bandenpositionen und -intensitäten.

Tabelle 3.2.4.1: Beobachtete und berechnete^[a] Bandenpositionen und -intensitäten des [(CH₃)₃Si]⁺-Kations in den Verbindungen Cs[1-H-CB₁₁F₁₁] und Cs[1-C₂H₅-CB₁₁F₁₁].

[(CH ₃) ₃ Si] ⁺			[(CH ₃) ₃ Si][1-H-CB ₁₁ F ₁₁]			[(CH ₃) ₃ Si][1-C ₂ H ₅ -CB ₁₁ F ₁₁]			Zuordnung
$\tilde{\nu}_{\text{calc.}}$	$I_{\text{IR}}^{[c]}$	$I_{\text{Ra}}^{[d]}$	Rasse	IR ^[b, e]	Raman ^[b, e]	IR ^[b, e]	Raman ^[b, e]	Raman ^[b, e]	
3140	-	58	A'						$\nu_s(\text{C-H})$
3139	5,1	69	E'	3036 w	3035 m, vbr				$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
3072	-	99	E''		3002 w, vbr			2994 m, br	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
3071	18	-	A''			2992 vw			$\nu_s(\text{C-H})$
3023	-	500	A'	2919 vw	2925 s, vbr			2926 s, vbr	$\nu_s(\text{C-H})$
3018	37	10	E'			2953 vw			$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
1438	24	-	A''	1436 vw					$\delta_s(\text{CH}_3)$
1435	-	5,1	A'						$\delta_s(\text{CH}_3)$
1430	-	3,7	E''		1387 vw, br			1392 w, br	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1429	5,8	4,0	E'	1429 w				1385 w, br	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1305	-	0,3	A'						$\delta_s(\text{CH}_3)$
1298	48	0,6	E'	1305 Anion		1285 Anion			$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
908	124	0,7	E'	879 m		909 w			$\rho(\text{CH}_3)$
842	64	-	A''	837 m		868 m			$\rho(\text{CH}_3)$
760	11	3,5	E'	760 Anion	772 vw, br	765 vw	770 w		$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$
725	-	1,6	A'						$\rho(\text{CH}_3)$
647	-	0,6	E''						$\rho(\text{CH}_3)$
604	-	32	A'		625 s			629 s	$\nu_s(\text{SiC}_3)$
222	2,0	-	A''						$\delta_{\text{oop}}(\text{SiC}_3)$
218	3,1	2,9	E'						$\rho_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$
76	0,9	-	A''						$\tau(\text{CH}_3)$
36	-	0,3	E''						$\tau(\text{CH}_3)$

[a] B3LYP/6-311++G(2d,2p).^[161] [b] Wellenzahlen in cm⁻¹. [c] IR-Intensitäten in km·mol⁻¹. [d] Raman-Aktivitäten in Å⁴·amu⁻¹.

[e] Intensitäten bezogen auf die Bandenintensitäten im Cs[1-*R*-CB₁₁F₁₁] (*R* = H, C₂H₅).

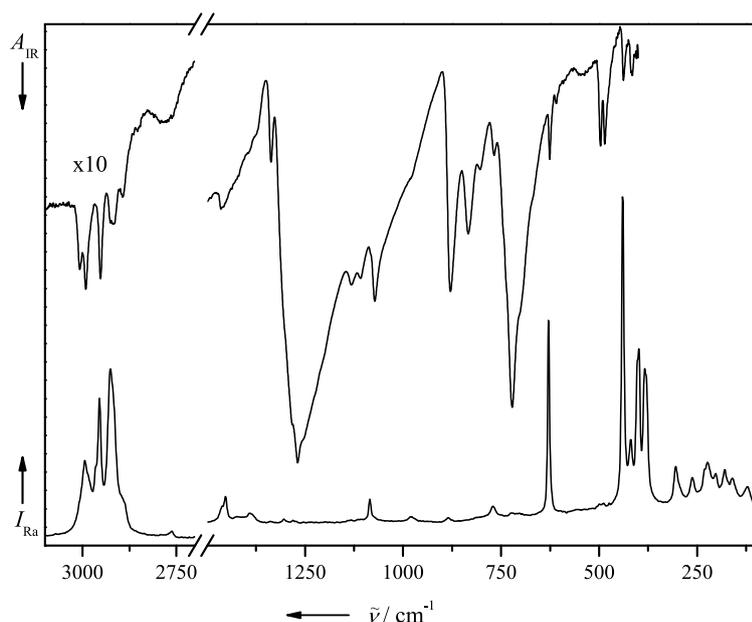


Abbildung 3.2.4.2: IR- und Raman-Spektrum von $(CH_3)_3Si[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ (IR-Spektrum als Pulver zwischen Si-Scheiben).

Die Spektren von $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ zeigen im Vergleich zu denen von $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ zu höheren Wellenzahlen verschobene $\nu(C-H)$ - und $\delta(CH_3)$ -Banden des Trimethylsilyl-Kations. Der gleiche Trend gilt ebenfalls für die C-H-Valenzschwingungen der Anionen in den entsprechenden Cäsium-Verbindungen. Grund hierfür könnten die geringfügig unterschiedlichen Koordinationsfähigkeiten der beiden Anionen sein.

Desweiteren ist das $[(CH_3)_3Si]^+$ -Kation in der nicht alkylierten Verbindung geringfügig planarer und der mittlere Si-C-Abstand weist einen kleineren Wert auf. Dies wiederum bedingt etwas stärkere Bindungen einhergehend mit höheren Schwingungsfrequenzen.

3.2.5 NMR-Spektroskopie

Seit zwei Jahrzehnten sind Silyl-Kationen Gegenstand zahlreicher struktureller und spektroskopischer Untersuchungen.^[2, 20, 57, 58]

Als Maß für den Kationen-Charakter wird dabei der C-Si-C-Bindungswinkel bzw. die Abweichung von der SiC_3 -Planarität sowie die Verschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals zu höheren Frequenzen angesehen. Quantenmechanische Berechnungen weisen Silyl-Kationen in nicht oder äußerst schwach koordinierenden Lösemitteln Werte im Bereich $400 > \delta(^{29}Si) > 200$ ppm zu, während Wechselwirkungen mit dem Medium zu drastisch verringerten Resonanzfrequenzen führen, $190 > \delta(^{29}Si) > -50$ ppm.^[162, 163]

Nahezu planare Silyl-Kationen wurden bisher nur bei Salzen mit schwach koordinierenden Anionen und sterisch anspruchsvollen Substituenten am Silicium (z.B. Mesityl bzw. 2,4,6-Trimethylphenyl^[58]) beobachtet. Um den Einfluss der Koordination von Lösemitteln am Silyl-Kation zu vermeiden, wurden auch Festkörper- ^{29}Si -CPMAS-NMR-Messungen

durchgeführt.^[2, 20, 57, 58, 150] Salzschnmelzen bzw. Ionische Flüssigkeiten mit Silyl-Kationen, in denen wegen der isotropen Kation-/Anion-Wechselwirkungen planare Silyl-Kationen vorliegen sollten, wurden bisher nicht untersucht.

Der niedrige Schmelzpunkt von [(CH₃)₃Si][1-C₂H₅-CB₁₁F₁₁] erlaubt daher eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung des [(CH₃)₃Si]⁺-Kations bei 90 °C in flüssiger Phase ohne Verwendung eines Lösemittels.

Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 3.2.5.1 den berechneten sowie denjenigen aus der Literatur^[164] gegenübergestellt.

Tabelle 3.2.5.1: Experimentelle und berechnete NMR-Parameter von Trimethylsilyl-Spezies.^[a]

Parameter ^[b]	(CH ₃) ₄ Si ^[c]	(CH ₃) ₃ SiCl ^[c]	(CH ₃) ₃ SiF ^[c]	[(CH ₃) ₃ Si] ⁺	[(CH ₃) ₃ Si] ⁺ ...FH	[(CH ₃) ₃ Si] [1-C ₂ H ₅ -B ₁₁ F ₁₁] ^[d]
$\sigma(^{29}\text{Si}) \perp$	329	279	277	-231	71	
$\sigma(^{29}\text{Si}) \parallel$	329	307	320	237	246	
$\delta(^{29}\text{Si})$	0,0	40,4	37,3	404	200	
$\delta(^{29}\text{Si}) \text{ exp.}$	0,0	30,3	32,0			138
$\delta(^{13}\text{C})$	0,0	4,3	0,4	14,9	4,7	
$\delta(^{13}\text{C}) \text{ exp.}$	0,0	3,4	-0,3			-2,6 ^[e]
$^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si})$	-43,5	-49,4	-52,8	-31,4	-45,4	
$^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) \text{ (FC)}$	-44,0	-50,7	-54,1	-37,9	-49,2	
$ ^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) \text{ exp.}$	51,0	57,7	60,5	-	-	53

[a] Abschirmung σ bzw. Chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz. [b] Berechnete Werte, GIAO-B3LYP/6-311++G(2d,2p)^[161], FC = Fermi-Kontakt-Term. [c] Experimentelle Werte, Lit. [164]. [d] Diese Arbeit, Messtemperatur 90 °C. [e] Referenz DMSO (ext.) bei 39,5 ppm. Anion $\delta(^{13}\text{C})$ / ppm: 7,1 (CH₃), 13,6 (CH₂), 24,6 (CB₁₁F₁₁). Kation $\delta(^1\text{H})$ / ppm: 0,9 ppm.

Gegenüber den für [(CH₃)₃Si][B(C₆F₅)₄] ($\delta(^{29}\text{Si}) = 84,8$ ppm)^[150] bzw. [(CH₃)₃Si-H-Si(CH₃)₃][1-H-CB₁₁Cl₁₁] ($\delta(^{29}\text{Si}) = 85,4$ und $82,2$ ppm)^[158] mittels CPMAS-NMR ermittelten $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werten ist die ²⁹Si-Resonanz von [(CH₃)₃Si][1-C₂H₅-CB₁₁F₁₁] mit $\delta(^{29}\text{Si}) = 138$ ppm deutlich entschirmt (Singulett mit einer Halbwertsbreite von 35,4 Hz), erreicht aber bei weitem nicht den für das freie Kation berechneten Wert von $\delta(^{29}\text{Si}) = \text{ca. } 400$ ppm.

Die zum Vergleich für das Tetramethylsilan (TMS) und die Trimethylsilylhalogenide durchgeführten Rechnungen^[161] geben die experimentellen Trends wieder, machen jedoch deutlich, dass die Abschirmung des planar koordinierten Siliciums im freien Kation durch eine extreme Anisotropie gekennzeichnet ist.

Um die experimentellen Verhältnisse möglichst realistisch zu modellieren, wurde ein HF-Molekül über dem Si-Atom, mit dem durch die Strukturanalyse ermittelten Si-F-Kontakt von 1,90 Å (siehe Kapitel 3.2.3), fixiert. Obwohl die strukturellen Parameter sich kaum ändern, sinkt die chemische Verschiebung auf etwa 200 ppm, wobei sich die berechnete Anisotropie von 469 auf 175 ppm verringert.

Das $[(CH_3)_3Si]^+$ -Kation ist also bestens dazu geeignet, das Koordinationsvermögen von schwach koordinierenden Anionen zu bewerten. Bei dem Silyl-Kation mit den sterisch anspruchsvollen Mesityl-Liganden werden die interionischen Wechselwirkungen nivelliert und unabhängig von der Art des schwach koordinierenden Gegenions $[B(C_6F_5)_4]^{-[21]}$ und $[1-H-CB_{11}Me_5Br_6]^{-[58]}$ wie in Toluol-Lösungen^[150] betragen die $\delta(^{29}Si)$ -Verschiebungen ca. 225 ppm.

In der Abbildung 3.2.5.1 ist ein Ausschnitt aus dem 1H -NMR-Spektrum von $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ dargestellt und das Protonen-gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum sowie das 1H -entkoppelte $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum sind in Abbildung 3.2.5.2 wiedergegeben.

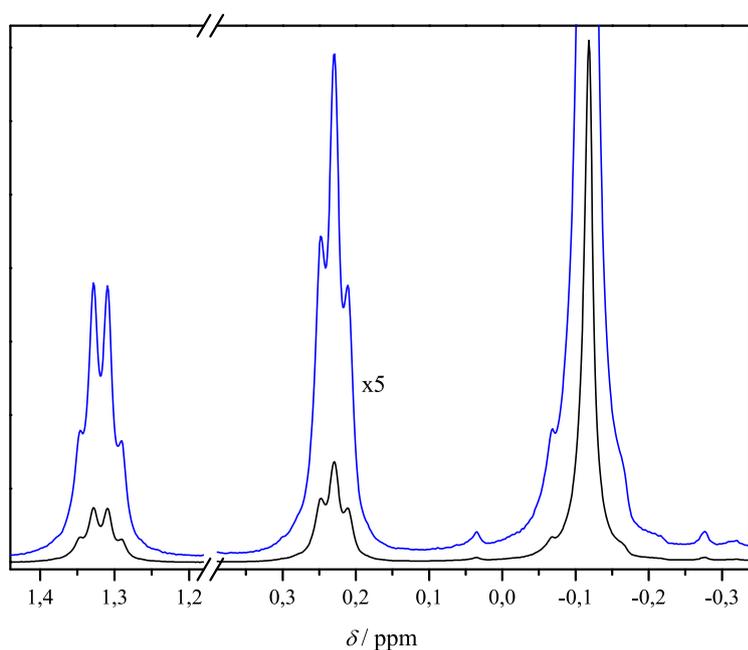


Abbildung 3.2.5.1: 1H -NMR-Spektrum von $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$.

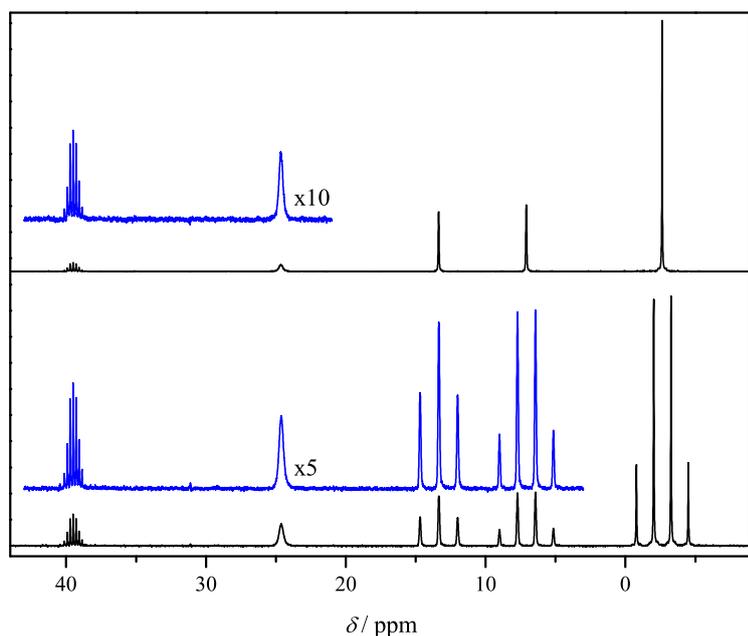


Abbildung 3.2.5.2: ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (oben) von $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$.

Die 1H - und ^{13}C -Verschiebungen von $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ sind mit $\delta(^1H) = 0,9$ ppm (Referenz CH_3 -Gruppe des Anions bei $\delta(^1H) = 1,24$ ppm in CD_3CN bei Raumtemperatur) bzw. $\delta(^{13}C) = -2,6$ ppm in einem für eine Trimethylsilyl-Gruppe normalen Bereich.

Überraschend ist die relativ kleine $^1J(^{13}C, ^{29}Si)$ -Kopplung von 53 Hz. Dagegen stimmt die $^3J(C^1H_3, C^1H_2)$ -Kopplungskonstante von 7,3 Hz gut mit der in Lösung gemessenen überein (siehe Kapitel 3.1.4.3).

Die Rechnungen bestätigen, dass der Wert durch den Fermi-Kontakt-Term dominiert wird, der im freien Kation jedoch kleiner als in TMS ist, und zusätzlich noch durch einen signifikanten negativen paramagnetischen Spin-Orbit-Term verringert wird. Im HF-komplexierten Kation ist der FC-Term deutlich größer, so dass der berechnete $^1J(^{13}C, ^{29}Si)$ -Wert ebenso wie der experimentelle Wert zwischen dem des TMS und des Trimethylsilylchlorids liegt.

Leider werden in der Literatur [150] und [158] keine weiteren NMR-Parameter über das $[(CH_3)_3Si]^+$ -Kation mitgeteilt und ein entsprechender Vergleich mit experimentellen Werten ist somit nicht möglich.

3.2.6 Elektrische Eigenschaften

Um festzustellen, ob es sich bei den neuen Silyl-Verbindungen um molekulare Addukte oder Salze handelt, wurde die Leitfähigkeit von $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ in einer kleinen Leitfähigkeitsmesszelle (siehe Kapitel 5) unter Argon bestimmt. Für die Schmelze bei 90 °C ergibt sich eine Leitfähigkeit von $2,5$ $mS \cdot cm^{-1}$. Eine 1 molare Lösung in CH_3CN bei Raumtemperatur zeigt ebenfalls einen Wert von $2,5$ $mS \cdot cm^{-1}$. Mit diesem Wert liegt $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ im typischen Bereich für Ionische Flüssigkeiten mit Leitfähigkeiten von $1,5$ und 8 $mS \cdot cm^{-1}$ [85] und ist, aufgrund des Kriteriums eines Schmelzpunktes (siehe Kapitel 3.2.7) deutlich unterhalb von 100 °C, [27] als Ionische Flüssigkeit einzustufen.

3.2.7 Thermische Eigenschaften

3.2.7.1 $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$

In Abbildung 3.2.7.1.1 ist die DSC-Kurve von $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ dargestellt. Diese Verbindung weist eine Phasenumwandlung auf, welche mit 95 °C ($\Delta H = 1,5$ $kJ \cdot mol^{-1}$) höher als die im $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ (siehe Abbildung 3.2.7.2.1 auf Seite 84) liegt. Bezogen auf den Schmelzvorgang verläuft die Umwandlung jedoch weniger endotherm. Die Verbindung schmilzt unzersetzt bei 125 °C ($\Delta H = 8,2$ $kJ \cdot mol^{-1}$) und ist bis zu einer Temperatur von 215 °C thermisch stabil (stark exotherme Zersetzung, $\Delta H = -24$ $kJ \cdot mol^{-1}$).

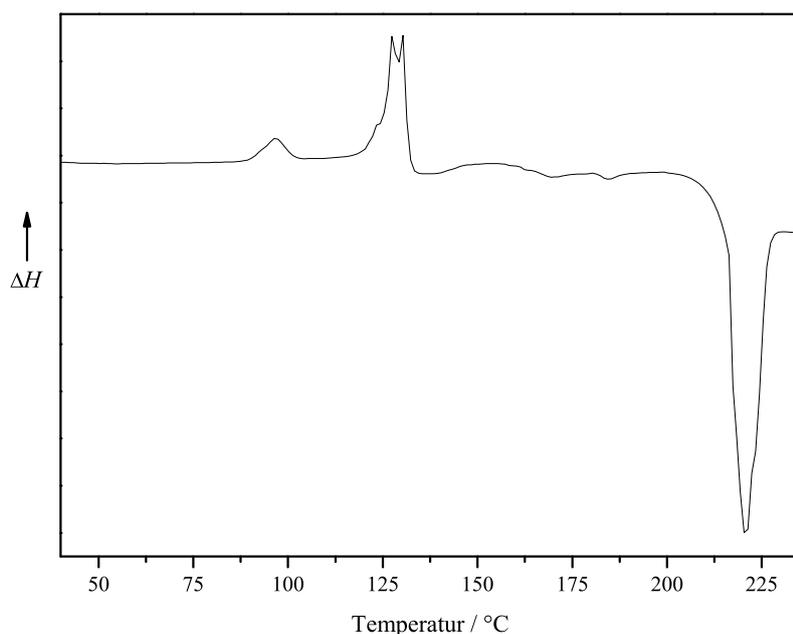


Abbildung 3.2.7.1.1: DSC-Kurve von $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$.

3.2.7.2 $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$

Laut Differential Scanning Calorimetry (siehe Abbildung 3.2.7.2.1) wie auch visuell zeigt das Salz $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ eine endotherme Phasenumwandlung bei 65 °C ($\Delta H = 3,3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), bei der die Kristalle transparent werden, und weist einen Schmelzpunkt von 75 °C ($\Delta H = 4,8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) auf. Ab 220 °C tritt eine stark exotherme Zersetzung ($\Delta H = -33\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) unter Gasentwicklung auf.

Der thermische Abbau wird zudem an einer Vakuumapparatur mit angeschlossener IR-Spektrometrie verfolgt. Dazu werden in einer Trockenbox 30 mg $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ in ein zylindrisches Reaktionsgefäß aus Glas ($V = 8,0\text{ ml}$) mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) eingewogen. Die Erwärmung erfolgt mittels eines Silikonölbads mit einer Heizrate von etwa 5 °C pro Minute. Während der Erwärmung werden in regelmäßigen Abständen IR-Spektren in der Gasphase aufgenommen, wobei jedoch keine gasförmigen Substanzen detektiert werden können. Bis zu einer Temperatur von rund 215 °C kann kein Druckanstieg festgestellt werden. Ab dieser Temperatur verfärbt sich der farblose Feststoff bräunlich und eine Gasentwicklung wird beobachtet.

Das entsprechende IR-Gasphasenspektrum der Zersetzungsprodukte von $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ ist in Abbildung 3.2.7.2.2 wiedergegeben. Die gasförmigen Produkte bestehen aus CH_4 , SiF_4 und weiteren bisher noch nicht identifizierten Verbindungen.

Entsprechend der Definition von Ionischen Flüssigkeiten, die einen Schmelzpunkt von weniger als 100 °C aufweisen,^[27] gehört somit das $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ zu dieser Verbindungsklasse, allerdings mit dem sehr reaktiven $[(CH_3)_3Si]^+$ -Kation. Dies ist das erste Beispiel einer Ionischen Flüssigkeit mit einem solch stark elektrophilen und sehr hydrolyseempfindlichen Kation.

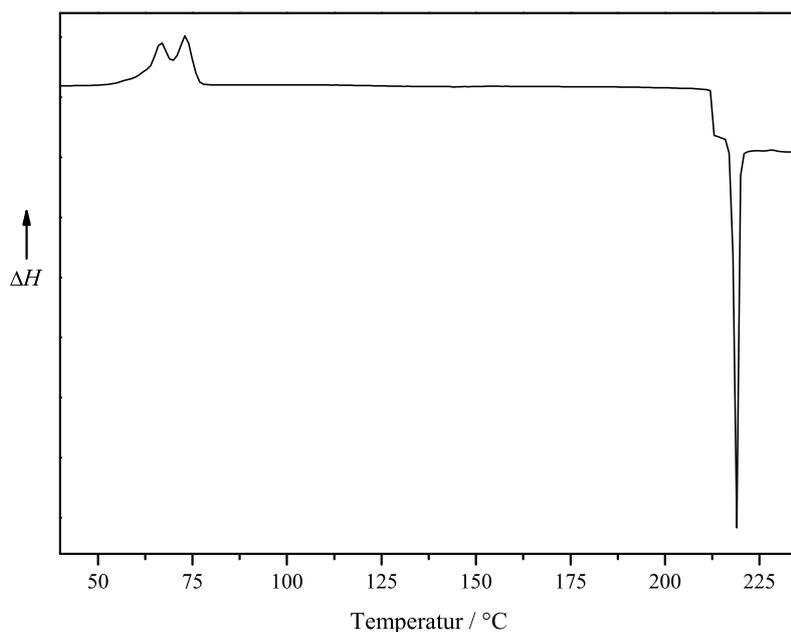


Abbildung 3.2.7.2.1: DSC-Kurve von $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$.

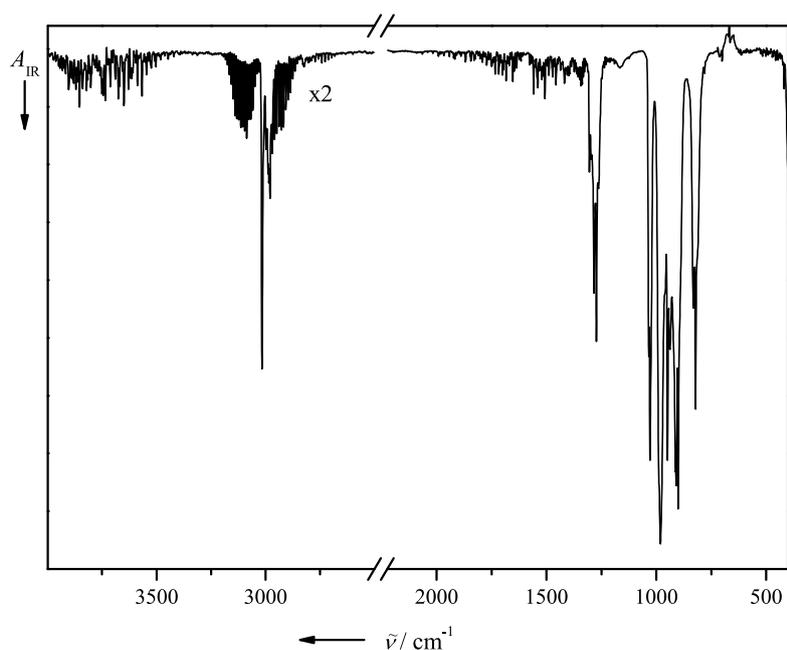


Abbildung 3.2.7.2.2: IR-Gasphasenspektrum der Zersetzungsprodukte von $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$.

3.2.8 Experimentelles

$[(C_6H_5)_3C][1-H-CB_{11}F_{11}]$. In einen Schenkel einer H-förmigen Glas-Apparatur, bestehend aus zwei zylindrischen Reaktionsgefäßen ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2,5$ cm, $V = 50$ mL) mit jeweils einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) und einem PTFE-ummantelten Magnetrührkern, die über eine Glasfritte (Porengröße D4) miteinander verbunden sind, werden 3,227 g (6,81 mmol) $Cs[1-H-CB_{11}F_{11}]$ eingewogen und im dynamischen Vakuum sorgfältig getrocknet. Nun werden in einer Trockenbox 2,540 g (7,86 mmol, 1,15 Äquivalente) $(C_6H_5)_3CBr$ (Aldrich, Seelze, Deutschland, 98 %) auf das Cs-Salz eingewogen und die Schlenkapparatur nochmals für eine Stunde evakuiert.

Es werden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ca. 30 mL Dichlormethan *abs.* (Aldrich, Seelze, Deutschland, wasserfrei, $\geq 99,8\%$) auf den Feststoff kondensiert und die entstandene Suspension für einen Tag bei Raumtemperatur kräftig gerührt, wobei diese sich bereits nach kurzer Zeit gelb-orange färbt. Nachdem der Feststoff sedimentiert ist, wird die gelb-orangefarbene Lösung so filtriert, dass kein, bei der Reaktion entstandenes, CsBr in den Ansatz der Glasfritte gelangt. Es bleibt eine gelb gefärbte Suspension zurück. Nun wird das Lösemittel des Filtrats im statischen Vakuum vollständig auf die im flüssigen N_2 gekühlte Suspension zurückkondensiert, wobei ein orangefarbener Feststoff im Reaktionsgefäß verbleibt. Anschließend wird die Suspension für etwa fünf Minuten weiter gerührt, um restliches Produkt in die Lösemittelphase zu waschen. Nach dieser Zeit wird gewartet, bis der Feststoff sich wieder abgesetzt hat und die Suspension erneut filtriert.

Dieser Vorgang, das Rühren der Suspension, das Sedimentieren des Feststoffs, das Filtrieren der Lösung sowie das Zurückkondensieren des Lösemittels auf das Reaktionsgemisch, wird solange (etwa zehn Mal) durchgeführt, bis die Suspension nahezu farblos ist.

Die orangefarbene Lösung wird nun im dynamischen Vakuum vollständig bis zur Trockene eingengt und es verbleibt ein orangefarbener Rückstand. Um überschüssiges Triphenylmethylbromid aus dem Rückstand zu entfernen, werden etwa 25 mL trockenes *n*-Pentan (Fluka, Buchs, Schweiz, absolut, über Molekularsieb, $H_2O \leq 0,005\%$, $\geq 99,0\%$) auf diesen Rückstand kondensiert ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) und die Suspension für eine Stunde kräftig gerührt. Dabei wird der Rückstand zerkleinert und ein feiner zitronengelber Feststoff sowie eine farblose Lösung werden erhalten. Nach dem Absetzen des Niederschlags wird die Flüssigkeit vorsichtig dekantiert und über die Glasfritte auf die Eduktseite filtriert. Nun wird das Lösemittel unter statischem Vakuum bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ auf die Produktseite zurückkondensiert und es bleibt farbloses $(C_6H_5)_3CBr$ zurück. Die Suspension wird wiederum für etwa fünf Minuten gerührt und die Lösung nach dem Absetzen des Feststoffs erneut filtriert. Dieser Vorgang (das Rühren der Suspension, das Absetzen des Feststoffs, das Filtrieren der Lösung und das Zurückkondensieren des *n*-Pentans) wird fünfmal wiederholt.

Das Lösemittel wird nun vollständig im dynamischen Vakuum bei Raumtemperatur entfernt und der verbleibende Feststoff für 16 Stunden unter diesen Bedingungen getrocknet. Es werden 1,170 g zitronengelbes $[(C_6H_5)_3C][1-H-CB_{11}F_{11}]$ (2,00 mmol, 29,4 %) erhalten.

Aufgrund der geringen Umsetzung werden nochmals etwa 25 mL CH_2Cl_2 *abs.* bei flüssiger N_2 -Temperatur in die Glasapparatur einkondensiert und die Suspension für weitere 16 Stunden gerührt. Nun wird das Reaktionsgemisch solange entsprechend der beschriebenen Aufarbeitung gewaschen, bis die verbleibende Suspension fast farblos ist. Nach Entfernung des Lösemittels werden zur Reinigung ca. 20 mL *n*-Pentan *abs.* bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ in die Apparatur einkondensiert und der beim Auftauen erhaltene gelb-orangefarbene Feststoff wird etwa fünfmal gewaschen. Das Lösemittel wird nun im dynamischen Vakuum bei Raumtemperatur entfernt und das zitronengelbe Produkt für etwa 12 Stunden getrocknet. Ausbeute: 310 mg $[(C_6H_5)_3C][1-H-CB_{11}F_{11}]$ (0,26 mmol, 7,79 %).

$[(C_6H_5)_3C][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$. Es werden 1,190 g (2,37 mmol) $Cs[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ in einen Schenkel einer H-förmigen Glas-Apparatur, bestehend aus zwei zylindrischen Reaktionsgefäßen ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2,5$ cm, $V = 50$ mL) mit jeweils einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) und einem PTFE-ummantelten Magnetrührkern, die über eine Glasfritte (Porengröße D4) miteinander verbunden sind, eingewogen und im Vakuum für mindestens zwölf Stunden getrocknet. Anschließend werden in einer Trockenbox 0,890 g (2,75 mmol, 1,16 Äquivalente) Triphenylmethylbromid (Aldrich, Seelze, Deutschland, 98 %) zum Cs-Salz gegeben und die Schlenkapparatur für eine weitere Stunde evakuiert.

Nachdem das Reaktionsgefäß, samt Feststoffgemisch, im flüssigen Stickstoff gekühlt wurde, werden ca. 20 mL Dichlormethan *abs.* (Aldrich, Seelze, Deutschland, wasserfrei, $\geq 99,8$ %) bei dieser Temperatur einkondensiert. Nun wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die entstandene Suspension sofort leicht gelb-orange verfärbt, und für weitere 16 Stunden kräftig gerührt. Nachdem sich das entstandene Cäsiumbromid aus der nun orangefarbenen Suspension abgesetzt hat, wird die Lösung dekantiert und über die Glasfritte filtriert. Das Lösemittel wird unter statischem Vakuum bei -196 °C auf die Produktseite zurückkondensiert und es verbleibt ein gelber Feststoff im Reaktionsgefäß. Die zuvor durchgeführten Schritte (Rühren der Suspension für jeweils etwa zehn Minuten, Sedimentieren des Feststoffs, Filtrieren der überstehenden Lösung sowie Zurückkondensieren des CH_2Cl_2) werden mehrmals ausgeführt, bis das gesamte Produkt herausgewaschen wurde und eine farblose Suspension zurückbleibt. Die orangefarbene Lösung wird vollständig eingengt und es verbleibt ein gelber Feststoff.

Auf diesen Feststoff werden bei -196 °C etwa 35 mL *n*-Pentan *abs.* (Fluka, Buchs, Schweiz, absolut, über Molekularsieb, $H_2O \leq 0,005$ %, $\geq 99,0$ %) kondensiert, um das Produkt von überschüssigem $(C_6H_5)_3CBr$ zu reinigen, die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und kräftig gerührt. Anschließend ist ein feiner Niederschlag in der Lösung vorhanden, der durch Dekantieren und Filtration von der Lösung abgetrennt wird. Nun wird das Lösemittel unter statischem Vakuum auf die in flüssigem Stickstoff gekühlte Produktseite zurückkondensiert, wobei ein farbloser Feststoff $((C_6H_5)_3CBr)$ zurückbleibt. Nach fünfminütigem Rühren der erhaltenen Suspension sowie der Sedimentation des Feststoffs wird die Lösung erneut über die Glasfritte filtriert. Diese Vorgehensweise (Rühren, Absetzen lassen, Filtrieren und Kondensieren) wird sechsmal wiederholt, wodurch ein zitronengelber Feststoff erhalten wird.

Nachdem alle flüchtigen Bestandteile entfernt worden sind und die Substanz über mehrere Stunden im Vakuum getrocknet wurde, können in einer Trockenbox 1,375 g $[(C_6H_5)_3C][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ (2,25 mmol, 94,7 %) isoliert werden.

$(CH_3)_3SiH$. Die Synthese des Trimethylsilans erfolgt in Anlehnung an eine Synthesvorschrift.^[165] In einen 1000 mL Dreihalskolben mit aufgesetztem Trockeneiskühlfinger und einem angeschlossenen zylindrischen Reaktionsgefäß ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2,5$ cm, $V = 50$ mL) mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) werden 8,27 g (0,22 mol)

Lithiumaluminiumhydrid (Fluka, Buchs, Schweiz, $\geq 97\%$) eingewogen und unter N₂-Spülung mit 100 mL Dibutylether (Merck Schuchardt, Hohenbrunn, Deutschland, $> 99\%$) versetzt. Nun wird innerhalb von 30 Minuten ein Gemisch aus 101 mL (85,83 g, 0,79 mol) Chlortrimethylsilan (Aldrich, Seelze, Deutschland, 97 %) und 100 mL (C₄H₉)₂O langsam zum Reaktionsgemisch zugegeben, wobei sich die Suspension auf ca. 40 °C erwärmt. Das am Kühlfinger kondensierte Produkt wird in dem mit Ethanol/Trockeneis gekühlten Reaktionsgefäß aufgefangen.

Das erhaltene Rohprodukt wird unter Inertgasspülung in einen 500 mL Rundkolben mit aufgesetzter Vigreux-Kolonne und Destillationsaufsatz überführt. Anschließend wird das Trimethylsilan bei ca. 50 °C Badtemperatur aus dem Produkt/Lösemittelgemisch in ein auf -78 °C gekühltes zylindrisches Glasgefäß ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2,5$ cm, $V = 50$ mL), das getrocknetes Molekularsieb (4 Å) enthält, destilliert. Das flüssige, farblose (CH₃)₃SiH wird abschließend an einer Vakuumlinie entgast. Ausbeute: 48,71 g (CH₃)₃SiH (0,66 mol, 83,1 %).

IR (Gasphasenspektrum) (cm⁻¹): 2965 s, sh ($\nu_{\text{as,CH}}$), 2909 w, br ($\nu_{\text{s,CH}}$), 2822 vw, br, 2141 s, 2128 vs ($\nu_{\text{s,SiH}}$), 2115 s, 1425 w, br ($\nu_{\text{as,CH}_3}$), 1330 w, br (709 + 627), 1269 s ($\delta_{\text{s,CH}_3}$), 1258 s ($\delta_{\text{s,CH}_3}$), 912 vs (ρ_{CH_3}), 904 vs (ρ_{SiC_3}), 855 s (ρ_{CH_3}), 840 s, sh (ρ_{CH_3}), 719 m (ν_{SiC}), 709 m (ν_{SiC}), 627 m, br (ν_{SiC}).

Raman (cm⁻¹): 2963 m, dp ($\nu_{\text{as,CH}}$), 2902 vs, p ($\nu_{\text{s,CH}}$), 2831 w, 2120 s, p ($\nu_{\text{s,SiH}}$), 1413 w, br, dp ($\delta_{\text{as,CH}_3}$), 1264 vw, p ($\delta_{\text{s,CH}_3}$), 904 vw, br, dp ($\rho_{\text{SiC}_3} + \rho_{\text{CH}_3}$), 828 vw, br, p (ρ_{CH_3}), 710 w, dp (ν_{SiC}), 624 s, p (ν_{SiC}), 216 w, sh ($\delta_{\text{as,SiC}_3} + \rho_{\text{CH}_3}$).

NMR (CDCl₃) (ppm): δ (¹H): 4,9, s (br), (CH₃)₃SiH; 0,9, s, (CH₃)₃SiH.

δ (¹³C): -2,7, q ($^1J(\text{H}, ^{13}\text{C}) = 119,2$ Hz).

Die experimentell beobachteten IR- und Raman-Daten entsprechen denen der Literatur^[166, 167] und die gemessenen chemischen Verschiebungen stimmen ebenfalls mit den in der Literatur veröffentlichten Werten überein.^[168]

[(CH₃)₃Si][1-H-CB₁₁F₁₁]. a) *Synthese*: Eine H-förmige Glas-Apparatur, bestehend aus zwei zylindrischen Reaktionsgefäßen ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2,5$ cm, $V = 50$ mL) mit jeweils einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) und einem PTFE-ummantelten Magnetrührkern, die über eine Glasfritte (Porengröße D4) miteinander verbunden sind, wird für 24 Stunden an einer Vakuumlinie getrocknet. In einer Trockenbox werden in einen Schenkel 395 mg (0,68 mmol) Cs[1-C₂H₅-CB₁₁F₁₁] eingewogen und die Apparatur im dynamischen Vakuum für eine Stunde evakuiert.

Nun werden in den auf -196 °C abgekühlten Schenkel der Schlenkapparatur etwa 10 mL (CH₃)₃SiH kondensiert. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur und unter kräftigem Rühren entfärbt sich die anfänglich gelbliche Suspension sofort. Es wird für etwa 15 Minuten weitergerührt und nachdem sich der farblose Feststoff abgesetzt hat, wird die Lösung vorsichtig

dekantiert und über die Glasfritte filtriert. Das Trimethylsilan wird nun im statischen Vakuum wieder in den auf -196 °C gekühlten Schenkel zurückkondensiert und farbloses $(C_6H_5)_3CH$ bleibt zurück. Nachdem die Suspension wieder auf Raumtemperatur gebracht wurde, wird diese für fünf Minuten gerührt. Die zuvor beschriebenen Schritte (das Rühren der Suspension, das Absetzenlassen des Feststoffs, das Dekantieren und das Filtrieren der Lösung sowie die Kondensation des Silans) werden weitere zehn Mal ausgeführt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile vollständig im Vakuum entfernt. Das hellgraue Produkt wird wegen seiner Hydrolyseempfindlichkeit direkt in eine Trockenbox gebracht. Es werden 275 mg $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ (0,66 mmol, quantitativ) erhalten.

b) Reinigung: In einer Trockenbox wird das $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ zur weiteren Reinigung in eine trockene Sublimationsapparatur ($l = 10\text{ cm}$, $\varnothing = 1,5\text{ cm}$, $V = 10\text{ mL}$) mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) eingefüllt. Bei einer Badtemperatur von rund 110 °C und einer Kühlmitteltemperatur von 20 °C wird die Substanz im dynamischen Vakuum innerhalb von zwei Stunden vollständig sublimiert. Nach etwa 15 - 20 Minuten ist ein Niederschlag am Kühlfinger zu erkennen und aus dem vorher hellgrauen Produkt verbleiben nach diesen zwei Stunden braun-schwarz gefärbte Zersetzungsprodukte am Boden. Das nun farblose Produkt kann in einer Trockenbox isoliert werden. Ausbeute: nicht bestimmt.

c) Kristallzucht: In einer Trockenbox werden etwa 25 mg (0,06 mmol) gräuliches $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ in ein gut getrocknetes zylindrisches Glasgefäß ($l = 10\text{ cm}$, $\varnothing = 1,0\text{ cm}$, $V = 10\text{ ml}$) mit einem oben angebrachten 6 mm-Glasrohr, welches zum Anschluss an eine Vakuumapparatur dient, eingefüllt. Nun wird das Glasrohr mit Hilfe eines Ampullenschlüssels an eine Vakuumapparatur angeschlossen, auf ca. $3 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert und abgeschmolzen. Die Substanz wird für drei Tage in einem Ölbad auf eine Temperatur von 70 °C erwärmt, wobei sich oberhalb des Öls sehr kleine farblose Kristalle an der Glaswandung bilden. Das Glasgefäß wird nun für zwei Tage bei etwa 80 °C in einen Trockenschrank gelegt und danach für weitere 72 Stunden erneut in einem Ölbad auf ca. 90 °C erwärmt. Auf diese Weise können etwas größere Kristalle gezüchtet werden, wobei jedoch der größte Teil des $[(CH_3)_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ auf dem Boden des Gefäßes verbleibt.

d) Präparation des Einkristalls: Das Glasgefäß wird in eine Trockenbox gebracht und dort vorsichtig belüftet. Mit einem Mikrospatel werden einige Kristalle auf einem Objektträger in Perfluorpolyetheröl gebracht. Der Objektträger wird aus der Trockenbox entnommen und ein für die Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristall unter dem Mikroskop mit einer Nylonschlaufe aufgenommen, direkt in einen kalten Stickstoffstrom mit einer Temperatur von 100 K gegeben und auf dem Goniometerkopf befestigt.

$[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$. *a) Synthese:* In einer Trockenbox werden 612 mg (1,00 mmol) zitronengelbes $[(C_6H_5)_3C][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ in einen Schenkel einer trockenen H-förmigen Glas-Apparatur, bestehend aus zwei zylindrischen Reaktionsgefäßen ($l = 15$ cm, $\varnothing = 2,0$ cm, $V = 35$ mL) mit jeweils einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) und einem PTFE-ummantelten Magnetührkern, die über eine Glasfritte (Porengröße D4) miteinander verbunden sind, eingewogen und die Apparatur im dynamischen Vakuum für sechs Stunden evakuiert.

Danach werden etwa 10 mL Trimethylsilan bei -196 °C auf die Substanz kondensiert, die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und kräftig gerührt. Nach kurzer Zeit (ca. zwei Minuten) ist eine Farbänderung der Suspension von zitronengelb nach schwachgelb zu beobachten. Die Lösung wird für 30 Minuten weitergerührt, wobei die Suspension bereits nach fünf Minuten vollständig entfärbt ist. Nun wird der Feststoff sedimentiert, die Lösung langsam dekantiert und über die Glasfritte filtriert. Das $(CH_3)_3SiH$ wird nun in den auf -196 °C gekühlten Schenkel im statischen Vakuum zurückkondensiert, wobei farbloses Triphenylmethan als Rückstand verbleibt. Nach weiterem neunmaligem Rühren für jeweils zehn Minuten, Absetzen des Feststoffs, Filtrieren der Lösung und Rückführung des Trimethylsilans mittels Kondensation wird das Silan vollständig entfernt. Das farblose Produkt wird für etwa 15 Minuten im dynamischen Vakuum getrocknet und die Glas-Apparatur zügig in eine Trockenbox gebracht. Ausbeute: 440 mg $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ (1,00 mmol, quantitativ).

b) Reinigung: In einer Trockenbox wird das Produkt zur weiteren Reinigung in eine getrocknete Sublimationsapparatur ($l = 10$ cm, $\varnothing = 1,5$ cm, $V = 10$ mL) mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) eingefüllt. Nun wird der Feststoff im dynamischen Vakuum bei einer Badtemperatur von etwa 80 °C und einer Kühlmitteltemperatur von 20 °C innerhalb einer Stunde sublimiert. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein farbloser Niederschlag am Kühlfinger ab. In einer Trockenbox kann das farblose Produkt isoliert werden. Ausbeute: nicht bestimmt.

c) Kristallzüchtung: In einer Trockenbox werden in ein trockenes, zylindrisches Reaktionsgefäß aus Glas ($l = 20$ cm, $\varnothing = 1,4$ cm, $V = 20$ mL) mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) etwa 50 mg (0,11 mmol) hellgraues $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ eingefüllt. Nach dem Ausschleusen wird das Reaktionsgefäß an einer Hochvakuum-Apparatur auf einen Enddruck von etwa $5 \cdot 10^{-7}$ mbar evakuiert und gut verschlossen.

Die Substanz wird nun in einem Ölbad bei einer Temperatur von ca. 75 °C erwärmt, wobei diese schmilzt. Nach dem langsamen Abkühlen der Badtemperatur auf knapp unter 70 °C erstarrt die Substanz glasartig. Das $[(CH_3)_3Si][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ wird nun für 14 Tage bei diesen Bedingungen belassen, wobei sich winzige Kristalle in Form dünner Plättchen auf der Glaswandung kurz oberhalb des Ölbad abscheiden. Die größte Substanzmenge verbleibt pulverförmig am Boden des Reaktionsgefäßes.

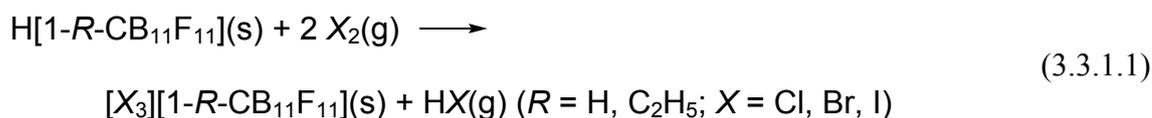
d) Präparation des Einkristalls: Das Reaktionsgefäß wird in eine Trockenbox gebracht und dort geöffnet. Mit einem Mikrospatel werden einige Kristalle auf einem Objektträger in Perfluorpolyetheröl gebracht. Anschließend wird der Objektträger aus der Trockenbox entnommen und ein für die Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristall unter dem Mikroskop mit einer Nylonschleife aufgenommen, direkt in einen kalten Stickstoffstrom mit einer Temperatur von 100 K gegeben und auf dem Goniometerkopf befestigt.

3.3 Reaktionen mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-R-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($R = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$)

3.3.1 Einleitung

Mit den neuen Silyl-Salzen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$, die umfassend charakterisiert werden konnten (siehe Kapitel 3.2), sollten neue elektrophile Kationen in kondensierter Phase wie z.B. die $[\text{XCO}]^+$ -Kationen ($X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) zugänglich werden.

Weitere geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese von bisher nicht bekannten Kationen sollten freie Brønstedt-Supersäuren sein. Diese Säuren existieren nur von Anionen, die im Gegensatz zum $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion^[29, 68] keiner Ligandenabstraktion unterliegen. Analog zu Gleichung 3.3.1.1 sollten sich bei der Umsetzung dieser Substanzen mit Halogenen nur leichtflüchtige Halogenwasserstoffe bilden, die leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden können.



Die stärksten bisher isolierbaren Säuren sind diejenigen der ikosaedrischen $[\text{CB}_{11}]$ -Cluster mit peripheren Halogen- oder Methylsubstituenten, wie mit der Stabilisierung des Benzenium-Ions in Salzen und von Carbokationen in Dichlormethan demonstriert wurde.^[49, 59, 169-172]

Die Aciditäten von Carborat-Säuren wie $\text{H}[1\text{-H-CB}_{11}\text{R}_{11}]$, $\text{H}[1\text{-H-CB}_{11}\text{X}_{11}]$ und $\text{H}[1\text{-H-CB}_{11}\text{R}_5\text{Cl}_6]$ (mit $R = \text{H}, \text{CH}_3$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sind darauf zurückzuführen, dass ihre konjugierten Basen außerordentlich schwache Basen sind. Die Inertheit dieser Anionen kann begründet werden durch: (i) die Größe des Anions, (ii) die delokalisierte Natur der negativen Ladung dieser Anionen und (iii) die Abschirmung durch die Halogensubstituenten. Carborat-Säuren zählen zu den stärksten Säuren, die in Glas aufbewahrt werden können.^[59, 172]

Die Strukturen, die freien Energien sowie die Bildungsenthalpien dieser Säuren sind bereits früher berechnet worden. Dabei wurde ihre außerordentlich hohe Gasphasen-Acidität auch theoretisch untermauert.^[173] Es muss jedoch beachtet werden, dass sich diese Berechnungen auf einzelne Moleküle bzw. Verbindungen beziehen und im Cluster-Verbund oder in Feststoffen zusätzlich interionische Wechselwirkungen zu berücksichtigen sind.

Im Vergleich mit einfachen einprotonigen Säuren wie HNO_3 und CH_3COOH und starken Säuren wie z.B. der Triflat-Säure zeigen die Carborat-Säuren in elektrostatischer Hinsicht eine größere Acidität. Auf Grundlage des berechneten elektrostatischen Potentials der Anionen sollen die Carborat-Säuren untereinander folgenden Trend bezüglich der Acidität aufweisen: $[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]^- > [\text{CHB}_{11}(\text{CH}_3)_{11}]^- > [\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^- > [\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^- > [\text{CHB}_{11}(\text{CH}_3)_5\text{Cl}_6]^- > [\text{CHB}_{11}\text{F}_{11}]^- > [\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{F}_6]^-$.^[174]

Diese durch Berechnung erhaltene Reihe zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen der Koordinationsfähigkeit und damit einhergehend der N-H-Streckschwingungsfrequenz der korrespondierenden Tri-*n*-octylammonium-Salze,^[175] wobei anzumerken ist, dass die perfluorierten Cluster jedoch nicht vermessen wurden.

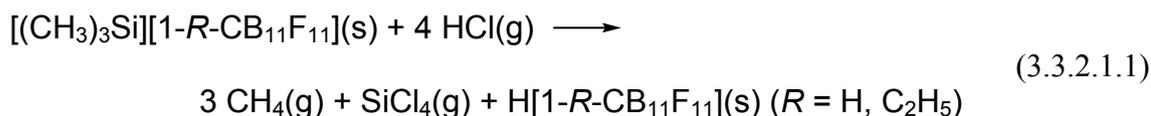
Ein weiteres Maß der Acidität von Brønstedt-Säuren ist die chemische Verschiebung des Säureprotons in protonierten Ethern.^[176] Alle Rankings hängen jedoch sehr stark von den äußeren Bedingungen (z.B. Gasphase, Feststoff, etc.) ab. Im kondensierten Zustand ist weiterhin der Einfluss des verwendeten Gegenions zu berücksichtigen (HSAB-Prinzip^[177, 178]). Im Gegensatz zu herkömmlichen Supersäuren erfordern Carborat-Säuren keine Zugabe einer starken Lewis-Säure wie z.B. SbF_5 , um hohe Aciditäten zu erreichen.^[175]

Nachfolgend wird über Umsetzungen der Silyl-Salze $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($R = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$) berichtet. Außerdem werden Reaktionen der erhaltenen Brønsted-Supersäuren $\text{H}[1-\text{H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ und $\text{H}[1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ mitgeteilt.

3.3.2 Synthesen

3.3.2.1 $\text{H}[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($R = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$)

Die Umsetzung der Trimethylsilyl-Salze des perfluorierten Carborat-Anions mit wasserfreiem HCl ermöglicht die Darstellung der freien Säure. So reagiert $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ mit 4 bar HCl-Gas bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Tagen quantitativ gemäß Gleichung 3.3.2.1.1:



Neben der gewünschten Säure werden nur Methan und SiCl_4 erhalten, die leicht im Vakuum entfernt werden können. Diese unerwarteten Reaktionsprodukte stehen im Gegensatz zur Umsetzung des Addukts $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ mit HCl, bei der ausschließlich $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $\text{HNCB}(\text{CN})_3$ gebildet werden.^[179]

Eine in der Literatur erwähnte analoge Umsetzung von Triethylsilyl-Carboraten verläuft ebenfalls unter Bildung von Triethylchlorsilan. Jedoch werden in der Literatur keine Hinweise zur spektroskopischen Charakterisierung der gebildeten Reaktionsprodukte beschrieben, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass die erwähnte Umsetzung ebenfalls zu SiCl_4 und Ethan führt.^[175]

Die Bildung von CH_4 und SiCl_4 lässt sich mechanistisch so deuten, dass das Trimethylsilyl-Kation im ersten Reaktionsschritt die Acidität des koordinierten HCl-Moleküls erhöht, so dass es zur Abspaltung von Methan kommt. Das verbleibende $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}]^+$ -Kation ist noch

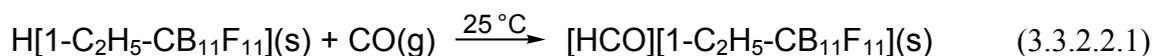
elektrophiler und reagiert schneller mit HCl, ebenfalls unter erneuter Methanabspaltung. Dies wiederholt sich, bis schließlich das Proton von dem $[1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anion übernommen wird und sich Siliciumtetrachlorid als weiteres Reaktionsprodukt bildet. Die entstandene neue Säure $\text{H}[1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ scheint über Wasserstoffbrücken vernetzt zu sein, denn sie schmilzt erst bei 185 °C unter Zersetzung. Die synthetisierten Carborat-Säuren sind äußerst feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe.

Die Darstellung der freien Säure durch Umsetzung von $\text{Cs}[1-\text{H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ mit konzentrierter Schwefelsäure und anschließender Sublimation des Produkts aus der Reaktionsmischung führte nicht zur Darstellung von $\text{H}[1-\text{H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$. Die aufgenommenen NMR-Spektren zeigen, dass das Anion nach der Umsetzung noch unzersetzt vorliegt.

3.3.2.2 Umsetzungen mit $\text{H}[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($R = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$)

$\text{H}[1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ mit Kohlenstoffmonoxid:

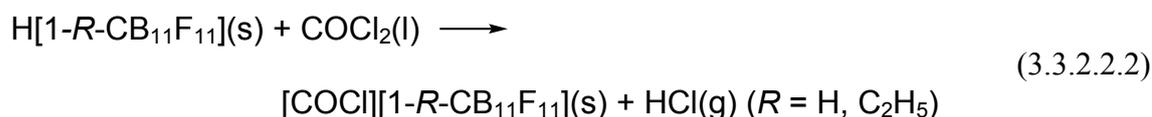
Die Säure des alkylierten Clusters $\text{H}[1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ wurde mit 4 bar CO bei Raumtemperatur in einem zylindrischen Reaktionsgefäß mit ausgezogener Kapillare umgesetzt. Die erwartete Reaktion des protonierten CO ist in Gleichung 3.3.2.2.1 wiedergegeben.



Sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Stickstoffkühlung (etwa -100 °C) konnten keine entsprechenden Banden im CO-Streckschwingungsbereich um etwa 2150 cm^{-1} beobachtet werden. Grund hierfür könnte einerseits eine extreme Verbreiterung der Bande und andererseits die nicht ablaufende Protonierungsreaktion sein.

$\text{H}[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($R = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$) mit Phosgen:

Die durchgeführte Umsetzung von $\text{H}[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($R = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$) mit dem Dichlorid der Kohlensäure entsprechend Gleichung 3.3.2.2.2 ergibt nicht das gewünschte $[\text{COCl}]^+$ -Kation.



Das aufgenommene IR-Gasphasenspektrum zeigt nur die entsprechenden COCl_2 -Banden und die Bildung von HCl ist nicht zu erkennen. Im IR-Spektrum der Substanz ist die charakteristische Bande bei 2256 cm^{-1} ,^[180] die auf die Bildung des Carbonylchlor(I)-Kations hinweist, nicht zu erkennen.

H[1-H-CB₁₁F₁₁] mit Nickeltriacarbonyl:

Die freie Säure $\text{H}[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ reagiert mit Nickeltriacarbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als Reaktand und Lösemittel entsprechend Gleichung 3.3.2.2.3:



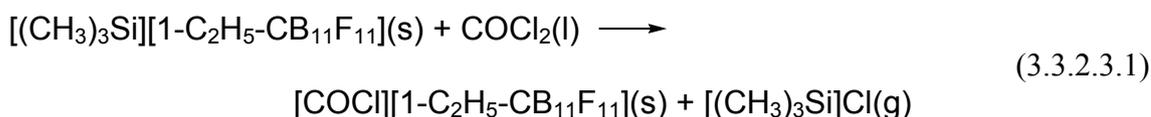
Bei der Reaktion wird die protonierte Carbonyl-Verbindung $[\text{HNi}(\text{CO})_4][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ gebildet, da eine entsprechende Massenzunahme ermittelt werden konnte und sich die CO-Streckschwingungsfrequenz des Carbonylliganden am Nickel von 2057 cm^{-1} um ca. 100 Wellenzahlen zu höheren Frequenzen auf 2160 cm^{-1} verschiebt.

Wird die Substanz anschließend mit einem Überschuss Wasser, durch Aufkondensieren, versetzt, so kann an einer Vakuumapparatur mit angeschlossener IR-Gaszelle die Abgabe von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ beobachtet werden.

3.3.2.3 Umsetzungen mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($R = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$)

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($R = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$) mit COCl_2 :

Die Synthese des $[\text{COCl}]^+$ -Kations sollte durch die Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ mit Phosgen nach nachstehender Gleichung 3.3.2.3.1 erfolgen. Das im Überschuss eingesetzte COCl_2 findet neben seiner Funktion als Reagenz gleichzeitig als Lösemittel Verwendung.



Bei der Reaktion ist nach dem Einkondensieren von COCl_2 bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur eine sofortige helle Braunfärbung der Lösung zu beobachten. Desweiteren besteht die erhaltene Reaktionsmischung aus zwei Phasen. Die obere klare Phase ist vermutlich überschüssiges Phosgen und am Boden ist ein dunkelbraunes Öl zu erkennen. Dieses Öl kann durch Zugabe von wasserfreiem *n*-Pentan nicht in Lösung gebracht werden, jedoch ist in der Lösung ein heller mikrokristalliner Niederschlag zu erkennen. Wird dagegen CH_2Cl_2 *abs.* auf die Reaktionsmischung kondensiert, wird eine homogene, braunfarbene Lösung erhalten. Auch eine Mischung der beiden Lösemittel bringt keinen Erfolg und nach vollständiger Entfernung aller flüchtigen Bestandteile werden erneut ölige Produkte erhalten.

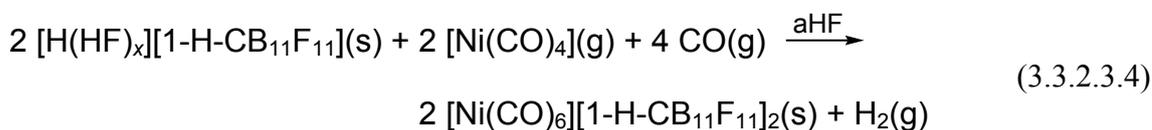
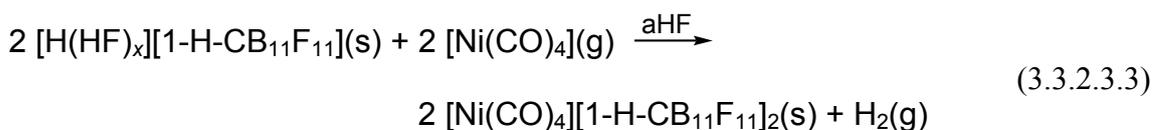
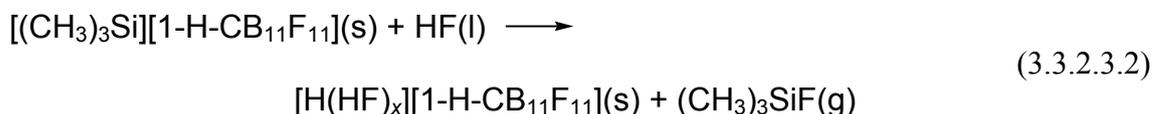
Alle Versuche, ein $[\text{COCl}]^+$ -Kation aus der Silyl-Verbindung zu erzeugen, schlagen ebenso fehl, wie die entsprechende Darstellung aus der freien Säure mit COCl_2 (siehe Kapitel 3.3.2.2). Unabhängig davon, ob der Cluster in der nicht alkylierten ($[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$) oder in der

alkylierten Form ($[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$) verwendet wird, kann die Bildung dieses Kations im IR-Spektrum nicht beobachtet werden.

Die Reaktion wird ebenfalls an einer Vakuumlinie mit angeschlossenem IR-Spektrometer verfolgt. Auch diese aufgenommenen Spektren zeigen keine Banden, die auf die Bildung von Trimethylsilylchlorid hindeuten.

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ in aHF mit $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und CO:

Die Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ mit $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ erfolgt in aHF in Gegenwart von CO. Nach nachstehender Gleichung 3.3.2.3.2 sollte sich die entsprechende solvatisierte Säure bilden, die ihrerseits das Nickeltriacarbonyl entweder nach Gleichung 3.3.2.3.3 oder 3.3.2.3.4 zum entsprechenden Kation oxidieren soll.



3.3.3 Schwingungsspektroskopie

3.3.3.1 $\text{H}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$

Die Umsetzung des Silyl-Salzes $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ mit trockenem HCl-Gas führt, wie bereits im Kapitel 3.3.2.1 erwähnt, zur Bildung von Methan und Siliciumtetrachlorid. Wie die Abbildung 3.3.3.1.1 zeigt, verläuft diese Umsetzung ohne weitere Reaktionsprodukte sauber und quantitativ.

In der Abbildung 3.3.3.1.2 ist das IR- und Raman-Spektrum der freien Brønstedt-Supersäure $\text{H}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ dargestellt. Im Raman-Spektrum sind nur die Banden des Anions zu erkennen. Verglichen mit den Banden des Anions im $\text{Cs}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ sind die Schwingungsfrequenzen größtenteils nur um wenige cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen verschoben.

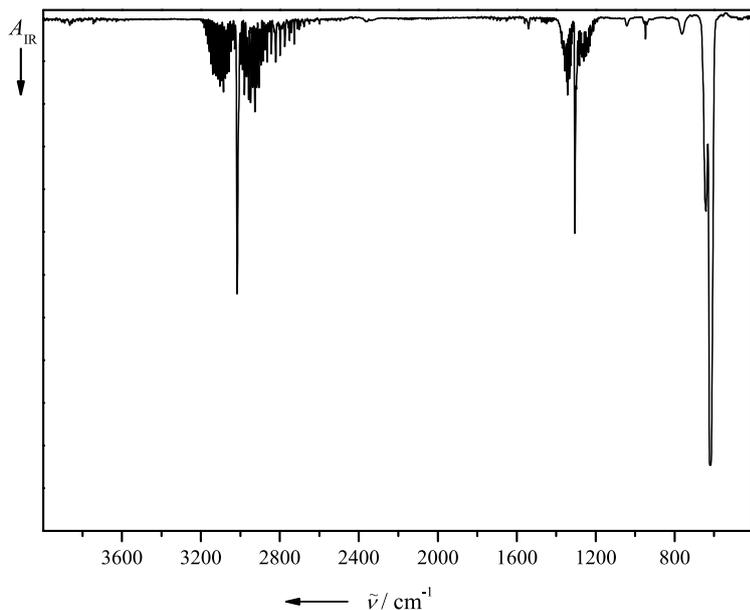


Abbildung 3.3.3.1: IR-Gasphasenspektrum der gasförmigen Reaktionsprodukte der Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ mit trockenem HCl-Gas.

Das Raman-Spektrum lässt keine Rückschlüsse auf mögliche Wasserstoffbrückenbindungen zu. Dagegen sind im IR-Spektrum deutliche Unterschiede zum entsprechenden Cs-Salz (siehe Abbildung 3.1.3.2.1) zu erkennen. Bei den Schwingungen des $[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ -Anions zeigen im Vergleich zum $\text{Cs}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ (siehe Kapitel 3.1.3.2) nur die Valenzschwingung $\nu(\text{B-B})$ sowie die Deformationsschwingung ($\delta(\text{B-B-F})$) des Borcluster-Gerüsts zwischen 600 und 750 cm^{-1} deutliche Veränderungen. Neben den veränderten Anionenbanden sind zusätzlich breite intensive Absorptionen bei 1705 , 1620 und 920 cm^{-1} zu erkennen. Dieses Spektrum weist, wie auch der relativ hohe Schmelzpunkt von $185\text{ }^\circ\text{C}$ (unter Zersetzung), auf eine Vernetzung der Anionen über Wasserstoffbrücken hin.

Desweiteren sind im IR-Spektrum keine Banden einer einfachen $\nu(\text{F-H})$ -Schwingung zu erkennen. Dies deutet auf eine ausgeprägte Tendenz der Protonen hin, zweifach koordiniert

zu sein.^[181] Vermutlich liegt eine polymere Struktur mit H^+ -Brücken zwischen den Halogensubstituenten vor, ähnlich zu denen in einigen Ag^+ -Salzen mit Carborat-Anionen.^[48]

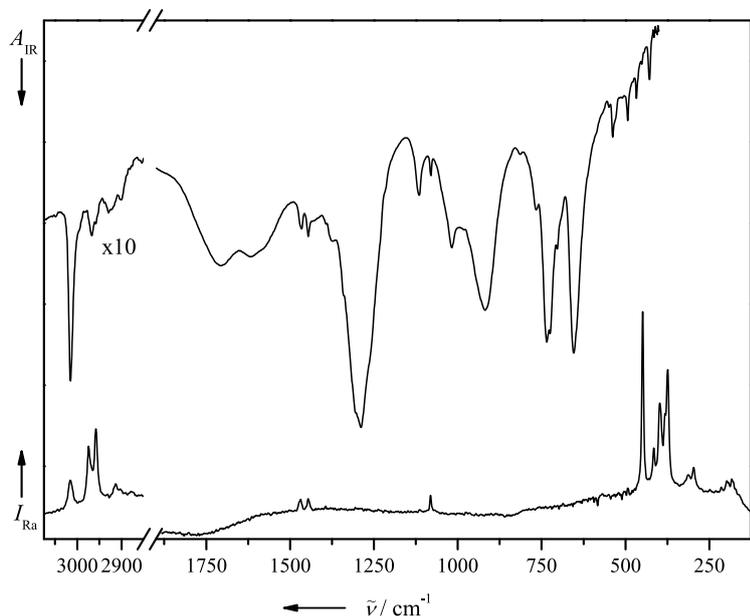


Abbildung 3.3.3.2: IR- und Raman-Spektren von $\text{H}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ (IR-Spektrum als Pulver zwischen AgCl-Scheiben, Raman-Spektrum unter N_2 -Kühlung (ca. $-100\text{ }^\circ\text{C}$)).

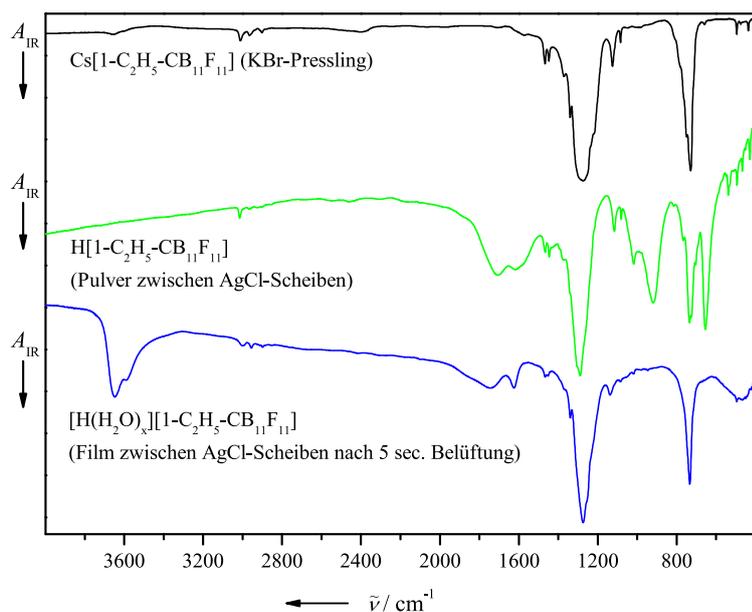


Abbildung 3.3.3.1.3: Vergleich der IR-Spektren von Cs^+ , H^+ und $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_x][1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$.

Die Abbildung 3.3.3.1.3 zeigt einen Vergleich der IR-Spektren von Cs^+ , H^+ und $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_x][1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$. Es ist deutlich zu erkennen, dass es sich bei dem mittleren Spektrum (grün gefärbte Kurve) tatsächlich um die wasserfreie Säure handelt, da sich das Absorptionsmuster deutlich von den anderen Spektren unterscheidet. Im Spektrum der für fünf Sekunden der Luft ausgesetzten Verbindung (blau gefärbte Kurve) ist eine breite Absorption im Bereich um 3600 cm^{-1} zu erkennen, was für das Vorhandensein von OH-Valenzschwingungen spricht. In Bezug auf die Anionbanden entspricht das IR-Spektrum von $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_x][1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ dem Spektrum der entsprechenden Cäsium-Verbindung $\text{Cs}[1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$.

Im IR-Spektrum der Säuren mit chlorierten, bromierten und iodierten Carborat-Anionen werden die Clusterbanden im Vergleich zum entsprechenden Silyl-Salz nur wenig gestört, so dass die Protonierung ebenfalls am unteren Fünfring (Position 7 - 12) erfolgt, an dem auch die Koordination von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]^+$ und Ag^+ auftritt.^[175] Ob dieses Koordinationsmuster für die perfluorierten Cluster ebenfalls zutrifft, ist trotz großer Ähnlichkeit zum IR-Spektrum von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ schwer vorherzusagen.

3.3.3.2 $[\text{HNi}(\text{CO})_4][1-\text{H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$

In Abbildung 3.3.3.2.1 (siehe Seite 98) ist das IR-Spektrum von $[\text{HNi}(\text{CO})_4][1-\text{H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ dargestellt.

Das IR-Spektrum zeigt neben den Schwingungsmoden des $[1-\text{H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anions eine starke Absorptionsbande bei 2160 cm^{-1} . Diese starke Bande ist auf die asymmetrische Schwingung der vier Carbonylliganden des protonierten Nickeltetracarbonyls zurückzuführen. Ein Vergleich des Bandenmusters mit dem des Cs-Salzes zeigt, dass im Gegensatz zum $\text{Cs}[1-\text{H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ eine zusätzliche Bande bei 647 cm^{-1} auftritt. Eine Zuordnung der Bande bezüglich einer

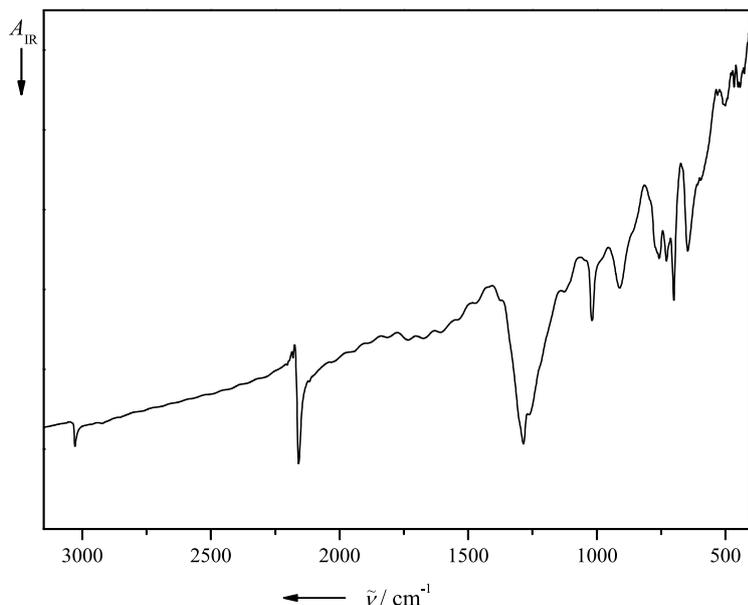


Abbildung 3.3.3.2.1: IR-Spektrum von $[\text{HNi}(\text{CO})_4][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ (IR-Spektrum als Pulver zwischen AgCl-Scheiben).

Schwingungsrasse ist nicht möglich, da das reine $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in diesem Bereich keine Schwingung aufweist. Der Einfluss des Kations auf die Schwingungsfrequenzen des Anions ist nicht an den Bandenpositionen zu erkennen, da alle Banden im $[\text{HNi}(\text{CO})_4]^+$ - und im Cs^+ -Salz exakt zusammenfallen.

3.3.4 NMR-Spektroskopie

Die neue Säure $\text{H}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ löst sich gut in $(\text{CD}_3)_2\text{O}$. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die erwarteten drei Signale zu erkennen. Die Signale der Ethylgruppe weisen eine chemische Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 2,4$ ppm (CH_3CH_2) bzw. $\delta(^1\text{H}) = 1,3$ ppm (CH_3CH_2) auf und entsprechen den Werten im Cs-Salz (siehe Kapitel 3.1.4.3). Das Signal des Säureprotons erscheint bei $\delta(^1\text{H}) = 15,3$ ppm und ist aufgrund von schnellen Austauschprozessen verbreitert.

Diese erwartete Tieffeld-Verschiebung spricht für eine hohe Säurestärke.

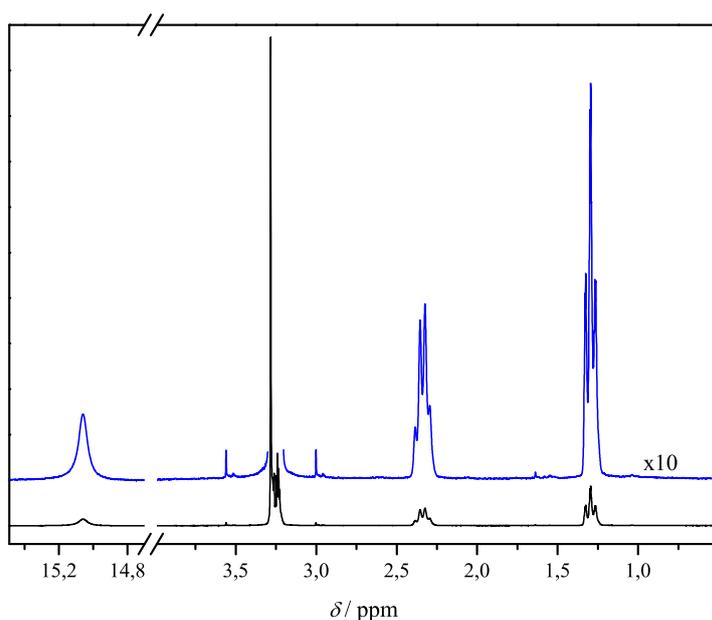


Abbildung 3.3.4.1: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{H}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ in $(\text{CD}_3)_2\text{O}$.

Ein möglicher Ansatz zur Bestimmung der Säurestärke solcher Brønstedt-Supersäuren basiert auf der Differenz der ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Kohlenstoffatome C_α und C_β ($\Delta\delta(^{13}\text{C})$) von Mesityloxid in SO_2 als Solvens.^[59, 182] Diese Messungen werden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

3.3.5 Experimentelles

$\text{H}[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($R = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$). In ein zylindrisches Reaktionsgefäß ($V = 2,5$ ml), versehen mit einem rotationssymmetrischen PTFE-Ventil (VNMR/10, J. Young, London, GB), werden in einer Trockenbox 106 mg (0,24 mmol) sublimiertes $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ eingefüllt. Nach Aufkondensieren von 0,8 mmol wasserfreiem HCl-Gas und Erwärmen auf Raumtemperatur wird ein verklumpter Feststoff erhalten. Von den gasförmigen Produkten wird nach 15 Stunden Reaktionszeit ein IR-Spektrum registriert. Neben wenig HCl-Gas ist ausschließlich CH_4 und SiCl_4 im molaren Verhältnis von 3 : 1 zu erkennen, wie durch ein Referenzspektrum einer entsprechenden Mischung belegt werden konnte. Das verklumpte Reaktionsprodukt lässt sich durch Schütteln mit ca. 0,5 mL flüssigem, trockenem HCl bei -55 °C auflockern und von der Glaswandung ablösen. Nach einigen Minuten wird das HCl bei -55 °C abgepumpt, der Reaktor auf Raumtemperatur erwärmt und evakuiert. Der nun fein verteilte Rückstand wird nochmals mit 0,8 mmol HCl-Gas für fünf Stunden bei Raumtemperatur behandelt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Produkte verbleiben 89 mg (0,24 mmol) beige-farbenes $\text{H}[1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ in quantitativer Ausbeute.

Analog wird $\text{H}[1-\text{H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ durch Umsetzung des entsprechenden $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]^+$ -Salzes mit HCl-Gas erhalten.

Versuch der Darstellung von $[\text{HCO}][1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$. In ein zylindrisches Reaktionsgefäß mit ausgezogener Kapillare ($V = 1,5$ mL), versehen mit einem rotationssymmetrischen PTFE-Ventil (VNMR/5, J. Young, London, England), werden auf etwa 40 mg (ca. 0,1 mmol) $\text{H}[1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ bei -196 °C 4 bar Kohlenmonoxid kondensiert. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung für 15 Minuten stehen gelassen und nicht umgesetztes CO wieder entfernt. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur bzw. unter Stickstoffkühlung (ca. -100 °C) Raman-spektroskopisch vermessen. Die Raman-Spektren zeigen kein gebundenes CO.

$[\text{HNi}(\text{CO})_4][1-\text{H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$. Das verwendete Nickeltetracarbonyl wird entsprechend einer Literaturvorschrift^[183] synthetisiert. In einer Trockenbox werden etwa 25 mg (0,06 mmol) $\text{H}[1-\text{H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ in ein zylindrisches Reaktionsgefäß mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) eingewogen. An einer Vakuumanapparatur werden ein halbes Äquivalent $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sowie der 10-fache Überschuss an CO bei -196 °C einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und für drei Tage stehengelassen. Ein Teil der Substanz wird in einer Trockenbox für eine IR-Messung bei Raumtemperatur entnommen. Anschließend werden auf den Rückstand etwa 0,2 mL Wasser aufkondensiert. Dabei wird an einer Vakuumanapparatur mit angeschlossener IR-Gaszelle reines Nickeltetracarbonyl detektiert. Der Druck in der Vakuumanapparatur entspricht der eingesetzten Menge an $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Versuch der Darstellung von $[\text{COCl}][1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$. In ein trockenes, zylindrisches Reaktionsgefäß aus Glas ($l = 10$ cm, $\varnothing = 1,4$ cm, $V = 8,0$ mL) mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) werden in einer Trockenbox 80 mg (0,18 mmol) sublimiertes $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ eingewogen. Nach dem Evakuieren werden bei -196 °C ca. 2 mL trockenes Phosgen (J. T. Baker Chemicals, Deventer, Niederlande) einkondensiert und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich zwei Phasen (farblos und dunkelbraun) bilden. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und ca. 5 mL *n*-Pentan *abs.* (Fluka, Buchs, Schweiz, absolut, über Molekularsieb, $\text{H}_2\text{O} \leq 0,005$ %, $\geq 99,0$ %) einkondensiert. Obwohl der ölige Rückstand sich nicht vollständig auflöst, ist ein hellbeiger Niederschlag zu erkennen. Die Suspension wird für zwei Wochen bei Raumtemperatur stehen gelassen. Da sich keine Kristalle gebildet haben, wird die Suspension bis zur Trockene eingeeengt und es werden ca. 3 mL trockenes CH_2Cl_2 (Aldrich, Seelze, Deutschland, wasserfrei, $\geq 99,8$ %) auf den Rückstand kondensiert. Nach dem Auftauen ist eine homogene braunfarbene Lösung entstanden. Zu dieser Lösung werden bei -196 °C 2 mL *n*-Pentan kondensiert. Die gesamte Reaktionsmischung wird für zwei Wochen auf etwa -20 °C gekühlt. Da sich nach dieser Zeit keine Kristalle gebildet haben, wird der Versuch abgebrochen.

Versuch der Darstellung von $[\text{Ni}(\text{CO})_x][1-\text{H-CB}_{11}\text{F}_{11}]_2$. In einen trockenen 100 mL Rundkolben aus PFA mit einem PTFE-Aufsatz mit PFA-Nadelventil und einem PTFE-ummantelten Magnetrührkern werden in einer Trockenbox 104 mg (0,25 mmol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1-\text{H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ eingewogen. Nachdem das Reaktionsgefäß an einer Edelstahl-Vakuumapparatur für 30 Minuten evakuiert und in flüssigen Stickstoff auf -196 °C gekühlt wurde, werden ca. 5 mL aHF (Solvay, Hannover, Deutschland) einkondensiert.

Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird die leicht bräunlich verfärbte Reaktionsmischung für fünf Minuten gerührt, alle flüchtigen Bestandteile vollständig entfernt und ein heller Rückstand mit zäher Konsistenz erhalten. Nun werden erneut ca. 10 mL aHF einkondensiert und die Lösung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden jeweils unter flüssiger Stickstoffkühlung etwa 5 mL (ca. 0,2 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sowie 100 mL CO (entspricht einem Druck von ca. 1,1 bar) in den Kolben einkondensiert. Der Kolben wird auf Raumtemperatur erwärmt und die Lösung kräftig gerührt, wobei nach kurzer Zeit die Bildung von geringen Mengen eines Niederschlags zu beobachten ist. Nach 16 Stunden wird das Löse-mittel im Vakuum entfernt und in einer Trockenbox kann ein hellbrauner Feststoff isoliert werden. Die Raman-spektroskopische Untersuchung zeigt, dass es sich bei dem während der Synthese gebildeten Produkts um eine Substanz handelt, die keine CO-Gruppe enthält.

3.4 Nitrosyl-Salze mit dem Anion $[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]^-$ und deren Umsetzungen

3.4.1 Einleitung

Nitrosyl-Salze sind wertvolle Ausgangsmaterialien für die Synthese von Übergangsmetall-NO-Komplexen^[184, 185] und finden breite Verwendung in der organischen Chemie. Grund hierfür ist, dass Verbindungen, die reaktive Kationen enthalten, welche zu einem gasförmigen und inerten Molekül reduziert und somit leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden können, hervorragende Edukte für unterschiedliche Reaktionen darstellen.

Die Darstellung von $[NO]^+$ -Salzen kann z.B. erfolgen durch (i) Umsetzung von Stickoxiden mit starken Protonensäuren ($[NO][BF_4]$),^[186, 187] (ii) Umsetzung von Nitrosylhalogeniden mit Lewis-Säuren ($[NO][SbF_6]$),^[188] (iii) Metathesereaktionen ($[NO][OTeF_5]$)^[189] oder (iv) Oxidation von NO ($[NO][PtF_6]$).^[190]

Die Synthese und Stabilisierung besonders elektrophiler, kationischer Carbonyl-, Nitrosyl- oder auch gemischter Übergangsmetall-CO-NO-Komplexe erfordert die Verwendung von Nitrosyl-Salzen mit schwach koordinierenden Anionen,^[1, 2, 4, 6] wie z.B. dem $[B(CF_3)_4]^-$ ^[29] und den in dieser Arbeit verwendeten perfluorierten Carborat-Clustern $[1-R-CB_{11}F_{11}]^-$ ($R = H, CH_3, C_2H_5$).

Mit dem unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen stabilen $[B(CF_3)_4]^-$ -Anion war es z.B. möglich, die Kationen $[Co(CO)_5]^+$ ^[67] und $[Co(NO)_2(CO)_2]^+$ ^[191] zu stabilisieren. Da von allen bekannten schwach koordinierenden Anionen die perfluorierten *closo*-Carborate aufgrund der höchsten berechneten F-Affinität der korrespondierenden Lewis-Säure^[68] das größte Potential besitzen, sollte die Stabilisierung solcher gemischten Übergangsmetall-CO-NO-Kationen Erfolg versprechen.

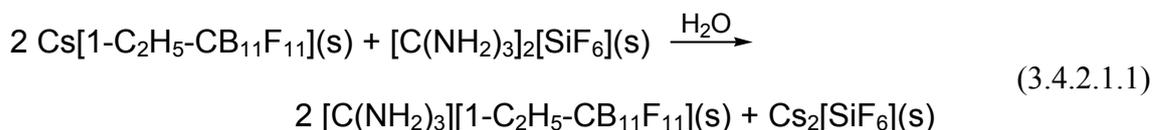
In diesem Kapitel wird über die Synthese von Salzen mit reaktiven Kationen und ihrer Verwendung in der kationischen Koordinationschemie berichtet. Die erhaltenen Verbindungen werden durch IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie umfassend charakterisiert. Desweiteren wird über die thermische Stabilität des neuen Nitrosyl-Salzes $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]^-$ berichtet.

3.4.2 Synthese

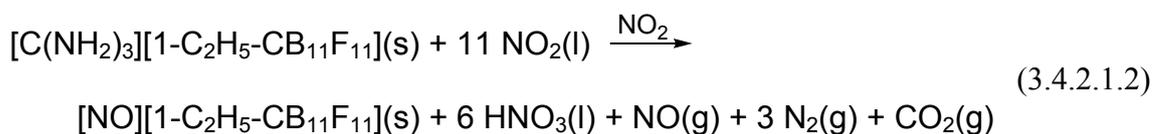
3.4.2.1 $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]^-$

Ein einfacher und gegenüber aufwendigen Metathesereaktionen schneller Zugang zu $[NO]^+$ -Salzen ist die in der Literatur^[192] beschriebene Synthese ausgehend von den entsprechenden Guanidinium-Salzen mit flüssigem NO_2 .

Das erforderliche Guanidinium-Undecafluoro-1-ethyl-1-carba-*closo*-dodecaborat kann nicht durch Umsetzung von Guanidiniumchlorid mit $Cs[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ in Ethanol erhalten werden, da letzteres in C_2H_5OH schwerlöslich ist. Es entsteht aber in einer Metathesereaktion von $Cs[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ mit $[C(NH_2)_3]_2[SiF_6]$ in Wasser (Gleichung 3.4.2.1.1). Bei der Aufarbeitung wird die schlechte Löslichkeit des Hexafluorosilicats in organischen Lösemitteln ausgenutzt.



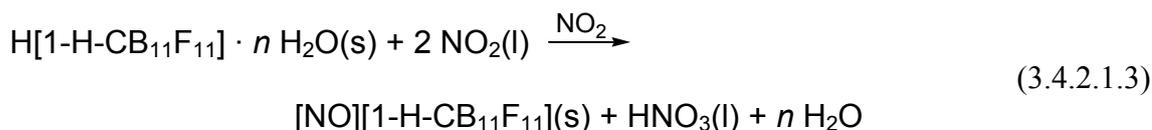
Die Umsetzung des Guanidinium-Salzes mit flüssigem NO_2 erfolgt bei Raumtemperatur unter heftiger Gasentwicklung und ergibt nahezu reines $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ in quantitativer Ausbeute entsprechend Gleichung 3.4.2.1.2:



Aus dem entstehenden flüssigen Zweiphasen-System wird überschüssiges NO_2 sowie gebildetes HNO_3 im Vakuum entfernt. Zur vollständigen Abtrennung von HNO_3 wird das Rohprodukt mehrmals in mehreren Millilitern NO_2 aufgenommen, wobei sich wieder zwei Phasen bilden, und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.

Im Gegensatz zum farblosen $[NO][B(CF_3)_4]$ ist das bei der Synthese entstehende $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ leicht gelb gefärbt. Dies ist vermutlich auf noch im Produkt enthaltenes NO_2 zurückzuführen, welches auch durch längeres Pumpen nicht entfernt werden kann.

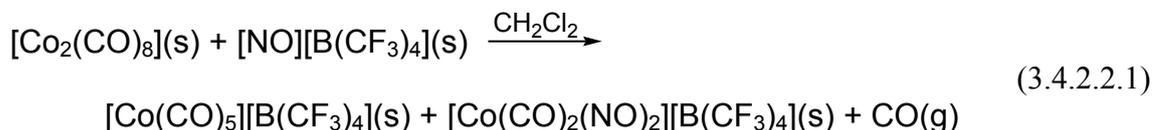
Die ebenfalls in der Literatur beschriebene alternative Darstellungsmöglichkeit durch Umsetzung von $[H(O(C_2H_5)_2)_2][B(CF_3)_4]^{[109]}$ mit $NO_2(l)$ wurde nicht untersucht, da bei der Synthese explosives $(C_2H_5)ONO_2$ gebildet wird.^[193] Ferner ist die Herstellung von protonierten Ethern im Vergleich zu der des Guanidinium-Salzes aufwendiger. Ein weiterer Zugang zum Nitrosyl-Salz stellt die Umsetzung der wässrigen Säure mit Distickstofftetroxid dar (Gleichung 3.4.2.1.3):



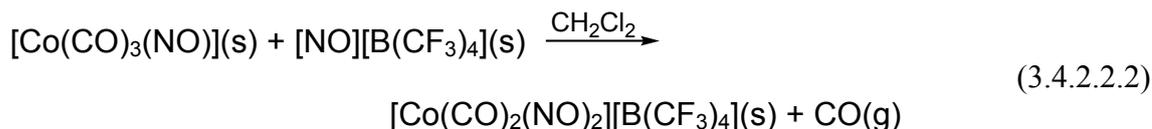
Die Nitrosyl-Salze des $[1-R-CB_{11}F_{11}]^-$ ($R = H, C_2H_5$) sind wie das $[NO][B(CF_3)_4]$ in Acetonitril gut, aber in Dichlormethan schlecht löslich. Desweiteren sind alle Nitrosyl-Verbindungen sehr hydrolyseempfindlich und müssen daher in einer Trockenbox gehandhabt werden.

3.4.2.2 $[Co(CO)_2(NO)_2][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$

Die oxidative Carbonylierung des Dicobaltoctacarbonyl $[Co_2(CO)_8]$ wurde durch die Verwendung von Nitrosyl-Salzen mit schwach koordinierenden Anionen ermöglicht (Gleichung 3.4.2.2.1).^[191]



Da die äquimolare Mischung von $[Co(CO)_5]^+$ - und $[Co(NO)_2(CO)_2]^+$ -Salzen nicht getrennt werden kann, wurde eine direkte Synthese des $[Co(NO)_2(CO)_2]^+$ -Kations in Dichlormethan durch Umsetzung von $[Co(CO)_3(NO)]$ mit $[NO][B(CF_3)_4]$ entsprechend Gleichung 3.4.2.2.2 durchgeführt. Dabei wird ein braunfarbener, sehr feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten.^[191]



Die Darstellung des ebenfalls dunkelbraunen $[Co(CO)_2(NO)_2][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ erfolgt analog zu Gleichung 3.4.2.2.2. Alle Versuche, Kristalle aus aHF zu gewinnen, schlugen fehl, da das Nitrosyl-Salz, ebenso wie andere Salze mit dem perfluorierten *closo*-Carborat-Anion, eine sehr schlechte Löslichkeit in aHF aufweist. Auch CH_2Cl_2 erwies sich als nicht geeignet.

3.4.2.3 $[Mn(CO)_6][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$

Bei der Umsetzung von $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ mit $Mn_2(CO)_{10}$ in aHF wird anstelle des gewünschten $[Mn(NO)_4][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ das Hexacarbonylmangan(II)-Kation $[Mn(CO)_6][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ gebildet. Während der Reaktion erhält die Suspension vermutlich aufgrund der Bildung eines intensiv gefärbten Nitrosyl-Komplexes, eventuell des intermediär gebildeten $[Mn(NO)_4][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$, eine rote Farbe. Innerhalb einer Zeitspanne von 15 Minuten entfärbt sich die Lösung. Im Falle des Ruthenium-Komplexes $Ru_3(CO)_{12}$ bildet sich in wasserfreier HF das $[Ru(CO)_5(NO)]^+$ -Kation, welches sich jedoch innerhalb eines Monats in das $[Ru(CO)_6]^{2+}$ -Kation umwandelt.

Jegliche Versuche, geeignete Einkristalle für eine Strukturanalyse mittels Röntgenstrahlbeugung aus aHF als Lösemittel zu erhalten, schlugen fehl. Grund hierfür ist die sehr schlechte Löslichkeit von Salzen mit dem $[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]^-$ -Anion in aHF. Aufgrund der ebenfalls schlechten Löslichkeit dieses Anions in CH_2Cl_2 wurden keine Kristallisierungsversuche entsprechend der Literatur^[191] durchgeführt.

3.4.3 Schwingungsspektroskopie

3.4.3.1 $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$

Die charakteristische NO-Streckschwingung des $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ ist im IR- und Raman-Spektrum bei 2330 bzw. 2327 cm^{-1} zu erkennen (siehe Abbildung 3.4.3.1.1). Neben den charakteristischen Banden des Anions (siehe Kapitel 3.1.3.2) sind keine weiteren Banden zu erkennen.

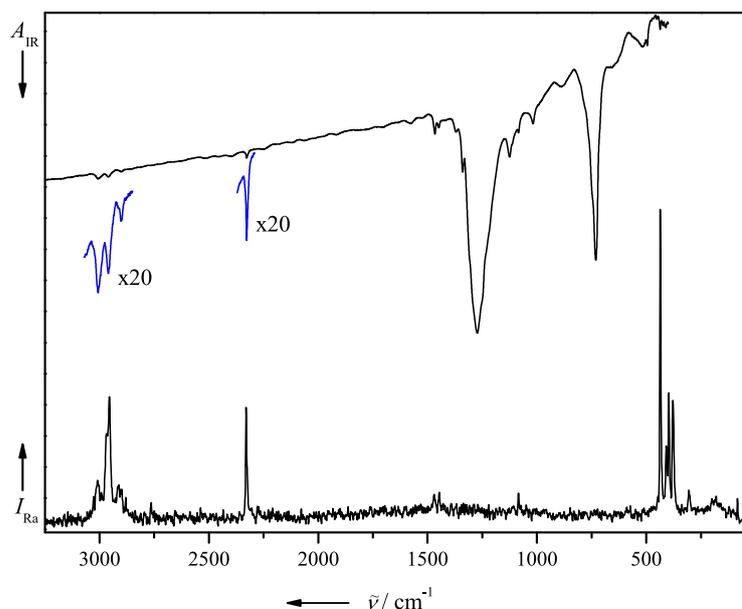


Abbildung 3.4.3.1.1: IR- und Raman-Spektrum von $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ (IR-Spektrum als Pulver zwischen AgBr-Scheiben).

Die Abbildung 3.4.3.1.2 zeigt einen Vergleich der Raman-Spektren der $[NO]^+$ -Salze mit den schwach koordinierenden Anionen $[BF_4]^-$, $[B(CF_3)_4]^-$ und $[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]^-$. Das $[BF_4]^-$ -Salz weist mit 2341 cm^{-1} die höchste NO-Frequenz auf, die über das $[B(CF_3)_4]^-$ -Salz (2337 cm^{-1}) bis zum $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ auf 2329 cm^{-1} abnimmt. Eine kleinere Wellenzahl und damit geringere Frequenz geht also mit abnehmenden interionischen Kontakten einher.^[92] Somit

ist das perfluorierte Carborat-Anion das im Vergleich am schwächsten koordinierende Anion.

Eine etwas höhere Frequenz im $[NO][1-H-CB_{11}F_{11}]$ (2335 cm^{-1}) spricht für eine stärkere Koordination bzw. Beeinflussung des nicht alkylierten Carborat-Anions.

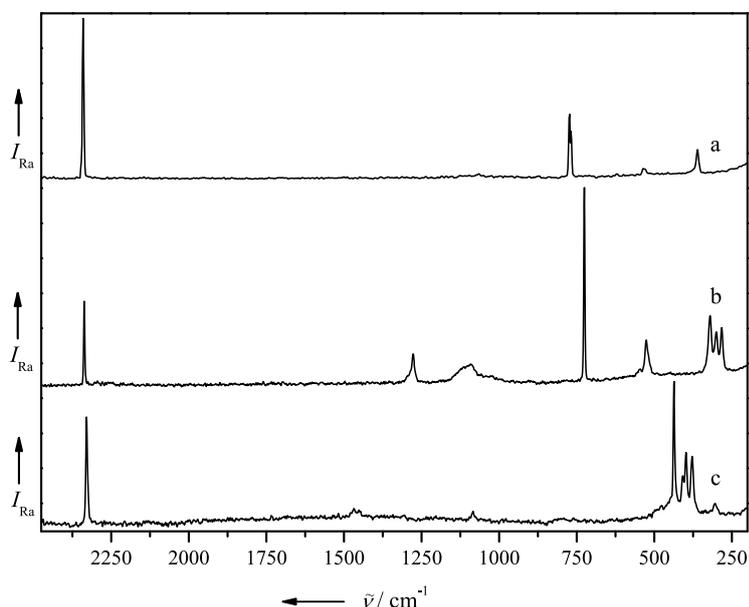


Abbildung 3.4.3.1.2: Vergleich der Raman-Spektren der Nitrosyl-Salze a: $[NO][BF_4]$, b: $[NO][B(CF_3)_4]$ und c: $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$.

3.4.3.2 $[Co(CO)_2(NO)_2][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$

Die Schwingungsfrequenzen der Kationbanden des $[Co(CO)_2(NO)_2][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ stimmen mit den in der Literatur aufgeführten Daten überein.^[191]

Wie in Abbildung 3.4.3.2.1 gezeigt, entsprechen die charakteristischen Banden des anionischen Clusters $[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]^-$ (siehe Kapitel 3.1.3.2) den berechneten und gemessenen Daten des Cäsium-Salzes.

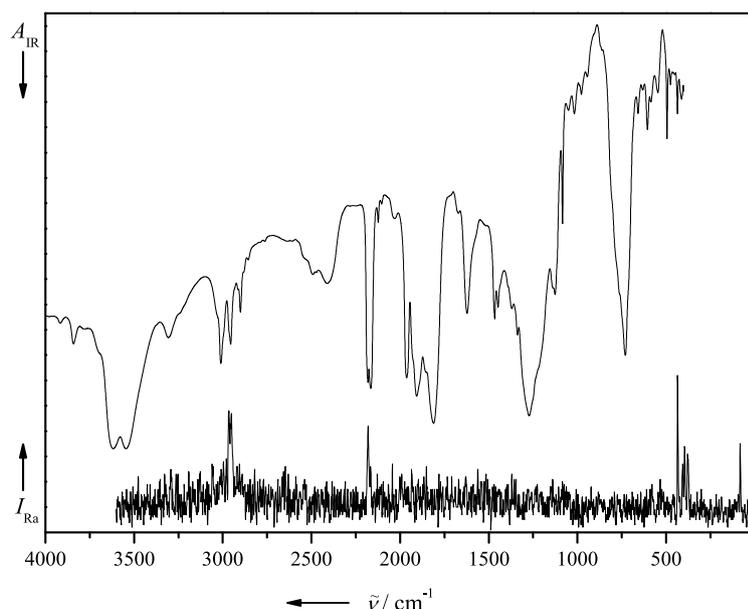


Abbildung 3.4.3.2.1: IR- und Raman Spektrum von $[Co(CO)_2(NO)_2][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ (IR-Spektrum als Pulver zwischen AgBr-Scheiben).

3.4.3.3 $[Mn(CO)_6][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$

In Abbildung 3.4.3.3.1 ist das IR- und Raman-Spektrum von $[Mn(CO)_6][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ dargestellt.

Die gemittelte Wellenzahl der Carbonyl-Streckschwingungsbanden des Hexacarbonylmangan(II)-Kations im $[Mn(CO)_6][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ beträgt 2127 cm^{-1} . Ein Vergleich mit den entsprechenden Banden in Salzen mit anderen Anionen wie dem $[Sb_2F_{11}]^{[196]}$ (2123 cm^{-1}) und dem $[PF_6]^{[197, 198]}$ (2118 cm^{-1}) zeigt, dass das perfluorierte Carborat-Anion das im Vergleich am schwächsten koordinierende Anion ist.

Ein weiteres Anzeichen für die geringe Koordination ist die Differenz zwischen den Banden $\nu_1(A_{1g})$ und $\nu_3(E_g)$. Das $[Mn(CO)_6][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ weist mit 54 cm^{-1} den kleinsten Abstand auf ($[Mn(CO)_6][Sb_2F_{11}]^{[196]}$ 57 cm^{-1} , $[Mn(CO)_6][PF_6]^{[197, 198]}$ 67 cm^{-1}).

In den Schwingungsspektren wird keine Schwingungsbande für die Anwesenheit eines NO-Liganden im Bereich zwischen 2000 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} beobachtet. Die Banden für das $[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]^-$ -Anion entsprechen denen im Cs-Salz (siehe Kapitel 3.1.3.2) und werden hier nicht erneut aufgeführt.

Das Hexacarbonylmangan(II)-Kation weist im $[Mn(CO)_6][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ keine perfekte Oktaeder-Symmetrie auf, da einige symmetrieverbotene Schwingungen beobachtet werden (siehe Abbildung 3.4.3.3.2).

Ein weiteres Anzeichen für diese Verzerrung ist die jeweilige Aufspaltung der $\nu_3(E_g)$ -Bande im Raman- als auch der $\nu_6(T_{1u})$ -Bande im IR-Spektrum. Die Schwingungsspektren des $[Mn(CO)_6][BF_4]^{[199]}$ zeigen keine solche Aufspaltung. Der Grund könnte in der schlechten Löslichkeit sowohl des Edukts, des $[NO]^+$ -Salzes, als auch des Produkts in aHF begründet liegen.

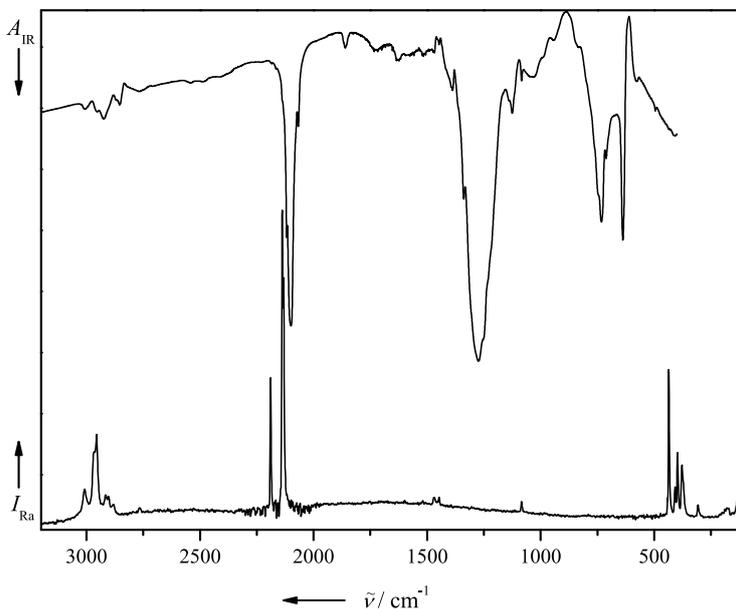


Abbildung 3.4.3.3.1: IR- und Raman-Spektrum von $[Mn(CO)_6][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ (IR-Spektrum als Pulver zwischen Si-Scheiben).

Tabelle 3.4.3.3.1: Beobachtete und berechnete^[a] Bandenpositionen und -intensitäten des $[Mn(CO)_6]^+$ -Kations im $[Mn(CO)_6][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$.

$\tilde{\nu}_{calc.}^{[b]}$	$I_{IR}^{[c]}$	$I_{Ra}^{[d]}$	Rasse	IR ^[b, e]	Raman ^[b, e]	Zuordnung
2256	-	204,8	A_{1g}	2189 vw	2189 m	ν_1
2198	-	290,0	E_g	2138 w	2138 vs 2132 vs	ν_3
2184	984,3	-	T_{1u}	2118 s 2101 vs, br 2068 m		ν_6 $\nu_6(^{13}CO)$
526	-	-	T_{2g}			ν_{10}
507	-	-	T_{2u}	495 vw		ν_{12}
393	27,2	-	T_{1u}			ν_8
355	-	0,1	E_g			ν_4
352	-	12,9	A_{1g}		377 m, br	ν_2
341	-	-	T_{1g}			ν_5
109	1,8	-	T_{1u}			ν_9
94	-	6,7	T_{2g}			ν_{11}
71	-	-	T_{2u}			ν_{13}

[a] B3LYP/6-311++G(2d,2p), $[Mn(CO)_6]^+$ ^[161] [b] Wellenzahlen in cm^{-1} .

[c] IR-Intensitäten in $km \cdot mol^{-1}$. [d] Raman-Aktivitäten in $\text{Å}^4 \cdot amu^{-1}$. [e] Intensitäten bezogen auf die Bandenintensitäten im $[Mn(CO)_6][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$.

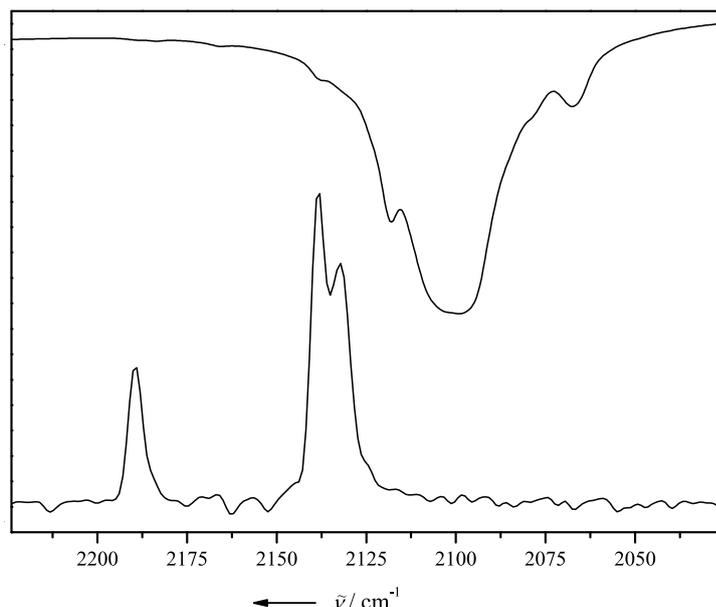


Abbildung 3.4.3.3.2: Vergrößerung der CO-Streckschwingungsregion des IR- und Raman-Spektrums von $[\text{Mn}(\text{CO})_6][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ (siehe Abbildung 3.4.3.3.1).

Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Reaktion gemischte Mangancarbonylnitrosyl-Kationen wie z.B. das $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NO})_2]^+$ gebildet werden. Da die isolierte Substanz nicht farblos ist und derartige gemischte Kationen in der Regel stark gefärbt sind, liegt eine solche Vermutung nahe. Jedoch werden im erwarteten Streckschwingungsbereich für einen NO-Liganden keine Banden im IR- sowie Raman-Spektrum beobachtet. Somit kann das Aufspaltungsmuster auch durch eine weitere, bisher nicht identifizierte Substanz hervorgerufen werden.

3.4.4 NMR

3.4.4.1 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$

Die ^1H -NMR-Daten des $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($\delta(^1\text{H}) = 5,9$ ppm, s (br)) entsprechen den Literaturwerten des $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ -Kations^[194, 195] und die ^{11}B - sowie ^{19}F -NMR-Daten denen des $[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anions (siehe Kapitel 3.1.4.3).

3.4.5 Thermisches Verhalten

3.4.5.1 $[\text{NO}][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$

Das thermische Verhalten von $[\text{NO}][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ ist mittels DSC-Messungen analysiert worden.

Die Abbildung 3.4.5.1.1 zeigt, dass das Nitrosyl-Salz bei 111 °C (P1) ($\Delta H = 49$ kJ·mol⁻¹) und 178 °C (P2) ($\Delta H = 39$ kJ·mol⁻¹) jeweils einen endotherm verlaufenden Effekt aufweist. Bei einer Temperatur von 316 °C (Onset-Wert) beginnt die stark exotherme Zersetzung und im weiteren Verlauf ist ein zweiter exothermer Effekt bei etwa 450 °C zu beobachten. Der Effekt

bei 316 °C ist wahrscheinlich auf die Zersetzung des Clusters zurückzuführen, da sich auch das entsprechende Cäsium-Salz bei 330 °C zersetzt (siehe Kapitel 3.1.5.2). Bei 450 °C erfolgt vermutlich eine Reaktion mit dem Al-Tiegel, da ein solches thermisches Verhalten auch im Cs-Salz bei ca. 430 °C beobachtet wird.

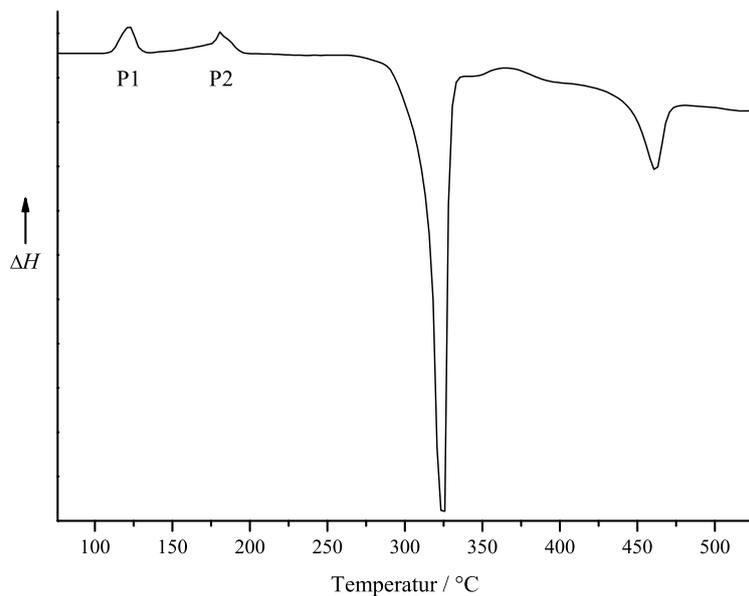


Abbildung 3.4.5.1.1: DSC-Kurve von $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$.

Um zu überprüfen, ob es sich bei den thermischen Effekten P1 und P2 um reversible Phasenumwandlungen handelt, wurde eine cyclische Messung durchgeführt. Die erhaltene DSC-Kurve ist als vergrößerter Ausschnitt (Temperaturbereich 65 - 235 °C) in Abbildung 3.4.5.1.2 wiedergegeben. Die Kurve zeigt einen leicht veränderten Verlauf (schwarz gefärbte Kurve), da die Substanz vorher bereits einmal auf rund 240 °C erwärmt und vor der Messung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Der thermische Effekt bei 111 °C (P1) ist nun in

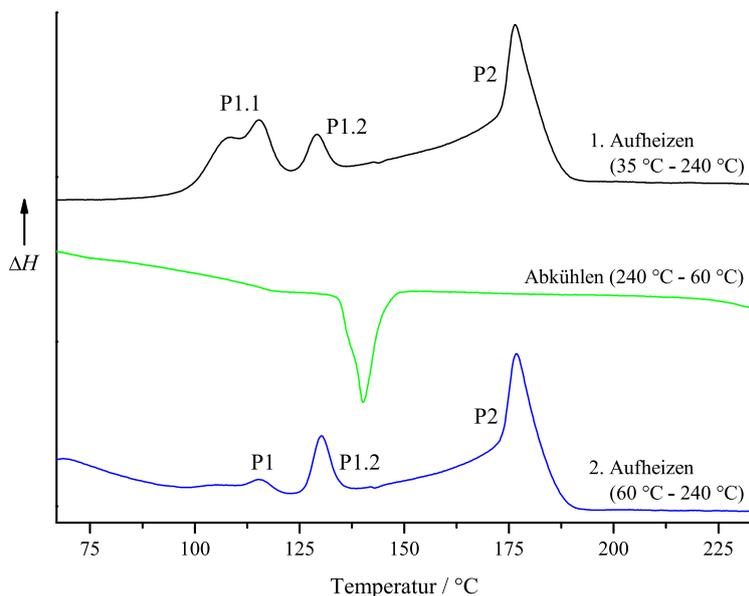


Abbildung 3.4.5.1.2: Ausschnitt aus der durch cyclische Messung erhaltenen DSC-Kurve von $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$.

zwei endotherme Peaks (P1.1 und P1.2) aufgespalten. Zusätzlich variiert der Onset-Wert des ersten Peaks P1.1 zwischen 99 und 110 °C, abhängig davon, bis zu welcher Temperatur und wie lange die Substanz abgekühlt wurde (schwarz und blau gefärbte Kurve). Auch die ermittelten Enthalpiewerte weichen voneinander ab. Die zweite Phasenumwandlung P2 wird durch das einmalige Aufheizen um 5 °C zu kleineren Temperaturen verschoben. Die Abkühlkurve (grün gefärbte Kurve) zeigt, dass aufgrund einer Unterkühlung die Phasenumwandlung nicht wie beim Aufheizen bei ca. 175 °C, sondern erst 30 °C später, bei 145 °C, einsetzt.

3.4.6 Experimentelles

$[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{SiF}_6]$. In einem 500 mL Rundkolben werden 18,75 g (104 mmol) Guanidiniumcarbonat, $(\text{CH}_5\text{N}_3) \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$, (Fluka, Buchs, Schweiz, $\geq 99,0\%$) vorgelegt, in etwa 50 mL Wasser suspendiert und unter Rühren langsam mit 42 mL (134 mmol, 1,3 Äquivalente) 34 %-iger Hexafluorokieselsäure (Riedel-de Haën, Seelze, Deutschland, Gehalt 33,5 - 35 %) versetzt. Während der Zugabe ist eine heftige Gasentwicklung durch die Freisetzung von CO_2 zu beobachten. Zu der farblosen Suspension werden weitere 100 mL Wasser zugegeben. Nach Erwärmung auf eine Temperatur von rund 60 °C für 30 Minuten wird eine klare Lösung erhalten. Unter vermindertem Druck wird nun das Wasser vollständig entfernt. Der resultierende farblose Feststoff wird mit Dichlormethan auf eine Glasfritte (Porengröße D4) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 26,92 g Guanidinium-hexafluorosilicat mit einer Ausbeute von 98,7 % erhalten.

$[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$. Es werden 658 mg (1,31 mmol) $\text{Cs}[1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ in einen 100 mL Rundkolben eingewogen, mit 25 mL Wasser versetzt und unter Rühren 802 mg (1,02 mmol) $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{SiF}_6]$ zugegeben. Nach etwa 15 Minuten wird die farblose Suspension filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird dreimal mit jeweils 25 mL CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen filtriert, vollständig eingengt und der erhaltene farblose Feststoff mit *n*-Pentan (25 mL) auf eine Glasfritte (Porengröße D4) gewaschen. Ausbeute: 70 mg (0,17 mmol, 13,0 %). Nun wird der Rückstand dreimal mit Diethylether extrahiert (100 mL, 50 mL und 50 mL), die erhaltenen Etherphasen vereinigt und eingengt, wobei ein zäher, farbloser Rückstand im Kolben verbleibt. Dieser wird erneut mit *n*-Pentan versetzt und auf eine Glasfritte (Porengröße D4) gewaschen. Ausbeute: 270 mg $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ (0,66 mmol, 50,2 %).

NMR (CD_3CN) (ppm): $\delta(^1\text{H})$: 6,0, s (br), $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$; 2,3, q, CH_2CH_3 , $^3J(\text{C}^1\text{H}_2, \text{C}^1\text{H}_3) = 7,7$ Hz; 1,2, tvs, CH_2CH_3 , $^3J(\text{C}^1\text{H}_3, \text{C}^1\text{H}_2) = 7,7$ Hz, $^5J(\text{C}^1\text{H}_3, ^{19}\text{F}_{2-6}) = 1,2$ Hz.
 $\delta(^{11}\text{B})$: -8,9, s, **B12**; -17,2, s, **B2-B11**.
 $\delta(^{19}\text{F})$: -252,7, q ($^1J(^{11}\text{B}12, ^{19}\text{F}12) = 60$ Hz), **F12**; -256,2 s, **F7 - F1**; -259,6, s, **F2 - F6**.

$[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$. In einen 250 mL Rundkolben mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) werden 1,365 g (3,18 mmol) $[C(NH_2)_3][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ eingewogen und die Substanz im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Kolben in flüssigem Stickstoff gekühlt und ca. 20 mL NO_2 bei dieser Temperatur einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 24 Stunden gerührt, wobei während des Auftauens neben den braunfarbenen Dämpfen des NO_2 eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nun werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, erneut ca. 15 mL NO_2 einkondensiert und die Suspension für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Entfernen der flüchtigen Bestandteile, das erneute Einkondensieren von Stickstoffdioxid und das Rühren für zehn Minuten sowie die vollständige Entfernung aller flüchtigen Bestandteile werden noch zweimal wiederholt. Dadurch wird sichergestellt, dass Reste an HNO_3 vollständig aus dem Kolben entfernt werden. Es können 1,24 g hellgelbes $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ (3,11 mmol, 97,7 %) in einer Trockenbox isoliert werden.

Alternative Darstellungsmethode:

Vorbereitung des Ionenaustauschers. Als Ionenaustauscher dient Lewatit[®] K-2629 (Fluka, Buchs, Schweiz, 0,4 - 1,3 mm), ein stark saures, makroporöses, polymer-basiertes Harz mit Sulfonsäuregruppen.

Es werden etwa 10 g des Ionenaustauschers in einen 100 mL Erlenmeyerkolben gegeben und dieser vor Gebrauch mit verdünnter, etwa 4,5 %-iger Salzsäure-Lösung aktiviert. Um den Ionenaustauscher von überschüssigen Cl^- -Ionen zu befreien, wird solange mit Milli-Q-Wasser (Milli-Q Plus, Millipore GmbH, Schwalbach, Deutschland) (rund 250 mL) gewaschen, bis mit einer $AgNO_3$ -Lösung (Degussa, Frankfurt am Main, Deutschland, reinst) keine Cl^- -Ionen mehr nachweisbar sind.

$H[1-H-CB_{11}F_{11}] \cdot n H_2O$. Es werden 120 mg (0,25 mmol) $Cs[1-H-CB_{11}F_{11}]$ (siehe Kapitel 3.1) in einen 50 mL Erlenmeyerkolben eingewogen und in etwa 10 mL Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wird in den Erlenmeyerkolben mit dem Ionenaustauscher gegeben und dieser kurzzeitig geschüttelt. Nachdem die Lösung vollständig in ein zylindrisches Reaktionsgefäß aus Glas ($l = 20$ cm, $\varnothing = 1,4$ cm, $V = 15$ ml) mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) überführt wurde, wird die Lösung nun im dynamischen Vakuum bis zur Trockene eingengt, wobei farbloses $H[1-H-CB_{11}F_{11}] \cdot n H_2O$ erhalten wird.

$[NO][1-H-CB_{11}F_{11}]$. Es werden etwa 2 mL NO_2 (Laborbestand) bei einer Temperatur von -196 °C auf das $H[1-H-CB_{11}F_{11}] \cdot n H_2O$ kondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt, die erhaltene Suspension 12 Stunden gerührt und danach alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend werden noch zweimal ca. 2 mL Distickstofftetroxid einkondensiert, der Kolben auf Raumtemperatur erwärmt, die Suspension bei dieser Temperatur für eine Stunde gerührt, überschüssiges NO_2 sowie die entstandene Salpetersäure bei einer Temperatur von etwa 50 °C im Vakuum entfernt, und der Kolben jeweils sechs Stun-

den lang evakuiert. In einer Trockenbox kann hellgelbes Nitrosyl-Salz quantitativ isoliert werden (0,25 mmol).

Versuch zur Herstellung von $[COCl][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}] \cdot Ag[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$. In einer Trockenbox werden 343 mg (0,86 mmol) $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ in einen 100 mL Rundkolben mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) eingewogen. Es werden 467 mg (4,33 mmol, 5,5 Äquivalente) feines Silber-Pulver (Fluka, Buchs, Schweiz, Pulver, $\geq 99,99\%$), das vorher bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet wurde, zum Nitrosyl-Salz hinzugegeben. Nun werden bei einer Temperatur von $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ca. 20 mL wasserfreies Dichlormethan (Aldrich, Seelze, Deutschland, wasserfrei, $\geq 99,8\%$) einkondensiert und die entstandene Suspension für 72 Stunden gerührt. Der Kolben wird nun für weitere sechs Stunden in ein Ultraschallbad gestellt, wobei ein heller feiner Niederschlag entsteht. Nach weiteren 16 Stunden werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rundkolben wird nun im flüssigen Stickstoff gekühlt und es werden etwa 10 mL trockenes Acetonitril (Aldrich, Seelze, Deutschland, wasserfrei, $99,8\%$) einkondensiert. Nach dem Auftauen wird eine leicht gelblich gefärbte Suspension erhalten, die zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Die Suspension wird für 12 Stunden im dynamischen Vakuum bei einer Ölbadtemperatur von etwa $100\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig bis zur Trockene eingengt. Das erhaltene braunfarbene Öl wird erneut mit 20 mL CH_2Cl_2 versetzt, wobei eine hellgelbe Lösung mit einem braunen Niederschlag entsteht. Um überschüssiges Silber sowie den Niederschlag abzutrennen, wird die Suspension über eine getrocknete und mit Celite[®] 500 fine (Fluka, Buchs, Schweiz) überschichtete Schlenkfritte (Porengröße D3) filtriert. Die erhaltene klare Dichlormethanphase wird vollständig eingengt und es können 120 mg farbloses $Ag[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ (0,25 mmol, 29,2 %) isoliert werden.

$[COCl][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$. In einen 100 mL Rundkolben mit einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) werden 120 mg (0,25 mmol) $Ag[1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ eingewogen und mit etwa 10 mL wasserfreien Dichlormethan (Aldrich, Seelze, Deutschland, wasserfrei, $\geq 99,8\%$) versetzt. Anschließend werden unter Kühlung mit flüssigem N_2 20 mmol $COCl_2$ (J. T. Baker Chemicals, Deventer, Niederlande) in den Rundkolben einkondensiert. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur ist ein farbloser Niederschlag entstanden und die Suspension wird für zwei Stunden gerührt. Mittels einer Transfernadel wird die Suspension unter Inertgas auf eine Schlenkfritte überführt und über diese filtriert, wobei eine klare, hellgelbe Lösung erhalten wird. Das Lösemittel wird vollständig entfernt und es verbleiben ein dunkelfarbenes Öl sowie ein farbloser Feststoff. Nun werden in den auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlten Rundkolben 10 mL *n*-Pentan *abs.* (Fluka, Buchs, Schweiz, absolut, über Molekularsieb, $H_2O \leq 0,005\%$, $\geq 99,0\%$) einkondensiert. Nach dem Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gehen sowohl das Öl als auch der Feststoff nicht in Lösung. Das Lösemittel wird erneut vollständig im dynamischen Vakuum entfernt und es bleibt ein farbloser Feststoff sowie ein öliges Rückstand zurück.

Das Raman-Spektrum zeigt keine Anzeichen für eine vorhandene $[COCl]^+$ -Bande im Bereich um 2250 cm^{-1} .^[180] Ebenfalls konnten bei mehreren Versuchen keine Einkristalle aus $COCl_2$ als Lösemittel, auch nicht unter Kühlung auf -20 °C , erhalten werden.

$[Co(CO)_2(NO)_2][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$. In ein trockenes, zylindrisches Reaktionsgefäß aus PFA ($l = 20\text{ cm}$, $\varnothing = 1,4\text{ cm}$, $V = 15,0\text{ mL}$) mit einem PTFE-Aufsatz mit PFA-Nadelventil und einem PTFE-ummantelten Magnetrührkern werden in einer Trockenbox 99 mg (0,25 mmol) $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ eingewogen. Nachdem das Reaktionsgefäß an einer Edelstahl-Vakuumpumpe für 30 Minuten evakuiert und in flüssigen Stickstoff auf -196 °C gekühlt wurde, wird etwa 1 mL aHF (Solvay, Hannover, Deutschland) einkondensiert. Auf diese Suspension werden ebenfalls unter flüssiger N_2 -Kühlung 172 mg (0,99 mmol) $Co(CO)_3NO$ (Laborbestand) kondensiert und das Reaktionsgemisch für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach etwa 30 Minuten werden eine rötliche Verfärbung der Lösung sowie die Bildung eines dunkel gefärbten, schleimartigen Niederschlages beobachtet. Nach etwa 12 Stunden ist die Lösung farblos und ein roter Niederschlag vorhanden. Das PFA-Reaktionsgefäß wird auf -196 °C abgekühlt und das bei der Reaktion entstandene CO in eine Vakuumpumpe ($V = 140\text{ mL}$) expandiert. Es wird ein Druck von 16,8 mbar angezeigt, was einer Stoffmenge von 0,15 mmol entspricht. Bei dieser Temperatur wird das Gefäß für eine Stunde im dynamischen Vakuum evakuiert. Anschließend werden an einer Edelstahl-Vakuumpumpe alle bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und es bleibt ein nahezu schwarzer Feststoff zurück.

Da das gebildete $[Co(CO)_2(NO)_2][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ sehr schlecht in aHF löslich ist, war eine Züchtung von Einkristallen nicht möglich.

$[Mn(CO)_6][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$. In einen 100 mL PFA-Rundkolben mit einem PTFE-Aufsatz mit PFA-Nadelventil und einem PTFE-ummantelten Magnetrührkern werden 54 mg (0,14 mmol) gelbes $Mn_2(CO)_{10}$ (Fluka, Buchs, Schweiz, $\geq 98\%$ als Mn) eingewogen und dieser mehrmals kurzzeitig an einer Vakuumpumpe evakuiert. In einer Trockenbox werden 252 mg (0,63 mmol, 4,6 Äquivalente) $[NO][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ zum $Mn_2(CO)_{10}$ hinzugegeben. Der Kolben wird zuerst bei Raumtemperatur erneut mehrmals kurzzeitig und danach bei einer Temperatur von -196 °C fünf Minuten lang evakuiert. Nun werden bei dieser tiefen Temperatur etwa 15 mL wasserfreie HF einkondensiert, die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und für sechs Stunden gerührt. Nach kurzer Zeit ist eine Verfärbung der Suspension ins Rötliche zu beobachten und nach etwa zwei Stunden ist diese wieder vollständig entfärbt. Die Suspension wird zur Kristallzüchtung 72 Stunden ohne Rühren stehen gelassen, wobei sich ein gelb-orangefarbener polykristalliner Niederschlag absetzt. Ausbeute: 221 mg $[Mn(CO)_6][1-C_2H_5-CB_{11}F_{11}]$ (0,37 mmol, 59,1 %).

Kapitel 4

Ausblick

Die Tetracyanoborsäuren sind gute Ausgangsmaterialien für weitere Anwendungen und Synthesen. So gibt es bis auf das $\text{Ce}[\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ keine weiteren $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Verbindungen und -Salze mit Kationen der Ladung +3 und höher. Seltenerdmetall-Carbonate, -Oxide oder -Hydroxide könnten in wässrigen Lösungen zu neuen Tetracyanoborat-Salzen umgesetzt werden. Um entsprechende wasserfreie sowie hydrolyseempfindliche Verbindungen zu synthetisieren, würden sich Reaktionen von z.B. Metallalkylen mit $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ anbieten.

Die perfluorierten *closo*-Carborat-Anionen des Typs $[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ ($R = \text{H}, \text{Alkyl}$) sollten in der Lage sein, bisher noch unbekannte Kationen in ungewöhnlichen Bindungssituationen zu stabilisieren. Besonders die Trimethylsilyl-Salze und die freien Säuren $\text{H}[1-\text{H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ und $\text{H}[1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ sind hierfür erfolgversprechende Ausgangsmaterialien.

So sind neue protonierte Spezies von Fullerenen, Carbeniumionen und neutralen Metallcarbonylen reizvolle Ziele. Mit den *closo*-Carborat-Anionen könnten beispielsweise neue Metallcarbonyl-Kationen wie $[\text{Be}(\text{CO})_4]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^+$, $[\text{W}(\text{CO})_7]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^{2+}$, Acyl-Kationen wie $[\text{XCO}]^+$ mit $X = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ und neue Nichtmetall-Kationen wie z.B. P_x^{n+} stabilisiert werden.

Desweiteren sollten die neuen Brønstedt-Säuren auch als Katalysatoren in der organischen Synthese getestet werden.

Die Säurestärke von $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und $\text{H}[1-R\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($R = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$) sind bisher noch nicht näher ermittelt worden. Dies kann z.B. über eine Analyse der NH-Streckschwingungsfrequenz der entsprechenden Tri-*n*-octylammonium-Salze erfolgen.^[175] Die Acidität lässt sich auch ^{13}C -NMR-spektroskopisch ermitteln. So wurde z.B. die Differenz ($\Delta\delta(^{13}\text{C})$) der ^{13}C -Verschiebungen der Kohlenstoffatome C_α und C_β von Mesityloxid in SO_2 als Solvens für die Säurestärke von Supersäuren vorgeschlagen.^[59, 182]

Der strukturelle Aufbau der Säuren $\text{H}[1-\text{H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ und $\text{H}[1-\text{C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Geeignete Einkristalle für eine Strukturbestimmung könnten durch Sublimation im Vakuum dargestellt werden. Die analoge Verbindung

des chlorierten Clusters $H[CHB_{11}Cl_{11}]_n$ konnte auf diese Weise bei einer Temperatur unterhalb 200 °C kristallin erhalten werden.^[172]

Um das Problem der geringen Löslichkeit der perfluorierten *closo*-Carborat-Anionen in aHF zu überwinden, könnten die Umsetzungen mit geeigneten Vorstufen auch in Schwefeldioxid (SO₂) als Lösemittel durchgeführt werden. Zur Erhöhung der Löslichkeit von Cluster-Anionen des Typs $[1-R-CB_{11}F_{11}]^-$ in polaren als auch unpolaren Lösemitteln ist die Einführung längerer Alkylgruppen wie z.B. Octyl geeignet, da sich größere Anionen in der Regel besser in solchen Solventien lösen. Eine Verwendung dieser chemisch sehr stabilen Cluster-Anionen zur Herstellung Ionischer Flüssigkeiten erscheint derzeit aufgrund der kosten- und zeitintensiven Synthese nicht sinnvoll.

Kapitel 5

Instrumentelles

Die durchgeführten Reaktionen wurden in der Regel in Rundkolben bzw. zylindrischen Reaktionsgefäßen aus Glas oder modifizierten Schlenk-Kolben mit Ventilen mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) und einem PTFE-ummantelten Magnetrührkern durchgeführt.^[200, 201]

Die Darstellungen von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wie z.B. $[(C_6H_5)_3C][1-R-CB_{11}F_{11}]$ ($R = H, C_2H_5$) und $[(CH_3)_3Si][1-R-CB_{11}F_{11}]$ ($R = H, C_2H_5$) erfolgten in einer H-förmigen Glas-Apparatur, bestehend aus zwei zylindrischen Reaktionsgefäßen ($l = 20$ cm, $\varnothing = 2,5$ cm, $V = 50$ mL) mit jeweils einem Ventil mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) und einem PTFE-ummantelten Magnetrührkern, die über eine Glasfritte (Porengröße D4) miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 5.1).

Die Verbindungen $H[1-R-CB_{11}F_{11}]$ mit $R = H, C_2H_5$ wurden in einem zylindrischen Reaktionsgefäß ($V = 2,5$ mL), versehen mit einem rotationssymmetrischen PTFE-Ventil (VNMR/10, J. Young, London, GB),^[202] dargestellt.

Für Reaktionen mit wasserfreier HF (aHF) wurden 100 oder 250 mL PFA-Kolben (NS29, Bohlender, Lauda, Deutschland) mit einem PTFE-Aufsatz (NS29) mit PFA-Nadelventil (204-30, Galtek, Fluoroware, Chaska, MN, USA) verwendet. Der PTFE-Aufsatz wurde mit einem Edelstahl-Kompressionsflansch in der Kolbenöffnung fixiert, und die Kolben wurden vor dem Einsatz auf Dichtigkeit geprüft ($< 10^{-5}$ mbar \cdot L \cdot s $^{-1}$).



Abbildung 5.1: Filtrierapparatur zur Handhabung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen (PTFE-Ventil POR/10/RA (J. Young, London, England), Glassfritte D4).

Alternativ wurde entweder ein einseitig abgeschmolzenes, zylindrisches PFA-Rohr ($\varnothing = 12$ mm, $l = 10$ cm, $V = 10$ mL) oder ein V-förmiger Reaktor, bestehend aus zwei PFA-Rohren ($\varnothing = 12$ mm, $l = 10$ cm, $V = 25$ mL) und einem PFA-T-Stück, versehen mit einem PFA-Nadelventil (204-30, Galtek, Fluoroware, Chaska, MN, USA), eingesetzt.

Alle luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, nichtflüchtigen Substanzen wurden in einer Trockenbox (MBraun, München, Deutschland, Argon 5.0 (Air Liquide, Düsseldorf, Deutschland); H_2O , $O_2 < 1$ ppm) gehandhabt. Flüchtige Substanzen wurden entweder in Rundkolben mit Ventilen mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) und NS14,5 Langschliff-Hülsen aufbewahrt oder in abgeschmolzenen Glasampullen ($\varnothing = 6$ mm oder 10 mm) gelagert. Die Glasampullen wurden mit Hilfe eines Ampullenschlüssels geöffnet und erneut abgeschmolzen.^[203] Wasserfreie HF wurde in PFA-Flaschen in einem Kühlschrank bei -20 °C oder in einem zylindrischem PFA-Kolben, der mit einem Edelstahl-nadelventil (3762H46Y, Hoke, Creskill, NJ, USA) ausgestattet war, bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Alle Lösemittel und sonstigen Lösungen wie z.B. Säuren und Feststoffe, die nicht in den entsprechenden experimentellen Vorschriften aufgeführt sind, wurden von Standardherstellern bezogen und ohne vorherige Reinigung eingesetzt. Für die meisten NMR-spektroskopischen Messungen wurde Acetonitril- D_3 (Merck, Darmstadt, Deutschland, min. 99,8 % D) verwendet. Andere deuterierte Lösemittel sind an entsprechender Stelle angegeben und wurden von Standardquellen bezogen. Die in den jeweiligen Kapiteln aufgeführten Feststoffe und Lösemittel wurden ebenfalls im Handel erworben und ohne vorherige Reinigung eingesetzt.

Vakuumapparaturen. a) Glasvakuumapparatur mit Inertgasspülung. Für die Durchführung von Reaktionen in einer Inertgasatmosphäre (Ar oder N_2) wurde eine modifizierte Schlenk-Apparatur^[200] verwendet. Die Duranglasapparatur ist mit Ventilen mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) und NS14,5 Langschliff-Hülsen (drei Y-förmige Anschlüsse) ausgestattet. Die Apparatur verfügt über zwei separate Glasrohre, eines ist an eine zweistufige Feinvakuum-Drehschieberpumpe (BOC Edwards, Crawley, England) angeschlossen und das zweite wird permanent mit einem Inertgas (Argon 5.0 oder N_2 5.0, Air Liquide, Düsseldorf, Deutschland) gespült. Zwischen der Pumpe und der Glasapparatur befinden sich zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fallen zum Schutz der Pumpe. Innerhalb des evakuierten Glasrohres der Apparatur wird der Druck mit einem Kapazitätsmanometer (204E, Setra Instruments, $p = 0 - 1700$ mbar Acton, MA, USA) und einem Pirani-Messkopf (BOC Edwards, $p = 10^{-4} - 1000$ mbar, Crawley, England) gemessen. Der Überdruck im mit Inertgas gespülten Glasrohr der Glasapparatur wird mit einem Glasventil mit einem Viton-Dichtring reguliert.

b) Glasvakuumapparatur für die Reinigung flüchtiger Substanzen und Aufnahme von IR-Gasphasenspektren. Die Synthese von $H[B(CN)_4]$, $H[1-R-CB_{11}F_{11}]$ ($R = H, C_2H_5$),

deren Zersetzungsreaktionen sowie die Handhabung flüchtiger Substanzen erfolgte in einer modifizierten Stockschen Vakuumapparatur^[204-206] aus Glas mit drei U-Rohrfallen.^[207] Die Linie ist mit Ventilen mit einer PTFE-Spindel (J. Young, London, England) ausgestattet. Der Druck in der Linie wurde mit einem Kapazitätsmanometer (221 AHS-1000 Baratron, MKS Instruments, Andover, MA, USA) und einem Pirani-Messkopf (Edwards, PKE 10K, BOC Edwards, $p = 10^{-4}$ - 1000 mbar, Crawley, England) kontrolliert. Die Linie wurde mit einer zweistufigen Drehschieberölpumpe (BOC Edwards, Crawley, England) evakuiert. Kondensierbare Substanzen wurden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Glasfalle zwischen Pumpe und Glaslinie gesammelt. An die Glasvakuumapparatur ist ein Vector 22 FT-IR-Spektrometer (Bruker Optik, Ettlingen, Deutschland) angeschlossen. Zur Registrierung von IR-Gasphasenspektren wurde eine Gasküvette aus Duranglas mit Si-Fenstern (0,5 mm) verwendet.

c) Edeltahlapparaturen. Umsetzungen mit wasserfreier Flusssäure und Fluor wurden in Edeltahlapparaturen mit Edeltahlventilen (BPV 25004, Balzers, Liechtenstein; SS4BG, Nupro Company, Willoughby, OH, USA; 3762H46Y, Hoke, Creskill, NJ, USA) und Gyrolok- (Hoke, Creskill, NJ, USA) sowie Cajon- (Cajon Fitting Company, Macedonia, OH, USA) Anschlüssen durchgeführt. Die Druckmessung erfolgte mit Kapazitätsmanometern (208E, Setra Instruments, $p = 0$ - 1700 mbar Acton, MA, USA oder 221 AHS-100 Baratron, MKS Instruments, Andover, MA, USA).

Einkristallröntgendiffraktometrie. $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$: Einkristalle von $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ wurden aus wässriger Lösung erhalten und mittels der Öltröpfchenmethode im Stickstoffkaltgasstrom eines Oxford Cryostream-Kühlers (Oxford Cryosystems, Oxford, Großbritannien) auf einem Glasfaden fixiert. Beugungsdaten wurden bei einer Temperatur von 100 K mit einem Bruker AXS (Nonius) Kappa-CCD-Flächendetektorsystem und einer Mo-Drehanode ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) vom Typ FR591 mit Graphit-Monochromator registriert (Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland). Die Daten wurden mit Hilfe der Nonius Collect Software^[208] (Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland) aufgenommen und mit dem Programmpaket Denzo-SMN^[209] (Version 1.97.7) integriert und skaliert.

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$: Geeignete Einkristalle von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ wurden in einer Trockenbox auf einem Objektträger in Perfluorpolyetheröl gebracht. Der Objektträger wurde aus der Trockenbox entnommen und ein für die Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristall unter dem Mikroskop mit einer Nylonschlaufe aufgenommen, direkt in einen kalten Stickstoffstrom (Oxford Cryostream-Kühler, Oxford Cryosystems, Oxford, Großbritannien) mit einer Temperatur von 100 K gegeben und auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die Beugungsdaten wurden mit einem Bruker AXS X8 Proteum-Flächendetektor (Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland) registriert. Als Strahlungsquelle diente eine Drehanode vom Typ FR591 (CuK_α -Strahlung, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) mit einer Montel-Spiegeloptik.

Die Datensammlung sowie die Ermittlung erster Gitterkonstanten erfolgten mit Hilfe der Programme Proteum2^[210] und XPREP^[211] (Bruker AXS, Karlsruhe Deutschland). Zur Integration bzw. Datenreduktion wurde die Software SAINT (Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland) verwendet. Die durchgeführte Multiscan-Absorptionskorrektur erfolgte mit Hilfe des Programms SADABS^[212] (Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland).

K[B(CN)₄] · CH₃CN: Geeignete Einkristalle von K[B(CN)₄] · CH₃CN wurden schnell aus der Mutterlauge entnommen und in Kanada-Balsam gegeben. Die Daten des auf der Spitze eines dünnen Glasfadens befestigten Kristalls wurden mit Hilfe eines Bruker AXS Apex X8-Diffraktometers (Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland), ausgestattet mit einem CCD-Flächendetektor, bei Raumtemperatur aufgenommen. Für die Messung wurde durch Graphit monochromatisierte MoK_α-Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) verwendet.

Erste Gitterkonstanten konnten aus den intensivsten Reflexen erhalten werden, die aus 60, in drei unterschiedlichen Richtungen aufgenommenen, Matrixaufnahmen ermittelt wurden. Die Datensammlung und -reduktion einschließlich Korrekturen für Lorentz- und Polarisierungseffekte wurden unter Verwendung der Software SAINT^[213] (Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland) erhalten. Eine Multiscan-Absorptionskorrektur wurde mit Hilfe des Programms SADABS^[213] (Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland) durchgeführt.

Zn[B(CN)₄]₂, Cd[B(CN)₄]₂ und Cu[B(CN)₄]₂: Die für eine Strukturuntersuchung geeigneten Einkristalle wurden unter dem Mikroskop ausgesucht und mit Lithilen-Fett (Hochvakuum-Fett) an der Spitze eines Glasfadens montiert. Die erhaltenen Einkristalle wurden mit einem Stoe IPDS Röntgeneinkristalldiffraktometer (Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland) vermessen. Es wurde MoK_α-Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) (Graphit-Monochromator) verwendet. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur (293 K).

Die aufgenommenen Intensitätsdaten wurden mit den Programmen XRED^[214] (Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland) und XSHAPE^[215] (Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland) für Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte korrigiert.

Nach Abschluss der Messungen wurden unter Beachtung der Intensitätsstatistik und systematischer Auslöschung mögliche Raumgruppen ermittelt.^[216] Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung Direkter Methoden. Das anfängliche Strukturmodell wurde durch Verwendung von Differenz-Fourier-Analysen vervollständigt und durch Full-matrix least-squares-Methoden (F^2) mit Hilfe des SHELX-97 Programmpakets (SHELXL-97 und SHELXS-97) (Release 97-2) verfeinert.^[107] Bei der Verfeinerung wurden alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome konnten mittels Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden und wurden anschließend frei isotrop verfeinert. Die den mit SHELX-97^[107] durchgeführten Rechnungen zugrunde liegenden Atomformfaktoren für freie Neutralatome und sphärisch gebundene Atome (H), sowie die bei den Nichtwasserstoffatomen berücksichtigten Beiträge der anomalen Dispersion, wurden einem einschlägigen Tabellenwerk entnommen.^[217]

Das Maß der Güte der Anpassung des Strukturmodells lässt sich anhand der Residualwerte $R1$ und $wR2$ sowie des Goodness-of-fit-Parameters (GooF, S) bestimmen. Diese sind definiert als:

$$R1 = \frac{\sum \|F_o - F_c\|}{\sum |F_o|} \quad \text{mit } F_{o/c} = \text{Strukturamplitude beobachtet / berechnet}, \quad (5.1)$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\}}{\sum \{w(F_o^2)^2\}}} \quad (5.2)$$

$$\text{wobei } w = [\sigma^2(F_o) + (aP)^2 + (bP)]^{-1} \quad \text{mit } P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

mit w = Gewichtungsfaktor, a , b = Parameter und

$$S = \frac{\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\}}{(m - n)} \quad (m = \text{Reflexe}, n = \text{Variablen}). \quad (5.3)$$

Die grafischen Abbildungen der Einkristallstrukturen sind mit der Kristall- und Molekülstruktur-Visualisierungssoftware Diamond Version 3.1d^[218-220] (CrystalImpact, Bonn, Deutschland) angefertigt worden.

Die vollständigen Strukturdaten der kristallographisch untersuchten Substanzen sind, sofern eingereicht, entweder beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC, Cambridge, England) oder beim Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ, Karlsruhe, Deutschland) unter den jeweils angegebenen Hinterlegungsnummern abrufbar.

Im Anhang sind die aus den Strukturverfeinerungen erhaltenen Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren der im Rahmen dieser Arbeit strukturell untersuchten Verbindungen aufgeführt.

Pulverdiffraktometrie. Pulverdiffraktogramme von $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $\text{D}[\text{B}(\text{CN})_4]$ wurden mit einem PANalytical X'Pert Pro-Diffraktometer (PANalytical, Almelo, Niederlande), ausgestattet mit einer kombinierten Spiegel-Monochromatoroptik und einem positionsempfindlichen X'Celerator-Detektor in Debye-Scherrer-Kapillargeometrie mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54085 \text{ \AA}$), gemessen. Die Messzeit betrug für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme jeweils 4,725 s pro $0,0167^\circ$ Schrittweite. Die Daten wurden anschließend mit dem WinX^{pow}-Programm^[221] (Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland) ausgewertet. Peakpositionen wurden mit der Peakfit-Routine des Programms unter Verwendung von Pseudo-Voigt-Profilfunktionen ermittelt, und alle Reflexe mit dem Programm TREOR^[222] indiziert.

Die Auswertung sowie grafische Darstellung der Pulverdiffraktogramme wurde mit Hilfe des Programms OriginPro 7G SR4 (Datenanalyse und Technische Grafiken) (OriginLab, Northampton, MA, USA)^[108] durchgeführt.

Die Pulverdiffraktogramm-Daten der synthetisierten und untersuchten Tetracyanoborsäuren $D[B(CN)_4]$, $[H_3O][B(CN)_4]$ und $[H_5O_2][B(CN)_4]$, welche alle bei Raumtemperatur vermessen wurden, sind im Anhang tabellarisch aufgelistet.

Infrarotspektroskopie. Infrarotspektren wurden mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} im Bereich von $5000 - 400\text{ cm}^{-1}$ mit einem IFS 66v bzw. Vector 22 FT-IR-Instrument gemessen und im Bereich von $650 - 80\text{ cm}^{-1}$ mit einem IFS 66v/S FT-IR-Spektrometer (Bruker Optik, Ettlingen, Deutschland). Ein DTGS-Detektor (Bruker Optik, Ettlingen, Deutschland) zusammen mit einem KBr/Ge-Strahlenteiler wurde für den Spektralbereich von $5000 - 400\text{ cm}^{-1}$ verwendet. Zwischen $650 - 80\text{ cm}^{-1}$ kam ein DTGS-Detektor (Bruker Optik, Ettlingen, Deutschland) für Fern-Infrarotstrahlung mit einer mit Germanium bedampften $6\text{ }\mu\text{m}$ Mylar-Folie als Strahlenteiler zum Einsatz. Für jedes Spektrum wurden 64 Scans addiert. Feste Proben wurden entweder als Reinstoffe eingepresst (fein verteiltes Pulver) oder als Verreibung in Nujol zwischen AgCl/AgBr-Scheiben (MIR) bzw. Si-Scheiben (MIR) oder PE-Scheiben (FIR) vermessen. Die Nujol-Banden wurden durch Subtraktion eines Referenzspektrums eliminiert. Die Detektion der Spektren erfolgte in Reflexion mit einer Transfer-Optik. Zur Auswertung der aufgenommenen Daten wurde die Software OPUS 4.0^[223] (Bruker Optik, Ettlingen, Deutschland) verwendet.

Ramanspektroskopie. Die Detektion von Raman-Spektren erfolgten bei Raumtemperatur bzw. unter Stickstoffkühlung (ca. $-100\text{ }^\circ\text{C}$) mit einem Equinox 55/FRA 106S FT-Raman-Spektrometer (Bruker Optik, Ettlingen, Deutschland) unter Verwendung eines Si/CaF₂-Strahlenteilers und eines N₂-gekühlten NIR-Detektors D418T (Bruker Optik, Ettlingen, Deutschland). Das Spektrometer ist mit einem Nd-YAG-Laser (DPY 300, Adlas-Lasertechnik, Lübeck) ausgerüstet und die Wellenlänge des Anregungslasers beträgt 1064 nm (1000 mW).

Die kristallinen Substanzen wurden bei Raumtemperatur oder unter Stickstoffkühlung in Schmelzpunktkapillaren ($\varnothing_{\text{au\ss en}} = 2\text{ mm}$) oder direkt durch die Glaswandung der Reaktionsgefäße vermessen. Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurden die Kapillaren in einer Brennerflamme abgeschmolzen. Die Spektren wurden im Spektralbereich von $3600 - 10\text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} registriert und für jedes Spektrum wurden 512 bzw. 1024 Scans addiert. Zur Korrektur der Raman-Intensitäten wurde das Gerät mit einer Wolframlampe (3000 K) geeicht und die Streukorrektur an den Spektren durchgeführt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe der Programms OPUS 4.0^[223] (Bruker Optik, Ettlingen, Deutschland).

Kernresonanzspektroskopie. NMR-Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur mit einem Avance250- oder einem ARX400-NMR-Spektrometer (Bruker BioSpin, Rheinstetten, Deutschland) gemessen.

Die Messfrequenzen für die untersuchten Kerne betragen beim Bruker Avance250: ^1H 250,13 MHz, ^{11}B 80,25 MHz, ^{13}C 62,90 MHz, ^{19}F 235,36 MHz, ^{29}Si 49,66 MHz und beim Bruker ARX400: ^1H 400,13 MHz, ^{13}C 100,61 MHz, ^{19}F 376,50 MHz, ^{29}Si 79,49 MHz.

Die NMR-Signale wurden wie folgt referenziert: ^1H , ^{13}C und ^{29}Si gegen TMS als externen Standard oder gegen das Signal des Lösemittels, ^{11}B gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als externen Standard, ^{19}F gegen CFCl_3 als externen Standard.

^{29}Si -NMR Spektren wurden durch direkte Anregung gemessen oder in einigen Fällen, wenn geeignete Protonen vorhanden waren, durch Polarisationstransfer nach der DEPT- (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*)^[224, 225] oder der INEPT-Methode (*InSENSITIVE Nuclei ENhanced by Polarization Transfer*).^[224, 226]

Proben von empfindlichen und gasförmigen Substanzen wurden in 5 mm NMR-Röhrchen (528-PP, Wilmad-Labglass, Buena, NJ, USA) mit Ventilen mit PTFE-Spindeln (VNMR/5, J. Young, London, England) gemessen.^[202] Die NMR-Untersuchung des Trimethylsilyl-Kations in $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ wurde in einem abgeschmolzenen, dünnwandigen 4 mm-Glasrohr vermessen. Die Messung wurde bei 90 °C in flüssiger Phase ohne Verwendung eines Lösemittels durchgeführt. Für die Referenz wurde Dimethylsulfoxid- D_6 (Merck, Darmstadt, Deutschland, min 99,8 % D) als externer Standard verwendet.

Leitfähigkeitsmessungen. Die Bestimmung der Leitfähigkeit von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ wurde in einer speziell angefertigten Messzelle durchgeführt (siehe Abbildung 5.2). Die Glaszelle besteht aus einem 5 mm Glasrohr mit einem Ventil mit PTFE-Spindel (VNMR/5, J. Young, London, England).^[202] In den Boden dieser Zelle sind zwei Platindrähte ($\varnothing = 0,3$ mm) als Elektroden eingeschmolzen. Die Kalibrierung des Systems sowie die Bestimmung der Zellkonstante erfolgte gegen eine kommerzielle Leitfähigkeitsmesszelle (PW 9510/60, Zellkonstante $0,78 \text{ cm}^{-1}$, Philips, Eindhoven, Niederlande) unter Verwendung von Kaliumchlorid-Lösungen unterschiedlicher Konzentration. Als Leitfähigkeitsmessgerät wurde das LF530 (WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim, Deutschland) verwendet.



Abbildung 5.2: Glaszelle mit Platin-Elektroden ($\varnothing 0,3$ mm) zur Messung der Leitfähigkeit von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ bei 90 °C (PTFE-Ventil (VNMR/5, J. Young, London, England)).^[202]

DSC-Messungen. Thermoanalytische Messungen wurden mit einem NETZSCH DSC204 Instrument (NETZSCH Gerätebau, Selb, Deutschland) durchgeführt. Als Standards für die Kalibrierung der Temperatur und der Empfindlichkeit wurden Proben von Naphtalin, Benzoesäure, KNO_3 , AgNO_3 , LiNO_3 und CsCl verwendet. Etwa 10 - 20 mg der Probensubstanz wurden in Aluminium-Tiegeln eingewogen und anschließend verschlossen.

Proben luftempfindlicher Substanzen wurden in einer Trockenbox (MBraun, München, Deutschland) mit Argon-Atmosphäre vorbereitet. Die Untersuchungen erfolgten, soweit nicht anders angegeben, im Temperaturbereich von 20 bis 600 °C mit einer Heizrate von 5 K·min⁻¹ (Carborate, cyclische Messungen) bzw. 10 K·min⁻¹ (Tetracyanoborate). Während der Messungen wurden die Proben mit Stickstoff 5.0 (Air Liquide, Düsseldorf, Deutschland) umspült. Die Datenauswertung erfolgte mit dem Softwareprogramm NETZSCH Proteus[®] - Thermal Analysis - Version 4.2.1^[227] (NETZSCH-Gerätebau, Selb, Deutschland).

DTG-Messungen. Thermogravimetrische Messungen erfolgten mit einem NETZSCH STA409 Instrument (NETZSCH Gerätebau, Selb, Deutschland). Diese Simultan-Thermo-Analyse (STA) diente zur simultanen Durchführung von Thermogravimetrie (TG) und wahlweise Differenz-Thermo-Analyse (DTA) oder Dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DSC). Die Empfindlichkeit bezüglich der Wärmemessungen erfolgte mit Standardproben aus Silber bzw. Gold. Für die Messungen wurde ein Temperaturbereich von 20 bis 600 °C mit einer Heizrate von 10 K·min⁻¹ durchlaufen, und die Proben wurden während der Messung mit Stickstoff 5.0 (Air Liquide, Düsseldorf, Deutschland) umspült. Die Datenauswertung erfolgte mit der Software NETZSCH Proteus[®] - Thermal Analysis - Version 4.3.1^[228] (NETZSCH-Gerätebau, Selb, Deutschland).

DFT-Rechnungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dichtefunktionalrechnungen^[229-231] eingesetzt. Die erhaltenen Parameter der mittels DFT-berechneten Strukturen stimmen gut mit den experimentell beobachteten Daten überein.

Die Strukturen der berechneten Verbindungen wurden mit der B3LYP-Methode^[232-234] optimiert. Bei den Rechnungen wurden die Basissätze 6-311G(d) (Programmpaket Gaussian 98 (Revision A.5)^[139]) und 6-311++G(2d,2p) (Programmpaket Gaussian 03W (Version 6.0, Revision B.04)^[161]) verwendet.

Mit Ausnahme der Berechnung des hypothetischen [(CH₃)₃Si]⁺···HF-Addukts wurden alle Strukturen durch Frequenzanalyse als Minima verifiziert. Die Konvergenzkriterien für die Berechnungen mit der Methode B3LYP/6-311++G(2d,2p) sind 2·10⁻⁶ für die maximale Kraft und 6·10⁻⁶ für die maximale Verschiebung. Dabei wurde die numerische Integration mit einem (99,590)-Integrationsgitter (Integral Keyword: GRID=ULTRAFINE) durchgeführt und SCF Konvergenzkriterien von 1·10⁻⁸ für die Dichtematrix und 1·10⁻⁶ für die Energie angewendet.

Die berechneten NMR-Parameter wurden mit der GIAO-Methode auf dem B3LYP/6-311++G(2d,p)-Niveau erhalten.^[235] Die aus den NMR-Analysen sowie aus den Frequenzanalysen erhaltenen Daten halfen bei der Interpretation der NMR- bzw. Schwingungsspektren und der Zuordnung der experimentell erhaltenen Ergebnisse.

Kapitel 6

Anhang

6.1 Tetracyanoborsäuren $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$)

Tabelle 6.1.1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{[\text{a}]}$
B1	1	0,5	-0,0519(1)	0,021(1)
C1	1,1288(1)	0,5414(1)	-0,1172(1)	0,023(1)
N1	1,2212(1)	0,5692(1)	-0,1645(1)	0,029(1)
C2	1,0430(1)	0,3708(1)	0,0122(1)	0,026(1)
N2	1,0754(1)	0,2793(1)	0,0587(1)	0,035(1)
B2	0,5	0,5	0	0,023(1)
C3	0,6274(1)	0,4560(1)	0,0654(1)	0,026(1)
N3	0,7173(1)	0,4255(1)	0,1139(1)	0,033(1)
O1	1,1114(1)	0,0578(1)	0,1771(1)	0,029(1)
O2	0,9355(2)	0,3915(2)	0,2415(2)	0,030(1)
H1	1,106(2)	0,136(3)	0,143(2)	0,052(6)
H2	1,163(2)	0,071(2)	0,226(2)	0,041(5)
H3	1	0	0,183(4)	0,10(1)
H4	0,909(2)	0,352(3)	0,292(2)	0,059(7)
H5	1	0,5	0,25	0,11(2)

Tabelle 6.1.2: Ausgewählte Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° in $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$.

Bindungslängen			
B1-C2	1,593(2)	B1-C1	1,596(2)
C1-N1	1,144 (2)	C2-N2	1,143(2)
B2-C3	1,593(1)	C3-N3	1,143(2)
O1-H1	0,90(2)	O1-H2	0,86(2)
O1-H3	1,206(4)	O2-H4	0,86(2)
O2-H5	1,216(2)		
Bindungswinkel			
C2a-B1-C2	110,0(2)	C2a-B1-C1	109,95(6)
C2-B1-C1	109,13(6)	C1a-B1-C1	108,7(1)
N1-C1-B1	179,0(1)	N2-C2-B1	179,0(1)
C3b-B2-C3	108,36(9)	N3-C3-B2	178,6(1)
H1-O1-H2	111(2)	H1-O1-H3	112(2)
H2-O1-H3	121(3)	H4a-O2-H4	104,93(6)
H4-O2-H5	117(2)		

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

a: $-x+2, -y+1, z$; b: $-x+1, -y+1, z$.

Tabelle 6.1.3: Wasserstoffbrückenbindungs-längen /Å und -winkel /° in $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1-H2...N1d	0,86(2)	1,92(2)	2,772(2)	171(2)
O1-H1...N2	0,90(2)	1,84(2)	2,733(2)	171(2)
O1-H3...O1e	1,206(4)	1,206(4)	2,406(2)	171(5)
O2-H4...N3c	0,86(2)	1,86(3)	2,654(3)	153(2)
O2-H4...N3c			2,791(3)	164(2)
O2-H5...O2a	1,216(2)	1,216(2)	2,419(4)	168,5(3)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

a: $-x+2, -y+1, z$; b: $-x+1, -y+1, z$; c: $y+1/2, x-1/2, -z+1/2$;

d: $-x+5/2, y-1/2, z+1/2$; e: $-x+2, -y, z$.

Tabelle 6.1.4: Pulverdiffraktogramm-Daten von $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (Raumtemperatur).

N	$2\theta[\text{obs}]$	h	k	l	$2\theta[\text{calc}]$	obs-calc	Int.	$d[\text{obs}]$	$d[\text{calc}]$
1	18,593	1	0	1	18,597	-0,0041	56,0	4,7683	4,7672
2	20,383	1	1	0	20,384	-0,0005	100,0	4,3535	4,3534
3	23,582	2	0	0	23,579	0,0030	31,2	3,7696	3,7701
4	27,729	2	0	1	27,728	0,0009	98,2	3,2146	3,2147
5	29,000	0	0	2	29,000	0,0003	23,8	3,0765	3,0765
6	31,371	2	1	0	31,363	0,0086	31,5	2,8492	2,8499
		1	0	2	31,378	-0,0071			
7	35,707	3	0	0	35,694	0,0131	2,7	2,5125	2,5134
		1	1	2	35,708	-0,0009			
8	37,714	2	0	2	37,709	0,0053	15,1	2,3833	2,3836
9	38,660	3	0	1	38,666	-0,0058	3,4	2,3271	2,3268
10	41,455	2	2	0	41,450	0,0042	17,6	2,1765	2,1767
11	43,243	3	1	0	43,226	0,0168	1,9	2,0905	2,0913
		2	1	2	43,238	0,0049			
12	45,802	3	1	1	45,788	0,0140	3,3	1,9795	1,9800
		1	0	3	45,811	-0,0088			
13	46,624	3	0	2	46,625	-0,0008	1,6	1,9465	1,9464
14	50,613	4	0	1	50,603	0,0104	4,9	1,8020	1,8024
		2	0	3	50,624	-0,0108			
15	51,378	2	2	2	51,380	-0,0024	1,9	1,7770	1,7769
16	52,897	3	2	0	52,885	0,0125	2,1	1,7295	1,7299
		3	1	2	52,895	0,0023			

Tabelle 6.1.5: Pulverdiffraktogramm-Daten von D[B(CN)₄] (Raumtemperatur).

<i>d</i>	<i>2θ</i>	<i>I</i> (rel)	<i>I</i> (abs)	<i>I</i> (int)	FWHM
6,529872	13,5494	2,43	248	168,51	0,4463
6,319413	14,0029	2,05	208	62,50	0,1970
5,756400	15,3803	1,64	167	19,80	0,0778
4,430017	20,0272	26,30	2676	1030,24	0,2526
4,358560	20,3590	8,80	895	233,57	0,1712
4,063439	21,8552	4,61	469	117,51	0,1644
3,813961	23,3042	4,80	488	428,41	0,5758
3,682372	24,1493	16,75	1705	722,97	0,2782
3,270317	27,2472	41,85	4259	1939,57	0,2988
3,151035	28,2997	15,22	1549	841,70	0,3565
3,008811	29,6674	100,00	10178	2069,67	0,1334
2,872954	31,1050	81,08	8252	3776,78	0,3003
2,792165	32,0288	32,58	3316	1495,89	0,2961
2,723637	32,8572	4,57	465	219,61	0,3102
2,392572	37,5623	1,32	134	93,14	0,4558
2,341215	38,4182	0,99	100	119,69	0,7826
2,212986	40,7400	8,68	884	422,45	0,3137
2,175524	41,4735	3,54	361	162,47	0,2957
2,044603	44,2647	7,34	748	129,02	0,1133
1,913550	47,4753	5,52	562	206,93	0,2416
1,837010	49,5836	3,80	386	130,18	0,2210
1,709171	53,5754	3,99	406	264,74	0,4275
1,689904	54,2359	1,63	166	44,02	0,1737
1,679875	54,5866	2,36	241	58,05	0,1583
1,668918	54,9751	1,59	162	25,02	0,1013
1,463598	63,5123	1,41	144	38,10	0,1739
1,444468	64,4540	0,72	73	4,19	0,0375
1,392651	67,1622	0,90	92	35,21	0,2515

Tabelle 6.1.6: Pulverdiffraktogramm-Daten von $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]^{[\text{a}]}$ (Raumtemperatur).

N	$2\theta[\text{obs}]$	h	k	l	$2\theta[\text{calc}]$	obs-calc	Int.	$d[\text{obs}]$	$d[\text{calc}]$
1	11,081	1	0	1	11,086	-0,0050	18,5	7,9786	7,9750
2	12,486	0	0	2	12,496	-0,0104	5,3	7,0835	7,0776
3	12,963	1	1	0	12,960	0,0033	3,3	6,8239	6,8256
4	13,199		---	not	indexed	---	1,5	6,7025	
5	14,393	1	1	1	14,395	-0,0020	5,7	6,1490	6,1481
6	17,485		---	not	indexed	---	0,8	5,0680	
7	18,063	1	1	2	18,041	0,0222	4,2	4,9071	4,9131
8	18,371	2	0	0	18,367	0,0033	44,0	4,8255	4,8264
9 ^[b]	18,606						7,5	4,7650	
10 ^[c]	20,366						11,7	4,3571	
11	20,582	2	1	0	20,558	0,0247	6,2	4,3118	4,3169
12	20,939	1	0	3	20,939	-0,0002	6,4	4,2391	4,2391
13	21,499	2	1	1	21,503	-0,0038	1,4	4,1299	4,1291
14	21,976		---	not	indexed	---	1,0	4,0414	
15	22,271	2	0	2	22,277	-0,0052	2,7	3,9884	3,9875
16 ^[d]	23,553						4,1	3,7742	
17	24,127	2	1	2	24,129	-0,0021	44,9	3,6857	3,6854
18	25,141	0	0	4	25,145	-0,0035	1,2	3,5393	3,5388
19	25,710		---	not	indexed	---	1,4	3,4623	
20	26,090	2	2	0	26,089	0,0012	4,5	3,4126	3,4128
21	26,841	2	2	1	26,851	-0,0093	1,4	3,3188	3,3177
22 ^[e]	27,721						16,5	3,2155	
23	27,990	2	1	3	27,992	-0,0019	100,0	3,1852	3,1850
24	28,251		---	not	indexed	---	6,7	3,1563	
25	28,396	1	1	4	28,386	0,0098	3,7	3,1406	3,1417
		3	0	1	28,424	-0,0280			3,1376
26	28,980	2	2	2	29,024	-0,0431	6,8	3,0785	3,0741
27	29,919	3	1	1	29,921	-0,0018	31,1	2,9841	2,9839
28	31,340	2	0	4	31,318	0,0215	7,8	2,8520	2,8539
29	31,904	3	1	2	31,903	0,0015	30,5	2,8028	2,8029
30	32,345	2	2	3	32,349	-0,0038	16,1	2,7656	2,7653
31	32,705	2	1	4	32,695	0,0102	6,2	2,7359	2,7368
32	32,934	1	0	5	32,945	-0,0101	21,7	2,7174	2,7166
33	33,685	3	0	3	33,688	-0,0033	7,6	2,6586	2,6583
34	34,069	3	2	1	34,054	0,0149	1,4	2,6295	2,6306
35 ^[f]	34,737						1,8	2,5804	
36	35,823	3	2	2	35,832	-0,0093	10,1	2,5047	2,5041
37	36,545	2	2	4	36,549	-0,0038	2,6	2,4568	2,4565
38 ^[g]	37,690						3,5	2,3848	
39	37,977	2	1	5	37,978	-0,0006	2,0	2,3674	2,3674
40	38,445	4	1	0	38,419	0,0253	2,3	2,3397	2,3412
41	38,952	3	1	4	38,934	0,0182	1,1	2,3104	2,3114
		4	1	1	38,962	-0,0103			2,3098
42	39,422	4	0	2	39,418	0,0033	1,2	2,2839	2,2841
43	40,521	4	1	2	40,554	-0,0331	2,1	2,2244	2,2227
44	41,434	2	2	5	41,406	0,0284	3,5	2,1775	2,1789
45	42,296	3	2	4	42,297	-0,0007	8,0	2,1351	2,1351
		4	2	1	42,324	-0,0274			2,1338
46	42,606	2	0	6	42,622	-0,0157	1,0	2,1203	2,1195
47	43,575	3	1	5	43,567	0,0082	1,6	2,0754	2,0757

[a] Gemisch aus $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ 91 % und $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ 9 %^[106] [b] $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($h k l$): 1 0 1.

[c] $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($h k l$): 1 1 0. [d] $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($h k l$): 2 0 0. [e] $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($h k l$): 2 0 1.

[f] $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($h k l$): 3 0 0. [g] $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($h k l$): 2 0 2.

Tabelle 6.1.7: Atomkoordinaten für $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$.

Atom	x	y	z
B	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,3001
C	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,5600
N	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,7455
C1	0,2318	0,4636	0,2230
N1	0,1633	0,3267	0,1455
O	0	0	0,0111
H	0,0542	0,1084	0,0642

6.2 $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ – ein Tetracyanoborat-Acetonitril-Addukt

Tabelle 6.2.1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{[\text{a}]}$
K1	0,40803(1)	0,84301(1)	-0,018216(8)	0,02330(2)
B1	0,45612(8)	0,37861(6)	0,17711(4)	0,02211(8)
C1	0,33108(8)	0,49853(7)	0,13400(4)	0,02794(9)
N1	0,24048(9)	0,58599(9)	0,10370(5)	0,0422(2)
C2	0,64899(7)	0,43830(6)	0,18005(4)	0,02427(8)
N2	0,78942(8)	0,48062(7)	0,17969(5)	0,0343(1)
C3	0,45054(9)	0,23666(7)	0,11240(5)	0,0298(1)
N3	0,4490(1)	0,13382(8)	0,06640(6)	0,0435(2)
C4	0,39291(7)	0,34024(6)	0,28279(4)	0,02470(7)
N4	0,34467(9)	0,31285(7)	0,35869(4)	0,0335(1)
N5	0,0810(1)	0,92937(8)	0,06130(6)	0,0430(2)
C5	0,02718(9)	1,02589(8)	0,10242(5)	0,0327(1)
C6	-0,0426(2)	1,1494(1)	0,15290(7)	0,0517(2)

[a] U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 6.2.2: Ausgewählte Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° in $K[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$.

Bindungslängen				
B-C	B1-C1	1,5889(8)	B1-C3	1,5949(8)
	B1-C2	1,5880(8)	B1-C4	1,5937(7)
			Durchschnitt:	1,5914(8)
C-N	C1-N1	1,1502(8)	C3-N3	1,1482(9)
	C2-N2	1,1522(8)	C4-N4	1,1510(8)
			Durchschnitt:	1,1504(8)
K...N	K1...N1	3,1978(8)	K1...N4d	2,9456(7)
	K1...N1a	2,9045(7)	K1...N4e	2,9724(6)
	K1...N2b	2,9294(7)	K1...N5	2,8702(7)
	K1...N3c	2,9562(7)	K1...N5a	2,9152(7)
			Durchschnitt:	2,9614(7)
Bindungswinkel				
um B1	C2-B1-C1	109,62(4)	C2-B1-C3	109,06(5)
	C2-B1-C4	109,90(4)	C1-B1-C3	110,16(5)
	C1-B1-C4	108,68(4)	C4-B1-C3	109,41(5)
			Durchschnitt:	109,47(5)
um C	N1-C1-B1	179,30(7)	N3-C3-B1	178,93(8)
	N2-C2-B1	178,20(7)	N4-C4-B1	178,95(6)
			Durchschnitt:	178,85(7)
Acetonitril				
B.-Abstände	N5-C5	1,1402(9)	C5-C6	1,447(1)
B.-Winkel	N5-C5-C6	178,89(9)		

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

a: $x+0,5, -y+1,5, -z$; b: $x-0,5, -y+1,5, -z$; c: $x, y+1, z$; d: $1-x, y+0,5, -z+0,5$;

e: $-x+0,5, 1-y, z-0,5$.

6.3 $M[B(CN)_4]_2$: Tetracyanoborate mit zweiwertigen Kationen ($M = Zn, Cd, Cu$)

Tabelle 6.3.1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $Zn[B(CN)_4]_2$.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	$U_{eq}^{[a]}$
Zn1	1b	0	0	$\frac{1}{2}$	0,023(1)
B1	2d			0,1444(5)	0,022(1)
C1	6i	0,4361(3)	0,2181(1)	0,2347(3)	0,026(1)
C2	2d	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	-0,1198(6)	0,030(1)
N1	6i	0,2719(3)	0,1360(1)	0,3009(3)	0,032(1)
N2	2d	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	-0,3080(6)	0,050(1)

[a] U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 6.3.2: Ausgewählte Bindungslängen / \AA und Bindungswinkel / $^\circ$ in $Zn[B(CN)_4]_2$.

Abstände			
Zn1-N1	2,136(2)	C2-N2	1,132(5)
C1-B1	1,595(2)	N1a-N1b	2,978(2)
C2-B1	1,590(5)	N1b-N1c	3,063(3)
C1-N1	1,139(2)		
Bindungswinkel			
N1a-Zn1-N1b	88,39(7)	C2-B1-C1	109,9(1)
N1b-Zn1-N1c	91,61(7)	N1-C1-B1	179,5(2)
N1a-Zn1-N1c	180	N2-C2-B1	180
C1-B1-C1d	109,0(1)	C1-N1-Zn1	166,3(2)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: b: x-y, -y, 1-z;
c: -x, -x+y, 1-z; d: x-y, 1-y, z.

Tabelle 6.3.3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren^[a] (\AA^2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn	0,020(1)	0,020(1)	0,028(1)	0	0	0,010(1)
B	0,021(1)	0,021(1)	0,024(1)	0	0	0,010(1)
C1	0,024(1)	0,025(1)	0,028(1)	0(1)	0(1)	0,012(1)
C2	0,031(1)	0,031(1)	0,029(1)	0	0	0,015(1)
N1	0,026(1)	0,030(1)	0,037(1)	0,001(1)	0,002(1)	0,013(1)
N2	0,060(2)	0,060(2)	0,028(1)	0	0	0,030(1)

[a] Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)).$$

Tabelle 6.3.4: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{[a]}$
Cd1	1 <i>b</i>	0	0	$\frac{1}{2}$	0,024(1)
B1	2 <i>d</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,1301(4)	0,023(1)
C1	6 <i>i</i>	0,4441(2)	0,2221(1)	0,2193(2)	0,028(1)
C2	2 <i>d</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	-0,1338(5)	0,032(1)
N1	6 <i>i</i>	0,2854(2)	0,1427(1)	0,2826(3)	0,038(1)
N2	2 <i>d</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	-0,3227(5)	0,059(1)

[a] U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 6.3.5: Ausgewählte Bindungsabstände / \AA und Bindungswinkel / $^\circ$ in $\text{Cd}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$.

Abstände			
Cd1-N1	2,323(2)	C1-N1	1,134(2)
B1-C2	1,588(4)	C2-N2	1,136(4)
B1-C1	1,590(2)		
Bindungswinkel			
N1-Cd1-N1 <i>b</i>	88,60(6)	C1d#6-B1-C1	109,2(1)
N1 <i>b</i> -Cd1-N1 <i>c</i>	91,40(6)	N1-C1-B1	179,9(2)
N1 <i>a</i> -Cd1-N1	180	N2-C2-B1	180
C2-B1-C1	109,7(1)	C1-N1-Cd1	165,4(1)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

b: $x-y, x, -z$; $-x, -y, -z$; $-x+y, -x+1, z$.

Tabelle 6.3.6: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren^[a] (\AA^2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cd	0,021(1)	0,021(1)	0,030(1)	0	0	0,011(1)
B	0,022(1)	0,022(1)	0,024(1)	0	0	0,011(1)
C1	0,027(1)	0,026(1)	0,030(1)	-0,001(1)	0(1)	0,013(1)
C2	0,034(1)	0,034(1)	0,028(1)	0	0	0,017(1)
N1	0,039(1)	0,027(1)	0,042(1)	-0,006(1)	-0,003(1)	0,014(1)
N2	0,073(2)	0,073(2)	0,030(1)	0	0	0,037(1)

[a] Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)).$$

Tabelle 6.3.7: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{[\text{a}]}$
Cu	2c	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,021(1)
B1	4i	0,3345(2)	0	0,1466(3)	0,020(1)
C1	8j	0,3902(1)	0,1778(2)	0,2470(2)	0,022(1)
C2	4i	0,3387(2)	0	-0,1166(3)	0,027(1)
C3	4i	0,7199(2)	$\frac{1}{2}$	0,2148(3)	0,024(1)
N1	8j	0,57025(9)	0,6967(2)	0,6800(2)	0,025(1)
N2	4i	0,3412(2)	0	-0,3037(4)	0,049(1)
N3	4i	0,6383(2)	$\frac{1}{2}$	0,2645(4)	0,035(1)

[a] U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 6.3.8: Ausgewählte Atomabstände / \AA und Bindungswinkel / $^\circ$ in $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$.

Abstände			
Cu1-N1	2,00(1)	C2-N2	1,130(3)
Cu1-N3	2,37(2)	C3-N3	1,132(6)
C1-B1	1,594(6)	N1a-N1b	2,78(3)
C2-B1	1,591(3)	N1b-N1c	2,869(2)
C3-B1	1,588(8)	N1a-N3a	3,06(2)
C1-N1	1,131(4)	N1a-N3b	3,135(6)
Bindungswinkel			
N1a-Cu1-N1b	88,16(5)	C2-B1-C1	109,85(4)
N1b-Cu1-N1c	91,84(5)	C3-B1-C1	109,12(5)
N1a-Cu1-N1c	180	C3-B1-C2	110,0(2)
N1a-Cu1-N3a	88,63(3)	N1-C1-B1	179,4(1)
N1b-Cu1-N3a	91,37(3)	N2-C2-B1	179,7(2)
N3a-Cu1-N3b	180	C1-N1-Cu	169,7(1)
C1e-B1-C1	108,90(7)	C3-N3-Cu	158,6(2)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: b: 1-x, y, 1-z;
c: 1-x, 1-y, 1-z; d: x, 1-y, z; e: x, -y, z.

Tabelle 6.3.9: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren^[a] (\AA^2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu	0,0228(2)	0,0138(2)	0,0264(2)	0	-0,0045(1)	0
B	0,0204(9)	0,017(1)	0,0209(9)	0	-0,0007(7)	0
C1	0,0224(6)	0,0197(8)	0,0238(6)	0,0012(5)	-0,0004(5)	0,0013(5)
C2	0,033(1)	0,022(1)	0,0253(9)	0	0,0015(7)	0
C3	0,0243(9)	0,020(1)	0,0269(9)	0	0,0002(7)	0
N1	0,0262(6)	0,0198(7)	0,0299(6)	-0,0013(5)	-0,0022(5)	-0,0003(5)
N2	0,072(2)	0,048(2)	0,029(1)	0	0,006(1)	0
N3	0,0271(9)	0,034(1)	0,043(1)	0	0,0050(8)	0

[a] Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*).$$

6.4 Trimethylsilyl-Salze mit dem [1-*R*-CB₁₁F₁₁]⁻-Anion (*R* = H, C₂H₅)

Tabelle 6.4.1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für [(CH₃)₃Si][1-H-CB₁₁F₁₁].

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{\text{[a]}}$
C1	0,1060(7)	0,5648(9)	0,7960(4)	0,052(2)
H1	0,030(6)	0,558(8)	0,759(4)	0,07(3)
C2	0,1310(6)	0,1259(9)	1,0189(4)	0,061(2)
C3	0,3906(6)	0,0390(9)	1,0812(4)	0,063(2)
C4	0,2902(6)	0,3885(9)	1,1305(4)	0,066(2)
B1	0,1839(8)	0,381 (1)	0,8288(5)	0,051(2)
B2	0,1194(8)	0,513(1)	0,8912(5)	0,056(2)
B3	0,1217(9)	0,737(1)	0,8595(5)	0,055(3)
B4	0,1854(8)	0,741(1)	0,7812(5)	0,058(3)
B5	0,2224(8)	0,523(1)	0,7608(5)	0,056(2)
B6	0,2634(8)	0,447(1)	0,9187(5)	0,055(3)
B7	0,2239(8)	0,662(1)	0,9401(5)	0,054(3)
B8	0,2649(8)	0,801(1)	0,8701(5)	0,056(3)
B9	0,3280(8)	0,673(1)	0,8082(5)	0,057(3)
B10	0,3266(8)	0,446(1)	0,8394(5)	0,059(3)
B11	0,3534(8)	0,621(1)	0,9082(5)	0,057(3)
F1	0,1350(3)	0,2216(5)	0,8069(2)	0,061(1)
F2	0,0266(3)	0,4564(5)	0,9160(2)	0,060(1)
F3	0,0292(4)	0,8412(5)	0,8592(2)	0,061(1)
F4	0,1386(3)	0,8507(5)	0,7207(2)	0,063(1)
F5	0,2090(3)	0,4707(5)	0,6866(2)	0,063(1)
F6	0,3057(3)	0,3191(5)	0,9793(2)	0,058(1)
F7	0,2264(3)	0,7168(5)	1,0128(2)	0,062(1)
F8	0,3012(3)	0,9736(5)	0,8904(2)	0,063(1)
F9	0,4152(4)	0,7326(5)	0,7762(2)	0,066(1)
F10	0,4137(4)	0,3313(5)	0,8332(2)	0,063(1)
F11	0,4598(4)	0,6459(5)	0,9569(2)	0,063(1)
Si	0,2750(2)	0,2011(3)	1,0659(1)	0,059(1)

[a] U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 6.4.2: Ausgewählte Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° in [(CH₃)₃Si][1-H-CB₁₁F₁₁].

Bindungslängen					
C1-B5	1,68(1)	C1-B4	1,70(1)	C1-B1	1,71(1)
C1-B3	1,72(1)	C1-B2	1,73(1)	C2-Si	1,820(7)
C3-Si	1,822(7)	C4-Si	1,821(7)	B1-F1	1,361(9)
B1-B10	1,74(1)	B1-B6	1,74(1)	B1-B5	1,77(1)
B1-B2	1,81(1)	B2-F2	1,36(1)	B2-B6	1,75(1)
B2-B7	1,76(1)	B2-B3	1,80(1)	B3-F3	1,36(1)
B3-B8	1,74(1)	B3-B4	1,75(1)	B3-B7	1,75(1)
B4-F4	1,382(9)	B4-B8	1,72(1)	B4-B9	1,73(1)
B4-B5	1,77(1)	B5-F5	1,363(9)	B5-B10	1,75(1)
B5-B9	1,76(1)	B6-F6	1,457(8)	B6-B11	1,74(1)
B6-B10	1,76(1)	B6-B7	1,77(1)	B7-F7	1,364(9)
B7-B11	1,80(1)	B7-B8	1,80(1)	B8-F8	1,402(9)
B8-B11	1,77(1)	B8-B9	1,77(1)	B9-F9	1,38(1)
B9-B11	1,79(1)	B9-B10	1,81(1)	B10-F10	1,384(9)
B10-B11	1,79(1)	B11-F11	1,376(9)	F6-Si	1,901(4)
Bindungswinkel					
B5-C1-B4	63,3(5)	B5-C1-B1	63,0(5)	B4-C1-B1	115,0(6)
B5-C1-B3	114,9(7)	B4-C1-B3	61,6(5)	B1-C1-B3	115,4(6)
B5-C1-B2	115,8(6)	B4-C1-B2	114,2(6)	B1-C1-B2	63,5(5)
B3-C1-B2	62,9(5)	F1-B1-C1	117,9(6)	F1-B1-B10	129,0(7)
C1-B1-B10	103,9(6)	F1-B1-B6	128,8(7)	C1-B1-B6	102,5(6)
B10-B1-B6	60,6(5)	F1-B1-B5	120,6(6)	C1-B1-B5	57,8(4)
B10-B1-B5	59,7(5)	B6-B1-B5	106,8(6)	F1-B1-B2	117,3(7)
C1-B1-B2	58,7(5)	B10-B1-B2	108,6(7)	B6-B1-B2	58,9(5)
B5-B1-B2	107,5(6)	F2-B2-C1	120,3(7)	F2-B2-B6	129,7(7)
C1-B2-B6	101,8(6)	F2-B2-B7	125,3(7)	C1-B2-B7	103,7(6)
B6-B2-B7	60,7(5)	F2-B2-B3	118,7(7)	C1-B2-B3	58,3(5)
B6-B2-B3	106,1(7)	B7-B2-B3	59,1(5)	F2-B2-B1	121,6(7)
C1-B2-B1	57,8(5)	B6-B2-B1	58,7(5)	B7-B2-B1	108,3(7)
B3-B2-B1	107,0(6)	F3-B3-C1	118,7(7)	F3-B3-B8	127,5(7)
C1-B3-B8	103,9(7)	F3-B3-B4	119,4(7)	C1-B3-B4	58,6(5)
B8-B3-B4	59,0(5)	F3-B3-B7	126,9(7)	C1-B3-B7	104,4(6)
B8-B3-B7	61,8(5)	B4-B3-B7	108,7(7)	F3-B3-B2	118,9(7)
C1-B3-B2	58,7(5)	B8-B3-B2	108,7(7)	B4-B3-B2	108,2(6)
B7-B3-B2	59,4(5)	F4-B4-C1	117,6(7)	F4-B4-B8	126,9(7)
C1-B4-B8	105,9(6)	F4-B4-B9	126,2(7)	C1-B4-B9	105,5(6)
B8-B4-B9	61,8(5)	F4-B4-B3	118,1(7)	C1-B4-B3	59,8(5)
B8-B4-B3	60,4(5)	B9-B4-B3	110,6(7)	F4-B4-B5	118,6(7)
C1-B4-B5	58,1(5)	B8-B4-B5	109,5(7)	B9-B4-B5	60,3(5)
B3-B4-B5	109,1(6)	F5-B5-C1	120,2(7)	F5-B5-B10	126,1(7)
C1-B5-B10	104,6(6)	F5-B5-B9	124,7(7)	C1-B5-B9	104,8(6)
B10-B5-B9	62,2(5)	F5-B5-B4	119,9(7)	C1-B5-B4	58,7(5)
B10-B5-B4	108,0(7)	B9-B5-B4	58,8(5)	F5-B5-B1	120,2(7)
C1-B5-B1	59,2(5)	B10-B5-B1	59,2(5)	B9-B5-B1	109,5(6)
B4-B5-B1	108,2(6)	F6-B6-B11	118,2(7)	F6-B6-B1	121,2(6)
B11-B6-B1	109,5(6)	F6-B6-B2	123,4(7)	B11-B6-B2	109,8(6)
B1-B6-B2	62,3(5)	F6-B6-B10	117,7(6)	B11-B6-B10	61,4(5)
B1-B6-B10	59,6(5)	B2-B6-B10	110,5(6)	F6-B6-B7	121,2(6)
B11-B6-B7	61,4(5)	B1-B6-B7	110,6(7)	B2-B6-B7	60,0(5)
B10-B6-B7	111,2(6)	F7-B7-B3	123,1(7)	F7-B7-B2	121,9(7)
B3-B7-B2	61,5(5)	F7-B7-B6	122,8(7)	B3-B7-B6	106,9(6)
B2-B7-B6	59,3(5)	F7-B7-B11	122,0(7)	B3-B7-B11	106,1(7)
B2-B7-B11	106,8(6)	B6-B7-B11	58,4(5)	F7-B7-B8	122,7(6)
B3-B7-B8	58,8(5)	B2-B7-B8	107,9(6)	B6-B7-B8	105,4(6)
B11-B7-B8	59,1(5)	F8-B8-B4	124,2(7)	F8-B8-B3	121,8(7)

B4-B8-B3	60,6(5)	F8-B8-B11	120,4(7)	B4-B8-B11	107,4(6)
B3-B8-B11	107,6(6)	F8-B8-B9	121,9(7)	B4-B8-B9	59,5(5)
B3-B8-B9	108,9(6)	B11-B8-B9	60,7(5)	F8-B8-B7	119,2(6)
B4-B8-B7	108,0(6)	B3-B8-B7	59,4(5)	B11-B8-B7	60,5(5)
B9-B8-B7	109,7(6)	F9-B9-B4	124,8(7)	F9-B9-B5	122,3(7)
B4-B9-B5	60,9(5)	F9-B9-B8	123,4(7)	B4-B9-B8	58,6(5)
B5-B9-B8	107,4(7)	F9-B9-B11	121,5(7)	B4-B9-B11	105,8(7)
B5-B9-B11	106,0(6)	B8-B9-B11	59,6(5)	F9-B9-B10	120,3(7)
B4-B9-B10	106,9(7)	B5-B9-B10	58,6(5)	B8-B9-B10	107,2(6)
B11-B9-B10	59,5(5)	F10-B10-B1	122,8(7)	F10-B10-B5	123,5(7)
B1-B10-B5	61,0(5)	F10-B10-B6	122,5(7)	B1-B10-B6	59,8(5)
B5-B10-B6	107,1(6)	F10-B10-B11	120,6(7)	B1-B10-B11	107,5(6)
B5-B10-B11	106,7(6)	B6-B10-B11	58,8(5)	F10-B10-B9	121,1(7)
B1-B10-B9	108,6(6)	B5-B10-B9	59,3(5)	B6-B10-B9	106,6(6)
B11-B10-B9	59,7(5)	F11-B11-B6	122,5(7)	F11-B11-B8	121,0(7)
B6-B11-B8	107,8(7)	F11-B11-B10	122,1(7)	B6-B11-B10	59,8(5)
B8-B11-B10	108,4(6)	F11-B11-B9	121,4(7)	B6-B11-B9	108,2(7)
B8-B11-B9	59,7(5)	B10-B11-B9	60,8(5)	F11-B11-B7	120,4(7)
B6-B11-B7	60,1(5)	B8-B11-B7	60,5(5)	B10-B11-B7	108,8(7)
B9-B11-B7	108,8(7)	B6-F6-Si	145,6(4)	C2-Si-C4	119,0(4)
C2-Si-C3	117,1(3)	C4-Si-C3	118,3(3)	C2-Si-F6	96,4(3)
C4-Si-F6	98,1(3)	C3-Si-F6	99,3(3)		

Tabelle 6.4.3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren^[a] (Å²)

Atom	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}
C1	0,067(6)	0,043(5)	0,049(5)	0,003(4)	0,020(5)	-0,002(4)
C2	0,078(6)	0,047(5)	0,062(5)	0,002(4)	0,024(4)	-0,007(4)
C3	0,069(6)	0,049(5)	0,069(5)	-0,006(4)	0,015(4)	0,002(4)
C4	0,095(7)	0,048(5)	0,060(5)	-0,002(4)	0,028(5)	-0,005(4)
B1	0,068(7)	0,040(6)	0,047(6)	0,005(4)	0,017(5)	-0,002(5)
B2	0,066(7)	0,046(6)	0,056(6)	0,005(5)	0,013(5)	0,003(5)
B3	0,063(7)	0,040(6)	0,065(7)	0,007(5)	0,023(5)	0,004(5)
B4	0,068(7)	0,053(6)	0,053(6)	0,010(5)	0,014(6)	0,002(5)
B5	0,065(7)	0,058(6)	0,051(6)	-0,005(5)	0,026(5)	0,009(5)
B6	0,074(7)	0,040(6)	0,058(6)	0,014(5)	0,025(5)	0,006(5)
B7	0,072(7)	0,050(6)	0,044(6)	-0,009(5)	0,018(5)	-0,007(5)
B8	0,086(8)	0,033(5)	0,051(6)	0,000(4)	0,021(5)	-0,008(5)
B9	0,068(7)	0,040(6)	0,069(7)	0,006(5)	0,026(6)	-0,003(5)
B10	0,059(7)	0,061(7)	0,063(7)	0,002(5)	0,024(6)	0,011(5)
B11	0,058(7)	0,047(6)	0,065(7)	-0,002(5)	0,009(6)	-0,004(5)
F1	0,072(3)	0,046(3)	0,069(3)	-0,002(2)	0,023(2)	0,000(2)
F2	0,071(3)	0,049(3)	0,064(3)	0,004(2)	0,024(2)	-0,004(2)
F3	0,075(3)	0,046(3)	0,066(3)	-0,001(2)	0,023(2)	0,007(2)
F4	0,071(3)	0,053(3)	0,067(3)	0,004(2)	0,022(2)	0,002(2)
F5	0,081(3)	0,051(3)	0,061(3)	-0,003(2)	0,027(2)	0,002(2)
F6	0,080(3)	0,041(2)	0,057(3)	0,004(2)	0,026(2)	-0,003(2)
F7	0,078(3)	0,046(3)	0,066(3)	0,000(2)	0,024(2)	0,000(2)
F8	0,083(3)	0,044(3)	0,066(3)	0,002(2)	0,025(2)	-0,002(2)
F9	0,071(3)	0,059(3)	0,072(3)	0,007(2)	0,027(2)	-0,003(2)
F10	0,073(3)	0,049(3)	0,071(3)	0,001(2)	0,025(2)	0,000(2)
F11	0,073(3)	0,044(3)	0,071(3)	0,006(2)	0,020(3)	-0,002(2)
Si	0,076(2)	0,044(1)	0,061(2)	0,001(1)	0,024(1)	-0,002(1)

[a] Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)$$

Tabelle 6.4.4: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{[\text{a}]}$
C1	0,4688(8)	0,3186(2)	0,2563(5)	0,036(2)
C2	0,5318(9)	0,2607(2)	0,2797(6)	0,045(2)
C3	0,7471(9)	0,2502(2)	0,3301(7)	0,061(2)
C4	0,1100(8)	0,3410(2)	-0,3179(6)	0,047(2)
C5	0,0482(8)	0,4621(2)	-0,3335(5)	0,047(2)
C6	0,4669(8)	0,4163(2)	-0,2287(6)	0,047(2)
F1	0,1801(4)	0,2886(1)	0,0278(3)	0,044(1)
F2	0,5730(5)	0,3273(1)	0,0286(3)	0,041(1)
F3	0,8238(4)	0,3630(1)	0,3494(3)	0,043(1)
F4	0,5686(5)	0,3370(1)	0,5325(3)	0,045(1)
F5	0,1757(4)	0,2931(1)	0,3407(3)	0,045(1)
F6	0,1972(4)	0,4096(1)	-0,0841(3)	0,042(1)
F7	0,6119(4)	0,4562(1)	0,1181(3)	0,041(1)
F8	0,6094(4)	0,4603(1)	0,4395(3)	0,046(1)
F9	0,1982(4)	0,4171(1)	0,4394(3)	0,045(1)
F10	-0,0573(5)	0,3858(1)	0,1055(3)	0,046(1)
F11	0,2243(5)	0,4865(1)	0,1705(3)	0,047(1)
B1	0,263(1)	0,3294(3)	0,1136(7)	0,038(2)
B2	0,493(1)	0,3523(3)	0,1167(7)	0,038(2)
B3	0,631(1)	0,3704(3)	0,2935(7)	0,039(2)
B4	0,486(1)	0,3582(3)	0,3988(7)	0,039(2)
B5	0,257(1)	0,3324(3)	0,2899(7)	0,040(2)
B6	0,291(1)	0,3924(3)	0,0638(7)	0,038(2)
B7	0,515(1)	0,4191(3)	0,1686(7)	0,040(2)
B8	0,508(1)	0,4225(3)	0,3447(7)	0,039(2)
B9	0,282(1)	0,3985(3)	0,3442(7)	0,037(2)
B10	0,138(1)	0,3811(3)	0,1655(7)	0,037(2)
B11	0,296(1)	0,4369(3)	0,1988(7)	0,043(2)
Si	0,2081(3)	0,4069(1)	-0,2682(2)	0,043(1)

[a] U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 6.4.5: Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° in [(CH₃)₃Si][1-C₂H₅-CB₁₁F₁₁].

Bindungslängen					
C1-C2	1,5407	C1-B2	1,705(9)	C1-B1	1,716(9)
C1-B4	1,7209	C1-B3	1,735(9)	C1-B5	1,747(9)
C2-C3	1,5188	C4-Si	1,831(5)	C5-Si	1,808(5)
C6-Si	1,8296	F1-B1	1,354(7)	F2-B2	1,377(7)
F3-B3	1,3557	F4-B4	1,380(7)	F5-B5	1,352(7)
F6-B6	1,4736	F6-Si	1,878(3)	F7-B7	1,385(7)
F8-B8	1,3827	F9-B9	1,388(7)	F10-B10	1,367(7)
F11-B11	1,3617	B1-B6	1,717(9)	B1-B10	1,79(1)
B1-B5	1,7889	B1-B2	1,79(1)	B2-B6	1,73(1)
B2-B7	1,7719	B2-B3	1,777(9)	B3-B7	1,763(9)
B3-B4	1,771	B3-B8	1,78(1)	B4-B9	1,75(1)
B4-B8	1,751	B4-B5	1,79(1)	B5-B9	1,761(9)
B5-B10	1,7669	B6-B11	1,758(9)	B6-B7	1,76(1)
B6-B10	1,791	B7-B8	1,787(9)	B7-B11	1,80(1)
B8-B9	1,771	B8-B11	1,78(1)	B9-B11	1,79(1)
B9-B10	1,7979	B10-B11	1,80(1)		
Bindungswinkel					
C2-C1-B2	119,85	C2-C1-B1	114,6(5)	B2-C1-B1	63,0(4)
C2-C1-B4	120,25	B2-C1-B4	112,9(4)	B1-C1-B4	113,0(4)
C2-C1-B3	123,25	B2-C1-B3	62,2(4)	B1-C1-B3	113,9(4)
B4-C1-B3	61,64	C2-C1-B5	114,1(5)	B2-C1-B5	114,2(5)
B1-C1-B5	62,14	B4-C1-B5	62,3(4)	B3-C1-B5	113,7(4)
C3-C2-C1	116,65	B6-F6-Si	144,7(3)	F1-B1-C1	119,0(5)
F1-B1-B6	127,45	C1-B1-B6	103,4(5)	F1-B1-B10	126,05
C1-B1-B10	105,8(4)	B6-B1-B10	61,34	F1-B1-B5	120,2(5)
C1-B1-B5	59,84	B6-B1-B5	107,2(5)	B10-B1-B5	59,24
F1-B1-B2	118,8(5)	C1-B1-B2	58,24	B6-B1-B2	59,2(4)
B10-B1-B2	109,65	B5-B1-B2	108,4(5)	F2-B2-C1	118,95
F2-B2-B6	126,1(5)	C1-B2-B6	103,25	F2-B2-B7	128,3(6)
C1-B2-B7	105,55	B6-B2-B7	60,3(4)	F2-B2-B3	122,55
C1-B2-B3	59,7(4)	B6-B2-B3	106,85	B7-B2-B3	59,6(4)
F2-B2-B1	116,95	C1-B2-B1	58,8(4)	B6-B2-B1	58,44
B7-B2-B1	107,9(5)	B3-B2-B1	108,55	F3-B3-C1	122,1(5)
F3-B3-B7	125,46	C1-B3-B7	104,6(5)	F3-B3-B4	119,65
C1-B3-B4	58,7(4)	B7-B3-B4	107,65	F3-B3-B2	122,5(5)
C1-B3-B2	58,14	B7-B3-B2	60,0(4)	B4-B3-B2	107,15
F3-B3-B8	123,7(5)	C1-B3-B8	104,35	B7-B3-B8	60,6(4)
B4-B3-B8	59,14	B2-B3-B8	107,9(5)	F4-B4-C1	117,55
F4-B4-B9	125,6(5)	C1-B4-B9	106,04	F4-B4-B8	127,6(5)
C1-B4-B8	106,25	B9-B4-B8	60,9(4)	F4-B4-B3	119,55
C1-B4-B3	59,6(4)	B9-B4-B3	109,95	B8-B4-B3	60,7(4)
F4-B4-B5	117,45	C1-B4-B5	59,6(4)	B9-B4-B5	59,64
B8-B4-B5	108,8(5)	B3-B4-B5	109,85	F5-B5-C1	117,7(5)
F5-B5-B9	127,35	C1-B5-B9	104,3(5)	F5-B5-B10	127,76
C1-B5-B10	105,3(5)	B9-B5-B10	61,34	F5-B5-B1	120,4(5)
C1-B5-B1	58,14	B9-B5-B1	108,1(5)	B10-B5-B1	60,34
F5-B5-B4	119,2(5)	C1-B5-B4	58,14	B9-B5-B4	58,9(4)
B10-B5-B4	107,95	B1-B5-B4	106,2(5)	F6-B6-B1	120,55
F6-B6-B2	122,8(5)	B1-B6-B2	62,44	F6-B6-B11	117,6(5)
B1-B6-B11	110,65	B2-B6-B11	110,9(5)	F6-B6-B7	120,65
B1-B6-B7	111,8(5)	B2-B6-B7	60,94	B11-B6-B7	61,5(4)
F6-B6-B10	116,95	B1-B6-B10	61,2(4)	B2-B6-B10	112,15
B11-B6-B10	60,8(4)	B7-B6-B10	111,55	F7-B7-B6	122,9(5)
F7-B7-B3	123,66	B6-B7-B3	106,3(5)	F7-B7-B2	123,65

B6-B7-B2	58,8(4)	B3-B7-B2	60,44	F7-B7-B8	121,6(5)
B6-B7-B8	105,75	B3-B7-B8	60,2(4)	B2-B7-B8	107,95
F7-B7-B11	119,8(5)	B6-B7-B11	59,24	B3-B7-B11	107,7(5)
B2-B7-B11	107,35	B8-B7-B11	59,3(4)	F8-B8-B4	121,75
F8-B8-B9	122,1(5)	B4-B8-B9	59,54	F8-B8-B11	122,7(5)
B4-B8-B11	107,55	B9-B8-B11	60,6(4)	F8-B8-B3	120,55
B4-B8-B3	60,2(4)	B9-B8-B3	108,45	B11-B8-B3	108,0(5)
F8-B8-B7	121,45	B4-B8-B7	107,4(5)	B9-B8-B7	109,05
B11-B8-B7	60,7(4)	B3-B8-B7	59,24	F9-B9-B4	121,6(5)
F9-B9-B5	121,05	B4-B9-B5	61,5(4)	F9-B9-B8	121,45
B4-B9-B8	59,6(4)	B5-B9-B8	109,35	F9-B9-B11	122,6(5)
B4-B9-B11	107,05	B5-B9-B11	107,5(5)	B8-B9-B11	59,84
F9-B9-B10	121,5(5)	B4-B9-B10	108,55	B5-B9-B10	59,5(4)
B8-B9-B10	108,65	B11-B9-B10	60,0(4)	F10-B10-B5	124,45
F10-B10-B1	120,6(5)	B5-B10-B1	60,54	F10-B10-B6	120,9(5)
B5-B10-B6	105,15	B1-B10-B6	57,5(4)	F10-B10-B11	122,25
B5-B10-B11	107,1(5)	B1-B10-B11	105,95	B6-B10-B11	58,8(4)
F10-B10-B9	126,25	B5-B10-B9	59,2(4)	B1-B10-B9	106,75
B6-B10-B9	105,0(5)	B11-B10-B9	59,84	F11-B11-B6	122,3(5)
F11-B11-B8	122,35	B6-B11-B8	106,3(5)	F11-B11-B9	123,45
B6-B11-B9	106,5(5)	B8-B11-B9	59,74	F11-B11-B10	121,0(6)
B6-B11-B10	60,44	B8-B11-B10	108,6(5)	B9-B11-B10	60,24
F11-B11-B7	120,4(5)	B6-B11-B7	59,34	B8-B11-B7	60,0(4)
B9-B11-B7	107,85	B10-B11-B7	109,3(5)	C5-Si-C6	118,73
C5-Si-C4	117,9(3)	C6-Si-C4	117,83	C5-Si-F6	94,9(2)
C6-Si-F6	100,22	C4-Si-F6	98,9(2)		

Tabelle 6.4.6: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren^[a] (\AA^2)

Atom	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}
C1	0,037(4)	0,039(4)	0,033(4)	0,001(3)	0,014(3)	0,005(3)
C2	0,048(5)	0,038(4)	0,042(4)	0,004(3)	0,006(3)	0,002(3)
C3	0,049(5)	0,040(4)	0,086(5)	0,005(4)	0,013(4)	0,010(3)
C4	0,046(4)	0,049(4)	0,046(4)	-0,001(3)	0,016(3)	0,001(3)
C5	0,055(5)	0,049(4)	0,033(4)	0,008(3)	0,010(3)	0,010(3)
C6	0,039(4)	0,059(4)	0,035(4)	-0,002(3)	0,004(3)	0,003(3)
F1	0,041(2)	0,048(2)	0,040(2)	-0,006(2)	0,009(2)	-0,003(2)
F2	0,042(2)	0,046(2)	0,033(2)	-0,005(2)	0,012(2)	0,001(2)
F3	0,041(2)	0,045(2)	0,036(2)	0,002(2)	0,006(2)	-0,001(2)
F4	0,044(2)	0,054(2)	0,034(2)	0,006(2)	0,009(2)	0,005(2)
F5	0,041(2)	0,049(2)	0,045(2)	0,005(2)	0,014(2)	-0,002(2)
F6	0,042(2)	0,054(2)	0,026(2)	0,005(2)	0,008(2)	0,002(2)
F7	0,042(2)	0,042(2)	0,038(2)	0,002(2)	0,016(2)	-0,002(2)
F8	0,049(2)	0,048(2)	0,038(2)	-0,009(2)	0,013(2)	-0,004(2)
F9	0,044(2)	0,058(2)	0,034(2)	-0,004(2)	0,014(2)	0,001(2)
F10	0,038(2)	0,059(2)	0,039(2)	0,000(2)	0,009(2)	0,002(2)
F11	0,052(2)	0,041(2)	0,048(2)	0,003(2)	0,020(2)	0,007(2)
B1	0,040(5)	0,046(4)	0,023(4)	-0,004(3)	0,006(3)	-0,006(3)
B2	0,035(5)	0,045(4)	0,028(4)	0,001(3)	0,003(3)	0,000(3)
B3	0,033(5)	0,047(4)	0,036(5)	-0,007(3)	0,009(4)	-0,006(4)
B4	0,036(5)	0,044(4)	0,034(4)	0,001(3)	0,008(4)	0,002(3)
B5	0,039(5)	0,044(4)	0,039(5)	0,002(3)	0,015(4)	0,001(4)
B6	0,045(5)	0,044(4)	0,022(4)	0,002(3)	0,006(3)	0,003(3)
B7	0,048(5)	0,037(4)	0,028(4)	-0,001(3)	0,006(4)	0,000(4)
B8	0,043(5)	0,041(4)	0,034(5)	-0,008(3)	0,013(4)	0,000(4)
B9	0,034(5)	0,052(5)	0,026(4)	-0,007(3)	0,013(3)	-0,001(3)
B10	0,036(5)	0,042(4)	0,031(4)	-0,007(3)	0,011(4)	-0,003(3)
B11	0,040(5)	0,044(5)	0,045(5)	0,002(4)	0,013(4)	0,002(4)
Si	0,046(1)	0,048(1)	0,032(1)	0,002(1)	0,009(1)	0,002(1)

[a] Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)).$$

Kapitel 7

Literaturverzeichnis

- [1] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927-942.
- [2] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133-139.
- [3] A. J. Lupinetti, S. H. Strauss, *Chemtracts - Inorg. Chem.* **1998**, *11*, 565-595.
- [4] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116-2142.
- [5] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405-1421.
- [6] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1074-1076.
- [7] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [8] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805-827.
- [9] M. R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 331-335.
- [10] H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2506-2530.
- [11] H. Willner, F. Aubke, in *Inorganic Chemistry Highlights* (Eds.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [12] H. Willner, F. Aubke, *Organometallics* **2003**, *22*, 3612-3633.
- [13] M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255-270.
- [14] W. E. Piers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 13-18.
- [15] M. Bochmann, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 9-22.
- [16] L. Luo, T. J. Marks, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 97-106.
- [17] W. E. Piers, Y. Sun, L. W. M. Lee, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 133-143.
- [18] G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 309-317.
- [19] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917-1918.
- [20] Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2922-2928.
- [21] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389-391.
- [22] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325-332.
- [23] J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5001-5008.
- [24] J. B. Lambert, Y. Zhao, S. M. Zhang, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 370-379.
- [25] C. A. Reed, F. Guiset, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3281-3282.

- [26] C. A. Reed, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 263, 95-97.
- [27] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3926-3945.
- [28] J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area*, MacDonald, London, **1970**.
- [29] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4696-4705.
- [30] H. Kropshofer, O. Leitzke, P. Peringer, F. Sladky, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2644-2648.
- [31] M. D. Noirot, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2216-2223.
- [32] P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6277-6278.
- [33] D. M. V. Seggen, P. K. Hurlburt, M. D. Noirot, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1423-1430.
- [34] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, S. F. Dec, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 373-374.
- [35] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, J. S. Luck, S. F. Dec, J. D. Webb, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10003-10014.
- [36] M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1206-1207.
- [37] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245-250.
- [38] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015-10031.
- [39] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490.
- [40] S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 503-510.
- [41] M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. v. Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4475-4492.
- [42] S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4224-4225.
- [43] S. M. Ivanova, S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3756-3757.
- [44] S. H. Strauss, S. V. Ivanov, A. J. Lupinetti (Colorado State University Research Foundation), WO 98/43983, **1998**.
- [45] Z. Xie, C.-W. Tsang, F. Xue, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2246-2247.
- [46] T. Jelínek, J. Plešek, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, 51, 819-829.
- [47] C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, 262, 402-404.
- [48] Z. Xie, B.-M. Wu, T. C. W. Mak, J. Manning, C. A. Reed, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1213-1218.
- [49] D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1148-1149.
- [50] Z. Xie, C.-W. Tsang, *Chem. Commun.* **2000**, 1839-1840.
- [51] A. J. Clarke, M. J. Ingleson, G. Kociok-Köhn, M. F. Mahon, N. J. Patmore, J. P.

- Rourke, G. D. Ruggiero, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1503-1517.
- [52] I. Krossing, A. Reisinger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5903-5906.
- [53] S. H. Strauss, S. V. Ivanov (Colorado State University Research Foundation), WO 02/36557 A2, **2002**.
- [54] M. G. Hill, W. M. Lamanna, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4687-4692.
- [55] A. R. Siedle, B. Hanggi, R. A. Newmark, K. R. Mann, T. Wilson, *Macromolecular Symposia* **1995**, *89*, 299-305.
- [56] P. A. Deck, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6128-6129.
- [57] J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1191-1201.
- [58] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825-827.
- [59] M. Juhasz, S. Hoffmann, E. S. Stoyanov, K.-C. Kim, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5466-5469.
- [60] C. Fischer, W. H., V. V. Bagreev, E. S. Stoyanov, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 513.
- [61] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560-568.
- [62] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, N. Ignatyev, U. Welz-Biermann (Merck Patent GmbH), WO 2006/045405 A1, **2006**.
- [63] B. v. Ahsen, C. Bach, M. Berkei, M. Köckerling, H. Willner, G. Hägele, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3801-3814.
- [64] A. Terheiden, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg (Duisburg), **2001**.
- [65] A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 823-825.
- [66] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385-15398.
- [67] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2123-2125.
- [68] M. Finze, E. Bernhardt, M. Zähres, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 490-505.
- [69] K. Shelly, C. A. Reed, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3117-3118.
- [70] G. Wittig, H. Bille, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1951**, *6b*, 226.
- [71] C. Grundmann, E. Beyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1948-1949.
- [72] L. C. Brousseau, D. Williams, J. Kouvetakis, M. O'Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6292-6296.
- [73] P. L. Goggin, I. J. McColm, *J. Less-Common Met.* **1966**, *11*, 292-294.
- [74] J. Blixt, B. Györi, J. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7784-7791.
- [75] J. Blixt, J. Glaser, J. Mink, I. Persson, P. Persson, M. Sandström, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5089-5104.
- [76] E. Mayer, *Monatsh. Chem.* **1969**, *100*, 462-468.
- [77] R. E. Hester, K. M. Lee, E. Mayer, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 3373-3376.
- [78] H. Oberhammer, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1971**, *26a*, 2043-2046.

- [79] K. Rubin, R. Rudman, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3973-3975.
- [80] D. J. Gardiner, E. Mayer, *J. Mol. Struct.* **1973**, *16*, 173-178.
- [81] D. S. Barnes, C. T. Mortimer, E. Mayer, *J. Chem. Thermodyn.* **1973**, *5*, 481-483.
- [82] D. Britton, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1974**, *B30*, 1818-1821.
- [83] S. J. Cyvin, B. Kędzia, B. N. Cyvin, *Spectrosc. Lett.* **1978**, *11*, 375-379.
- [84] U. Welz-Biermann, N. Ignatyev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner (Merck Patent GmbH, Darmstadt, Deutschland), WO 2004/072089 A1, **2004**.
- [85] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1150-1159.
- [86] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1082-1085.
- [87] B. H. Hamilton, C. J. Ziegler, *Chem. Commun.* **2002**, 842-843.
- [88] M. Berkei, E. Bernhardt, M. Schürmann, M. Mehring, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1734-1740.
- [89] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1519-1526.
- [90] M. L. Kuhlmann, H. Yao, T. B. Rauchfuss, *Chem. Commun.* **2004**, 1370-1371.
- [91] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7735-7741.
- [92] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1015-1022.
- [93] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751-767.
- [94] H. K. Roobottom, H. D. B. Jenkins, J. Passmore, L. Glasser, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1570-1573.
- [95] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 677-685.
- [96] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1229-1234.
- [97] W. Biltz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1928**, *170*, 161-183.
- [98] W. M. Cumming, D. G. Brown, *J. Soc. Chem. Ind., London, Trans. Commun.* **1928**, *47*, 84 T.
- [99] W. M. Cumming, D. G. Brown, *J. Soc. Chem. Ind., London, Trans. Commun.* **1925**, *44*, 110 T-115T.
- [100] A. Baeyer, V. Villinger, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 2687-2698.
- [101] A. Wogrinz, C. Stefas, *Monatsh. Chem.* **1952**, *83*, 894-901.
- [102] J. M. Smith, L. H. Jones, I. K. Kressin, R. A. Penneman, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 369-372.
- [103] R. A. Penneman, R. R. Ryan, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1972**, *B28*, 1629-1632.
- [104] J. M. Williams, in *The Hydrogen Bond - II. Structure and Spectroscopy* (Eds.: P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy), North-Holland Publishing Company, Amsterdam,

- 1976, pp. 655-682.
- [105] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380-388.
- [106] *PowderCell for Windows Version 2.3*, Vers. Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Deutschland, **1999**.
- [107] G. M. Sheldrik, *SHELX-97 Program Package (SHELXS-97 - Program for Crystal Structure Solution and SHELXL-97 - Program for Crystal Structure Refinement) (Release 97-2)*, Vers. University of Göttingen, Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [108] *OriginPro 7G SR4*, Vers. 7.0552 (B552), OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, **2002**.
- [109] M. Finze, E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, J. Hung, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2005**, *24*, 2103-5109.
- [110] B. v. Ahsen, B. Bley, S. Proemmel, R. Wartchow, H. Willner, F. Aubke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1225-1234.
- [111] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [112] T. Küppers, M. Köckerling, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *633*, 280-285.
- [113] J. Plešek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 269-278.
- [114] B. T. King, I. Zharov, J. Michl, *Chem. Innov-* **2001**, *31*, 23-31.
- [115] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1274-1275.
- [116] W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 598-605.
- [117] J. Plešek, T. Jelínek, E. Drdáková, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49*, 1559-1562.
- [118] G. B. Dunks, K. Palmer-Ordóñez, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1514-1516.
- [119] G. B. Dunks, K. Barker, E. Hedaya, C. Hefner, K. Palmer-Ordóñez, P. Remec, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1692-1697.
- [120] A. Franken, B. T. King, J. Rudolph, P. Rao, B. C. Noll, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 1238-1249.
- [121] A. Franken, B. T. King, J. Michl (The Board of Regents of the University and Community College System of Nevada on behalf of the University of Nevada, Reno), WO 02/079210 A2, **2002**.
- [122] Z. Xie, R. Bau, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5403-5404.
- [123] S. V. Ivanov, A. J. Lupinetti, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *89*, 65-72.
- [124] B. T. King, Z. Janoušek, B. Grüner, M. Trammell, B. C. Noll, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3313-3314.
- [125] B. T. King, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10255-10256.
- [126] T. Küppers, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (Campus Duisburg), **2004**.
- [127] P. Rempala, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 644-662.
- [128] S. V. Ivanov, A. J. Lupinetti, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6419-6420.

- [129] S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, A. J. Lupinetti, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, in *Advances in Boron Chemistry* (Ed.: W. Siebert), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**, pp. 430-433.
- [130] D. K. McLemore, D. A. Dixon, S. H. Strauss, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *294*, 193-199.
- [131] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792-793.
- [132] K. Wade, in *Adv. Inorg. Chem. Radiochem., Vol. 18* (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, New York, **1976**, pp. 1-66.
- [133] R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1971**, *210*, 210-214.
- [134] R. E. Williams, in *Adv. Inorg. Chem. Radiochem., Vol. 18* (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, New York, **1976**, pp. 67-142.
- [135] R. E. Williams, in *Adv. Organomet. Chem., Vol. 36* (Eds.: R. West, F. G. A. Stone), Academic Press, New York, **1994**, pp. 1-55.
- [136] J. D. Woollins, *Non-Metal Rings, Cages and Clusters*, John Wiley & Sons, Chichester, **1988**.
- [137] Y. Kobayashi, B. S. Newell, J. S. Davis, S. H. Strauss, in *Book of Abstracts - 18th ISFC - International Symposium on Fluorine Chemistry*, Bremen, Deutschland, **2006**, p. 58.
- [138] E. G. Kononova, S. S. Bukalov, L. A. Leites, K. A. Lyssenko, V. A. Ol'shevskaya, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 85-92.
- [139] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.5, Vers.* Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1998**.
- [140] R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 785-788.
- [141] G. A. Olah, in *Topics in Current Chemistry - In Memory of H. L. Meerwein, Vol. 80* (Eds.: M. J. S. Dewar, K. Hafner, E. Heilbronner, S. Itô, J.-M. Lehn, K. Niedenzu, C. W. Rees, K. Schäfer, G. Wittig), Springer-Verlag GmbH, Berlin, **1979**, pp. 19-88.
- [142] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519-1532.
- [143] B. G. Hobrock, R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 155-158.
- [144] W. P. Weber, R. A. Felix, A. K. Willard, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 907-910.
- [145] M. K. Murphy, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2085-2089.
- [146] H. Mayr, N. Basso, G. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3060-3066.
- [147] S. H. Strauss, *Chemtracts - Inorg. Chem.* **1993**, *5*, 119-124.

- [148] P. v. R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1558-1561.
- [149] J. Belzner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1331-1334.
- [150] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430-2443.
- [151] R. Walsh, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 1* (Eds.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, **1989**, pp. 371-391.
- [152] P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1531-1539.
- [153] J. B. Lambert, W. J. Schulz, Jr., J. A. McConnell, W. Schilf, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2201-2210.
- [154] J. B. Lambert, L. Kania, W. Schilf, J. A. McConnell, *Organometallics* **1991**, *10*, 2578-2584.
- [155] J. Y. Corey, D. Gust, K. Mislow, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C7-C8.
- [156] J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237-3238.
- [157] J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, *4*, 383-384.
- [158] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, *2006*, 767-769.
- [159] B. Rempfer, H. Oberhammer, N. Auner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3893-3897.
- [160] B. Wrackmeyer, *Chem. unserer Zeit* **2000**, *35*, 288-298.
- [161] 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, 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 03, Revision B.04*, Vers. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, **2003**.
- [162] D. Cremer, L. Olsson, C.-H. Ottosson, *J. Mol. Struct.* **1994**, *313*, 91-109.
- [163] L. Olsson, C.-H. Ottosson, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7460-7479.
- [164] R. K. Harris, B. J. Kimber, *Journal of Magnetic Resonance* **1975**, *17*, 174-188.
- [165] O. W. Steward, O. R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1916-1921.
- [166] D. C. McKean, *Spectrochim. Acta* **1999**, *A55*, 1485-1504.
- [167] M. Montejo, F. Partal Ureña, F. Márquez, J. J. López González, *Spectrochim. Acta* **2005**, *62*, 1058-1069.

- [168] E. A. V. Ebsworth, S. G. Frankiss, *Trans. Faraday Soc.* **1967**, *63*, 1574-1583.
- [169] C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolskar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, *289*, 101-104.
- [170] C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796-1804.
- [171] T. Kato, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2968-2971.
- [172] E. S. Stoyanov, S. P. Hoffmann, M. Juhasz, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3160-3161.
- [173] I. A. Koppel, P. Burk, I. Koppel, I. Leito, T. Sonoda, M. Mishima, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5114-5124.
- [174] P. Balanarayan, S. R. Gadre, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9613-9615.
- [175] C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, 1669-1677.
- [176] G. A. Olah, A. M. White, D. H. O'Brien, *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 561-591.
- [177] H. Irving, R. J. P. Williams, *Nature (London)* **1948**, *162*, 746-747.
- [178] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [179] T. Küppers, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, in Druck.
- [180] E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 830-831.
- [181] D. Stasko, S. P. Hoffmann, K.-C. Kim, N. L. P. Fackler, A. S. Larsen, T. Drovetskaya, F. S. Tham, C. A. Reed, C. E. F. Rickard, P. D. W. Boyd, E. S. Stoyanov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13869-13876.
- [182] D. Fărcașiu, A. Ghenciu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10901-10908.
- [183] L. Kolditz, *Anorganikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, Deutsche Demokratische Republik, **1967**.
- [184] G. B. Richter-Addo, P. Legzdins, *Metal Nitrosyls*, Oxford University Press, New York, **1992**.
- [185] T. W. Hayton, P. Legzdins, W. B. Sharp, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 935-991.
- [186] H. Rieger, in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie - Borverbindungen Teil 10, Vol. 37, Ergänzungswerk zur achten Auflage* (Eds.: K. Niedenzu, K.-C. Buschbeck), Springer-Verlag, Berlin, **1976**.
- [187] A. Meller, in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie - Boron Compounds 3rd Supplement Volume 3, Vol. 13* (Eds.: K. Niedenzu, K.-C. Buschbeck), Springer-Verlag, Berlin, **1988**.
- [188] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Antimon Teil B2, Vol. 18* (Ed.: E. H. E. Pietsch), Gmelin-Verlag GmbH, Clausthal-Zellerfeld, **1949**.
- [189] J. S. Thrasher, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *529*, 85-88.
- [190] F. P. Gortsema, R. H. Toeniskoetter, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1217-1222.
- [191] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8276-8283.
- [192] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 248-250.

- [193] R. Behnisch, in *Methoden der organischen Chemie / Houben Weyl, Vol. Organische Stickstoff-Verbindungen III* (Ed.: D. Klamann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**, pp. 23-66.
- [194] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**.
- [195] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [196] C. Bach, Diplomarbeit, Leibniz-Universität Hannover (Hannover, Deutschland), **1996**.
- [197] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1986**.
- [198] R. A. N. McLean, *Can. J. Chem.* **1973**, *52*, 213-215.
- [199] J. Geier, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **2007**, *akzeptiert*.
- [200] W. Schlenk, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Vol. 4, 2 ed.*, **1924**, pp. 720-978.
- [201] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, **1986**.
- [202] W. Gombler, H. Willner, *Int. Lab.* **1984**, *14*, 84.
- [203] W. Gombler, H. Willner, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1987**, *20*, 1286-1288.
- [204] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 154-156.
- [205] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, *49*, 111-157.
- [206] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54A*, 142-158.
- [207] H. Willner, *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie*, Wuppertal, **2004**.
- [208] *Nonius Collect Software, Vers. 18.7.03*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland, **1998**.
- [209] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307-326.
- [210] *Proteum2, Vers. 1.0-27*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland, **2004**.
- [211] *XPREP, Vers. 2006/1*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland, **2006**.
- [212] *SADABS, Vers. Februar 2006*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland, **2006**.
- [213] *Apex-2 - Software for the CCD Detector System (SAINT v6.25a, SADABS v2.03), Vers. 1.6-8*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland, **2003**.
- [214] *XRED - Data Reduction Programme, Vers. 1.19*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland, **1999**.
- [215] *XSHAPE - Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Vers. 1.05*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland, **1999**.
- [216] *International Tables for Crystallography, Vol. A - Space-Group Symmetry*, 5th ed. (Ed.: T. Hahn), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**.
- [217] *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 4 - Revised and Supplementary Tables to Volumes II and III*, 2nd ed. (Eds.: J. A. Ibers, W. C. Hamilton), The Kynoch Press, Birmingham, **1974**.

- [218] K. Brandenburg, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Vers. 3.1d*, Crystal Impact GbR, Bonn, Deutschland, **1997-2006**.
- [219] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **1996**, *101*, 221-225.
- [220] W. T. Pennington, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 1028-1029.
- [221] *WinX^{POW}*, Vers. 2.10, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland, **2004**.
- [222] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367-370.
- [223] *OPUS, Vers. 4.0 Build 4.0.24*, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Deutschland, **1997-2002**.
- [224] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 4. ed., Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [225] D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *Journal of Magnetic Resonance* **1982**, *48*, 323-327.
- [226] G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 760-762.
- [227] *NETZSCH Proteus[®] - Thermal Analysis, Vers. 4.2.1*, NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland, **2002**.
- [228] *NETZSCH Proteus[®] - Thermal Analysis, Vers. 4.3.1*, NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland, **2003**.
- [229] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review A* **1965**, *140*, 1133-1138.
- [230] W. Koch, M. C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, 2nd ed., Wiley -VCH Weinheim, **2001**.
- [231] P. Geerlings, F. D. Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793-1874.
- [232] A. D. Becke, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [233] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652
- [234] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785-789
- [235] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251-8260.

Publikationsliste

Artikel

1. *Tetracyanoborate Salts $M[B(CN)_4]$ with $M =$ Singly Charged Cations: Properties and Structures*
T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling
Inorg. Chem. **2005**, *44*, 1015-1022.
2. *$M[B(CN)_4]_2$: Zwei neue Tetracyanoborate mit zweiwertigen Kationen ($M = Zn, Cu$)*
M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, T. Küppers, H. Willner
Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, *632*, 939-944.
3. *Synthesis, Vibrational Spectrum and Structure of the Tetracyanoborate $K[B(CN)_4] \cdot CH_3CN$*
T. Küppers, M. Köckerling, H. Willner
Z. Anorg. Allg. Chem. **2007**, *633*, 280-284.
4. *Die Tetracyanoborsäuren $H[B(CN)_4] \cdot n H_2O$, $n = 0, 1, 2$*
T. Küppers, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner
Z. Anorg. Allg. Chem. **2007**, *633*, im Druck.
5. *$[Me_3Si][R-CB_{11}F_{11}]$, $R = H, C_2H_5$ - Synthese und Eigenschaften*
T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann
Angew. Chem. **2007**, *119*, akzeptiert.
6. *Syntheses, structures and properties of new tetracyanoborates: The molecular $[Be_2(H_2O)_6(OH)][B(CN)_4]_3 \cdot 2 H_2O$, and $Mg[B(CN)_4]_2 \cdot 2 H_2O$ with an extended structure*
T. Küppers, H. Willner, M. Köckerling
Eur. J. Inorg. Chem., in Vorbereitung.

Poster

1. *Tetracyanoborate Salts $M[B(CN)_4]$ with $M =$ Singly Charged Cations: Properties and Structures*
T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling
Frühjahrssymposium 2005, 7th young scientists' conference on chemistry,
07. - 09. April 2005, Berlin, Deutschland.

2. *Novel Tetracyanoborates: $M[B(CN)_4]$ ($M =$ Singly Charged Cations) - Properties and Structures*
T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling
GDCh Jahrestagung 2005 - Chemie schafft neue Strukturen, 11. - 14. September 2005, Düsseldorf, Deutschland.
3. *Chemistry of $[B(CF_3)_4]^-$ and $[1-R-CB_{11}F_{11}]^-$ Salts with Reactive Cations*
T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner
18th ISFC - International Symposium on Fluorine Chemistry, 30. Juli - 04. August 2006, Bremen, Deutschland.

Vorträge

1. *Schwach koordinierende perfluorierte Carboran-Anionen*
12. Deutscher Fluortag, 05. September 2006, Schmitten (Taunus), Deutschland.

