

Synthesen und Eigenschaften neuer elektronenarmer Borate

Habilitationsschrift

Zum Nachweis der Lehrbefähigung
für das Fach Anorganische Chemie
vorgelegt dem Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften
der Bergischen Universität Wuppertal

von

Dr. Eduard Bernhardt

Wuppertal, 2007

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen 2000 und 2003 am Institut für Anorganische Chemie der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg / Universität Duisburg-Essen sowie 2004 und 2006 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal angefertigt. Sie enthält außer eigenen Untersuchungen auch Ergebnisse, die in Zusammenarbeit mit Maik Finze (Teile der Diplom- und Doktorarbeit), Dr. Michael Berkei (Postdoc-Aufenthalt), Stefan Balters (Teile der Doktorarbeit), Torsten Küppers (Teile der Diplom und Doktorarbeit) und Annegret Terheiden (Teile der Diplomarbeit) entstanden sind. Außerdem haben mehrere Studenten im Rahmen Ihres Fortgeschrittenenpraktikums in der Anorganischen Chemie an einigen der beschriebenen Reaktionen mitgearbeitet.

Diese Habilitationsschrift kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20080192

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20080192>]

Danksagung

Meinem Mentor Prof. Dr. Helge Willner danke ich für die stete Gesprächs- und Diskussionsbereitschaft zu allen chemischen und nichtchemischen Fragen, Prof. Dr. Gerald Henkel, Dr. Christian W. Lehmann, Prof. Dr. David Brauer, Prof. Dr. Martin Köckerling, Dr. Michael Berkei, Dr. Markus Schürmann und Dr. Torsten Berends für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, Prof. Dr. Reint Eujen, M. Zähres für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren, Prof. Dr. Joseph S. Francisco, Dr. Stephan von Ahsen und Dr. Jens Geier für die Hilfsbereitschaft bei quantenmechanischen Rechnungen, Dr. Nicolai Ignat'ev für die Hilfe bei Umsetzungen mit großen Mengen an wasserfreier HF, Dr. Maik Finze, Dr. Gottfried Pawelke, Prof. Dr. Friedhelm Aubke, Prof. Dr. Hermann-Josef Frohn, Dr. Michael Berkei, Dr. Stefan Balters und Torsten Küppers für die Gesprächs- und Diskussionsbereitschaft.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danke ich der Fa. Merck KGaA, Darmstadt, für Chemikalienspenden.

Mein Dank gilt ferner allen ehemaligen und gegenwärtigen Mitarbeitern des Arbeitskreises Willner.

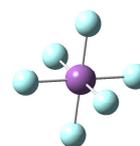
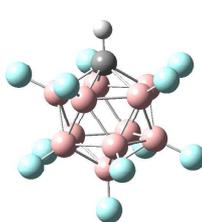
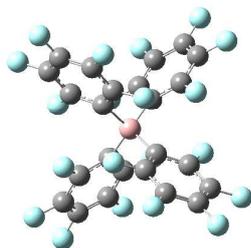
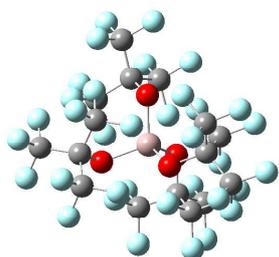
Zum Schluss ein ganz besonders herzliches Dankeschön an meine Familie und meine Eltern.

1. Einleitung

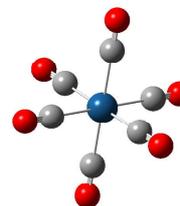
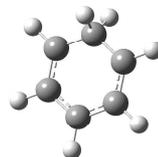
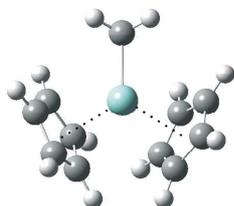
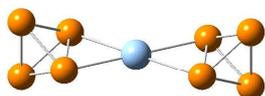
1.1. Schwach koordinierende Anionen

Seit vielen Jahren gibt es ein großes Interesse an schwach koordinierenden Anionen.^[1-15] Diese werden zur Stabilisierung von ungewöhnlichen und stark elektrophilen Kationen in kondensierter Phase benutzt. Schwach koordinierende Anionen finden auch zunehmend praktische Anwendung in Katalysatoren für die homogene Katalyse (z.B. in der Olefin-Polymerisation), in Hilfselektrolyten in der Elektrochemie, in Ionischen Flüssigkeiten, in Lithiumionen-Batterien und einigen weiteren Bereichen. Im Vergleich zu anderen Anionen ist die Wechselwirkung von schwach koordinierenden Anionen mit den entsprechenden Kationen gering, so dass die Bindungsverhältnisse in den Kationen eher denen in der Gasphase entsprechen und weniger durch ein Anion gestört sind.

Schwach koordinierende Anionen



stabilisieren sehr elektrophile Kationen



1.1.1 Von der Gasphase zum Ionengitter

In der Gasphase sind die Kationen in der Regel frei und gehen keine Wechselwirkungen zu anderen Teilchen ein; in kondensierter Phase gibt es dagegen immer Wechselwirkungen zu anderen Teilchen. Am geringsten sind die Wechselwirkungen in Edelgas-Matrizen (Ne, Ar, Kr, Xe), besonders in der Ne-Matrix^[16]. Es handelt sich dabei um schwache van-der-Waals Wechselwirkungen, die aber nicht als Koordination angesehen werden können.

Van-der-Waals Wechselwirkungen gibt es grundsätzlich auch in Ionengittern, zur Stabilisierung tragen hier allerdings entscheidend Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen bei. Die Gitterenergie (U_{pot} , kJ mol^{-1}) für ein Salz M_pX_q kann mit folgender Formel abgeschätzt werden.^[17]

$$U_{\text{pot}} = \left| z_+ \right| \left| z_- \right| v (\alpha V^{-1/3} + \beta) = \Delta H_L - [p(n_M/2 - 2) + q(n_X/2 - 2)]RT$$

z_+ und z_- sind die Ladungen des Kations bzw. Anions, v ist die Anzahl der Ionen in der Formeleinheit, V ist das molekulare Volumen, α und β sind Koeffizienten, $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Allgemein sind $\alpha = 138.7 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}$ und $\beta = 26.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ mit dem Korrelationskoeffizient $R = 0.91$. Für M^+X^- $\alpha = 117.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}$ und $\beta = 51.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Korrelation $R = 0.94$); $M^{2+}X_2^-$ $\alpha = 133.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}$ und $\beta = 60.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($R = 0.83$); $M^+_2X^{2-}$ $\alpha = 165.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}$ und $\beta = -29.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($R = 0.95$).^[17] ΔH_L ist die Gitterenthalpie. n_M und n_X sind 3 für einatomige Ionen, 5 für lineare Ionen und 6 für nichtlineare Ionen.

Diese Gleichung zeigt, dass die Gitterenergie umso kleiner ist, je größer die Anionen und Kationen und je kleiner deren Ladungen sind. Die entscheidende Konsequenz ist die thermodynamische Stabilisierung höhergeladener kleinerer Teilchen im Kristallgitter im Vergleich zur Gasphase. So sind in der Gasphase Teilchen wie O_2^{2-} , O^{2-} , SO_4^{2-} , $CO_2F_2^{2-}$, S_4^{2+} , $[Ti(CO)_2]^{3+}$ und viele andere instabil.^[13, 15, 18, 19] Ihr Zerfall wird "Coulomb-Explosion" genannt. Beispiele für stabile Salze der oben genannten Anionen sind Cs_2O_2 , Cs_2O , Cs_2SO_4 , $[Me_4N]_2[CO_2F_2]^{[20-22]}$, $S_4[AsF_6]_2^{[10, 13, 23]}$.





1.1.2 Wechselwirkungen von Kationen und Anionen im Kristallgitter

Die Energie eines ionischen Kristalls wird neben dem Abstoßungsterm von Coulomb- und auch van-der-Waals Wechselwirkungen bestimmt. Besonders nahe kommen diesem Modell Salze mit schwach koordinierenden Anionen und Kationen wie zum Beispiel [*n*-Bu₄N][BF₄]^[24] oder [Re(CO)₆][ReF₆]^[25]. Eine genaue Betrachtung, ob ein Anion schwach koordinierend ist, muss für jeden Einzelfall separat vorgenommen werden. So kann man [SbF₆]⁻ gegenüber dem [Fe(CO)₆]²⁺ in [Fe(CO)₆][SbF₆]₂ als schwach koordinierendes Anion ansehen, während es mit [W(CO)₆]²⁺ einen relativ stark gebundenen Komplex [(OC)₆WFSbF₅]⁺ im Salz [(OC)₆WFSbF₅][Sb₂F₁₁] bildet.^[5, 12, 14, 26, 27] Die kürzesten interionischen Kontakte zwischen Fluor- und Kohlenstoff-Atomen in [Fe(CO)₆][SbF₆]₂ sind mit 2.7 Å^[26] nahe an der Summe der van-der-Waals-Radien für 2p-Elemente mit 2.7-3.3 Å, so dass [Fe(CO)₆][SbF₆]₂ als rein ionische Verbindung betrachtet werden kann. Auch im molekularen Gitter des (CF₃)₃BCO entsprechen die kürzesten intermolekularen Kontakte zwischen Fluor- und Kohlenstoff-Atomen mit 2.8 Å^[28] denen in [Fe(CO)₆][SbF₆]₂.

Es gibt allerdings keine scharfe Grenze zwischen stark und schwach koordinierenden Anionen. So werden Alkalimetall-Halogenide oft als Lehrbuchbeispiele für rein ionische Verbindungen beschrieben. Sie weisen aber sehr wohl einen gewissen kovalenten Anteil auf, so dass die Ladungen beträchtlich von ±1 abweichen. Auch die Abstände zwischen den Ionen sind in den Alkalimetall-Halogeniden deutlich kürzer als die vergleichbaren Kontakte in rein ionischen Verbindungen. So sind die Li-F und Na-F Abstände in den entsprechenden Fluoriden mit 2.01 und 2.30 Å^[29] deutlich kleiner als die kürzesten interionischen Kontakte zwischen Fluor- und Kohlenstoff-Atomen in [Fe(CO)₆][SbF₆]₂ mit 2.7 Å. Noch größer ist der kovalente Anteil in Erdalkalimetall-Halogeniden und -Chalkogeniden.

In der Regel sind Anionen umso schwächer koordinierend je geringer die Ladung und je größer ein Anion ist. Allerdings sollte die negative Ladung möglichst gut verteilt und nicht an einem Atom konzentriert sein. Da die Anionen auch schwach polarisierbar sein sollten, sind

es oft Fluorverbindungen, weil Fluor-Atome (abgesehen von He und Ne) am schwächstem polarisierbar sind.^[2-15]

1.1.3 Überblick über bekannte schwach koordinierende Anionen

Es ist sinnvoll, die schwach koordinierenden Anionen entsprechend ihrer Koordinationsmöglichkeiten einzuteilen. In komplexen Anionen, in denen die koordinationsfähigen Atome keine großen negativen oder positiven Ladungen tragen, sind die Fluoratome am schwächsten koordinierend. Deshalb sollten Anionen, die nur Fluoratome in ihrer Peripherie aufweisen, am schwächsten koordinierend sein. Deutlich besser koordinierend sind solche Anionen, die als koordinationsfähige Atome Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff oder schwerere Halogene (Cl, Br, I) tragen. Die Koordinationsfähigkeit der Atome hängt allerdings stark davon ab,

- 1) wie groß die partielle negative Ladung an den koordinationsfähigen Atomen ist,
- 2) wie stark diese Atome abgeschirmt sind,
- 3) wie die Bindungsverhältnisse von diesen Atomen zu anderen sind und
- 4) welches Gegenion angeboten wird.

Die im Vergleich zu Fluor und Sauerstoff deutlich weicheren schwereren Halogene (Cl, Br, I) koordinieren im Regelfall besser an weichere und schlechter an härtere Koordinationszentren im Kation.

Eine weitere wichtige Eigenschaft eines schwach koordinierenden Anions ist seine Stabilität gegen Zerfall und Abstraktion von koordinationsfähigen Atomen als Ionen (F^- , Cl^- u. a.). Bei den Fluorokomplexen wird dies durch die Lewis-Acidität der entsprechenden Lewis-Säuren bestimmt.

1) Schwach koordinierende Anionen mit Sauerstoff-Atomen in der Peripherie.

Zu dieser Gruppe zählen solche Anionen wie ClO_4^- ,^[30-32] BrO_4^- ,^[33, 34] NO_3^- ,^[35] $[CF_3SO_3]^-$,^[36, 37] $[SO_3F]^-$,^[37-40] $[(CF_3SO_2)_2N]^-$,^[41-44] $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ ^[45] und andere. Diese Anionen koordinieren normalerweise deutlich besser als die Anionen der nachfolgender Abschnitte 2-6.^[2, 9, 10] So ist Me_3SiClO_4 eine molekulare Verbindung, während $[Me_3Si][EtCB_{11}F_{11}]$ ionisch aufgebaut ist.^[46] Im Gegensatz zu den meisten Anionen aus Abschnitten 2-6 sind die korrespondierende Brønsted-Säuren von diesen Anionen jedoch stabil (Gl. 1.1.6 - 1.1.8). Es

liegt daran, dass Protonen stabile Bindungen mit den Sauerstoff Atomen bilden können ohne diese vom Zentralatom abzuspalten. Die Lewis-Acidität von solchen Säuren wie BF_3 und PF_5 reicht dagegen nicht aus um eine stabile Bindung mit einem HF-Molekül zu bilden.



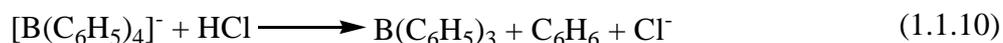
Das letztes Beispiel (1.1.8) zeigt, dass die Koordinationsfähigkeit und die Stabilität eines Anions nicht immer miteinander korrelieren.

2) *Schwach koordinierende Anionen mit koordinationsfähigen Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Bor-Atomen.*

Als Beispiele für diese Gruppe können $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$, $[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^-$, $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$, $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$ und $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ erwähnt werden.^[3, 4, 8, 11] Im Falle von $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ sind nicht nur Koordinationen an Wasserstoff-Atomen, sondern auch die Koordinationen an das π -System des Phenylrings bekannt. Ähnlich können die Bor-Cluster nicht nur über Wasserstoff, sondern auch über eine Fläche des Clusters koordiniert werden. Auch gegen Kationen wie $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+$ sind diese Anionen meist instabil,^[47, 48] während z. B. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}][\text{BF}_4]$ relativ stabil ist.



Das Silbersalz, $\text{Ag}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$, kann einfach durch Fällung mit AgNO_3 aus der wässrigen Lösung erhalten werden, was auf starke Wechselwirkungen zwischen den Silber-Kationen und dem Anion hinweist. Normalerweise ist es schwierig, solvatreie Silbersalze mit schwach koordinierenden Anionen (z.B. $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$) herzustellen, da Lösemittelmoleküle (H_2O , CH_3CN , CH_2Cl_2 u. a.) an Silber-Kationen stark koordinieren.^[1-15] Noch instabiler und stärker koordinierend als $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ ist $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$.



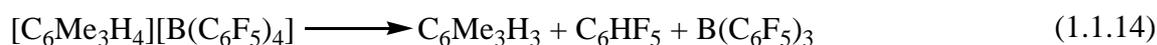
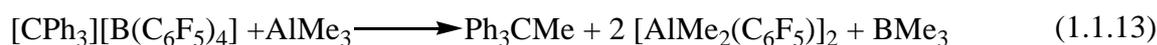
3) *Schwach koordinierende Anionen mit Halogen-Atomen (Cl, Br, I).*

Beispiele für diese Gruppe schwach koordinierender Anionen sind $[\text{AlX}_4]^-$, $[\text{GaX}_4]^{-[2]}$ und $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{X}_6]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^[8, 49-57] Einerseits koordinieren diese Anionen relativ schwach an harte Säuren wie z.B. $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$ in $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{X}_6]^{[8]}$ oder $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$ in $[\text{C}_6\text{H}_7][\text{CB}_{11}\text{HMe}_5\text{X}_6]^{[57]}$, andererseits gibt es starke Wechselwirkungen mit weichen Basen wie Ag^+ , so dass $\text{Ag}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I) in Wasser schwerlöslich sind und solvativfrei kristallisieren. Die Anionen $[\text{AlX}_4]^-$ und $[\text{GaX}_4]^-$ verhalten sich als schwach koordinierend gegenüber homoleptischen Carbonyl-Kationen $[\text{M}(\text{CO})_6][\text{AlCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Mn}^{[58-60]}$, $\text{Tc}^{[61]}$, $\text{Re}^{[62-66]}$) und $[\text{Rh}(\text{CO})_4][\text{M}_2\text{Cl}_7]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$).^[67] Da Rh^+ eine weiche Lewis-Säure ist und in $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$ sterisch nicht vollständig abgeschirmt ist, sind die Salze $[\text{Rh}(\text{CO})_4][\text{M}_2\text{Cl}_7]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) weniger stabil als $[\text{Rh}(\text{CO})_4][(\text{C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{F}_{11})]^{[68]}$



4) *Schwach koordinierende Anionen mit Fluoratomen und koordinationsfähigen Kohlenstoff- oder Stickstoff-Atomen.*

In letzter Zeit gab es viele Publikationen über Anwendungen von $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{CH}_3)]^-$ und verwandten schwach koordinierenden Anionen in Katalysatoren für die Olefin-Polymerisation.^[11, 69-81] Diese Anionen sind relativ stabil gegen hochreaktive Kationen wie $[\text{Zr}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2(\text{CH}_3)]^+$ und $[\text{SiMe}_3]^+$. In $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ erfolgt die Koordination über Fluoratome normalerweise bevorzugt vor der Koordination über den Phenylring. Diese Anionen sind deutlich schwächer koordinierend als ihre nichtfluorierten Analoga (z.B. $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$). Trotzdem ist $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ gegen HF und kleine elektrophile Kationen wie $[\text{XeF}]^+$ instabil, da das an Bor gebundene Kohlenstoffatom eine relativ große negative Ladung aufweist.^[3, 4, 53, 81-84]



Zu dieser Gruppe gehören auch die Anionen $[(CF_3SO_2)_2N]^{-[41-44]}$ und $[(CF_3SO_2)_3C]^{-[45]}$, die neben koordinationsfähigen Sauerstoffatomen (siehe oben) auch koordinationsfähige Kohlenstoff- oder Stickstoff-Atome enthalten.

5) Schwach koordinierende Anionen mit koordinationsfähigen Fluoratomen und koordinationsfähigen Sauerstoff-Atomen.

Eine weitere Entwicklung von einfachen schwach koordinierenden Anionen wie $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[AsF_6]^-$, $[SbF_6]^-$, $[Sb_2F_{11}]^-$, $[TaF_6]^-$, $[AlCl_4]^-$ und anderen ist die Substitution der Halogen-Atome durch Teflat-Gruppen $OTeF_5$,^[85-97] oder Perfluoralkoxyolat-Gruppe $OC(CF_3)_3$ ^[13, 15, 98-100] und ähnlichen über Sauerstoff koordinierten Liganden. Diese Anionen sind schwach koordinierend, wenn die Sauerstoff-Atome sterisch abgeschirmt sind. Beispiele sind: $[SbCl_4][Sb(OTeF_5)_6]$,^[93-95, 97] $[P_3I_6][((CF_3)_3CO)_3AlFAl(OC(CF_3)_3)_3]$ ^[13, 98, 101] oder $[PX_4][Al(OC(CF_3)_3)_4]$ (X = Br, I)^[102]. Kleine Kationen wie Li^+ oder Ag^+ koordinieren dagegen mehr oder weniger gut an Sauerstoff in $Li[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ ^[98-100] und $Ag[B(OTeF_5)_4]$.^[87, 88, 90, 91]

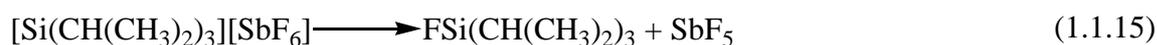
6) Schwach koordinierende Anionen mit koordinationsfähigen Fluoratomen.

Zu dieser Klasse gehören die am schwächsten koordinierenden Anionen. Die Koordinationsfähigkeit hängt in diesem Fall hauptsächlich davon ab, wie groß die partielle negative Ladung an den Fluoratomen ist. Größtenteils handelt es sich um Fluorokomplexe wie z.B. $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[AsF_6]^-$, $[SbF_6]^-$, $[BiF_6]^-$, $[TaF_6]^-$, $[AuF_6]^-$ oder auch deren Lewis-Säure-Addukte $[As_2F_{11}]^-$, $[Sb_2F_{11}]^-$, $[Au_2F_{11}]^-$.^[1-5, 9, 12, 14, 15]

Eine weitere Gruppe bilden die Perfluoralkylderivate dieser Anionen, in denen die Fluoratome teilweise oder vollständig durch Perfluoralkylgruppen (CF_3 , C_2F_5 u. a.) ersetzt sind. Der Vorteil dieser Anionen ($[CF_3BF_3]^-$, $[(CF_3)_3BF]^{-[103, 104]}$, $[B(CF_3)_4]^-$,^[105] $[(C_2F_5)_3PF_3]^{-[106-108]}$, $[CB_{11}(CF_3)_{12}]^{-[109]}$ u. a.) neben ihren größeren Volumen ist auch die geringere partielle negative Ladung an den Fluoratomen, die an Kohlenstoff gebunden sind. Aus diesem Grund sind sie oft schwächer koordinierend als die entsprechenden Fluorokomplexe.^[5, 9, 10, 12, 14] Relativ leicht zugänglich sind Perfluoralkylphosphate, z. B. $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$, für die es eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten gibt.^[106-108, 110-112] Der Nachteil dieser Anionen liegt in den relativ schwachen P-F Bindungen sowie der relativ großen Konzentration der negativen

Ladung an den Fluor-Atomen am Phosphors. Sechs Perfluoralkyl-Gruppen können aus sterischen Gründen an einem Phosphor-Atom nicht koordinieren. Ähnliche Eigenschaften wie Perfluoralkylphosphate weisen Perfluoralkylborate, z. B. $[(C_2F_5)_3BF_3]^-$, auf. Im Fall des Bors gibt es dagegen keine sterischen Probleme mit der Koordination von in diesem Fall vier Perfluoralkyl-Liganden.

Eine dritte Gruppe sind perfluorierte Carborat- und Borat-Cluster ($[CB_{11}F_{12}]^-$, $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ u. a.)^[68, 113-122], die wegen der π -Rückbindung der Fluoratomen zu dem elektronendefizienten Cluster-Kern gegenüber Fluorid-Abstraktion deutlich stabiler als andere Fluorokomplexe sind. So ist $[Si(CH(CH_3)_2)_3][C_2H_5CB_{11}F_{11}]$ ein stabiles, ionisch aufgebautes Salz,^[119] während andere hier erwähnte Fluorokomplexe gegen $[Si(CH(CH_3)_2)_3]^+$ instabil sind:



Auch gegenüber $[Al(CH_3)_2]^+$ sind die Carborat- und Borat-Cluster stabil. Allerdings liegen in $[Al(CH_3)_2][CH_3CB_{11}F_{11}]$ keine freien $[Al(CH_3)_2]^+$ Kationen vor. Das Aluminium-Atom ist durch zwei Kohlenstoff- und zwei Fluor-Atomen verzerrt tetraedrisch koordiniert.^[119]

Ein Maß für die Koordinationsfähigkeit eines Anions ist die Leitfähigkeit des entsprechenden Lithiumsalzes in Lösung, wobei die starke Lösemittelabhängigkeit berücksichtigt werden muss. So steigt die Leitfähigkeit in Dimethoxyethan unter gleichen Bedingungen in der Reihe $LiCF_3SO_3 < Li[BF_4] < Li[(C_2F_5)_3PF_3] < Li[(CH_3)_3NB_{12}F_{11}] < Li[PF_6] < Li[B(CF_3)_4] < Li[CH_3CB_{11}F_{11}]$ an.^[119, 120, 123, 124] Da auch weitere Faktoren in diesem Fall eine große Rolle spielen und die maximale Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Konzentrationen erreicht wird, sind diese Daten mit Vorsicht zu interpretieren. Eine weitere Möglichkeit, die Koordinationsfähigkeit abzuschätzen, ist der Vergleich der CO-Gleichgewichtsdrücke über den Salzen mit Carbonylkationen des Silbers, $[Ag(CO)_n]^+$ $n = 1-4$.^[105]

2. Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese möglichst schwach koordinierender Anionen, die zur Stabilisierung von reaktiven Kationen wie $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$, $[\text{XCO}]^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) oder $[\text{Ni}(\text{CO})_x]^{2+}$ ($x = 4, 6$) geeignet sind. Besonders attraktive Gruppen von Monoanionen, die bislang unbekannt sind und Nachteile anderer häufig eingesetzter schwachkoordinierender Anionen nicht aufweisen sollten, sind Perfluoralkylborat-Anionen $[\text{BR}_{f4}]^-$ ($\text{Rf} = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \dots$) sowie fluorierte Borcluster - Anionen. Zwischenstufen in den Synthesen sind meistens andere elektronenarme Borate, die nicht unbedingt schwach koordinierend sind, aber durchaus andere attraktive chemische und koordinative Eigenschaften aufweisen.

Das erste Ziel war die Synthese des Tetrakis(trifluormethyl)borats, $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$, dem ersten Glied in der Reihe $[\text{B}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_4]^-$. Obwohl die Verbindung relativ einfach wirkt, scheiterten bisher alle Versuche sie zu synthetisieren.^[103, 104] Für die Synthese von $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ musste deshalb eine neue Methode entwickelt werden. Im Gegensatz zu den bisher angewandten Verfahren zur Herstellung von Trifluormethylboraten und -boranen, die auf einer Übertragung von CF_3 -Liganden auf das Bor-Atom basieren, wurde das $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ - Anion schließlich durch Umwandlung von Cyano-Liganden am Bor in Trifluormethyl-Gruppen, das heißt durch Fluorierung des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ - Anions, hergestellt.



Das Tetracyanoborat-Anion war ebenfalls unbekannt, so dass seine Synthese ausgearbeitet werden musste. Es könnte nicht nur als Ausgangssubstanz zur Synthese von $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ dienen, sondern auch für die Herstellung weiterer elektronenarmer Bor-Verbindungen: $[\text{B}(\text{CNMe})_4]^{3+}$, $[\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_4]^-$, $[\text{B}(\text{CO}_2\text{Me})_4]^-$, $[\text{B}(\text{C}(\text{O})\text{Me})_4]^-$, $[\text{B}(\text{CS}_2)_4]^-$, $[\text{B}(\text{CSe}_2)_4]^-$. Die Idee war, das Tetracyanoborat-Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ zu einer Stammverbindung für die Synthese von elektronenarmen Bor-Verbindungen zu entwickeln, die auch für andere Anwendungsgebiete, z. B. Lithiumionen-Batterien oder ionische Flüssigkeiten interessant wären.

Ein weiteres Ziel war die Synthese von schwach koordinierenden Anionen basierend auf Bor-Cluster Derivaten. Die bislang vielversprechendste Klasse schwach koordinierender Anionen sind halogenierte *closo*-Carboranat-Anionen, z. B. $[\text{RCB}_{11}\text{Hal}_{11}]^-$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^{[4, 8, 125-}

^{127]} Halogenierte *closo*-Dodecaborat-Dianionen, wie $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$, werden auch als schwach koordinierende Anionen diskutiert, sie haben jedoch den entscheidenden Nachteil der zweifach negativen Ladung. Das bislang nur theoretisch berechnete *closo*- $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ -Anion,^[128] das aus zwei flächenverknüpften B_{12} -Ikosaedern aufgebaut ist, hat eine geringe Ladungsdichte und bot sich daher als attraktives Synthesziel an. Der vollständige Ersatz der Wasserstoff-Atome gegen Fluor-Atome sollte das gegen starke Electrophile stabile und schwach koordinierendes *closo*- $[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]^-$ -Anion liefern. Da der Cluster-Kern keine Heteroatome, insbesondere Kohlenstoff, enthält, unterbleibt eine starke Polarisation wie sie für $[\text{RCB}_{11}\text{Hal}_{11}]^-$ gefunden wird.

3. Eigene Arbeiten

3.1 Das Tetracyanoborat-Anion - Synthese und Eigenschaften

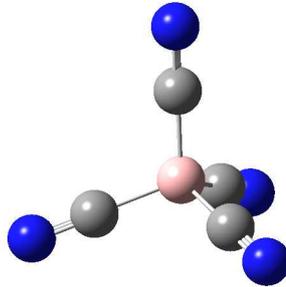


Abb. 3.1.1 Das Tetracyanoborat-Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$

3.1.1 Synthese von Salzen mit dem $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion

Für die Synthese von Tetracyanoboraten wurden fünf Methoden entwickelt:

1. die Reaktion von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{BX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit KCN bei $120\text{-}180\text{ }^\circ\text{C}$. Ausbeute 60-80%.
[129]
2. die Reaktion von $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ mit Me_3SiCN bei Raumtemperatur unter intermediärer Bildung von $\text{Me}_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ und anschließender Hydrolyse zu $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$. Ausbeute 20-40%. [130]
3. die Reaktion von $\text{M}[\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}$) mit Me_3SiCN unter Bildung von $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ oder $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, und anschließende thermische Umwandlung zu $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$. Ausbeute 20-40%. [130, 131]
4. die Umsetzung von $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ mit KCN in CH_3CN zu $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ oder $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$, abhängig von den Reaktionsbedingungen, gefolgt von thermischen Umwandlung zu $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$. Ausbeute 20-40%. [132]
5. die Reaktion von $\text{K}[\text{BF}_4]$ mit KCN und LiCl bei $300\text{ }^\circ\text{C}$. Ausbeute 60-65%. [132, 133]

Die erste Methode ist relativ langsam (1-3 Wochen), nicht immer reproduzierbar und liefert das Tetrabutylammonium-Salz, das nur über das Silber-Salz in Tetracyanoborate mit anderen Kationen umgewandelt werden kann. Das nach den Methoden 2-4 hergestellte Tetracyanoborat ist mit wechselnden Mengen (1-10%) von $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Salzen verunreinigt und die Ausbeute ist unbefriedigend. Die Methode der Wahl ist die fünfte, weil in guter

Ausbeute aus leicht zugänglichen Chemikalien ein reines Produkt erhalten wird. Nach dieser Methode können 30-70 g $K[B(CN)_4]$ an einem Tag hergestellt werden.

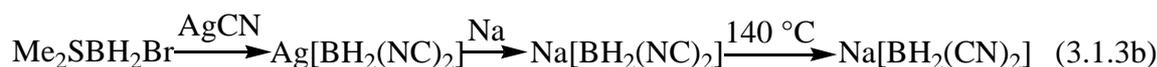
Die zweite Methode ist für die Herstellung von $Me_3SiNCB(CN)_3$ und $Me_3SiNCBF(CN)_2$ geeignet und nach den Methoden 3 und 4 sind Salze mit den gemischten Cyanofluorborat-Anionen $[BF_x(CN)_{4-x}]^-$ zugänglich.

3.1.1a In der Literatur beschriebene Synthesen von Cyanoboraten

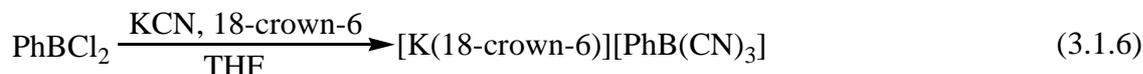
Obwohl seit Anfang des 20. Jahrhunderts viele Versuche unternommen worden $[B(CN)_4]^-$ oder $B(CN)_3$ zu synthetisieren, war das Tetracyanoborat-Anion bis zum Jahr 2000 unbekannt^[129]. Erste systematische Versuche $[B(CN)_4]^-$ zu synthetisieren gab es 1951, durch die Reaktion von HCN mit $Li[BH_4]$ ^[134]. Die Reaktion bleibt aber auf der Stufe $Li[BH_3(CN)]$ stehen, während die entsprechende Reaktion mit $Li[AlH_4]$ glatt zu $Li[Al(CN)_4]$ führt^[135, 136].



Das analog hergestellte $Na[BH_3(CN)]$ ^[137-140] wird als selektives Hydrierungsreagenz verwendet^[141] und ist kommerziell erhältlich. Ein weiterer Schritt gelang erst später.^[140, 142, 143]



Die Synthese von $[BH(CN)_3]^-$ gelang erst auf einem Umweg über die entsprechende Isocyanoborate.^[142, 144] Diese Synthesemethode erscheint auch für die Synthese von Tetracyanoboraten geeignet ist aber sehr aufwendig. Es sind auch weitere Tricyanobor-Komplexe bekannt.^[145, 146]



Die als $\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Cu, Ag}$) beschriebenen Verbindungen^[145, 147] konnten anhand von IR-Spektren als $\text{M}[\text{B}(\text{NC})_4]$ identifiziert werden.^[129] Diese können auch als $\text{B}[\text{M}(\text{CN})_4]$ -Salze betrachtet werden.



Die Reaktion ähnelt in gewisser Weise der Reaktion (3.1.4) und (3.1.3b).

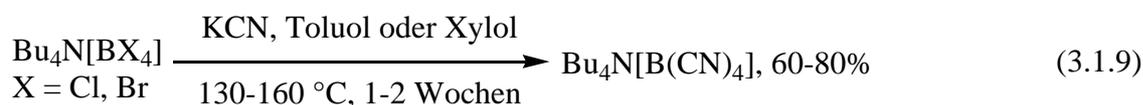
Als einziges nachgewiesenes Cyanofluorborat war in der Literatur das $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$ -Anion beschrieben.^[148]



Die ebenfalls publizierte Bildung von $[\text{Me}_4\text{N}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ unter analogen Bedingungen konnte nicht bestätigt werden, da die angegebenen NMR-Daten mit denjenigen des reinen $\text{M}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ ($\text{M} = \text{Li, K}$) nicht übereinstimmen.^[130] Auch die $[\text{BX}_n(\text{CN})_{4-n}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) Komplexe, die bei der Reaktion von BX_3 mit KCN in Nitrobenzol im ^{11}B -NMR-Spektren beobachtet wurden, sind nur schlecht charakterisiert und die Angaben für $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ entsprechen nicht denen der reinen Substanz.^[129]

3.1.1b Synthese von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ durch Reaktion von KCN mit $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[129, 149]

Anhand der Literaturdaten erschien es zu Beginn der Arbeiten unmöglich, alle vier Fluor-Liganden des $[\text{BF}_4]^-$ -Anions gegen CN-Liganden zu ersetzen, da die ohnehin starke B-F Bindung mit steigender Zahl an CN-Liganden immer stärker wird. Aus diesem Grund wurde zuerst versucht, $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ ausgehend von Chlor- und Brom-Verbindungen zu synthetisieren. Die Versuche zeigten, dass die Reaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit festem KCN in Toluol oder Xylol erst bei 120-180 °C abläuft und nach ca. 1-2 Wochen in ca. 70% Ausbeute $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ liefert. Als Zwischenstufen konnten raman-spektroskopisch auch $[\text{BX}(\text{CN})_3]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und $[\text{BBr}_2(\text{CN})_2]^-$ nachgewiesen werden.



Diese Reaktion wurde im Gramm Maßstab durchgeführt. Da es eine Phasentransferreaktion ist, muss während der Reaktion das KCN ständig zermalen werden, weil die Reaktion sonst zum Erliegen kommt. Die entsprechende Reaktion mit $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ führte nicht zum Erfolg, auch nicht bei 200 °C; hauptsächlich findet Zersetzung und Reaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ sowie Xylol mit KCN statt.

Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist die Anwendung von Tetrabutylammonium-Salzen. Um dieses Kation gegen andere zu ersetzen, müssen zuerst die Silber-Salzen hergestellt werden.



Eine alternative Möglichkeit wäre die Reaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ mit LiBr in wasserfreiem Tetrahydrofuran, diese verläuft aber unvollständig (50%).



Aus diesem Grund wurde nach anderen alternativen Synthesemöglichkeiten für $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ gesucht.

3.1.1c Synthese von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ durch Reaktionen mit Me_3SiCN ^[130]

Als Cyanid-Quelle, die eine homogene Reaktion bei der Synthese von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ ermöglicht, bot sich Trimethylsilylcyanid an.^[150] Es gab bereits in der Literatur Beispiele, bei denen Me_3SiCN zur Synthese von Bor-Cyano-Verbindungen angewendet wurde.^[145, 150-153]

Als erstes wurde die Reaktion von Me_3SiCN mit $\text{Li}[\text{BF}_4]$ oder $\text{K}[\text{BF}_4]$ untersucht. $\text{Li}[\text{BF}_4]$ löst sich sehr gut in Trimethylsilylcyanid und bis 80 °C läuft die Reaktion nur langsam ab, wobei sich ausschließlich $[\text{Li}\{\text{NCSiMe}_3\}_2][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ bildet.



Zwischen 90 und 120°C läuft die Reaktion innerhalb weniger Stunden ab. Das gebildete $[\text{Li}\{\text{NCSiMe}_3\}_2][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ ist in Trimethylsilylcyanid schwer löslich und fällt zum großem Teil in Form farbloser Kristalle aus. Interessanterweise wurden im Reaktionsgemisch keine Spuren von $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$ gefunden. Weiterer Umsatz zu $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ findet bis 120 °C nur langsam (1-2 Wochen) statt.

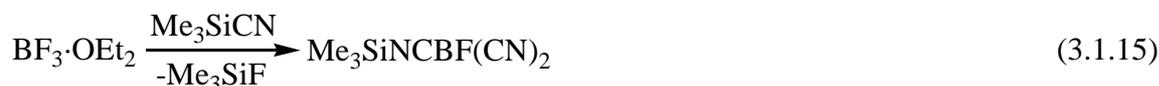


$[\text{LiNCSiMe}_3][\text{BF}(\text{CN})_3]$ ist in Trimethylsilylcyanid unlöslich und fällt dabei als feines Pulver aus. $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ konnte bei der Reaktionstemperatur von 120 °C auch nach mehreren Wochen nur in Spuren (< 1%) gefunden werden. Für die Synthese von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ werden folglich höhere Temperaturen benötigt, die weit über dem Siedepunkt von Trimethylsilylcyanid (117 °C) liegen. Während unserer Arbeiten erschien eine Arbeit über die Synthese von $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$ ausgehend von $\text{Li}[\text{BF}_4]$ und Me_3SiCN .^[131] Nach den daran gemachten Angaben entsteht $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$ bei 250°C aus den Produkten der Reaktion von $\text{Li}[\text{BF}_4]$ mit Me_3SiCN in siedendem Bu_2O (140 °C). Über die Natur der Zwischenprodukte, sowie die Ausbeute und die Reinheit des Produkts wurden keine Angaben gemacht. In Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen entsteht nach den Angaben von^[154] bei dieser Reaktion stets ein Gemisch aus $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ und $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, wobei die Ausbeute unter 50% liegt. Diese zweistufige Reaktion kann annähernd durch die Reaktionsgleichung 3.1.14 beschrieben werden.



Mit diesen Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Reaktion von $\text{Li}[\text{BF}_4]$ mit Me_3SiCN einen guten Zugang zu $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ bietet, zur Synthese von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ allerdings wenig geeignet ist.

Ferner wurde die Reaktion von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ mit Me_3SiCN untersucht. Die Reaktion läuft schon bei Raumtemperatur ($20-30\text{ }^\circ\text{C}$) ab, und nach ca. 30 Minuten scheiden sich aus dem immer dunkler werdenden Reaktionsgemisch farblose Kristalle von $\text{Me}_3\text{SiNCBF}(\text{CN})_2$ ab.



Nach ca. 12-16 Stunden verschwinden die Kristalle, wobei sich feinkristallines $\text{Me}_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ bildet. Nach dem alle flüchtige Produkte im Vakuum entfernt wurden, verblieb ein dunkelbraunes unreines Produkt, dessen Masse etwa einer 100%-igen Ausbeute von $\text{Me}_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ entspricht. Auch die Analyse der flüchtigen Produkte ist in Übereinstimmung mit der Gleichung 3.1.16.



Das Reaktionsprodukt reagiert heftig mit Wasser, wobei sich aus der Lösung in ca. 20-40% Ausbeute $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$ isolieren lässt. Die Bildung von Tetracyanoboraten bestätigt den Aufbau von $\text{Me}_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$.



Das so hergestellte $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$ lässt sich nur schwierig von braunen Polymerisationsprodukten trennen und enthält ca. 1% $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$.

Das verunreinigte braun gefärbte $\text{Me}_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ lässt sich durch Sublimation im Vakuum bei 130-150 °C reinigen, wobei in 20-40% Ausbeute farbloses $\text{Me}_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ entsteht. Besser ist es, den Niederschlag von $\text{Me}_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ von der Reaktionslösung abzutrennen, wobei eine relativ reine Verbindung in 20-40%-iger Ausbeute erhalten wird. Diese Verbindung wurde bereits zuvor fälschlicherweise als $\text{Me}_3\text{SiCNB}(\text{CN})_3$ beschrieben.^[131]

Die Reaktion von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ mit Me_3SiCN liefert ein interessantes und reaktives Tetracyanoborat-Derivat, $\text{Me}_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$. Alternativ lässt sich dieses ausgehend aus $\text{B}(\text{SMe})_3$ und Me_3SiCN ^[131] oder $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und Me_3SiBr ^[155] herstellen.

3.1.1d Reaktionen von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ mit KCN und NaCN in Acetonitril^[132]

Die Reaktion von sehr feinem KCN mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in Acetonitril bei Temperaturen unter 0°C führt mit guten Ausbeuten zu $\text{K}[\text{BF}_3(\text{CN})]$.



Wird aber kein sehr feines KCN bei Raumtemperatur mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in Acetonitril umgesetzt entsteht hauptsächlich $\text{K}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$, das durch die sekundäre Reaktion von $\text{K}[\text{BF}_3(\text{CN})]$ mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und KCN entsteht.



Analog verlaufen auch die Reaktionen mit NaCN anstatt mit KCN. Die Tetrafluorborate $\text{M}[\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) reagieren dagegen mit MCN bis zum Siedepunkt des Acetonitrils nicht.

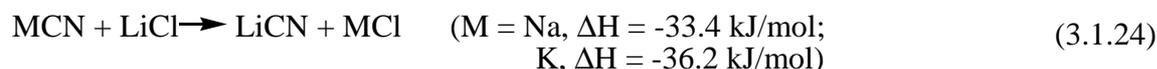
Die Cyanofluorborate $\text{K}[\text{BF}_n(\text{CN})_{4-n}]$ ($n = 1-3$) dismutieren bei $180-300^\circ\text{C}$ stufenweise zu $\text{K}[\text{BF}_4]$ und $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$.



Die Ausbeuten an $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (maximal 50%) bei diesen Reaktionen werden durch die Bildung von schwarzen polymeren Produkten abgesenkt und sind von der Menge an Verunreinigungen in der Ausgangssubstanz anhängig. Das so hergestellte $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ enthält noch ca. 1 - 5% $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$.

3.1.1e Synthese von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ ausgehend von $\text{M}[\text{BF}_4]$, MCN ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) und LiCl ^[132, 133]

Nach dem klar war, dass Tetracyanoborate bis 500 °C stabil sind, wurde versucht, diese durch die Reaktion von Alkalimetallcyaniden mit den entsprechenden Alkalimetalltetrafluoroboraten bei höheren Temperaturen herzustellen. Versuche mit Natrium- und Kalium-Salzen führten nicht zum Erfolg, da die Schmelzpunkte der Cyanide oberhalb der Zersetzungstemperatur von Tetracyanoboraten liegen. Lithiumcyanid hat dagegen einen Schmelzpunkt von nur 160-162 °C,^[156-158] ist aber schwer zugänglich.^[159-163] Aus thermodynamischen Daten^[29, 164, 165] konnte geschlossen werden, dass es möglich wäre, LiCN aus MCN ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) und LiCl *in situ* herzustellen.



DSC-Messungen und Röntgenpulveraufnahmen zeigten, dass bei der Reaktion von NaCN mit LiCl tatsächlich LiCN entsteht. Die Ausbeute beträgt aber nur ca. 10%, und als Hauptprodukt entstehen die Mischkristalle $(\text{Li},\text{Na})(\text{Cl},\text{CN})$, die erst oberhalb von 500°C vollständig schmelzen. Die Reaktion von KCN mit LiCl liefert zwar kein LiCN , es bildet sich aber ein Eutektikum, das schon bei 280-290°C schmilzt. Dieses ist in gewisser Weise dem Eutektikum aus KCl und LiCl ähnlich, das bei 354.3 °C schmilzt. Letzteres wurde auch als Reaktionsmedium zur Synthese von Me_3SiCN aus KCN und Me_3SiCl benutzt.^[166] Da im Gegensatz zu Me_3SiCN Tetracyanoborate nicht flüchtig sind, ist es aufwendig, die eventuell entstandenen Tetracyanoborate von den großen Mengen an KCl-LiCl Gemisch zu trennen. Neben der geringeren Schmelztemperatur hat das KCN-LiCl Gemisch einen weiteren Vorteil – es werden deutlich kleinere Salzmenngen gebraucht, was die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erleichtert.

Die Reaktion von leicht zugänglichem $\text{K}[\text{BF}_4]$, KCN und LiCl bei 300 °C liefert nach einer Stunde tatsächlich Tetracyanoborat in guten Ausbeuten (isolierte Ausbeute 60-65%), frei von Cyanofluoroboraten. Die Reaktion von $\text{Na}[\text{BF}_4]$, NaCN und LiCl gab erwartungsgemäß schlechtere Ausbeuten (unter 10%).

Im Gegensatz zu anderen Methoden gelingt es nach dieser Methode, aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen an einem Arbeitstag ca. 30-70 g $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ oder $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ zu synthetisieren.

3.1.2 Eigenschaften von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ ^[129, 130, 132, 133, 149, 167, 168]

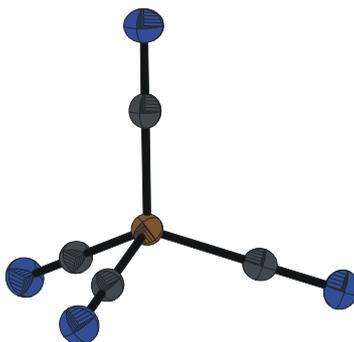
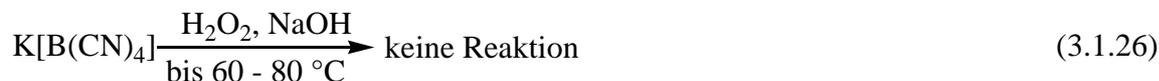


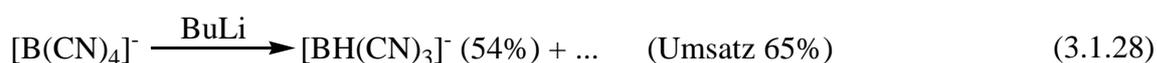
Abb. 3.1.2 Das Tetracyanoborat-Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ in $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$

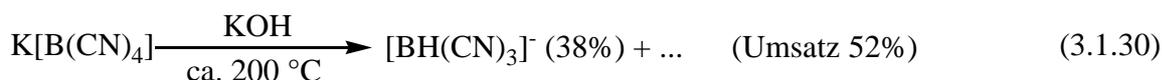
Das Tetracyanoborat-Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ ist chemisch, elektrochemisch und thermisch sehr robust. ^[129, 130, 132, 133, 167, 169] Seine Salze sind bis zu 500 - 600 °C stabil und die entsprechende Säure $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ ist sehr stark und bis 190 °C stabil. ^[155] Diese Eigenschaften und der leichte Zugang des Anions ermöglichte auch praktische Anwendungen von Tetracyanoboraten. Als Anwendungsgebiete können unter anderem ionische Flüssigkeiten, Leitsalze oder Farbstoffe erwähnt werden. ^[133]

Im Vergleich zu Nitrilen tragen die Kohlenstoffatome von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ eine deutlich geringere positive Ladung. Dies hat zur Folge, dass $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ deutlich unreaktiver gegen einen nukleophilen Angriff ist. So ist $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ gegen alkalische Lösungen von H_2O_2 stabil, während Nitrile schon bei Raumtemperatur schnell zu den Amiden und entsprechenden Carbonsäuren hydrolysieren. ^[170-172]

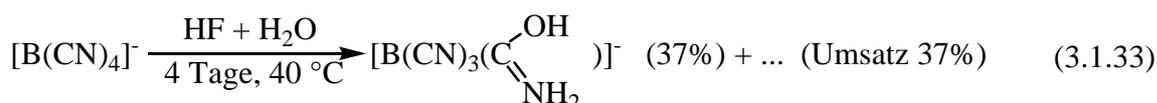
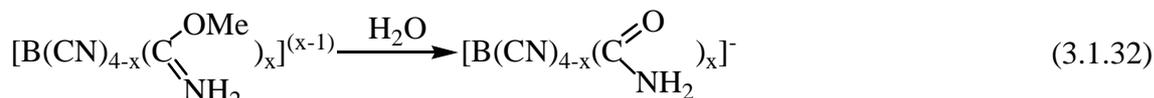
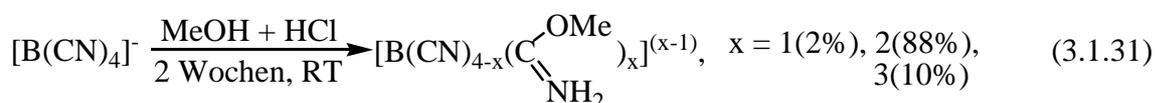


Auch von Lithium-, Magnesium- oder Aluminium-Organyle (BuLi, MeLi, MeMgBr und $\text{Me}_3\text{Al}/\text{Ni}(\text{acac})_2$) wird $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ im Gegensatz zu Nitrilen kaum angegriffen. Mit BuLi oder geschmolzenem KOH liefert $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ neben nicht umgesetztem $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ auch $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$.

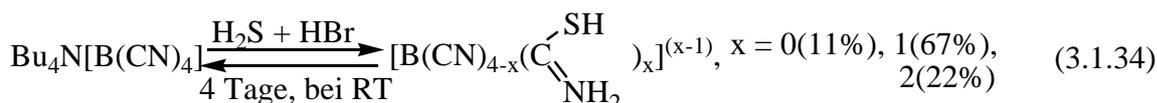




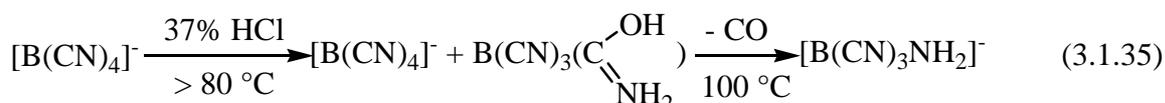
Überraschenderweise laufen auch säurekatalysierte Reaktionen etwas langsamer und nicht vollständig ab. In konzentrierter H_2SO_4 oder HCl ist $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ bei Raumtemperatur stabil. Die Reaktion mit HCl gesättigtem Methanol liefert ein Produktgemisch und die anschließende Reaktion mit Wasser liefert anstatt Säuren nur Amide. Auch die Reaktion mit Wasser in HF führt nur zu $[\text{B}(\text{CN})_3(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]^-$ neben zu großem Teil nicht umgesetzten $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$.



Die Reaktion von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ mit H_2S im flüssigem HBr bei Raumtemperatur läuft nicht vollständig ab.



Ohne Überschuss an H_2S und HBr reagieren die Anionen $[\text{B}(\text{C}(\text{SH})\text{NH}_2)_x(\text{CN})_{4-x}]^{x-1}$ in CD_3CN nach 12 Stunden unter H_2S Abspaltung vollständig zu $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$. Beim Erwärmen von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ in konzentrierter Salzsäure oder mit NO_2 wird CO abgespalten, was eine weitere Umwandlung zu Carbonsäuren verhindert.



Aus diesem Grund muss $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ für weitere Umwandlungen aktiviert werden. Am besten gelingt dies durch Alkylierung des Tetracyanoborat-Anions $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$. Als geeignete Alkylierungsreagenzien erweisen sich $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}][\text{BF}_4]$ und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$. Das primär entstandene $[\text{B}(\text{CN})(\text{CNR})_3]^{2+}$ wird allerdings nur von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ weiter zu $[\text{B}(\text{CNR})_4]^{3+}$ umgesetzt. Der Grund dafür ist eine schlechtere Löslichkeit von $[\text{B}(\text{CN})(\text{CNR})_3][\text{BF}_4]_2$ im Vergleich zu $[\text{B}(\text{CN})(\text{CNR})_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$. Es lassen sich auch gezielt und in guten Ausbeuten (60-90%) die teilweise alkylierten Verbindungen $\text{B}(\text{CN})_3(\text{CNMe})$, $[\text{B}(\text{CN})(\text{CNMe})_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ und $[\text{B}(\text{CN})(\text{CNEt})_3][\text{BF}_4]_2$ darstellen.

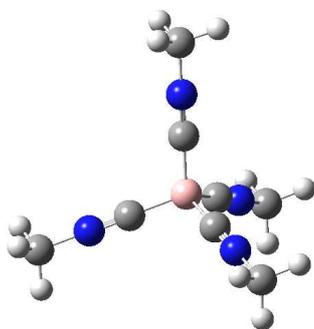
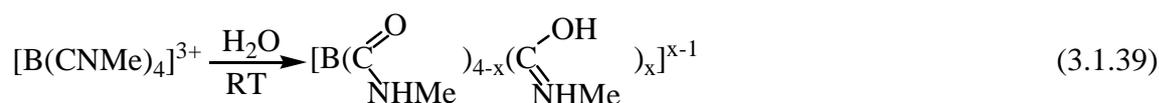


Abb. 3.1.3 Das Tetrakis(methyisonitril)bor-Kation $[\text{B}(\text{CNMe})_4]^{3+}$

Diese Komplexe sind viel reaktiver als das Tetracyanoborat-Anion und reagieren heftig mit Wasser zu Amidinen, die unter sauren Bedingungen teilweise protoniert sind.



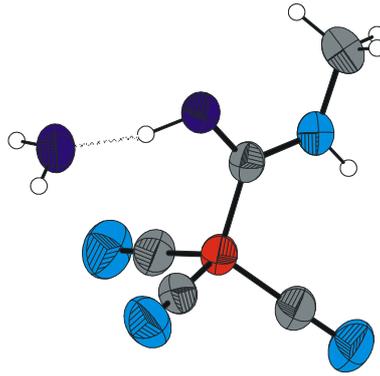


Abb. 3.1.4 Kristallstruktur des $B(CN)_3\{C(OH)NHMe\}\cdot H_2O$, einem Reaktionsprodukt von $B(CN)_3(CNMe)$ mit Wasser.

Eine weitere stufenweise Umwandlung von $[B(C(O)NHCH_3)_4]^-$ zu $[B(CO_2H)_4]^-$ findet nur in wässriger HNO_2 Lösung statt^[168]. Das Hauptproblem bei dieser Reaktion ist die Instabilität von HNO_2 , so dass die Reaktion am besten bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wird.

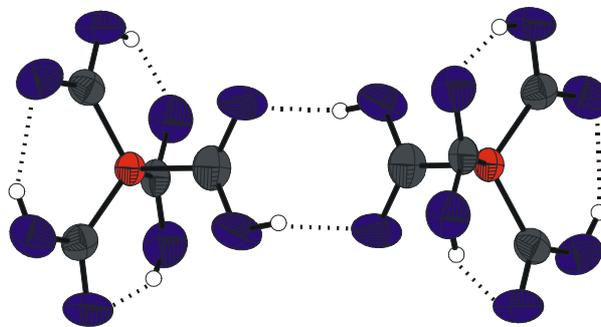


Abb. 3.1.5 Das Tetrakis(carboxylat)borat-Anion $[B(CO_2H)_4]^-$ in $[Co(NH_3)_6][B(CO_2)(CO_2H)_3][B(CO_2H)_4]$

$[B(CO_2H)_4]^-$ ist eine mittelstarke Säure ($pK_s = 4.2, 6.6, >12.5$) und lässt sich aus der Lösung leicht als $Na_3[B(CO_2)_2(CO_2H)_2]\cdot 2H_2O$ isolieren. $Na_3[B(CO_2)_2(CO_2H)_2]\cdot 2H_2O$ ist eine gute Ausgangsverbindung zur Synthese von weiteren Boraten mit elektronenarmen Liganden. Die Alkylierung von $Na_3[B(CO_2)_2(CO_2H)_2]\cdot 2H_2O$ mit $HC(OEt)_3/BBr_3$ bzw. $HC(OMe)_3/BBr_3$ liefert in guten Ausbeuten Salze mit der $[B(CO_2R)_4]^-$ -Anionen (R = Et bzw. Me), die für weitere Umwandlungen verwendet werden können. Die Struktur von $[B(CO_2)_2(CO_2H)_2]^-$ ist

vom Gegenion abhängig (Abb. 3.1.4). Die Anionen $[\text{B}(\text{CO}_2)(\text{CO}_2\text{H})_3]^-$ und $[\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_4]^-$ wurden auch strukturell in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{B}(\text{CO}_2)(\text{CO}_2\text{H})_3][\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_4]$ charakterisiert.

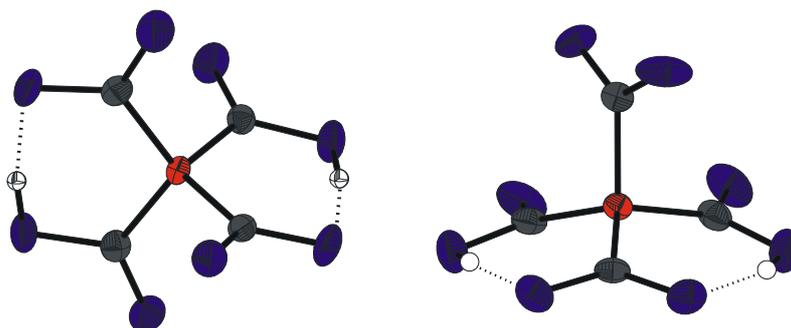
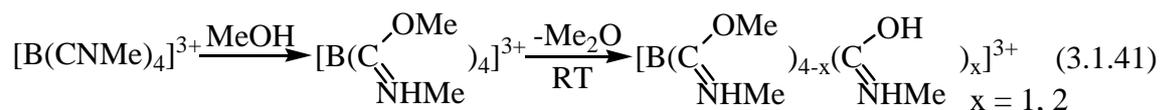


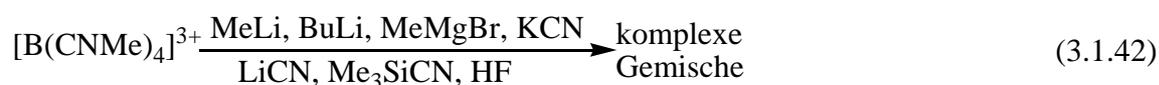
Abb. 3.1.6 Das Tetrakis(carboxylat)borat-Anion $[\text{B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2]^{3-}$ in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3[\text{B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Analog zu der Umsetzung mit Wasser, reagiert $[\text{B}(\text{CNCH}_3)_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$ auch mit Methanol. Bei Raumtemperatur im wasserfreien Methanol wird allerdings teilweise Dimethylether abgespalten, so dass es zu Produktgemischen kommt.



Die weitere Hydrolyse in Wasser, unter sauren Bedingungen, führt zu $[\text{B}(\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_3)_4]^-$, das auch direkt aus $[\text{B}(\text{CNCH}_3)_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$ und Wasser zugänglich ist. Die Bildung von CO_2H -Liganden konnte dabei nicht nachgewiesen werden.

Es wird aber nicht nur der Kohlenstoff der Cyanogruppe in $[\text{B}(\text{CNCH}_3)_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$ aktiviert, sondern auch das Bor-Atom. Das hat zu Folge, dass oft nicht nur der Kohlenstoff, sondern auch Bor von nukleophilen Reagenzien angegriffen wird. Deshalb führt die Reaktion mit solchen Verbindungen wie CH_3Li , $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, CH_3MgBr , KCN , LiCN , Me_3SiCN und HF oft zu komplexen Gemischen, in denen das gewünschte Additionsprodukt an Kohlenstoff oft nicht mal in Spuren vorkommt. So führt die Reaktion von $[\text{B}(\text{CNCH}_3)_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$ mit wasserfreiem HF unter vollständigen Abbau der Isonitril-Liganden zum BF_3 .



Dagegen verläuft die Reaktion mit dem relativ milden Alkylierungsreagenz $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ stufenweise zu $[\text{B}\{\text{C}(\text{NCH}_3)\text{CH}_3\}_4]^-$. Die Hydrolyse von $[\text{B}\{\text{C}(\text{NCH}_3)\text{CH}_3\}_4]^-$ gibt stufenweise, langsam $[\text{B}\{\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\}_4]^-$.

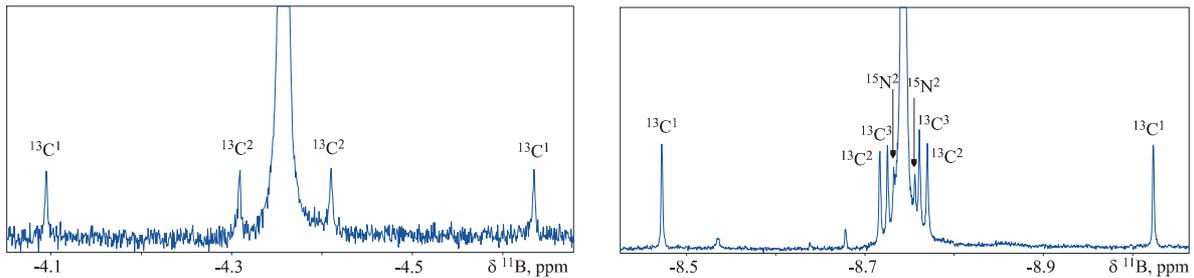
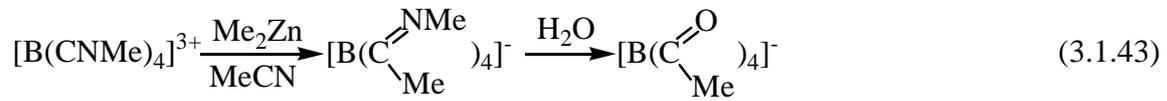


Abb. 3.1.7 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von $[\text{B}\{\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\}_4]^-$ und $[\text{B}\{\text{C}(\text{NCH}_3)\text{CH}_3\}_4]^-$

Mit den Borat-Anionen, wie $[\text{B}\{\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\}_4]^-$, könnte es gelingen die längerkettigen Homologen von $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$, z.B. $[\text{B}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ und $[\text{B}(\text{C}_3\text{F}_7)_4]^-$, zu synthetisieren. Vermutlich sind diese stabiler und schwächer koordinierend als das erste Glied der Reihe $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$.

3.2. Das Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion - Synthese und Eigenschaften

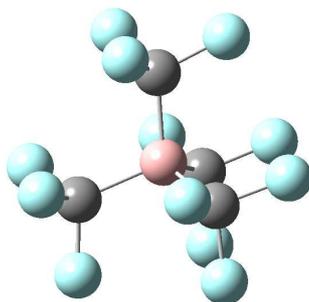
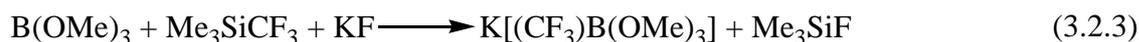


Abb. 3.2.1 Das Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$

3.2.1 In der Literatur beschriebene Synthesen von Trifluormethylboraten

Die direkte Übertragung von vier CF_3 -Liganden auf das Bor-Atom scheitert zum einen an der rapide wachsenden Lewis-Acidität des Bors mit zunehmender Anzahl an CF_3 -Liganden, zum anderen an der relativ geringen Stabilität der CF_3 -Liganden gegen eine Difluorcarben-Abspaltung.^[103, 104, 173] Es gelingt bei nicht aktivierten Startverbindungen, maximal zwei CF_3 -Liganden zu übertragen.

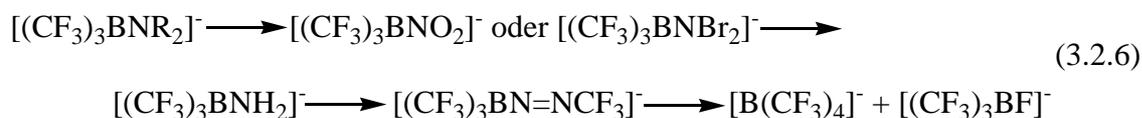


Der Einsatz von Tetrafluoroboraten, wie $\text{K}[\text{BF}_4]$ oder $\text{Li}[\text{BF}_4]$, führt zu keiner CF_3 -Übertragung und die Reaktionen von BHal_3 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit CF_3Li oder CF_3MgBr bei tiefen Temperaturen sind heftig, so dass sich kaum Verbindungen mit $\text{B}-\text{CF}_3$ Bindungen bilden.

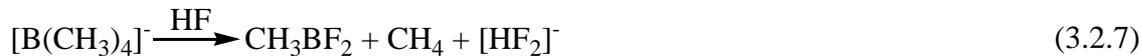
Um mehr als zwei CF_3 -Liganden einführen zu können, muss die Lewis-Acidität des Bors abgesenkt werden. Dies gelingt mit Hal_2BNR_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ und andere Alkyl-Reste), in denen die Lewis-Acidität des Bors durch die π -Rückbindung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs stark abgesenkt ist.^[103, 104]



Es gelingt also nicht durch eine direkte Übertragung von CF_3 -Liganden das $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion zu synthetisieren.^[103, 104] Die Synthese ausgehend von $[(\text{CF}_3)_3\text{BNR}_2]^-$, die allerdings über viele Schritte verläuft und nur in geringen Ausbeuten zu einem Produktgemisch führt, wurde beschrieben.^[105]



Die direkte Fluorierung von $[\text{B}(\text{CH}_3)_4]^-$ unter verschiedenen Bedingungen liefert nur BF_3 , CH_3BF_2 oder $[\text{BF}_4]^-$. Zum einen liegt dies an der relativ starken B-F Bindung, und zum anderen an der Säureempfindlichkeit von $[\text{B}(\text{CH}_3)_4]^-$.



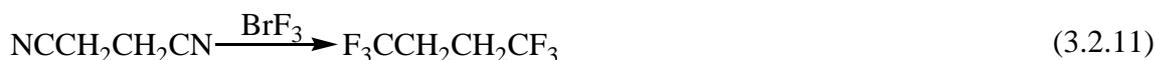
Der Reaktionsverlauf ist komplexer als es in den Gleichungen 3.2.7 und 3.2.8 erscheint, Produkte mit CF_3 -Liganden an Bor werden jedoch nicht erhalten.

3.2.2 Die Synthese von $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ ^[105, 123, 174]

Die Synthese soll in möglichst wenigen Schritten erfolgen, effizient sein, keine „exotischen“ Chemikalien benötigen und eine möglichst reine Substanz liefern. Die CF_3 -Übertragung ist wie oben beschrieben als Synthesemethode nicht geeignet. Als einzige Möglichkeit bleibt eine leicht zugängliche Borverbindung zu finden, die sich direkt zu $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ fluorieren lässt. Um die B-C Bindungen gegen Spaltung während des Fluorierens zu stabilisieren, muss die Verbindung möglichst elektronenarm sein. Als Ausgangsverbindungen kommen deshalb z.B. folgende Komplexe in Frage: $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{B}(\text{CNO})_4]^-$, $[\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_4]^-$, $[\text{B}(\text{CS}_2\text{H})_4]^-$, $[\text{B}(\text{CCl}_2\text{H})_4]^-$. Alle waren aber zu Beginn der Arbeit unbekannt. Da CN^- als freier Ligand sehr stabil und leicht zugänglich ist, wurde versucht das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion zu synthetisieren und als Ausgangsstoff zu verwenden.



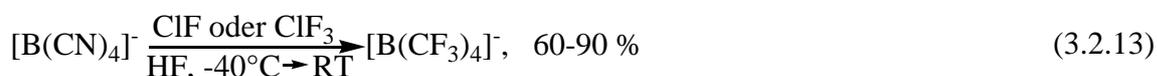
Wie bereits in Abschnitt 2 erwähnt, diente das Tetracyanoborat-Anion, $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, bei der Synthese von $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ als Ausgangsverbindung. Es hat sich auch gezeigt, dass das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion bei Raumtemperatur praktisch unbegrenzt in wasserfreier HF stabil ist, so dass dieses als Lösemittel für die Fluorierungsversuche diente. Es gibt in der Literatur nur wenige Beispiele für die Umwandlung einer R-CN Gruppe in eine R- CF_3 Gruppe.^[175-177]



Die Reaktion von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ mit BrF_3 (in HF, CH_2Cl_2 oder ohne Lösemittel) setzt erst oberhalb von 0°C dann aber heftig ein, wobei $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ nur in Spuren ($< 1\%$) gebildet wurde. Der Grund dafür ist, dass BrF_3 erst bei $+8.8^\circ\text{C}$ schmilzt und bei tieferen Temperaturen ($< 0^\circ\text{C}$) nur wenig in HF und CH_2Cl_2 löslich ist. Die Reaktion läuft unter starker Wärmeentwicklung, was zur Zersetzung der Zwischenprodukte bei höheren Temperaturen führt. Versuche schwächere Fluorierungsmittel als BrF_3 , wie z.B. IF_5 , SF_4 , $\text{FNO} \cdot x\text{HF}$, FNO ,

F₂CO, zu verwenden, führten nicht zum Tetrakis(trifluormethyl)borat. Die Tetracyanoborate wurden bei diesen Versuchen unzersetzt zurückgewonnen.

Überraschenderweise führte die Verwendung von ClF oder ClF₃ bei -78°C bis Raumtemperatur in wasserfreier HF Lösung zum Erfolg,^[105, 123] obwohl diese deutlich stärkere Oxidationsmittel sind (F₂ 3100, ClF_n/Cl₂ 2400, BrF_n/Br₂ 2000, IF_n/I₂ 1000 (n = 1, 3, 5), IF₇/IF₅ 2300, SF₄/S₈ 700 kJ per 1 mol [B(CN)₄]⁻). Die Reaktion ist stark exotherm. Die ersten CN-Liganden reagieren bereits bei tieferen Temperaturen (-45 bis -35 °C), während für die letzte CN-Gruppe d.h. [(CF₃)₃BCN]⁻ eine Reaktionstemperatur von 20 - 30 °C und 1 - 4 Tage Reaktionszeit notwendig sind. Im Idealfall beträgt die Ausbeute 65%. Im geschlossenen System (PFA-Kolben bis 250 mL Volumen) mit ClF oder ClF₃ lassen sich die Synthesen von M[B(CF₃)₄] (M = Li, Na, K, Ag) im 100-300 mg Maßstab durchführen. Im offenen System (2 L Edelstahlreaktor) mit ClF₃ lassen sich bis zu 20-30 g K[B(CF₃)₄] synthetisieren, da die entstehenden Gase (Cl₂, N₂ und NF₃) entweichen können. Die Reinheit des Produktes ist stark von der Reaktionsführung abhängig und liegt nach der Aufarbeitung bei 95-98% [B(CF₃)₄]⁻. Als Hauptverunreinigungen konnten NMR-spektroskopisch 1-5% [BF(CF₃)₃]⁻ und 0-1% [B(CN)(CF₃)₃]⁻ nachgewiesen werden.



Dieser Reaktionsablauf ist wahrscheinlich durch die physikalischen Eigenschaften von ClF (Smp. -155.6°C Sdp. -100.1°C) und ClF₃ (Smp. -76.31°C Sdp. 11.76°C) sowie ihre relativ gute Löslichkeit in HF bei tieferen Temperaturen bedingt. Ein weiterer Grund könnte daran liegen, dass die N-Cl Bindung deutlich stärker ist, als die N-Br Bindung. Das hat zur Folge, dass die im ersten Schritt gebildete intermediäre Verbindungen mit B-CF_nNX und B-CF₂NX₂ (X = F, Cl, Br) Gruppen in Falle von Chloro-Verbindungen sich leichter bilden und stabiler, als die entsprechenden Bromo-Verbindungen, sind.



In der Literatur gibt es Beispiele für Verbindungen mit CF₂NX₂ und CF₂NFX (X = Cl, Br) Gruppen, die durch Reaktionen von Nitrilen mit ClF,^[178-189] ClF₅,^[190] HgF₂/X₂,^[191-198]

NaF/X₂,^[199] KF/X₂,^[191, 199, 200] CsF/X₂^[188, 200-202] PbF₂/X₂,^[199] CuPbF₂/X₂, F₂/X₂,^[191]
 AgF/X₂^[191, 199] und CsF/F₂^[203] entstehen.



Bei höheren Temperaturen^[178, 189, 195, 199, 201, 204] oder bei Photolyse^[187, 195, 196, 198] zersetzen sich diese Verbindungen nach folgender Gleichung:



Die Brom-Verbindungen zersetzen sich dabei bei deutlich tieferen Temperaturen als die entsprechenden Chlor-Verbindungen. Analoge Bor-Verbindungen [BX₃CF₂NCl₂]⁻ (X = CN, CF₃, CFNCl, CF₂NCl₂) konnten in den Reaktionsgemischen bisher nicht nachweisen werden, was auf deren Instabilität hindeutet.

Interessanterweise reagiert [B(CN)₄]⁻ gelöst in wasserfreier HF selbst mit F₂ bei Raumtemperatur nur langsam. Auch nach mehreren Tagen war die Ausgangssubstanz zu mehr als 80% vorhanden. Als weitere Komplexe konnten [B(CN)₃(CF₃)]⁻, [BF(CN)₃]⁻ und in deutlich kleineren Mengen [B(CN)₂(CF₃)₂]⁻, [BF(CN)₂(CF₃)]⁻ sowie [BF₂(CN)₂]⁻ gefunden werden. Analog verliefen auch Elektrofluorierungsversuche in HF an Ni-Anoden. Auch die in der Literatur beschriebenen Beispiele von Additionen von F₂ an R-CN Gruppen zu R-CF₂NF₂ laufen nur unter drastischen Bedingungen ab.^[184, 205-208] Ein Grund dafür könnte sein, dass F₂ im Gegensatz zu ClF_n und BrF_n (n = 1, 3, 5) ein unpolares Molekül ist, was die Addition an die C≡N Bindung erschwert.

Alle diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass als erste Stufe eine polare Addition von Chlor- bzw. Brom-Fluoriden an eine B-CN Gruppe stattfindet. Wahrscheinlich läuft diese bei den Chlor-Fluoriden leichter ab. Der Reaktionsverlauf von B-CF₂NCl₂ zu B-CF₃ ist bisher noch nicht klar, zudem als Reaktionsprodukte nur N₂, Cl₂ neben kleineren Mengen von NF₃ und bei tieferen Temperaturen auch NF₂Cl nachgewiesen wurden. Auch die

3.2.3 Reaktionen von Cyanokomplexen des Golds, Platins, Iridiums und Phosphors mit ClF^[209-211]

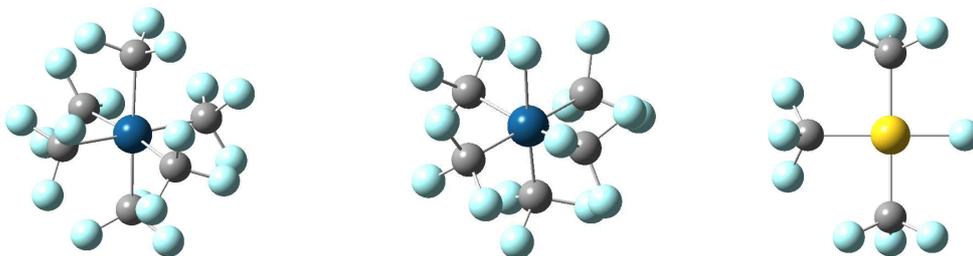


Abb. 3.2.2 Das Hexakis(trifluormethyl)platinat-Anion $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$, Pentakis(trifluormethyl)fluoroplatinat-Anion $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ und Tris(trifluormethyl)fluoroaurat-Anion $[\text{AuF}(\text{CF}_3)_3]^-$.

Die Methode zur Umwandlung von CN-Liganden in CF_3 -Gruppen lässt sich auch auf Übergangsmetallcyano-Komplexe übertragen.^[209-211] Da die Übergangsmetallkomplexe mit CF_3 -Liganden säureempfindlicher als entsprechende Borkomplexe sind, werden in HF-Lösung die CN-Liganden zum größten Teil ohne Bildung von CF_3 -Liganden abgespalten. So reagieren beide Platin-Komplexe, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ und $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$, in HF mit ClF unter Bildung von *cis*- $\text{K}_2[\text{PtF}_4(\text{CF}_3)_2]$, das im Wasser schnell zu $\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]$ hydrolysiert.

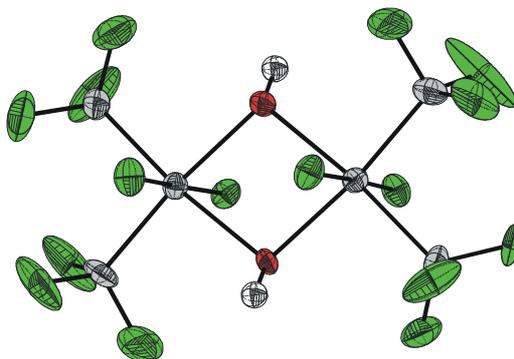
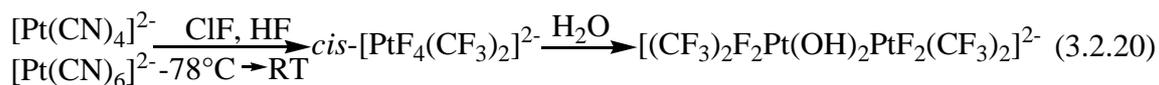
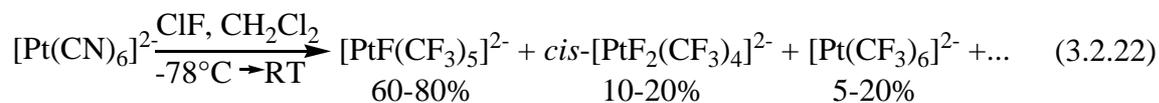
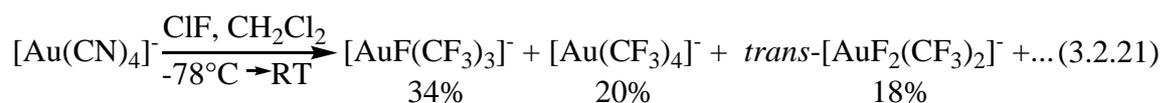
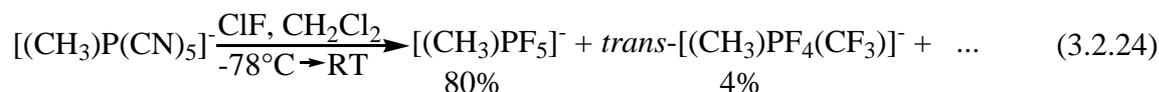
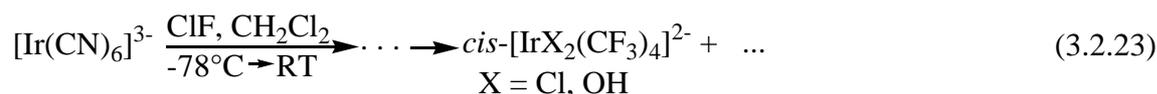


Abb. 3.2.3 Das $[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ -Anion in $\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]$

$\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ bildet dagegen in HF mit ClF nur in Spuren CF_3 -Komplexe. In nicht sauren Lösemitteln wie CH_2Cl_2 werden alle Cyano-Liganden von $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ und $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ mit ClF in CF_3 -Liganden überführt.



Die Ausbeute an diesen Komplexen liegt aber nur bei 5-20 % und als Hauptprodukte (bis zu 80%) bildeten sich $[\text{AuF}(\text{CF}_3)_3]^-$ bzw. $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$. Die Reaktion von $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ mit ClF in CH_2Cl_2 liefert auch Komplexe mit Trifluormethyl-Liganden, unter anderem auch *cis*- $[\text{Ir}(\text{CF}_3)_4\text{X}_2]^{3-}$ (X = Cl oder OH, nach der Aufarbeitung). Die Reaktion von $[\text{P}(\text{CH}_3)(\text{CN})_5]^-$ mit ClF in CH_2Cl_2 liefert als Hauptprodukt $[(\text{CH}_3)\text{PF}_5]^-$ (80%) aber auch *trans*- $[(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)\text{PF}_4]^-$ (4 %).



Das $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ -Anion (5 - 20%) lässt sich von $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ (60 - 80%) und *cis*- $[\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ -Anionen (10 - 20%) abtrennen durch die Reaktion mit Butylamin ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$). Es bilden sich die $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_9)(\text{CF}_3)_5]^-$ und die *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_9)\text{F}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anionen, die als Cäsium- oder Kalium-Salze deutlich bessere Löslichkeiten in organischen Lösemitteln, wie Diethylether, im Vergleich zu $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ (M = Cs, K) haben. So wurden Hexakis(trifluormethyl)platinate in 50-100 mg Mengen rein erhalten. Alle Versuche den Aufbau des $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ -Anions im Kristall zu ermitteln scheiterten bisher an der Fehlordnung der Anionen.

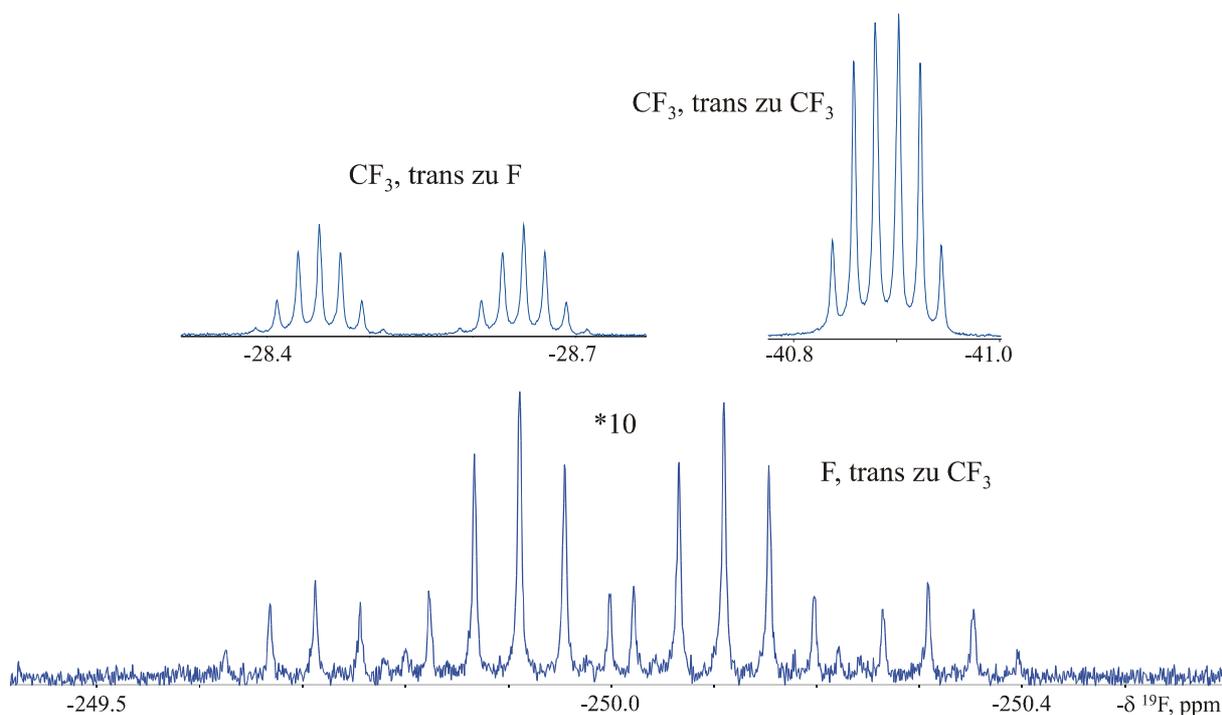
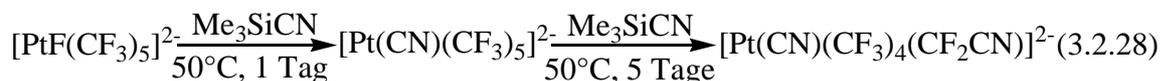
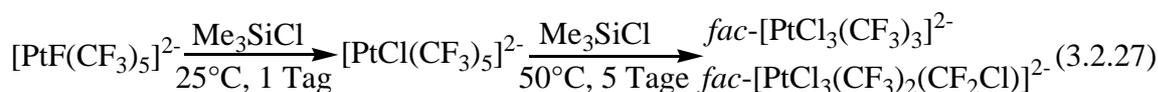
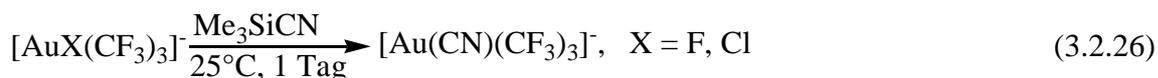


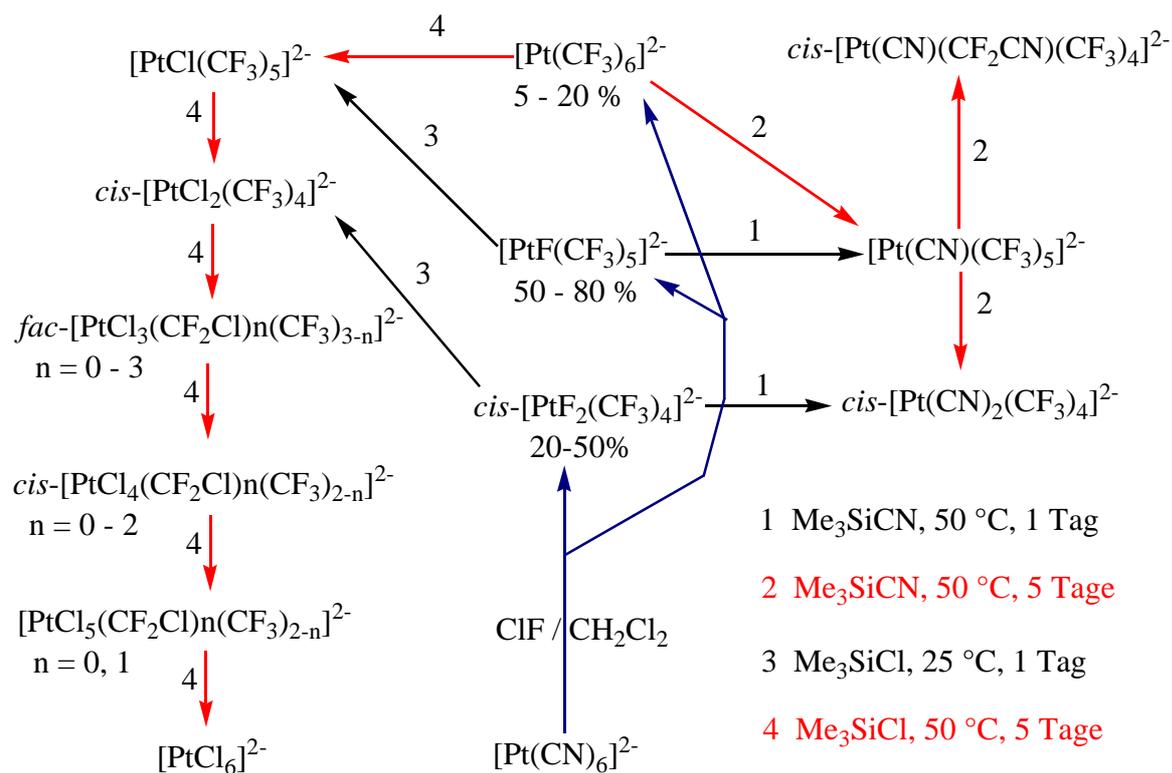
Abb. ^{19}F NMR-Spektrum von $[\text{AuF}(\text{CF}_3)_3]^-$

In Gegenwart von Wasser reagieren die Fluorotrifluormethyl-Komplexe von Platin und Gold zu den entsprechenden Hydroxo-Komplexen. Während diese Platin-Hydroxo-Komplexe bei Raumtemperatur in Wasser stabil sind, zersetzen sich die Gold-Hydroxo-Komplexe schnell unter Bildung von elementarem Gold.



Ähnlich verlaufen auch die Reaktionen mit Ammoniak. Umsetzungen mit Cl^- -Quellen liefern quantitativ die entsprechenden Chloro-Komplexe. Sowohl diese Chloro-Komplexe als auch die Fluoro-Komplexe reagieren mit Trimethylsilylcyanid zu den entsprechenden Cyano-Komplexen. Längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen führen zum Abbau von Trifluormethyl-Liganden.





Schema 3.2. Synthese von Trifluormethylplatinaten $[\text{PtF}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{2-}$ (n = 0 - 2) und die Reaktionen mit Me_3SiCN und Me_3SiCl .

Mit diesen Beispielen ist es erstmals gelungen CF_3 -Übergangsmetallkomplexe auf einem anderen Weg als durch CF_3 -Übertragung herzustellen. Als Ausgangssubstanzen dienen dabei die leicht zugänglichen Cyano-Komplexe. Diese Methode gibt einen Zugang zu Komplexen, wie zum Beispiel $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$, $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ oder $[\text{AuF}(\text{CF}_3)_3]^-$, die mit anderen Methoden bisher nicht zugänglich sind.

3.3 Synthese und Eigenschaften von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$

3.3.1 Synthese von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ ^[28, 212, 213]

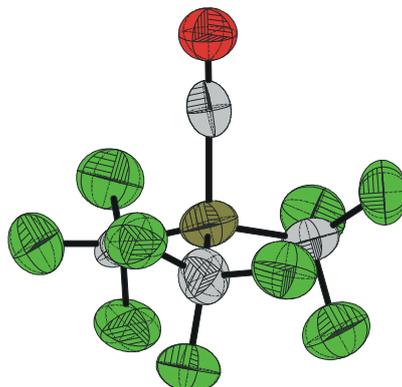
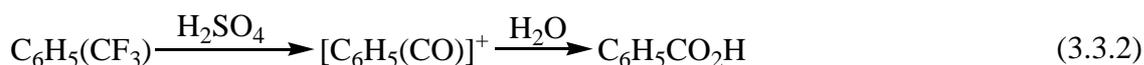


Abb. 3.3.1 Tris(trifluormethyl)carbonylboran $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$

Bei der Ermittlung der Stabilitätsgrenzen des $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anions wurde festgestellt, dass dieses bei Raumtemperatur (25-35 °C) langsam (ca. 2-8 Std.) mit 96-100% H_2SO_4 nahezu quantitativ zu einer flüchtigen Substanz abreagiert. Diese Verbindung lässt sich leicht im Vakuum isolieren. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich dabei um $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ handelt.^[28, 212] Die Existenz dieser Verbindung wurde auch durch eine Einkristallstrukturanalyse abgesichert.

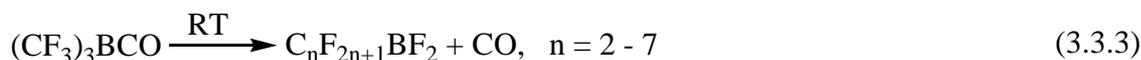


Analoge Reaktionen, bei denen eine CF_3 -Gruppe in eine CO -Gruppe umgewandelt wird, sind bereits in der Literatur beschrieben worden. So reagieren aromatische CF_3 -Verbindungen mit H_2SO_4 bei 100°C, oder mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ bei Raumtemperatur unter intermediärer Bildung der entsprechenden CO -Verbindungen.^[214] Auch bei Übergangsmetallen sind ähnliche Reaktionen bekannt.^[215]



$(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ ist eine sehr reaktive Verbindung (Smp. 9 °C, p = 38 mbar), die unter 0 °C stabil ist und sich bei 22 °C bzw. 28 °C mit einer Halbwertszeit von 3 Stunden bzw. 45 Minuten zersetzt. $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ ist nach H_3BCO ein zweites Beispiel für eine einkernige Bor-Carbonyl

Verbindung. Auch in der Bor-Cluster-Chemie sind nur wenige Bor-Carbonyl Verbindungen bekannt.^[216] Die Stabilität von $(CF_3)_3BCO$ ist der von H_3BCO ähnlich, der Zerfall verläuft aber im Gegensatz zu H_3BCO irreversibel, da die intermediär entstehende starke Lewis-Säure $(CF_3)_3B$ instabil ist.



3.3.2 Chemische Eigenschaften von $(CF_3)_3BCO$ ^[28, 169, 212, 213, 217-224]

$(CF_3)_3BCO$ als synthetisches Äquivalent für die Lewis-Säure $(CF_3)_3B$ und als Ausgangssubstanz zur Synthese von $[(CF_3)_3BX]^n$.

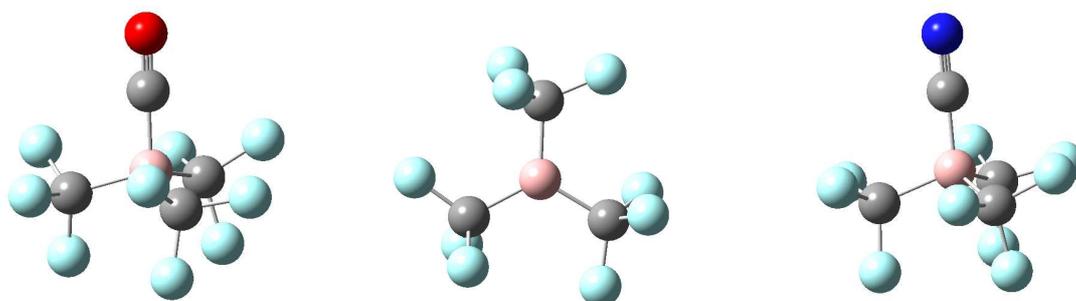
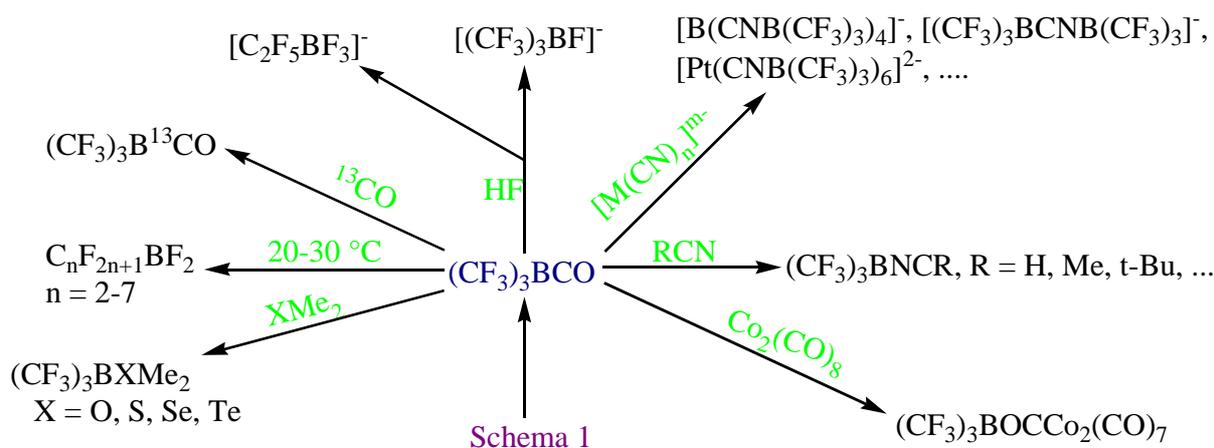
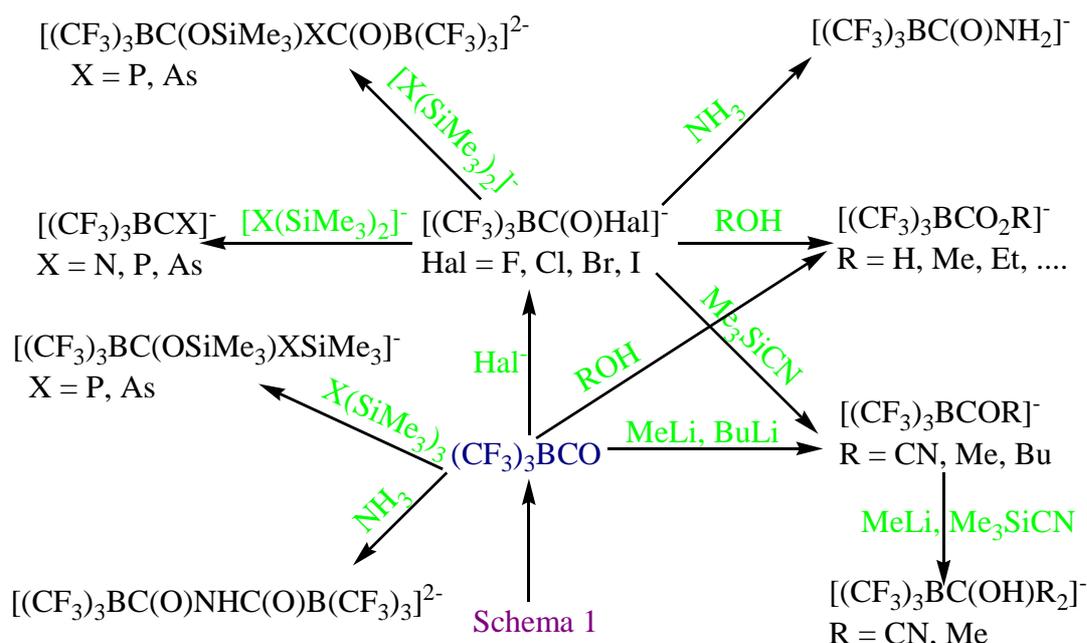


Abb. 3.3.2 Tris(trifluormethyl)carbonylboran $(CF_3)_3BCO$, Tris(trifluormethyl)boran $(CF_3)_3B$ und das Tris(trifluormethyl)cyanoborat-Anion $[(CF_3)_3BCN]^-$



Schema 2. Reaktionen von $(CF_3)_3BCO$ unter CO-Verlust



Schema 3. Einige Additionsreaktionen am CO-Ligand in $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$

Die Reaktionen laufen fast immer unter Erhalt der $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ -Gruppe, wobei es entweder zu einer Substitution des CO-Liganden (Schema 2) oder zu einer Addition an das Kohlenstoffatom des CO-Liganden (Schema 3) kommt. $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ kann auch als synthetisches Äquivalent der nicht existierenden Lewis-Säure $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ angesehen werden.^[213] So verhält sich ein $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}/\text{HF}$ -Gemisch als Supersäure und die Reaktion mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ liefert $[\text{Co}(\text{CO})_5][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$ (Schema 2).^[225] Mit Nukleophilen wie NH_3 , H_2O , MeOH , Hal^- u.a. reagiert $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ unter Addition am Kohlenstoffatom der Carbonyl-Gruppe zu $[(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{CONH}_2)]^-$, $[(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{CO}_2\text{H})]^-$, $[(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{CO}_2\text{Me})]^-$, $[(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{COHal})]^-$ (Schema 3)^[169, 213, 217-219, 221, 224] Wenn die Addition am Kohlenstoffatom der Carbonyl-Gruppe nicht zu einem stabilen Produkt führt, kommt es zum Angriff am Boratom, das zu Substitutionsprodukten führt (Schema 2). So reagiert $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ mit Nitrilen RCN schnell und quantitativ zu $(\text{CF}_3)_3\text{BNCR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$). Ähnlich verhalten sich auch Cyanokomplexe wie $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$. Weitere Beispiele für Substitutionen des CO-Liganden sind die Reaktionen mit ^{13}CO , Cyanokomplexen ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$); $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$), $(\text{CH}_3)_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), ClNO und HF (Schema 2).

Im Gegensatz zu $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ reagiert $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ mit $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ nur zu ca. 20% unter Substitution des CO-Liganden und zu ca. 80% unter Addition am Kohlenstoffatom des CO-Liganden.



Der Grund kann nur ein sterisches Problem sein und alles deutet darauf hin, dass die Substitution nach dem S_N2 Mechanismus abläuft und durch einen „Rückseitenangriff“ erfolgt. Diese Vermutung wird auch durch quantenmechanische Rechnungen unterstützt: so sind die Aktivierungsenergien für den „Rückseitenangriff“ von HCN und CO um ca. 20 kJ/mol kleiner, als für den „Vorderseitenangriff“. Gegen den S_N1 Mechanismus spricht die Tatsache, dass die Substitutionsreaktionen viel schneller als die Zersetzung von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ und oft quantitativ erfolgen, wie z.B. bei den Reaktionen mit Nitrilen.

Sind die Produkte der Addition an dem Kohlenstoffatom des CO-Liganden stabil genug so kommt es nicht zu einer Substitution des CO-Liganden, sondern zu der Addition an den CO-Liganden. Im Fall von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (Gl. 59), $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ kommt es zu beiden Reaktionen, wobei die Addition überwiegt.

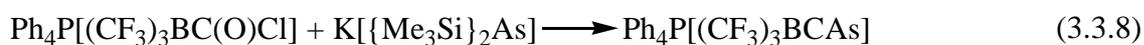


Ausschließlich zur Addition kommt es im Fall von $(\text{CH}_3)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}$).



Mit stark nukleophilen Reagenzien (CH_3Li , $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, $[\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$) u.a.), einigen Salzen (KCN , KSO_2F (KF in SO_2), $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)), Wasser, Alkoholen (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) und Aminen (NH_3 , $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$) findet auch eine Addition statt (Schema 3).

Oft verlaufen die Reaktionen mit $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ zu heftig und die Auswahl von geeigneten Lösemitteln ist begrenzt, so dass es von Vorteil ist die etwas weniger reaktiven und stabileren Anionen $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zu verwenden (Schema 3).



Aus diesen Beispielen wird klar, welche großen synthetischen Möglichkeiten es mit $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ gibt. $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ erlaubt Synthesen von Verbindungen mit einem $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ oder $(\text{CF}_3)_3\text{BC}$ Fragment, die auf anderem Wege nur schwierig oder gar nicht zugänglich sind. Da $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ in vielen Fällen zu reaktiv ist, ist es oft von Vorteil weniger reaktive und stabilere Derivate wie $[(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{COHal})]^-$ (Hal = F, Cl, Br, I) einzusetzen (Schema 3). Mit diesen gelingt z. B. auch die Synthese von Verbindungen wie $[(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{CX})]^-$ (X = P, As), die sich nicht direkt aus $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ darstellen lassen. ^[218]

3.4. Eigenschaften von $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ und $(\text{CF}_3)_3\text{BCF}_2$ ^[213, 226]

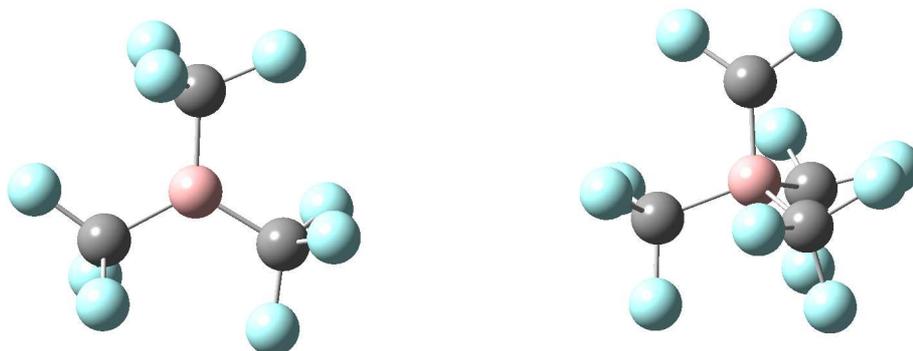
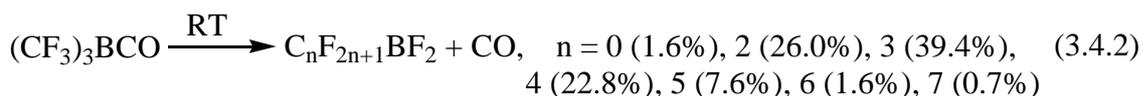


Abb. 3.4.1 Tris(trifluormethyl)boran $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ und Tris(trifluormethyl)(difluorcarben)boran $(\text{CF}_3)_3\text{BCF}_2$

Alle Versuche $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ zu synthetisieren scheiterten bisher.^[103, 104] Da CO in $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ leicht durch andere Liganden ersetzt werden kann und nur relativ schwach (E_D ca. 110 kJ/mol) an das Bor-Atom gebunden ist, wird $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ in kleinen Mengen bei der Dissoziation erzeugt.

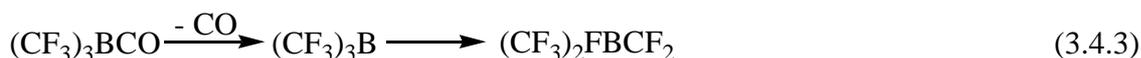


Wäre $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ bei Raumtemperatur stabil, wäre der Vorgang reversibel und $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ thermisch stabil. Da sich $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ bei Temperaturen über 0°C langsam zersetzt ($T_{1/2}$ bei 22°C ca. 3 Stunden, bei 28°C ca. 45 Minuten), muss $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ instabil sein. Um die Gründe für die Instabilität von $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ zu ermitteln, wurden die thermischen Zerfallsprodukte von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ bei Raumtemperatur mit Hilfe von ^{19}F - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie untersucht. Anhand der Produkte kann folgende Gleichung formuliert werden:



Es wurden keine Polymerisationsprodukte von CF_2 , z.B. C_2F_4 oder C_3F_6 , gefunden. Diese Beobachtungen könnten mit folgendem Reaktionsablauf erklärt werden:

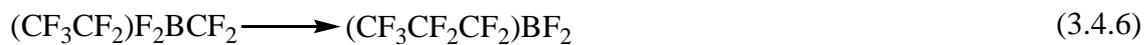
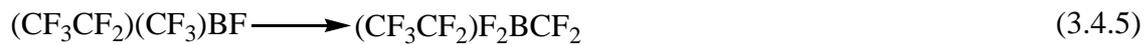
Als erstes wird ein Fluor-Atom von CF_3 auf das koordinativ ungesättigte Bor übertragen.



Weiter erfolgt eine CF₃-Migration vom Bor-Atom auf CF₂.



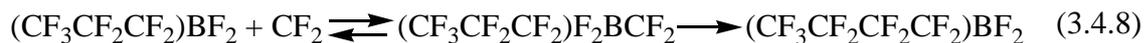
Jetzt wiederholt sich die Fluor-Atom-Übertragung von CF₃ aufs Bor-Atom und die C₂F₅-Übertragung auf CF₂.



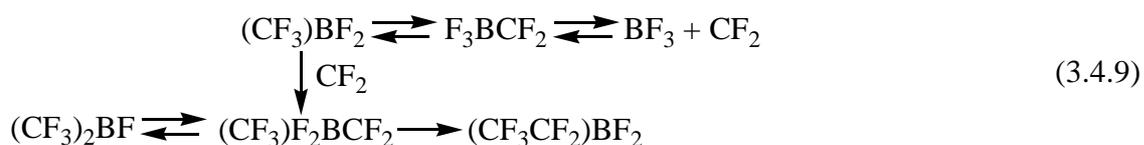
Da in diesem Fall die Lewis-Acidität des Bor-Atoms mit steigender Anzahl von Fluor-Atomen am Bor rapide abnimmt, ist CF₂ in (CF₃CF₂)F₂BCF₂ relativ schwach an Bor gebunden und kann reversibel abgespalten werden.



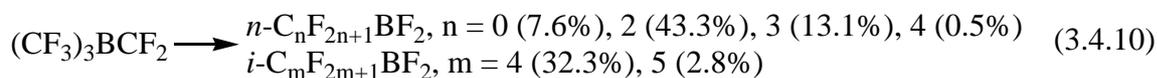
CF₂ wird sofort von einem weiteren *n*-C_nF_{2n+1}BF₂ Molekül abgefangen, was eine Verlängerung der Perfluoralkylkette zur Folge hat.



Dieser Reaktionsablauf wird auch durch quantenmechanische Rechnungen unterstützt. Vor allem die kleinen Aktivierungsbarrieren zeigen, dass weder (CF₃)₃B noch die Zwischenprodukte des Zerfalls, wie (CF₃)₂FBCF₂, (*n*-C_nF_{2n+1})(CF₃)BF und (*n*-C_nF_{2n+1})F₂BCF₂, bei Raumtemperatur stabil sein können. Ähnlich instabil sind auch (CF₃)₂BF und (CF₃)BF₂.



Die zum schwach koordinierenden Anion $[B(CF_3)_4]^-$ korrespondierende Lewis-Säure $(CF_3)_3BCF_2$, ist laut quantenmechanischen Rechnungen vergleichbar stark wie SbF_5 . Obwohl CF_2 in $(CF_3)_3BCF_2$ stark an Bor gebunden ist ($E_D = 190$ kJ/mol), ist dieses Molekül ähnlich instabil wie $(CF_3)_3B$.



Am Anfang läuft der Zerfall von $(CF_3)_3BCF_2$ analog zum $(CF_3)_3B$.



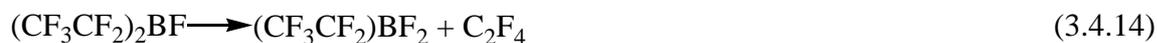
Weiter gibt es zwei Möglichkeiten: entweder wird CF_3CF_2 oder CF_3 aufs CF_2 übertragen. Der erste Weg führt genauso wie beim Zerfall von $(CF_3)_3B$, $(CF_3)_2BF$ und $(CF_3)BF_2$ zu linearen Perfluoralkylketten.



Der weitere Reaktionsablauf ist analog den Gl. 3.4.4 - 3.4.8. Der zweite Weg führt zuerst zu $(CF_3CF_2)_2BF$.



Dieses Molekül kann entweder durch eine β -Eliminierung C_2F_4 abspalten



oder es wird ein Fluor-Atom von CF_2 des C_2F_5 -Ligands auf Bor übertragen. Letzteres läuft unter gleichen Bedingungen deutlich schwieriger ab, als im Fall von CF_3 -Liganden. Eine weitere Perfluoralkylligand-Übertragung führt schließlich zu verzweigten Perfluoralkylketten.



3.5. Synthese von kationischen Carbonylkomplexen von Ag, Co, Fe, Ru und Os unter Verwendung von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}/\text{HF}$ und $\text{NO}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ ^[105, 213, 225, 227]

Die schwach koordinierenden Anionen $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ und $[\text{BF}(\text{CF}_3)_3]^-$ wurden auch zu Stabilisierung von stark elektrophilen und instabilen Kationen wie $[\text{Ag}(\text{CO})_x]^+$ ($x = 1-4$) und $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ eingesetzt.

Die Synthese von $[\text{Ag}(\text{CO})_x][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ ($x = 1-4$) erfolgte durch die Reaktion von solvatreiem $\text{Ag}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ mit CO.

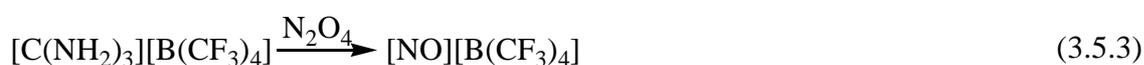


Die Reaktion von $\text{Ag}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ mit CO ist reversibel und die CO-Liganden lassen sich bei Raumtemperatur im Vakuum (< 1 mbar) entfernen. Es ist erstmals gelungen $[\text{Ag}(\text{CO})_4]^+$ unter 10 bar CO-Druck nachzuweisen. Ein Vergleich der Gleichgewichtsdrücke von CO in $[\text{Ag}(\text{CO})_x][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ ($x = 1-4$) mit entsprechenden Salzen der Anionen $[\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_6]^-$, $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$, $[\text{OTeF}_5]^-$, $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ und $[\text{SO}_3\text{F}]^-$, zeigt, dass $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ am schwächsten an Ag^+ koordiniert.

Das Silbersalz $\text{Ag}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ ist thermisch bis 260°C stabil und damit stabiler als $\text{Li}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (185°C) aber weniger stabil als $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (320°C) und $\text{Cs}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (425°C). Die beiden letzten lassen sich im Vakuum bei 300°C unzersetzt sublimieren. Für die weitere Umsetzungen ist es notwendig, Salze mit reaktiven Kationen wie $[\text{NO}]^+$, $[\text{ClCO}]^+$ u.a. zu haben. Eine Möglichkeit ist diese durch Umsalzen von Cäsium-Salzen in HF herzustellen.^[228]



Für $[\text{NO}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ konnte eine einfache Synthesemethode aus den leicht zugänglichen Guanidinium-Salzen entwickeln werden.



Nach dem Entfernen aller flüchtigen Produkte wurde $[\text{NO}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ in reinem Zustand in quantitativer Ausbeute erhalten.

Alle Versuche $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ mit Anionen, wie $[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$, $[\text{AlX}_4]^-$ und $[\text{Al}_2\text{X}_7]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), zu stabilisieren, scheiterten bisher. Vor kurzem wurde die Existenz von kationischen Carbonylkomplexen des Cobalts in $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ unter CO-Druck nachgewiesen.^[229] Anhand der IR-, Raman- und ^{13}C -NMR-Spektren wurde dem Komplex die Struktur $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{L}]^+$ zugeschrieben. Es gelang nicht Salze mit dem Kation zu isolieren, da dieses nur unter CO-Druck stabil ist.

Das für eine direkte Synthese notwendige $\text{Co}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ -Salz ist nicht zugänglich. Deshalb konnte $[\text{Co}(\text{CO})_5][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ nur über einen Umweg synthetisiert werden. Die Reaktion läuft von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $[\text{NO}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ nach folgender Gleichung ab.



Neben dem gewünschten $[\text{Co}(\text{CO})_5][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ erhält man auch einen gemischten Carbonyl-Nitrosyl-Komplex. In reiner Form lässt sich dieser durch die Reaktion von $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ mit $[\text{NO}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ herstellen.



Analog lassen sich auch andere gemischte Carbonyl-Nitrosylkomplexe synthetisieren.



Ein alternativer Weg zu $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ ist die Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ in HF (Kapitel 3.3.2).



Dieses in HF schwerlösliche Salz kristallisiert aus dem Reaktionsgemisch in Form oranger Kristalle. Die Struktur dieses Salzes wurde durch IR- und Raman-Spektren, sowie durch einkristallstrukturanalyse abgesichert.

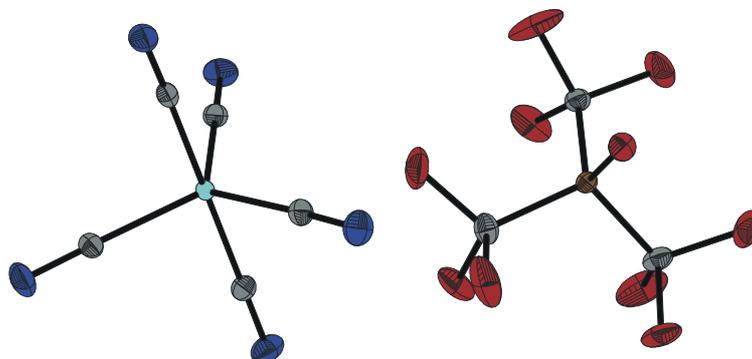
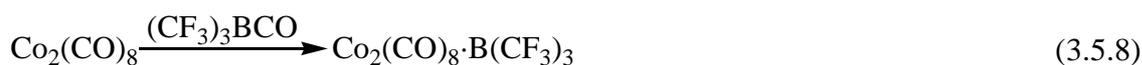


Abb. 3.5.1 Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{CO})_5][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$

Anders verläuft die Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ ohne HF.



Die Struktur dieser Verbindung wurde durch Röntgenstrahlbeugung an Einkristallen ermittelt.

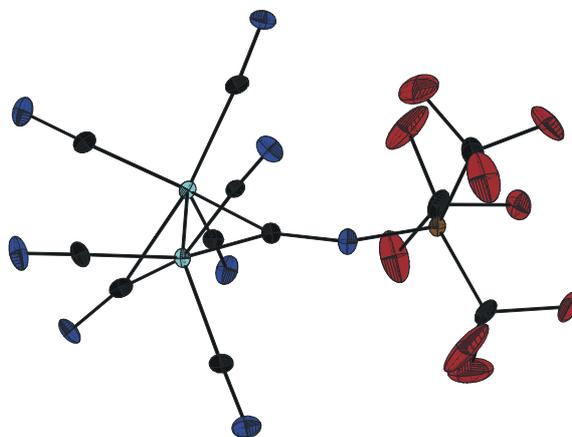


Abb. 3.5.2 Kristallstruktur des Addukts von Tris(trifluormethyl)boran $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ mit Dicobaltoktacobonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

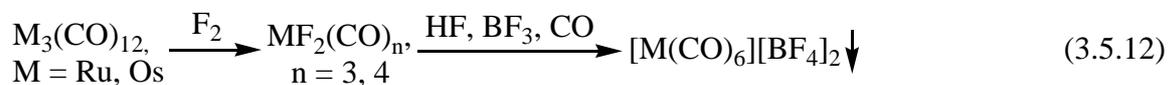
Versuche, zweifach geladene homoleptische Carbonylkomplexe mit $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ oder $[\text{BF}(\text{CF}_3)_3]^-$ zu stabilisieren, führten zu unerwarteten Ergebnissen. So führte die Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ in HF zum $[\text{Ru}(\text{CO})_6]^{2+}$ -Kation und als Gegenion konnte nur $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$ nachgewiesen werden.



Die Reaktion mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ liefert, anders als mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ Hydridokomplexe.



Eine vermutlich deutlich geringere Gitterenergie im Fall der Salze von $[\text{Ru}(\text{CO})_6]^{2+}$ mit $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ oder mit $[\text{BF}(\text{CF}_3)_3]^-$ führt zur Destabilisierung dieser Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden Salzen mit $[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ und $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$. Deutlich größere Gitterenergien sind für Salze mit $[\text{BF}_4]^-$ zu erwarten. Tatsächlich ist $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{BF}_4]_2$ stabiler als $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]_2$, jedoch weniger stabil, als $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{SbF}_6]_2$. Die Tetrafluoroborate lassen sich einfach durch oxidative Carbonylierung in HF herstellen.



Diese Beispiele zeigen die große Bedeutung der Gitterenergie (neben der Lewis-Acidität der entsprechenden Lewis-Säure) für die Stabilisierung mehrfach geladener homoleptischer Carbonylkationen.

3.6. Synthese von Salzen mit *fac*-[B₂₀H₁₉]⁻, *fac*-[B₂₀H₁₈]²⁻, *closo*-[B₂₁H₁₈]⁻ und *closo*-[B₂₁F₁₈]⁻^[230]

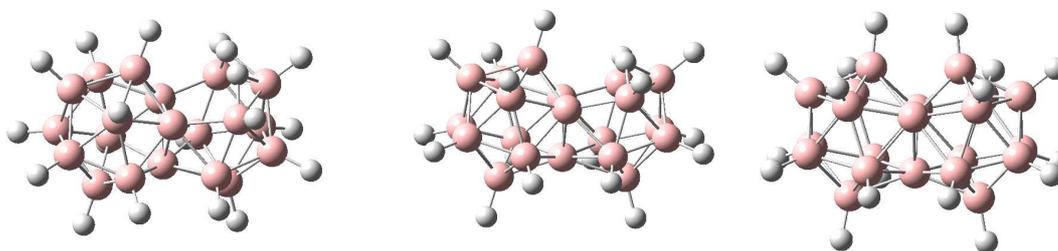


Abb. 3.6.1 *fac*-[B₂₀H₁₉]⁻, *fac*-[B₂₀H₁₈]²⁻ und [B₂₁H₁₈]⁻

In vielen Fällen ist nicht nur die schwache Koordinationsfähigkeit der Anionen, sondern auch deren Stabilität von großer Bedeutung. So sind alle bisher bekannten schwach koordinierenden Anionen, in denen mehr als ein Halogen-Atom an einem anderen Atom gebunden ist ([SbF₆]⁻, [B(CF₃)₄]⁻, [PF₃(C₂F₅)₃]⁻, [Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻, [AlCl₄]⁻ u.a.), gegenüber [Me₃Si]⁺ instabil. Der Grund dafür liegt unter anderem in den freien Elektronenpaaren der restlichen Halogen-Atome, die beim Abspalten von einem Hal⁻ die entsprechende Lewis-Säure durch π -Rückbindung stabilisieren^[226].

Zu Anionen, die gegenüber [R₃Si]⁺ stabil sind, zählen Perfluorarylborate z.B. [B(C₆F₅)₄]⁻^[73] und halogenierte Bor-Cluster-Anionen wie [B₁₂F₁₂]²⁻^[4] und [HCB₁₁Cl₁₁]⁻^[81]. Die Schwachstelle von [B(C₆F₅)₄]⁻ ist das am Bor-Atom gebundene Kohlenstoff-Atom, das eine relativ hohe negative Ladung trägt und deshalb von Kationen wie [XeF]⁺ angegriffen wird^[82, 83].



Die *closo*-Borat- und *closo*-Carborat-Anionen wie [B₁₂F₁₂]²⁻, [RCB₁₁F₁₁]⁻, [HCB₁₁Cl₁₁]⁻ u.a.^[4, 8] erwiesen sich als die bisher stabilsten Anionen gegen viele starke Nukleophile. Nachteil von *closo*-Boraten wie [B₁₂F₁₂]²⁻ liegt in der zweifach negativen Ladung, was deren Koordinationsfähigkeit erhöht, und die Löslichkeiten von Salzen mit diesen Anionen verringert. Die *closo*-Carborat-Anionen wie [CB₁₁F₁₂]⁻ sind relativ schwer zugänglich und die Bor-Atome in direkter Nachbarschaft zum Kohlenstoff sind aktiviert gegen Reduktion und nukleophilen Angriff.

Theoretische Rechnungen zeigen, dass einfach geladene flächenverknüpfte *closo*-Borate wie *closo*-[B₂₁H₁₈]⁻ stabil sein sollen.^[128] Als ein attraktives Syntheseziel erschien deshalb die Synthese von *closo*-[B₂₁H₁₈]⁻ und *closo*-[B₂₁F₁₈]⁻, die nur einfach geladen sind und keine Kohlenstoff-Atome haben.

Die Synthese von *closo*-[B₂₁H₁₈]⁻ gelingt in drei Stufen ausgehend von kommerziell zugänglichen Salzen von *closo*-[B₁₀H₁₀]²⁻ in guten Ausbeuten (Gesamtausbeute 50 – 70 %).
[230]

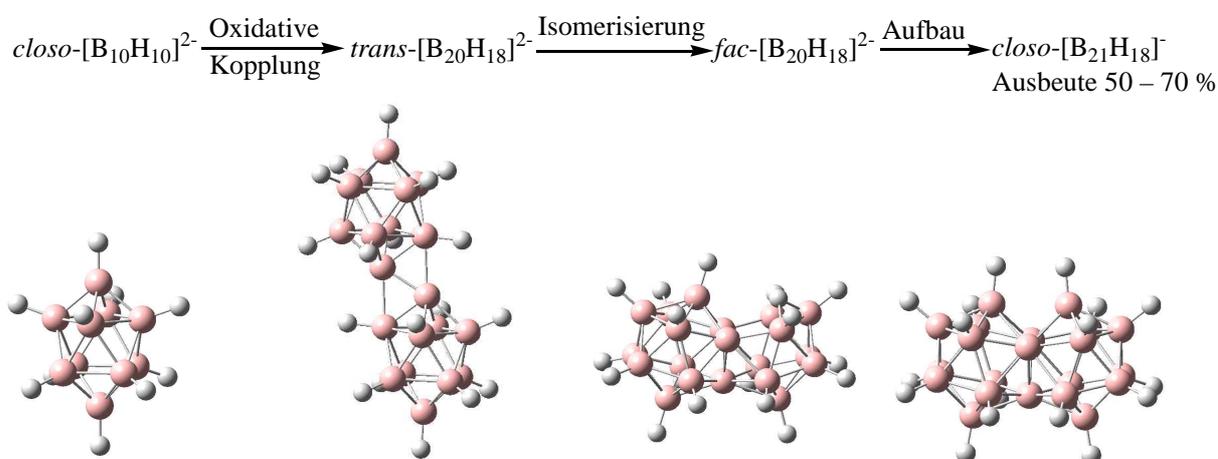
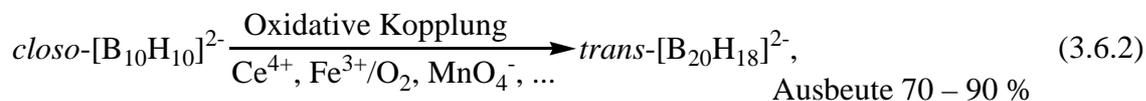
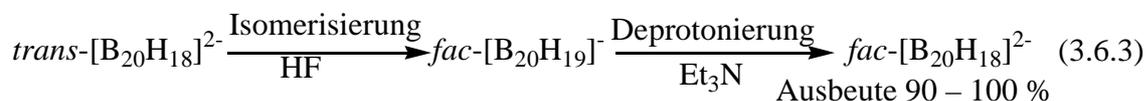


Abb. 3.6.2 Synthese von *closo*-[B₂₁H₁₈]⁻ ausgehend von [B₁₀H₁₀]²⁻

Der erste Schritt, die Oxidation von *closo*-[B₁₀H₁₀]²⁻ zu *trans*-[B₂₀H₁₈]²⁻, ist schon seit 1962 bekannt^[231, 232] und läuft mit guten Ausbeuten (70 - 90 %) ab.



Der zweite Schritt, die Isomerisierung von *trans*-[B₂₀H₁₈]²⁻ läuft quantitativ in wasserfreier HF unter Protonierung zu *fac*-[B₂₀H₁₉]⁻ ab, das beim Aufarbeiten zu *fac*-[B₂₀H₁₈]²⁻ deprotoniert wird.



Das bisher unbekannte *fac*-[B₂₀H₁₈]²⁻, das hier als Zwischenstufe auftritt, ist mit Abstand das stabilste Isomer von den möglichen Isomeren mit der Gesamtformel [B₂₀H₁₈]²⁻. Bisher waren nur drei solche Isomere bekannt: *trans*-, *cis*- und *iso*-[B₂₀H₁₈]²⁻.^[231]

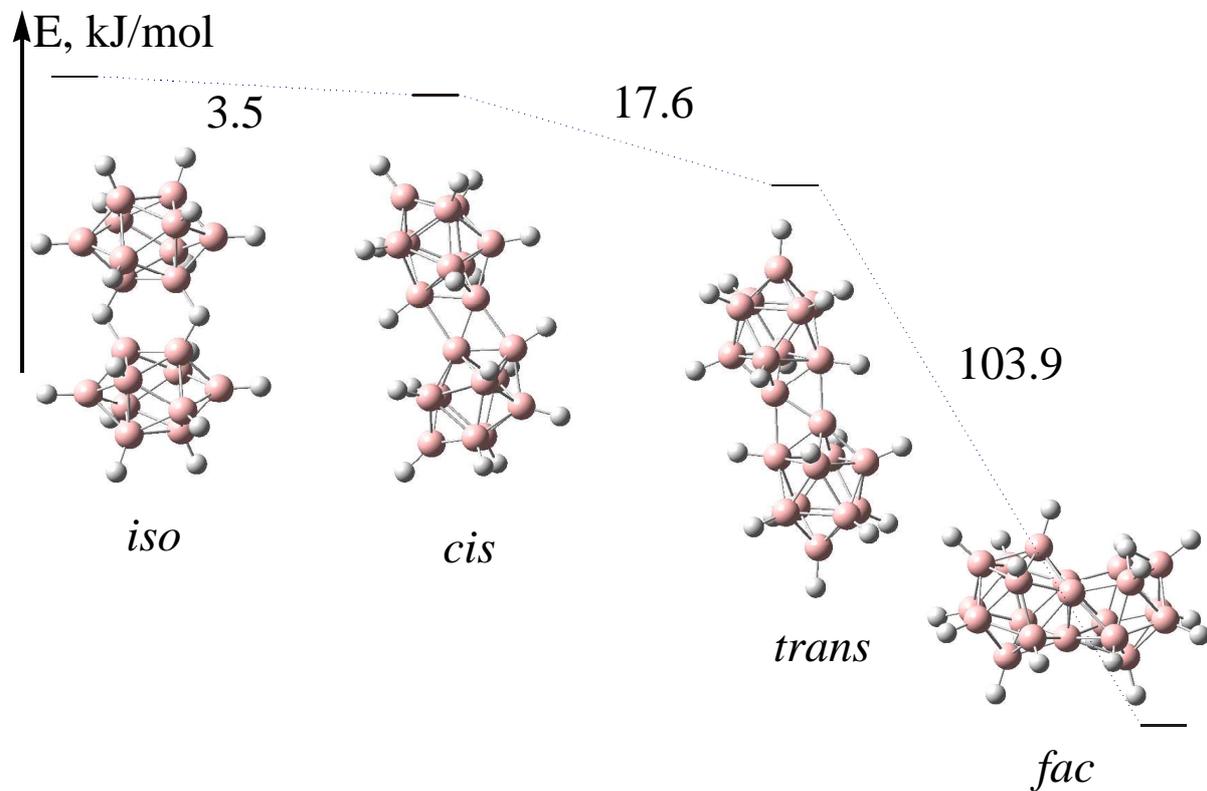


Abb. 3.6.3 Relative Energien der bekannten Isomeren des [B₂₀H₁₈]²⁻-Anions (B3LYP/6-311++G(d,p))

Es sind noch ca. 100 weitere Isomere denkbar, wobei die meisten instabil sein sollen. Zwei von diesen könnten, laut Berechnungen, vergleichbar stabil wie *iso*-[B₂₀H₁₈]²⁻ sein.

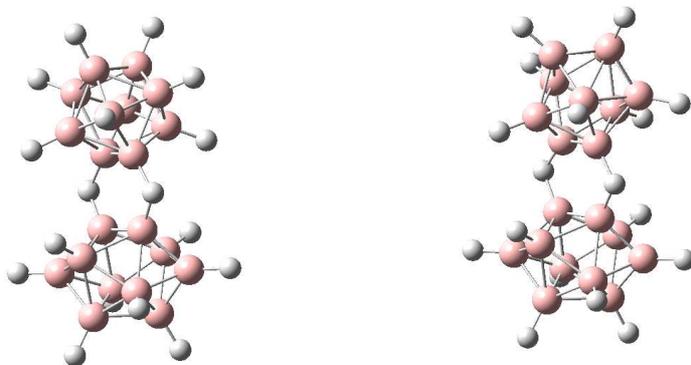


Abb. 3.6.4 Weitere mögliche Isomere von $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$, die ähnlich stabil sein sollten wie *iso*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$

Der dritte Schritt gelingt beim Erwärmen von *fac*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ mit BH_3NEt_3 in einer Ausbeute von 70 - 80 % , so dass die Gesamtausbeute 50 – 70 % beträgt.

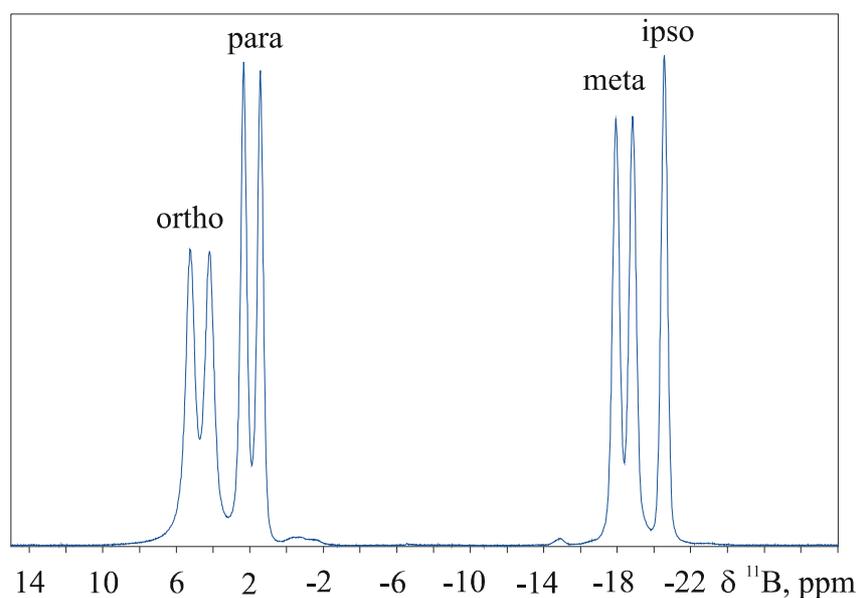
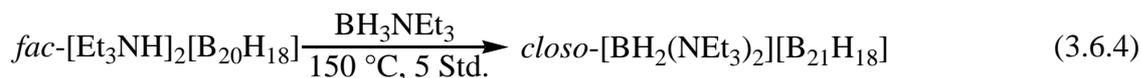


Abb. 3.6.5 ^{11}B NMR Spektrum von $\text{K}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ in CD_3CN bei Raumtemperatur.

Borane und Borate mit dem flächenverknüpften $\{\text{B}_{20}\}$ -Gerüst wurden auch ausgehend von $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$ durch Reaktionen mit Lewis-Basen erhalten^[233-235] und die Kristallstrukturen von $\text{B}_{20}\text{H}_{16}(\text{NCMe})_2 \cdot \text{NCMe}$ ^[236] sowie $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\text{HReB}_{20}\text{H}_{15}\text{Ph}(\text{PHMe}_2)]$ ^[235] wurden beschrieben. Die Synthese von Salzen mit dem *fac*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Anion ist auch ausgehend von dem schwer zugänglichen $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$ denkbar.^[235, 237-239]

Das nächste Ziel bestand in der Synthese von *closo*- $[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]^-$ ausgehend von *closo*- $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ in Analogie zur Synthese von $[\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ aus $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$.^[68, 113-122]

Die Reaktion von *closo*- $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ mit HF läuft deutlich langsamer ab als die von $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$. Auch nach mehreren Tagen bei 50 - 60 °C haben noch große Mengen von *closo*- $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$

nicht reagiert. $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ reagiert dagegen bei Raumtemperatur nach einem Tag quantitativ zu $12\text{-}[\text{CB}_{11}\text{H}_{11}\text{F}]^-$. Bei 50 - 60 °C entsteht ein Gemisch aus $12\text{-}[\text{CB}_{11}\text{H}_{11}\text{F}]^-$ und $7,12\text{-}[\text{CB}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_2]^-$. Als erstes Produkt der Reaktion von *closo*- $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ mit HF bildet sich *o*- $[\text{B}_{21}\text{H}_{17}\text{F}]^-$, das eine ungewöhnlich große $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H})$ von 39 Hz aufweist (Abb. 3.6.6 und 3.6.7). Auch die Lage der Signale der Fluoratome im ^{19}F NMR Spektrum ist mit -126 ppm ungewöhnlich (Tab. 3.6.1). Bei weiterer Reaktion bilden sich zwei Isomere des *o,o*- $[\text{B}_{21}\text{H}_{16}\text{F}_2]^-$.

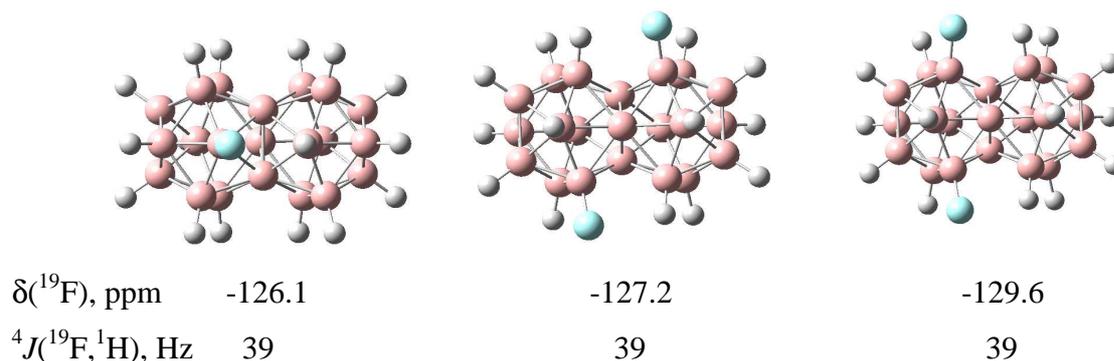


Abb. 3.6.6 Struktur von *o*- $[\text{B}_{21}\text{H}_{17}\text{F}]^-$ und *o,o*- $[\text{B}_{21}\text{H}_{16}\text{F}_2]^-$.

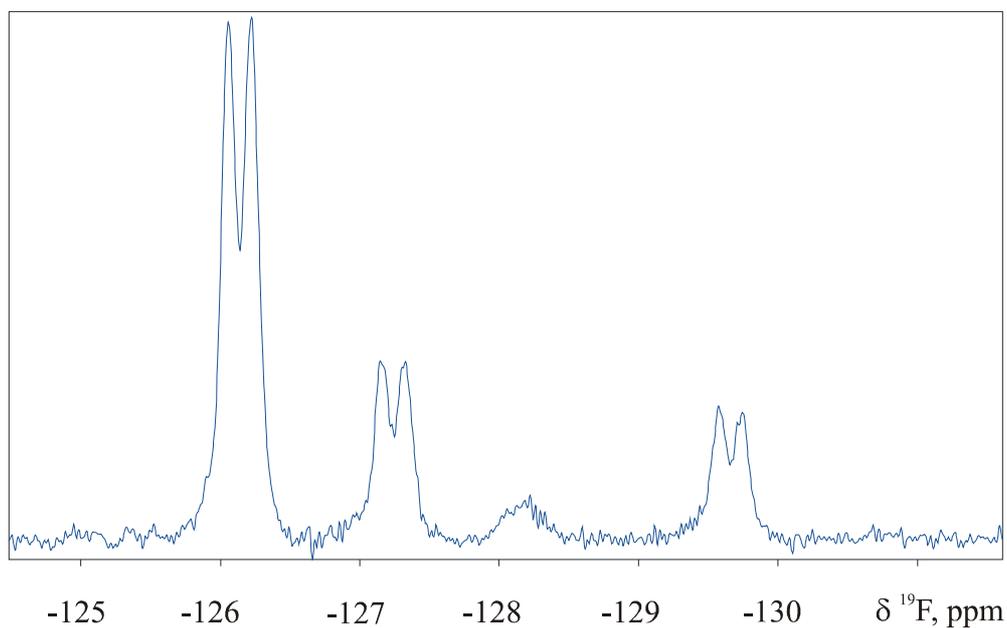
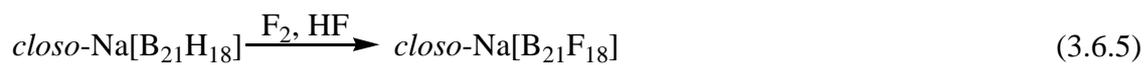


Abb. 3.6.7 $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ NMR Spektrum des Reaktionsprodukt von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ mit HF (Abb. 3.6.6).

Die Reaktion von *closo*- $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ in HF mit F_2 bei -78 bis 25 °C liefert schließlich das gewünschte *closo*- $[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]^-$ in guten Ausbeuten.



NMR Spektren von $[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]^-$ sind denen von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ ähnlich (Tab. 3.6.1).

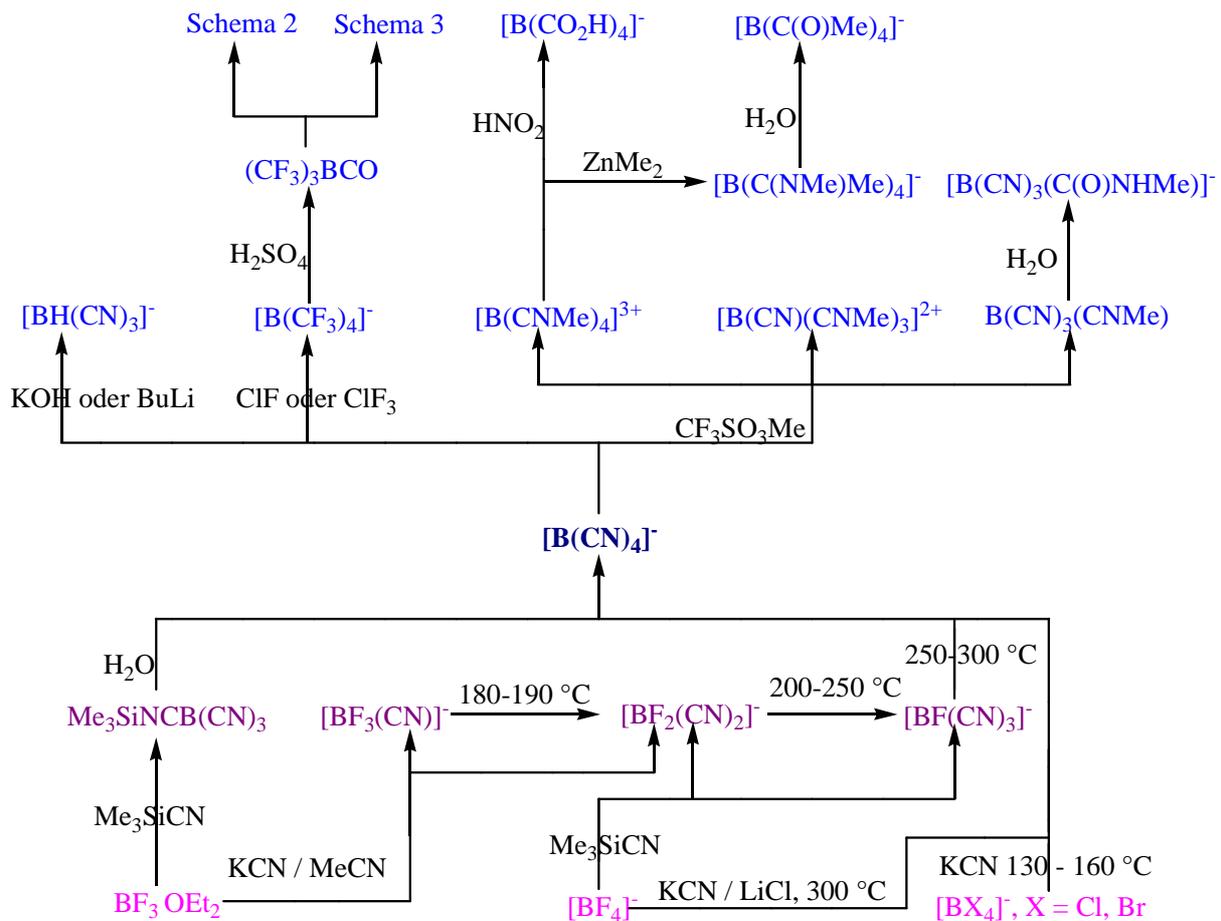
Tabelle 3.6.1: NMR-Daten des $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ - und $[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]^-$ -Ions in CD_3CN bei Raumtemperatur.

Zuordnung	Anzahl der B Atome	$[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$			$[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]^-$		
		$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	$^1J(^1\text{H}, ^{11}\text{B})$ [Hz]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	$^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$ [Hz]	$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]
ortho	6	4.7	169	3.92	8.5	51	-178.5
para	6	1.9	146	2.88	2.9	56	-188.5
meta	6	-18.4	147	1.07	-16.5	60	-241.0
ipso	3	-20.6	-	-	-56.7	-	-

4. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden neue schwach koordinierende Anionen wie $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ und $[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]^-$ vorgestellt. Mit den $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ und $[\text{BF}(\text{CF}_3)_3]^-$ Anionen gelang es, Kationen wie $[\text{Ag}(\text{CO})_4]^+$, $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ und $[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CO})_2]^+$ im kondensierten Zustand zu stabilisieren. $\text{Li}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ ist bisher das beste Salz für Lithium Ionen Batterien. Große Anionen mit Perfluoralkylgruppen sind jedoch zum Stabilisieren vom mehrfach geladenen Kationen wie z.B. $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$ und $[\text{W}(\text{CO})_7]^{2+}$ weniger geeignet. Auch gegen starke kationische Lewis-Säuren wie $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ sind diese instabil. Zur Stabilisierung derartiger Kationen wurde deshalb die Synthese von perfluorierten Bor-Cluster angestrebt, die robuster und leichter zugänglich sein sollten als die bekannten Anionen $[\text{RCB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ (R = H, Me, Et, F). Ein erstes Beispiel ist das $[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]^-$ Anion.

Synthese von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ - dem Vorläufer von $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$, $[\text{B}(\text{CNMe}_3)_4]^{3+}$ und $[\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_4]^-$.



Schema 1. Tetracyanoborat, $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, die Stammverbindung für viele elektronenarme Borate und Borane.

Für die Synthese von Tetracyanoboraten wurden insgesamt fünf Methoden entwickelt:

1. die Reaktion von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{BX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit KCN bei 150-180 °C. (Ausbeute 60-80%.)
2. die Umsetzung von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ mit Me_3SiCN bei Raumtemperatur unter intermediärer Bildung von $\text{Me}_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$, das anschließend zu $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ hydrolysiert werden kann. (Ausbeute 20-40%.)
3. die thermische Umwandlung der Produkte aus $\text{M}[\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}$) und Me_3SiCN . Je nach Reaktionsbedingungen entstehen $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ oder $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, die thermisch zu $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ dismutieren. (Ausbeute 20-40%.)
4. die Umsetzungen von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ mit KCN in Acetonitril liefern $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ oder $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$, die thermisch zu $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ dismutieren. (Ausbeute 20-40%.)
5. die Reaktion von $\text{K}[\text{BF}_4]$ mit KCN und LiCl bei 300 °C. (Ausbeute 60-65%.)

Die letzte Methode ist bisher die beste und gestaltet die Synthese molaler Mengen an $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, die frei von $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ sind.

Synthese von $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ - der erste Vertreter einer neuen Klasse schwach koordinierender Anionen $[\text{B}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_4]^-$

Die Synthese des schwach koordinierenden Anions $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ gelingt durch stark exotherme Fluorierung des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions in wasserfreier HF mit ClF oder ClF₃. Die ersten CN-Liganden reagieren bereits bei tieferen Temperaturen (-45 bis -35 °C), während für die letzte CN-Gruppe, d.h. in $[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]^-$, eine Reaktionstemperatur von 20 - 30 °C und 1 - 4 Tage Reaktionszeit notwendig sind. Im Idealfall beträgt die Ausbeute 65%.

Das Tetrakis(trifluoromethyl)borat $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ ist ein schwach koordinierendes Anion, mit dem Salze mit reaktiven Kationen wie $[\text{Ag}(\text{CO})_x]^+$ ($x = 1 - 4$), $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ oder $[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CO})_2]^+$ stabilisiert werden können. Die große chemische, elektrochemische und thermische Stabilität ihrer Salze macht es auch für praktische Anwendungen interessant: zum Beispiel in ionischen Flüssigkeiten, Leitsalzen und Farbstoffen, $\text{Li}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ ist bisher das beste Leitsalz für Lithium-Ionen-Batterien.

Hervorzuheben ist, dass sich die Methode der Umwandlung von CN-Liganden in CF₃-Gruppen auch auf Übergangsmetallcyano-Komplexe übertragen lässt. Demonstriert wurde dies an den Synthesen von $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$, $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ und $[\text{AuF}(\text{CF}_3)_3]^-$, die mit anderen

Methoden nicht zugänglich sind. Diese Methode lässt sich wahrscheinlich auch auf weitere Cyano-Verbindungen auszuweiten.

Eigenschaften des Tetracyanoborat-Anions $[B(CN)_4]^-$ und Synthese von $[B(CNMe)_4]^{3+}$ sowie $[B(CO_2H)_4]^-$.

Tetracyanoborate $M[B(CN)_4]$ sind chemisch, elektrochemisch und thermisch sehr robust. Die Salze sind bis zu 500 - 600 °C stabil und die wasserfreie, starke Säure $H[B(CN)_4]$ zersetzt sich erst oberhalb von 190 °C. Diese Eigenschaften und die einfache und in großen Mengen durchführbare Synthese machen das $[B(CN)_4]^-$ - Anion zu einem idealen Kandidaten für zahlreiche Applikationen z. B. im Bereich ionischer Flüssigkeiten.

Die im Vergleich zu organischen Nitrilen geringere Reaktivität lässt sich durch eine geringere positive Ladung am Kohlenstoff-Atom erklären. Aus diesem Grund muss das $[B(CN)_4]^-$ - Anion für weitere Umwandlungen aktiviert werden. Der eleganteste Weg ist die Alkylierung des Tetracyanoborat - Anions zum $[B(CNMe)_4]^{3+}$ - Kation. Gezielt und in guten Ausbeuten (60-90%) konnten auch die alkylierten Zwischenstufen $B(CN)_3(CNMe)$, $[B(CN)(CNMe)_3]^{2+}$ und $[B(CN)(CNEt)_3]^{2+}$ isoliert werden.

Mit wässriger HNO_2 reagiert das $[B(CNMe)_4]^{3+}$ - Kation zum Tetracarboxyborat $[B(CO_2H)_4]^-$, das als $Na_3[B(CO_2)_2(CO_2H)_2] \cdot 2H_2O$ isoliert wurde. Mit $ZnMe_2$ reagiert $[B(CNMe)_4]^{3+}$ zu $[B(C(NMe)Me)_4]^-$, das nach der Hydrolyse $[B(C(O)Me)_4]^-$ liefert. Auch eine gezielte Synthese von $[B(CN)_2(CNMe)_2]^+$ oder Boraten mit $-CS_2H$, $-CSe_2H$, $-C(O)CF_3$ und $-C(O)CN$ Liganden sind denkbar.

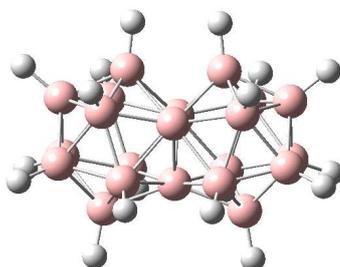
$(CF_3)_3BCO$ Ein synthetisches Äquivalent für die freie Lewis-Säure $(CF_3)_3B$ und Ausgangssubstanz zur Synthese von $[(CF_3)_3BX]^{n-}$ - Derivaten.

Mit konzentrierter Schwefelsäure reagiert das Tetrakis(trifluoromethyl)borat $[B(CF_3)_4]^-$ bei 25 - 35 °C langsam (2 - 8 Std.) und quantitativ zum Tris(trifluormethyl)carbonylboran $(CF_3)_3BCO$. Dieses lässt sich leicht im Vakuum isolieren und ist eine sehr reaktive Verbindung, die bis 0 °C thermisch stabil ist. Das Tris(trifluormethyl)carbonylboran ist ein Synthone für die nicht existierende Lewis-Säure $(CF_3)_3B$. So verhält sich das $(CF_3)_3BCO/HF$ Gemisch wie eine nicht-oxidierende konjugierte Brønsted-Lewis Supersäure und ihre

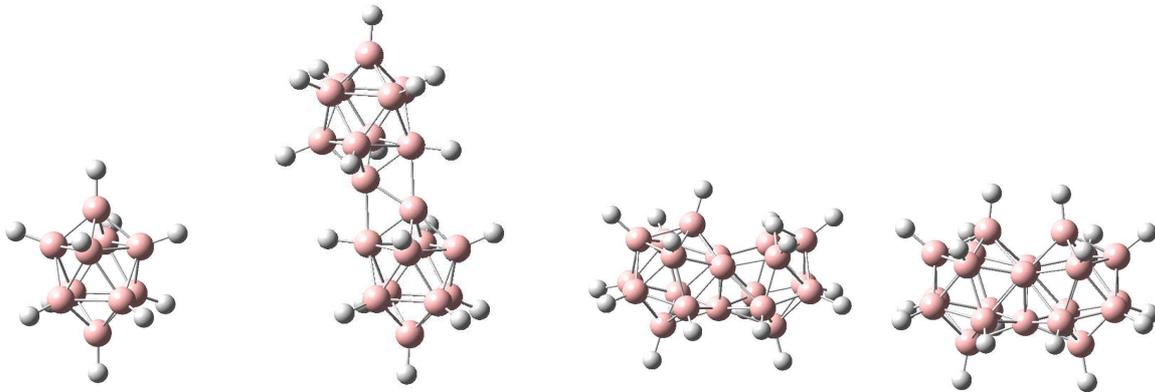
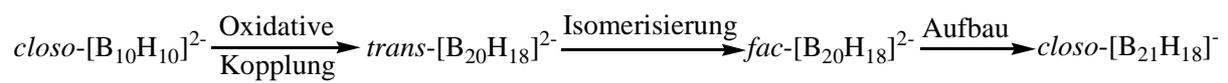
Reaktion mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ liefert $[\text{Co}(\text{CO})_5][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$. Mit Nucleophilen wie NH_3 , H_2O , MeOH , Hal^- reagiert $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ unter Addition am Kohlenstoffatom der Carbonyl-Gruppe zu $[(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{CONH}_2)]^-$, $[(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{CO}_2\text{H})]^-$, $[(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{CO}_2\text{Me})]^-$, $[(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{COHal})]^-$. Führt die Addition am Kohlenstoffatom der Carbonyl-Gruppe nicht zu einem stabilen Produkt, kommt es zum Angriff am Boratom und Substitutionsprodukte werden erhalten. Beispiele für Ligandenaustauschreaktionen sind die Umsetzungen mit Nitrilen RCN , die schnell und quantitativ zu $(\text{CF}_3)_3\text{BNCR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$) verlaufen. Ähnlich reagieren auch die Cyanokomplexe wie $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$.

Umsetzungen des Tris(trifluormethyl)carbonylborans mit anderen Nucleophilen erlauben die Herstellung zahlreicher weiterer Verbindungen mit einem $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ oder $(\text{CF}_3)_3\text{BC}$ Fragment, die auf anderem Wege nur schwierig oder gar nicht zugänglich sind. Da $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ in vielen Fällen zu reaktiv ist, ist es oft von Vorteil, seine weniger reaktiven und stabileren Derivate $[(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{COHal})]^-$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) einzusetzen.

Das flächenverknüpfte $\text{closo-}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ -Anion - ein neuer Typ von $\text{closo-Borat-Anionen}$.



Die *closo*-Borate und *closo*-Carborate wie z. B. $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$, $[\text{RCB}_{11}\text{F}_{11}]^-$, $[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ sind die bislang stabilsten schwach koordinierenden Anionen. Ein naheliegendes Ziel war daher die Darstellung der einfach geladenen *closo*-Borate: $\text{closo-}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ und $\text{closo-}[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]^-$, die im Gegensatz zu den Monoanionen $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ und $[\text{CB}_{11}\text{F}_{12}]^-$ keine Kohlenstoffatome enthalten. Die Synthese von $\text{closo-}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ gelingt in drei Stufen ausgehend von kommerziell zugänglichen Salzen des $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Anions in guten Ausbeuten (Gesamtausbeute 50 – 70 %).



Die entscheidende Stufe ist die Isomerisierung von $\textit{trans}\text{-}[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ zu $\textit{fac}\text{-}[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ in wasserfreier HF. Diese Methode könnte möglicherweise zur Synthese von weiteren Bor-Cluster Derivaten angewendet werden. Ausgehend von $\textit{fac}\text{-}[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ und $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^{-}$ wird es möglich sein weitere Bor-Cluster mit mehr als zwölf Bor-Atomen zu synthetisieren, die noch unbekannt oder schwer zugänglich sind. Die Reaktion von $\textit{closo}\text{-}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^{-}$ mit F_2 in HF führt zu $\textit{closo}\text{-}[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]^{-}$.

Literatur,

in blau markierte Angaben beziehen sich auf den Anhang.

- [1] J. A. Davies, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 79;
- [2] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405;
- [3] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1074;
- [4] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927;
- [5] H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2506;
- [6] W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345;
- [7] L. J. X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 842;
- [8] C. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133;
- [9] R. Mews, E. Lork, P. G. Watson, B. Görtler, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 277;
- [10] S. Brownridge, H. D. B. Jenkins, I. Krossing, J. Passmore, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 397;
- [11] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391;
- [12] H. Willner, F. Aubke, *Inorganic Chemistry Highlights*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2002**.
- [13] I. Krossing, Habilitationsschrift, Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH) (Karlsruhe), **2002**.
- [14] H. Willner, F. Aubke, *Organometallics* **2003**, *22*, 3612;
- [15] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116;
- [16] J. Zhou, L. Andrews, *J. Chem. Phys. A* **1999**, *103*, 7773;
- [17] H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3609;
- [18] V. Jonas, W. Thiel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3783;
- [19] D. Schröder, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1351;
- [20] E. Martineau, J. B. Milne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1327;
- [21] T. B. McMahon, C. J. Northcott, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 1069;
- [22] K. Hiraoka, S. Mizuse, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 3647;
- [23] I. Krossing, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1000;
- [24] C. M. Wheeler, R. A. Sandstedt, *J. Amer. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2025;
- [25] J. H. Holloway, J. B. Senior, A. C. Szary, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 741;
- [26] E. Bernhardt, B. Bley, R. Wartchow, H. Willner, E. Bill, P. Kuhn, S. I. H. T., M. Bodenbinder, R. Bröchler, F. Aubke, *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7188;
- [27] R. Bröchler, I. H. T. Sham, M. Bodenbinder, V. Schmitz, S. J. Rettig, J. Trotter, H. Willner, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2172;
- [28] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385; [Publikation 5.2](#)
- [29] *Landolt-Börnstein; Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology; Group IV; Physical Chemistry, Vol. 19, A, 2*, **1999**.
- [30] N. M. N. Gowda, S. B. Naikar, G. K. N. Reddy, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1984**, *28*, 255;
- [31] M. Fourati, M. Chaabouni, C. H. Belin, M. Charbonnel, J. L. Pascal, J. Potier, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1386;
- [32] D. A. House, P. J. Steel, A. A. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1575;
- [33] E. H. Appelman, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 223;
- [34] E. H. Appelman, *Inorg. Synth.* **1971**, *13*, 1;
- [35] K. Bowman-James, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 671;
- [36] J. Burdon, I. Farazmand, M. Stacey, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2574;
- [37] F. Aubke, *ACS Symp. Ser.* **1994**, *555*, 350;
- [38] W. Traube, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1914**, *46*, 2525;

- [39] E. Wilke-Dorfurt, G. Balz, A. Weinhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, 185, 417;
- [40] G. A. Lawrance, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 17;
- [41] J. Foropoulos, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3720;
- [42] A. Haas, C. Klare, *Chimia* **1986**, 40, 100;
- [43] D. D. Desmarteau, M. Witz, *J. Fluorine Chem.* **1991**, 52, 7;
- [44] A.-V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 5485;
- [45] L. Turowsky, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2135;
- [46] T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6462;
- [47] T. Jelinek, P. Baldwin, W. R. Scheidt, C. Reed, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1982;
- [48] Z. Xie, T. Jelinek, B. R., C. A. Reed, *J. Amer. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1907;
- [49] B. T. King, Z. Janousek, B. Gruner, M. Trammell, B. C. Noll, *J. Amer. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3313;
- [50] Z. Xie, C. W. Tsang, F. Xue, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2246;
- [51] Z. Xu, B.-M. Wu, T. C. W. Mak, J. Manning, C. A. Reed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1213;
- [52] Z. Xie, C. W. Tsang, E. Tung-Po Sze, Q. Yang, D. T. W. Chan, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6444;
- [53] C. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6314;
- [54] Z. Xie, C. W. Tsang, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 577, 197;
- [55] B. T. King, B. C. Noll, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, 64, 1001;
- [56] C. W. Tsang, Q. Yang, E. T.-P. Sze, T. C. W. Mak, D. T. W. Chan, Z. Xie, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5851;
- [57] D. Stasko, C. Reed, *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1148;
- [58] E. O. Fischer, K. Öfele, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 581;
- [59] E. O. Fischer, K. Fichtel, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 249;
- [60] E. O. Fischer, E. Moser, *Inorg. Synth.* **1970**, 12, 35;
- [61] W. Hieber, F. Lux, C. Herget, *Z. Naturforsch.* **1965**, 20 B, 1159;
- [62] W. Hieber, T. Kruck, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 580;
- [63] W. Hieber, T. Kruck, *Z. Naturforsch.* **1961**, 16 B, 709;
- [64] T. Kruck, M. Noack, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3028;
- [65] T. Kruck, M. Noack, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3035;
- [66] W. Hieber, V. Frey, P. John, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1961;
- [67] B. von Ahsen, C. Bach, M. Berkei, M. Köckerling, H. Willner, G. Hägele, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3801;
- [68] A. J. Lupinetti, M. D. Havighurst, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11920;
- [69] M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1206;
- [70] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245;
- [71] H. Nischida, N. Tanaka, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 2600;
- [72] M. Brookhart, R. C. Rix, J. M. DeSimone, J. C. Barborak, *J. Amer. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5894;
- [73] J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 383;
- [74] L. Jia, X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, 16, 842;
- [75] S. J. Lancaster, D. A. Walker, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 1533;
- [76] R. E. LaPointe, G. R. Roof, K. A. Abboud, J. Klosin, *J. Amer. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9560;

- [77] V. C. Williams, G. J. Irvine, W. E. Piers, Z. Li, S. Collins, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, T. B. Marder, *Organometallics* **2000**, *19*, 1619;
- [78] Y. Sun, M. V. Metz, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2000**, *19*, 1625;
- [79] E. Y.-X. Chen, K. A. Abboud, *Organometallics* **2000**, *19*, 5541;
- [80] J. Zhou, S. J. Lancaster, D. A. Walker, S. Beck, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 223;
- [81] T. Chivers, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *115*, 1;
- [82] D. Naumann, T. Wieland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 47;
- [83] H. J. Frohn, S. Jakobs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 625;
- [84] M. Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, *17*, 5908;
- [85] K. Moock, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *561*, 132;
- [86] M. R. Colman, T. D. Newbound, L. J. Marshall, M. D. Noirot, M. M. Miller, G. P. Wulfsberg, J. S. Frye, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Amer. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2349;
- [87] P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Amer. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6277;
- [88] D. M. Van Segen, P. K. Hurlburt, M. D. Noirot, L. R. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1423;
- [89] D. M. Van Segen, P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Amer. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10995;
- [90] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, S. F. Dec, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 373;
- [91] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, J. S. Luck, S. F. Dec, J. D. Webb, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Amer. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10003;
- [92] J. J. Rack, B. Moasser, J. D. Gargulak, W. L. Gladfelter, H. D. Hochheimer, S. H. Strauss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 685;
- [93] H. P. A. Mercier, J. C. P. Saunders, G. T. Schrobilgen, *J. Amer. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2921;
- [94] D. M. Van Segen, P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 34533464;
- [95] W. J. Casteel, P. Kolb, N. LeBlond, H. P. A. Mercier, G. T. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 929;
- [96] M. Gerken, P. Kolb, A. Wegner, H. P. A. Mercier, H. Borrmann, D. A. Dixon, G. T. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2813;
- [97] T. S. Cameron, I. Krossing, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2001;
- [98] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490;
- [99] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83;
- [100] S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, L. R. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503;
- [101] I. Krossing, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*;
- [102] M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475;
- [103] G. Pawelke, H. Bürger, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 147;
- [104] G. Pawelke, H. Bürger, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 243;
- [105] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696; [Publikation 3.2](#)
- [106] N. Ignatiev, P. Sartori, **1998**, DE 19641138 A1, WO 9815562
- [107] U. Heider, V. Hilarius, P. Sartori, N. Ignatiev, **2000**, DE 19846636 A1, WO 2000021969
- [108] N. Ignat'ev, P. Sartori, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *103*, 57;
- [109] B. T. King, J. Michl, *J. Amer. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10255;

- [110] U. Welz-Biermann, N. Ignatyev, M. Weiden, M. Schmidt, U. Heider, A. Miller, H. Willner, P. Sartori, **2003**, DE 10216998 A1, WO 2003087113 A1
- [111] N. Ignatyev, U. Welz-Biermann, M. Schmidt, M. Weiden, U. Heider, H. Willner, P. Sartori, A. Miller, **2003**, DE 10216996 A1, WO 2003087020
- [112] N. Ignatyev, M. Schmidt, A. Kuehner, V. Hilarius, U. Heider, A. Kucheryna, P. Sartori, H. Willner, **2003**, DE 10130940 A1, WO 2003002579 A1
- [113] S. H. Strauss, S. V. Ivanov, A. J. Lupinetti, **1998**, WO 98/43983, US 6,130,357
- [114] S. V. Ivanov, A. J. Lupinetti, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *89*, 65;
- [115] S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, L. R. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Amer. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224;
- [116] S. M. Ivanova, S. V. Ivanov, S. M. Miller, L. R. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3756;
- [117] S. H. Strauss, O. G. Polyakov, J. W. Hammel, S. M. Ivanova, S. V. Ivanov, M. D. Havighurst, **2000**, US 6,114,266, EP 1048344
- [118] S. H. Strauss, S. V. Ivanov, A. J. Lupinetti, **2001**, US 6,180,829 B1
- [119] S. H. Strauss, S. V. Ivanov, **2002**, WO 02/36557 A2
- [120] S. H. Strauss, S. V. Ivanov, **2002**, WO 02/42367 A2
- [121] S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4694;
- [122] S. V. Ivanov, J. A. Davis, S. M. Miller, L. R. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4489;
- [123] M. Schmidt, A. Kühner, H. Willner, E. Bernhardt, **29.05.2002**, DE 10055811 A1; [Publikation 3.1](#)
- [124] O. G. Polyakov, B. G. Nolan, B. P. Fauber, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1735;
- [125] C. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325;
- [126] S. H. Strauss, *Spec. Publ. - Royal Soc. Chem.* **2000**, *253*, 44;
- [127] C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, 1669;
- [128] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 93;
- [129] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560; [Publikation 1.1](#)
- [130] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 677; [Publikation 1.3](#)
- [131] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Amer. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7735;
- [132] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1229; [Publikation 1.4](#)
- [133] U. Welz-Biermann, N. Ignatjev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, **26.08.2004**, DE 10306617 A1; [Publikation 1.5](#)
- [134] G. Wittig, P. Raff, *Z. Naturforsch.* **1951**, *6 b*, 225;
- [135] G. Wittig, H. Bille, *Z. Naturforsch.* **1951**, *6 b*, 226;
- [136] C. Grundmann, E. Beyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1948;
- [137] R. C. Wade, E. A. Sullivan, J. R. Berschied, K. F. Purcell, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2146;
- [138] J. R. Berschied, K. F. Purcell, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 624;
- [139] L. W. Hall, D. W. Lowman, P. D. Ellis, J. D. Odom, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 580;
- [140] J. Emri, B. Györi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1303;
- [141] R. O. Hutchins, N. R. Natale, *Org. Prep. Proc. Int.* **1979**, *11*, 201;
- [142] B. Györi, J. Emri, I. Fehe'ér, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 17;

- [143] B. F. Spielvogel, F. U. Ahmed, M. K. Das, A. T. McPhail, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3263;
- [144] J. Emri, B. Györi, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2353;
- [145] E. Bessler, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *352*, 67;
- [146] H. Yao, M. L. Kuhlman, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6256;
- [147] E. Bessler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 38;
- [148] S. Brownstein, G. Latremouille, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 2764;
- [149] M. Berkei, E. Bernhardt, M. Schürmann, M. Mehring, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1734; [Publikation 1.2](#)
- [150] J. K. Rasmussen, S. M. Heilmann, L. R. Krepski, *Adv. Silicon Chem.* **1991**, *1*, 65;
- [151] E. C. Evers, W. O. Freitag, J. N. Keith, W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid, S. Sujshi, *J. Amer. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4493;
- [152] E. C. Evers, W. O. Freitag, W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid, *J. Amer. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5106;
- [153] E. C. Evers, W. O. Freitag, W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid, S. Sujshi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *13*, 239;
- [154] K. Seppelt, *private communications*;
- [155] T. Küppers, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1666; [Publikation 1.7](#)
- [156] A. Perret, R. Perrot, *Helv. Chim. Acta* **1932**, *15*, 1165;
- [157] J. A. Lely, J. M. Bijvoet, *Rec. Trav. Chim.* **1942**, *61*, 244;
- [158] I. B. Johns, H. R. DiPietro, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1970;
- [159] E. Kurras, C. Richter, Ger.(East) 57,113 (C.A. 1968, 68, 88664g)
- [160] K. Rossmannith, *Monatsh. Chem.* **1966**, *97*, 1698;
- [161] K. Mai, G. Patil, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3545;
- [162] M. C. DeLong, F. Rosenberger, *J. Cryst. Growth* **1986**, *75*, 164;
- [163] T. J. Markley, B. H. Toby, R. M. Pearlstein, D. Ramprasad, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3376;
- [164] H. D. B. Jenkins, K. F. Pratt, T. C. Waddington, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 213;
- [165] *JANAF Thermochemical Tables*, ACS and AIP, Midland, Michigan, **1986**.
- [166] W. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 290;
- [167] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1015; [Publikation 1.6](#)
- [168] E. Bernhardt, D. J. Brauer, M. Finze, H. Willner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6532; [Publikation 2.1](#)
- [169] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, U. Welz-Biermann, N. Ignatjev, **27.04.2006**, DE 102004051278 A1; [Publikation 3.6](#)
- [170] E. Müller, in *Sauerstoff-Verbindungen III, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weil)*, Vol. 8, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1952**.
- [171] J. Falbe, in *Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weil)*, Vol. E5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1985**.
- [172] U. Bergsträßer, S. J. Collier, Y. Ito, S. Kanemasa, P. Langer, S.-I. Murahashi, M. North, J. Podlech, A. Schmidt, L. R. Subramanian, M. Suginome, in *Science of Synthesis, Three Carbon-Heteroatom Bonds: Nitriles, Isocyanides, and Derivatives (Houben-Weil)*, Vol. 19, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2004**.
- [173] G. A. Molander, B. P. Hoag, *Organometallics* **2003**, *22*, 3313;
- [174] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 248; [Publikation 3.7](#)
- [175] T. E. Stevens, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1627;
- [176] M. T. Baker, J. A. Ruzicka, J. H. Tinker, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *94*, 123;
- [177] S. Rozen, D. Rechavi, A. Hagooly, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *111*, 161;

- [178] J. B. Hynes, T. E. Austin, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 488;
- [179] D. E. Young, L. R. Anderson, W. B. Fox, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 395;
- [180] R. F. Swindell, R. M. Zaborowski, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1635;
- [181] R. A. De Marco, J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **1971/72**, *1*, 269;
- [182] K. E. Peterman, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2705;
- [183] K. E. Peterman, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1223;
- [184] A. Sekiya, D. D. DesMarteau, *J. Amer. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7640;
- [185] A. Sekiya, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1;
- [186] J. S. Thrasher, C. W. Bauknight, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1598;
- [187] H. M. Marsden, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 169;
- [188] Q.-C. Mir, D. D. DesMarteau, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *48*, 367;
- [189] J. Foropoulos, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2699;
- [190] M. Lustig, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1064;
- [191] C. W. Tullock, D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 2016;
- [192] A. Waterfeld, R. Mews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 839;
- [193] A. Waterfeld, M. Geisel, R. Mews, *J. Fluorine Chem.* **1982**, *21*, 58;
- [194] A. Waterfeld, W. Isenberg, R. Mews, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 724;
- [195] M. Geisel, A. Waterfeld, R. Mews, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4459;
- [196] M. Geisel, R. Mews, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 107;
- [197] M. Geisel, R. Mews, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1675;
- [198] G. Knitter, U. Behrens, E. Lork, R. Mews, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 233;
- [199] W. J. Chambers, C. W. Tullock, D. D. Coffman, *J. Amer. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2337;
- [200] B. A. O'Brien, J. S. Thrasher, C. W. Bauknight, M. L. Robin, D. D. DesMarteau, *J. Amer. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4266;
- [201] S.-C. Chang, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 805;
- [202] B. A. O'Brien, D. D. DesMarteau, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1467;
- [203] J. K. Ruff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1675;
- [204] W. J. Chambers, C. W. Tullock, D. D. Coffman, *J. Amer. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1269;
- [205] J. B. Hynes, L. A. Bigelow, *J. Amer. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2751;
- [206] B. D. Bishop, J. B. Hynes, L. A. Bigelow, *J. Amer. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1606;
- [207] B. D. Bishop, J. B. Hynes, L. A. Bigelow, *J. Amer. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1827;
- [208] J. B. Hynes, B. D. Bishop, L. A. Bigelow, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 417;
- [209] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 967; [Publikation 4.1](#)
- [210] S. Balters, E. Bernhardt, H. Willner, T. Berends, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 257; [Publikation 4.2](#)
- [211] S. Balters, Dissertation, Wuppertal **2005**.
- [212] A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 823; [Publikation 5.1](#)
- [213] M. Finze, Dissertation, Hannover **2004**.
- [214] B. Baasner, H. Hagemann, J. C. Tatlow, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed. 1952- 2000, E10b/Part 2*, 418;
- [215] R. P. Hughes, A. L. Linder, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11544;
- [216] *Gmelins Handbuch der Anorganischer Chemie, Borverbindungen, Teil 10, Vol. 37*, Springer, Berlin, **1976**.
- [217] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1082; [Publikation 6.1](#)
- [218] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4254; [Publikation 6.2](#)

- [219] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6653; [Publikation 6.3](#)
- [220] N. Ignatjev, U. Welz-Biermann, H. Willner, M. Finze, E. Bernhardt, **24.03.2005**, DE 10338834 A1; [Publikation 3.4](#)
- [221] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10717; [Publikation 6.4](#)
- [222] M. Finze, E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, J. Hung, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2005**, *24*, 5103; [Publikation 3.5](#)
- [223] U. Welz-Biermann, N. Ignatjev, M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, **23.03.2006**, DE 102004036299 A1; [Publikation 6.5](#)
- [224] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2006**, *25*, 3070; [Publikation 6.6](#)
- [225] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2123; [Publikation 5.3](#)
- [226] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, M. Zähres, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 490; [Publikation 5.4](#)
- [227] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8276; [Publikation 5.5](#)
- [228] W. W. Wilson, A. Vij, V. Vij, E. Bernhardt, K. O. Christe, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2840; [Publikation 3.3](#)
- [229] Q. Xu, S. Inoue, Y. Souma, H. Nakatani, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 147;
- [230] E. Bernhardt, D. J. Brauer, M. Finze, H. Willner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2985; [Publikation 7.1](#)
- [231] M. F. Hawthorne, K. Shelly, F. Li, *Chem. Commun.* **2002**, 547;
- [232] A. Kaczmarczyk, R. D. Dobrott, W. N. Lipscomb, *Proc. Natl. Acad. US* **1962**, *48*, 729;
- [233] N. E. Miller, J. A. Forstner, M. E. L., *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1690;
- [234] R. D. Dobrott, L. B. Friedman, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 866;
- [235] P. Kaur, S. D. Perera, T. Jelinek, B. Stibr, J. D. Kennedy, W. Clegg, M. Thornton-Pett, *Chem. Commun.* **1997**, 217;
- [236] J. H. Enemark, L. B. Friedman, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2165;
- [237] L. B. Friedman, R. D. Dobrott, W. N. Lipscomb, *J. Amer. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3505;
- [238] L. B. Friedman, Harvard (Cambridge, MA), **1966**.
- [239] N. E. Miller, **1968**, US 3,404,959

Publikationsliste

- 1. Bernhardt, E.A., Sinitsyn, M.N., Minin, V.V., Kokunov, Yu.V. -**
Synthesis and properties of osmium(III) carbonylhalides
Russian Journal of Inorganic Chemistry **1991**, 36(10), 1452-1456
Zh. Neorg. Khim. **1991**, 36(10), 2585-2592
- 2. Bernhardt, E.A., Ellern, A.M., Sinitsyn, M.N., Strutshkov, Yu.T., Kokunov, Yu.V. -**
Preparation and crystal structures of potassium and caesium trichlorotricarbonyl osmates(II)
 $K[Os(CO)_3Cl_3]$ and $Cs[Os(CO)_3Cl_3]$
Russian Journal of Inorganic Chemistry **1992**, 37(9), 1032-1036
Zh. Neorg. Khim. **1992**, 37(9), 1997-2005
- 3. Bernhardt, E.A., Veselova, T.V., Sinitsyn, M.N., Kokunov, Yu.V. -**
Osmium Dicarbonyl Halides
Russian Journal of Inorganic Chemistry **1993**, 38(1), 94-97
Zh. Neorg. Khim. **1993**, 38(1), 103-107
- 4. Bernhardt, E.A., Ellern, A.M., Antipin, M.Yu., Strutshkov, Yu.T., Sinitsyn, M.N., Kokunov, Yu.V. -**
X-ray Structure of *trans*-(Bu₄N)[Os(CO)₂Br₄]
Russian Journal of Inorganic Chemistry **1993**, 38(8), 1224-1226
Zh. Neorg. Khim. **1993**, 38(8), 1317-1319
- 5. Bernhardt, E.A., Ellern, A.M., Antipin, M.Yu., Strutshkov, Yu.T., Sinitsyn, M.N., Kokunov, Yu.V. -**
Synthesis and X-ray Diffraction Study of $K_2[OsCOCl_5] \cdot H_2O$
Russian Journal of Inorganic Chemistry **1993**, 38(9), 1409-1412
Zh. Neorg. Khim. **1993**, 38(9), 1509-1513
- 6. Bernhardt, E.A. -**
Darstellung, Stereochemie und physikalisch-chemische Eigenschaften von
Carbonylhalogenokomplexen des Osmiums (II) und (III)
Dissertation, Moskau **1993**

7. Bernhardt,E.A., Komozin,P.N. -

g-Tensor theory for strongly distorted octahedral low-spin d^5 Complexes

Journal of Structural Chemistry **1994**, 35(1), 27-42

Zh. Strukt. Khim. **1994**, 35(1), 31-48

8 Bernhardt,E.A., Marov,I.N. Belyaeva W.K., Kokunov,Yu.V. -

EPR Study of the Electronic Structure of Osmium(III) Monocarbonylhalide Complexes *trans*- $[\text{OsCOX}_4\text{Y}]^{n-}$ (X=Cl,Br,I; Y=Cl,Br,I(n=2), H₂O(n=1))

Russian Journal of Inorganic Chemistry **1994**, 39(9), 1485-1491

Zh. Neorg. Khim. **1994**, 39(9), 1554-1560

9. Bernhardt,E.A., Antipin,M.Yu., Sinitsyn,M.N., Strutshkov,Yu.T., -

Crystal Structure of $\text{K}_6[\{\text{OsCOCl}_5\} \cdot \{\text{fac-Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_3\}_4]$

Russian Journal of Inorganic Chemistry **1994**, 39(12), 1916-1920

Zh. Neorg. Khim. **1994**, 39(12), 2001-2005

10. Gorbunova,Yu.E., Bernhardt,E.A., Sinitsyn,M.N., Kanisheva,A.S., Mihailov,Yu.N., Buslaev,Yu.A.-

The Synthesis and X-ray Crystal Structure of *trans*-(Ph₄As)[OsCOCl₄(H₂O)]

Russian Journal of Inorganic Chemistry **1994**, 39(12), 1921-1925

Zh. Neorg. Khim. **1994**, 39(12), 2006-2010

11. Bernhardt,E.A., Buslaev,Yu.A., Gorbunova,Yu.E., Kanisheva,A.S., Mihailov,Yu.N., Sinitsyn,M.N. -

Synthesis and Crystal Structure of Potassium Monocarbonylpentabromoosmate $\text{K}_2[\text{OsCOBr}_5]$

Russian Journal of Inorganic Chemistry **1995**, 40(1), 88-89

Zh. Neorg. Khim. **1995**, 40(1), 92-93

12. Komozin,P.N., Bernhardt,E.A., Belyaeva,V.K., Marov,I.N. -

Structure and Behavior of Ru(III), Os(III), and Ir(IV) Complexes in Halohydrogen Acid Solutions as Evidenced by EPR

Russian Journal of Inorganic Chemistry **1995**, 40(3), 478-482

Zh. Neorg. Khim. **1995**, 40(3), 496-500

13. Bernhardt, E.A., Komozin, P.N., Belyaeva, V.K., Marov, I.N. -

Electronic Structure of Chlorostannate(II) Complexes of Ru(III) and Os(III) as Evidenced by EPR Spectra

Russian Journal of Inorganic Chemistry **1995**, 40(3), 483-485

Zh. Neorg. Khim. **1995**, 40(3), 501-503

14. Bernhardt, E.A., Sinitsyn, M.N. -

Interaction of Osmium Carbonyl Halides with Fluorinating Agents

Russian Journal of Inorganic Chemistry **1995**, 40(7), 1117-1119

Zh. Neorg. Khim. **1995**, 40(7), 1159-1161

15. Bernhardt, E.A., Sinitsyn, M.N. -

Carbonyl Fluorides of Platinum Group Metals and Rhenium

Russian Journal of Inorganic Chemistry **1995**, 40(7), 1120-1126

Zh. Neorg. Khim. **1995**, 40(7), 1162-1168

16. Sinitsyn, M.N., Gorbunova, Yu.E., Bernhardt, E.A., Kanisheva, A.S., Mihailov, Yu.N., Buslaev, Yu.A. -

Synthesis and Crystal Structure of $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{OsNOI}_4\text{F}]$

Russian Journal of Inorganic Chemistry **1995**, 40(9), 1421-1423

Zh. Neorg. Khim. **1995**, 40(9), 1474-1476

17. Bernhardt, E.A., Marov, I.N., Belyaeva, V.K. -

Electronic Structure and EPR Spectra of Trinuclear Ruthenium and Iridium Carboxylato and Sulfato Complexes

Russian Journal of Inorganic Chemistry **1995**, 40(9), 1455-1464

Zh. Neorg. Khim. **1995**, 40(9), 1510-1519

18. Bernhardt, E.A., Gorbunova, Yu.E., Kanisheva, A.S., Mihailov, Yu.N., Sinitsyn, M.N., Buslaev, Yu.A. -

$\text{Rb}_{1.24}(\text{NH}_4)_{0.76}[\text{OsCOCl}_5]$ Crystals: Synthesis and X-ray Diffraction Study

Russian Journal of Inorganic Chemistry **1996**, 41(12), 1939-1941

Zh. Neorg. Khim. **1996**, 41(12), 2044-2046

19. Bernhardt, E.A., Komozin, P.N. -

Theory of g-Tensor and Hyperfine Couplings for Octahedral Low-Spin d^5 Complexes

Russian Journal of Inorganic Chemistry **1997**, 42(4), 540-547

Zh. Neorg. Khim. **1997**, 42(4), 614-631

20. Bernhardt, E., Preetz, W. -

Kristallstruktur, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von *trans*-
(TEA)₂[OsL₄(CO)₂]

Z.Anorg.Allg.Chem. **1997**, 623(6), 937-940

21. Bernhardt, E., Preetz, W. -

Darstellung, Kristallstruktur, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von
K₂[OsCl₅(CO)]•H₂O

Z.Anorg.Allg.Chem. **1997**, 623(7), 1074-1080

22. Bernhardt, E., Preetz, W. -

Kristallstruktur, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von K₂[IrCl₅(NH₃)]

Z.Anorg.Allg.Chem. **1997**, 623(9), 1389-1392

23. Bernhardt, E., Preetz, W. -

Synthese und spektroskopische Charakterisierung von Fluorocarbonylkomplexen sowie
Normalkoordinatenanalyse und Kristallstruktur von *fac*-[OsF₃Br₂(CO)]²⁻

Z.Anorg.Allg.Chem. **1998**, 624(4), 694-700

24. Bernhardt, E., Willner, H., Aubke, F. -

Das Carbonylchlor(I)-Kation [ClCO]⁺

Angew. Chem. **1999**, 111(6), 830-831;

The Carbonyl Chlorine(I) Cation [ClCO]⁺

Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, 38(6), 823-825

**25. Bernhardt, E., Bley, B., Wartchow, R., Willner, H., Bill, E., Kuhn, P., Sham, I.H.T.,
Bodenbinder, M., Bröchler, R., Aubke, F. -**

Hexakis(carbonyl)iron(II)undecafluorodiantimonate(V), $[\text{Fe}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$, and – Hexafluoroantimonate(V), $[\text{Fe}(\text{CO})_6][\text{SbF}_6]_2$, Their Syntheses, and Spectroscopic and Structural Characterisation by single crystal X-ray Diffraction and Normal coordinate Analysis

J. Amer. Chem. Soc. **1999**, *121*(31), 7188-7200

26. Bernhardt, E., Willner, H., Jonas, V., Thiel, W., Aubke, F. -

Das Tetrakis(carbonyl)dioxoosmium(VI) Kation: *trans*- $[\text{OsO}_2(\text{CO})_4]^{2+}$
Angew. Chem. **2000**, *112*(1), 173-176;

The Tetrakis(carbonyl)dioxoosmium(VI) Cation: *trans*- $[\text{OsO}_2(\text{CO})_4]^{2+}$
Angew. Chem. Int. Ed. **2000**, *39*(1), 168-171

27. E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner -

Die Tetracyanoborate $\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4]$, $\text{M}^+ = [\text{Bu}_4\text{N}]^+, \text{Ag}^+, \text{K}^+$
Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, *626*(2), 560-568.

28. M. Schmidt, A. Kühner, H. Willner, E. Bernhardt-Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

Tetrakisfluoroalkylborat-Salze und deren Verwendung als Leitsalze

DE 10055811 A1, **29.05.2002 (10.11.2000)**

EP 1205480 A2, **15.05.2002 (19.10.2001)**

EP 1205480 A3, **26.03.2003 (19.10.2001)**

BR 200105196 A, **25.06.2002 (9.11.2001)**

CA 2363416 A1, **10.05.2002 (9.11.2001)**

JP 2002308884 AA, **23.10.2002 (9.11.2001)**

RU 2001130177 A, **20.12.2003 (9.11.2001)**

KR 102002036760 AA, **16.05.2002 (9.11.2001)**

US 20020090547 A1, **11.07.2002 (9.11.2001)**

US 6815119 B2, **9.11.2004 (9.11.2001)**

29. E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger -

Synthesis and Properties of the tetrakis(trifluoromethyl)borate Anion, $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$: Structure Determination of $\text{Cs}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ by Single-Crystal X-ray Diffraction
Chem. Eur. J. **2001**, *7*(21), 4696-4705.

30. A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke -

Carbonyltris(trifluormethyl)boran, $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$, ein ungewöhnliches Borcarbonyl
Angew. Chem. **2002**, *114(5)*, 823-825.

Carbonyltris(trifluoromethyl)borane, $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$, An Unusual Boron Carbonyl
Angew. Chem, Int. Ed. **2002**, *41(5)*, 799-801.

31. M. Berkei, E. Bernhardt, M. Schürmann, M. Mehring, H. Willner -

Darstellung, spektroskopische Charakterisierung und Kristallstrukturen von Quecksilber(II)-bis(tetracyanoborat) $\text{Hg}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und Diquecksilber(I)-bis(tetracyanoborat) $\text{Hg}_2[\text{B}(\text{CN})_4]_2$
Z. Anorg. Allg. Chem. **2002**, *628*, 1734-1740.

32. M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke -

Tris(trifluoromethyl)borane Carbonyl, $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ -Synthesis, Physical, Chemical and Spectroscopic Properties, Gas Phase, and Solid State Structure
J. Amer. Chem. Soc. **2002**, *124(51)*, 15385-15398.

33. E. Bernhardt, H. Willner, A. Kornath, J. Breidung, M. Bühl, V. Jonas, W. Thiel -
 D_{3d} Ground-State Structure of $\text{V}(\text{CO})_6$: A Combined Matrix Isolation and ab Initio Study of the Jahn-Teller Effect

J. Phys. Chem. A **2003**, *107(6)*, 859-868

34. E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann -

Die Reaktionen von $\text{M}[\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}$) und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OBF}_3$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$. Bildung von $\text{M}[\text{BF}_x(\text{CN})_{4-x}]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}; x = 1, 2$) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCBF}_x(\text{CN})_{3-x}$, ($x = 0, 1$).
Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, *629*, 677-685.

35. W. W. Wilson, A. Vij, V. Vij, E. Bernhardt, K. O. Christe -

Polynitrogen Chemistry: Preparation and Characterization of $(\text{N}_5)_2\text{SnF}_6$, N_5SnF_5 , and $\text{N}_5[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$
Chem. Eur. J. **2003**, *9*, 2840-2844.

36. M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann -

Das Fluoracyltris(trifluormethyl)borat-Ion, $[(CF_3)_3BC(O)F]^-$, ein Fluoracylkomplex des Bors
Angew. Chem. **2003**, *115*(9), 1082-1085.

The Fluoracyltris(trifluoromethyl)borate Ion, $[(CF_3)_3BC(O)F]^-$, a Fluoracylboron Complex
Angew. Chem, Int. Ed. **2003**, *42*(9), 1052-1055.

37. E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke -

$[Co(CO)_5][(CF_3)_3BF]$: ein stabiles Salz eines homoleptischen trigonal-bipyramidalen
Metallcarbonyl-Kations

Angew. Chem. **2003**, *115*, 2123-2125.

$[Co(CO)_5][(CF_3)_3BF]$: A Stable Salt of a Homoleptic Trigonal-Bipyramidal Metall-Carbonyl
Cation

Angew. Chem, Int. Ed. **2003**, *42*, 2077-2079.

38. E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner -

Eine effiziente Synthese von Tetracyanoboraten durch Sinterprozesse

Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, *629*, 1229-1234.

**39. U. Welz-Biermann, N. Ignatjev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner-
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE**

Salze mit Cyanoborat-Anionen

DE 10306617 A1, **26.08.2004 (14.02.2003)**

AT 340799 E, **15.10.2006 (15.01.2004)**

CA 2515856 A1, **26.08.2004 (15.01.2004)**

CN 1751053 A, **22.03.2006 (15.01.2004)**

EP 1726594 A1, **29.11.2006 (15.01.2004)**

EP 1726593 A1, **29.11.2006 (15.01.2004)**

EP 1592696 B1, **27.09.2006 (15.01.2004)**

EP 1592696 B1, **27.09.2006 (15.01.2004)**

RU 2005128348 A, **10.04.2006 (15.01.2004)**

WO 2004072089 B1, **26.08.2004 (15.01.2004)**

KR 102005100685 AA, **19.10.2005 (12.08.2005)**

US 20060222584 A1, **05.10.2006 (15.08.2005)**

40. M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, M. Zähres -

Rearrangement Reactions of the Transient Lewis Acids $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ and $(\text{CF}_3)_3\text{BCF}_2$: An Experimental and Theoretical Study

Inorg. Chem. **2004**, *43*(2), 490-505.

41. E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner -

Synthesis and NMR spectroscopic investigation of salts containing the novel $[\text{Au}(\text{CF}_3)_n\text{X}_{4-n}]^-$ ($n = 1-4$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{CN}$) anions

J. Fluorine Chem. **2004**, *125*, 967-973.

42. S. Balters, E. Bernhardt, H. Willner, T. Berends -

Synthesen und NMR-Untersuchungen von Salzen mit den neuen Anionen

$[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{2-}$ ($n = 0 - 5$, $\text{X} = \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{CN}$) und die Kristallstrukturanalyse von $\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Z. Anorg. Allg. Chem. **2004**, *630*, 257-267.

43. M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann -

$[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]^-$ und $[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$ - Erste thermisch stabile Phosphaethynyl- und Arsaethynyl-Komplexe.

Angew. Chem. **2004**, *116*, 4254-4257.

$[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]^-$ and $[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$: Thermally stable Phosphaethynyl- und Arsaethynyl-complexes.

Angew. Chem, Int. Ed. **2004**, *43*, 4160-4163.

44. N. Ignatjev, U. Welz-Biermann, H. Willner, M. Finze, E. Bernhardt-

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

Fluoroalkylborat-Farbstoffe

DE 10338834 A1, **24.03.2005 (21.08.2003)**

DE 10357359 A1, **07.07.2005 (09.12.2003)**

EP 1660591 A1, **31.05.2006 (22.07.2004)**

WO 2005021661 A1, **10.03.2005 (22.07.2004)**

45. M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke -

Homoleptic, σ -bonded octahedral superelectrophilic metal carbonyl Cations of Iron(II), Ruthenium(II), and Osmium(II). Part 1: Syntheses, thermochemical, and vibrational

characterizations, and molecular Structures as $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ and $[\text{SbF}_6]^-$ Salts. A comprehensive, comparative study.

J. Amer. Chem. Soc. **2005**, *44(12)*, 4189-4205.

46. M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke -

Homoleptic, σ -bonded octahedral superelectrophilic metal carbonyl cations of Iron(II), Ruthenium(II), and Osmium(II). Part 2: Syntheses and characterizations of $[\text{M}(\text{CO})_6][\text{BF}_4]_2$ (M = Fe, Ru, Os)

J. Amer. Chem. Soc. **2005**, *44(12)*, 4206-4214.

47. T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling -

Tetracyanoborate salts $\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4]$ with M = singly charged cations: properties, and structures.

Inorg. Chem. **2005**, *44(4)*, 1015-1022.

48. M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann -

Haloacyl complexes of Boron, $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Hal}]^-$ (Hal = F, Cl, Br, I)

Chem. Eur. J. **2005**, *11*, 6653-6665.

49. M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann -

Cyano- and Isocyanotris(trifluoromethyl)borates: syntheses, spectroscopic properties, and solid state structures of $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$ and $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]$

J. Amer. Chem. Soc. **2005**, *127(30)*, 10717-10722.

50. M. Finze, E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, J. Hung, R. M. Waymouth -

$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ and $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ salts of the Borate anions $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$, $[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]^-$, and $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$

Organometallics **2005**, *24(21)*, 5103-5109.

51. U. Welz-Biermann, N. Ignatjev, M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner-

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

Salze mit Alkoxytris(fluoralkyl)borat-Anionen

DE 102004036299 A1, **23.03.2006 (27.07.2004)**

WO 2006010455 A3, **13.04.2006 (09.07.2005)**

WO 2006010455 A2, **02.02.2006 (09.07.2005)**

53. M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, U. Welz-Biermann, N. Ignatjev-Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

Neue borhaltige starke Säuren, deren Herstellung und Verwendung

DE 102004051278 A1, **27.04.2006 (21.10.2004)**

WO 2006045405 A1, **04.05.2006 (04.10.2005)**

54. E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner -

Eine neue Synthese für Nitrosyl-Salze mit schwachkoordinierenden Anionen am Beispiel von $\text{NO}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$

Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, 632, 248-250.

55. M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann -

$(\text{PPh}_3)_3\text{RhCNB}(\text{CF}_3)_3$ and $(\text{PPh}_3)_3\text{RhNCB}(\text{CF}_3)_3$: Isocyano- and Cyanoborate Complexes of Tris(triphenylphosphine)rhodium(I)

Organometallics **2006**, 25(12), 3070-3075.

56. E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke -

Salts of the Cobalt(I) Complexes $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ and $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]^+$ and the Lewis Acid-Base Adduct $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO-B}(\text{CF}_3)_3$

Chem. Eur. J. **2006**, 12(32), 8276-8283.

57. E. Bernhardt, D. J. Brauer, M. Finze, H. Willner -

$[\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_4]^-$ und $[\text{B}(\text{CNCH}_3)_4]^{3+}$ - homoleptische Borkomplexe mit Carboxy- und Methylisocyanid-Liganden.

Angew. Chem. **2006**, 118, 6532-6534.

$[\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_4]^-$ und $[\text{B}(\text{CNCH}_3)_4]^{3+}$ - homoleptic Boron Complexes containing Carboxy und Methylisocyanide Ligands.

Angew. Chem, Int. Ed. **2006**, 45, 6383-6386.

58. E. Bernhardt, D. J. Brauer, M. Finze, H. Willner -

closo- $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ - Ein flächenverknüpftes di-ikosaedrisches Borat-Anion.

Angew. Chem. **2007**, 119(16), 2985-2988.

closo- $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ - a face-fused di-icosahedral borate anion

Angew. Chem, Int. Ed. **2007**, *46*(16), 2927-2930.

59. T. Küppers, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner -

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

Z. Anorg. Allg. Chem. **2007**, *633*, 1666-1672.

60. M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner -

Trifluormethylborane und -borate – Neue Synthesestrategien und Anwendungen.

Angew. Chem. **2007**, *119*, 9340-9357.

Trifluoromethylboranes and -borates – New Synthetic Strategies and Applications

Angew. Chem, Int. Ed. **2007**, *46*, 9180-9196.

61. T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann -

$[\text{Me}_3\text{Si}][\text{R-CB}_{11}\text{F}_{11}]$, $\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$ – Synthese und Eigenschaften.

Angew. Chem. **2007**, *119*, 6462-6465.

$[\text{Me}_3\text{Si}][\text{R-CB}_{11}\text{F}_{11}]$, $\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$ – synthesis and properties.

Angew. Chem, Int. Ed. **2007**, *46*, 6346-6349.

Lebenslauf

Name: Eduard Bernhardt

Geburtsdatum/-ort: 14. Januar 1965, Karaganda, UdSSR

Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

Schulbildung (Abschluß): Polytechnische Oberschule mit Abitur
1972 - 1982 in Shirnowsk, UdSSR

Studium:

1982 Immatrikulation am Moskauer Institut für Feinchemische Technologie

1983 - 1985 Wehrdienst

1985 - 1989 Fortsetzung des Studiums

Sept. 1988 - Dez. 1988 Berufspraktikum

Sept. 1989 - Febr. 1990 Diplomarbeit mit Prädikat „ausgezeichnet“ zum Thema:
„Synthese und Untersuchung von Carbonylosmaten“

16. Februar 1990 Abschluß als Diplom-Ingenieur für physikalische Chemie

Praktische Tätigkeit:

Aug. 1990 - Sept. 1993 Doktorarbeit am Moskauer Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Russischen Akademie der Wissenschaften

21. Sept. 1993 Promotion, Thema der Dissertation: „Synthese, Stereochemie und physikalisch-chemische Eigenschaften von Carbonylkomplexen des Osmiums“

Sept. 1993 - Febr. 1995 Chef-Chemiker in der Aktiengesellschaft „HAST“, Moskau. Zusammenarbeit mit dem Moskauer Institut für Geochemie und Analytische Chemie der Russischen Akademie der Wissenschaften

Febr. 1995 Einreise in der BRD

Juli 1996 - Aug. 1997 Postdok. in der Arbeitsgruppe von Prof. Preetz an der Universität Kiel

Febr. 1998 - Apr. 2000 Postdok. in der Arbeitsgruppe von Prof. Willner an der Universitäten Hannover und Duisburg

Mai 2000 - Juli 2003 wiss. Angestellter in der Arbeitsgruppe von Prof. Willner an der Universität Duisburg

Seit Aug. 2003 wiss. Angestellter in der Arbeitsgruppe von Prof. Willner an der Universität Wuppertal

Wuppertal, 25.06.2007

Anhang: für die Habilitation verwendete Publikationen,

von den umfangreichen Patentschriften sind hier nur die wesentlichen Auszüge wiedergegeben.

Die Publikationen sind in 7 Themenbereiche aufgeteilt:

1: Tetracyanoborat-Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ - Synthese und Eigenschaften.

Publikationen 1.1 - 1.7, sowie 3.5 und 3.6 aus Themenbereich 3

2: Tetracyanoborat-Derivate $[\text{B}(\text{CNMe})_4]^{3+}$, $[\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_4]^-$.

Publikation 2.1

3: Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ - Synthese und Eigenschaften.

Publikationen 3.1 - 3.7, sowie 5.4 und 5.5 aus Themenbereich 5 und
6.7 aus Themenbereich 6

4: Trifluormethylkomplexe der Übergangsmetalle - Synthese und Eigenschaften.

Publikationen 4.1 und 4.2

5: Tris(trifluormethyl)carbonylboran $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ - Synthese und Eigenschaften.

$(\text{CF}_3)_3\text{BCO}/\text{HF}$ Gemisch als Supersäure.

Publikationen 5.1 - 5.5 und 6.7 aus Themenbereich 6

6: Derivate des Tris(trifluormethyl)carbonylborans.

Publikationen 6.1 - 6.7, sowie 3.5 und 3.6 aus Themenbereich 3

7: Synthese und Eigenschaften von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$.

Publikation 7.1

Themenbereich 1: Tetracyanoborat-Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ - Synthese und Eigenschaften.

Publikationen 1.1 - 1.6, sowie 3.5 und 3.6 aus Themenbereich 3

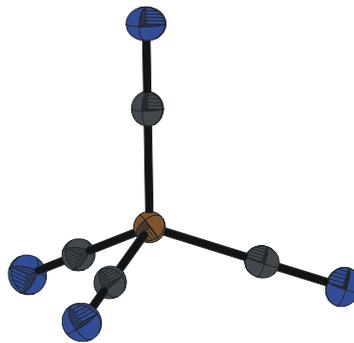


Abb. Das Tetracyanoborat-Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$

Publikation 1.1

E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner -

Die Tetracyanoborate $M[B(CN)_4]$, $M^+ = [Bu_4N]^+$, Ag^+ , K^+

Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626(2), 560-568.

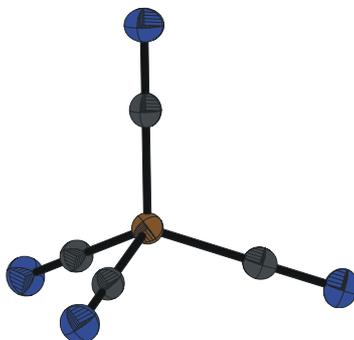


Abb. Das Tetracyanoborat-Anion $[B(CN)_4]^-$

Publikation 1.2

M. Berkei, E. Bernhardt, M. Schürmann, M. Mehring, H. Willner -

Darstellung, spektroskopische Charakterisierung und Kristallstrukturen von Quecksilber(II)-bis(tetracyanoborat) $\text{Hg}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und Diquecksilber(I)-bis(tetracyanoborat) $\text{Hg}_2[\text{B}(\text{CN})_4]_2$

Z. Anorg. Allg. Chem. **2002**, 628, 1734-1740.

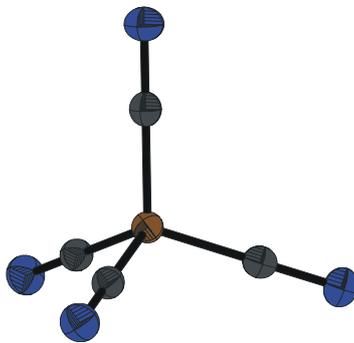


Abb. Das Tetracyanoborat-Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$

Publikation 1.3

E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann -

Die Reaktionen von $M[BF_4]$ ($M = Li, K$) und $(C_2H_5)_2OBF_3$ mit Me_3SiCN . Bildung von $M[BF_x(CN)_{4-x}]$ ($M = Li, K; x = 1, 2$) und $Me_3SiNCBF_x(CN)_{3-x}$, ($x = 0, 1$).

Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629, 677-685.

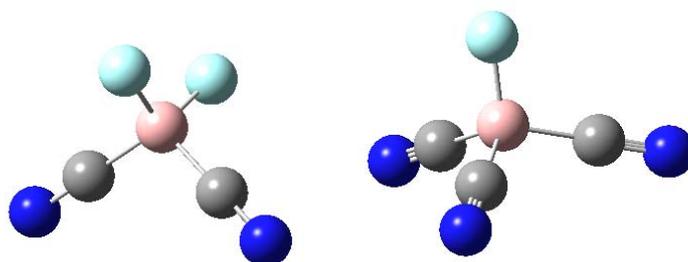


Abb. $[BF_2(CN)_2]^-$ und $[BF(CN)_3]^-$ Anionen

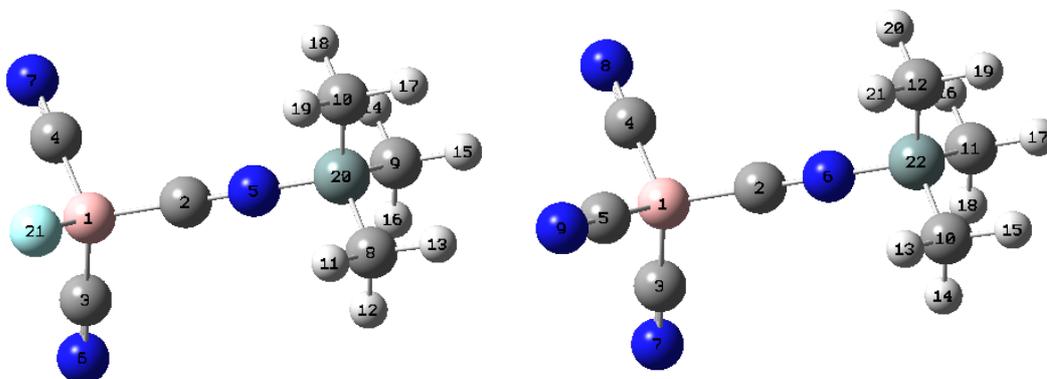


Abb. Trimethylsilyl-Derivate $Me_3SiNCBF(CN)_2$ und $Me_3SiNCB(CN)_3$

Publikation 1.4

E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner -

Eine effiziente Synthese von Tetracyanoboraten durch Sinterprozesse

Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629, 1229-1234.

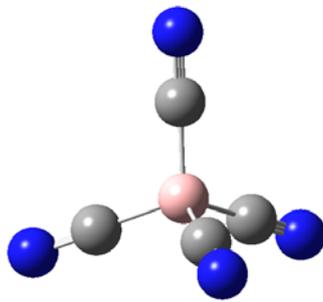


Abb. Das Tetracyanoborat-Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$

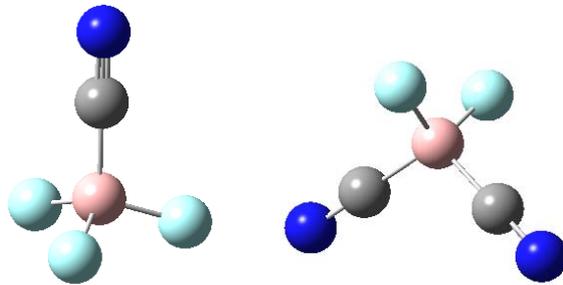


Abb. $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$ und $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ Anionen

Publikation 1.5

U. Welz-Biermann, N. Ignatjev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner-Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

Salze mit Cyanoborat-Anionen

DE 10306617 A1, **26.08.2004 (14.02.2003)**

AT 340799 E, **15.10.2006 (15.01.2004)**

CA 2515856 A1, **26.08.2004 (15.01.2004)**

CN 1751053 A, **22.03.2006 (15.01.2004)**

EP 1726594 A1, **29.11.2006 (15.01.2004)**

EP 1726593 A1, **29.11.2006 (15.01.2004)**

EP 1592696 B1, **27.09.2006 (15.01.2004)**

EP 1592696 B1, **27.09.2006 (15.01.2004)**

RU 2005128348 A, **10.04.2006 (15.01.2004)**

WO 2004072089 B1, **26.08.2004 (15.01.2004)**

KR 102005100685 AA, **19.10.2005 (12.08.2005)**

US 20060222584 A1, **05.10.2006 (15.08.2005)**

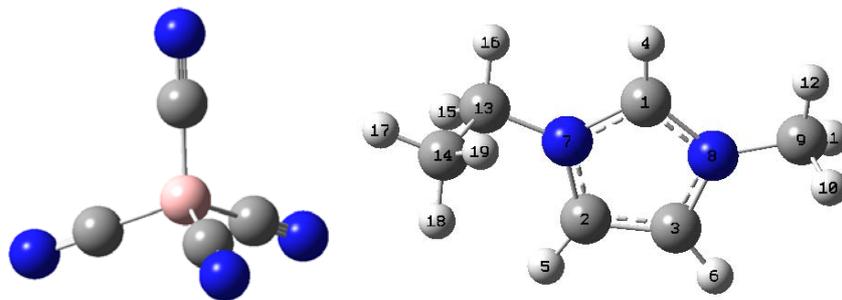


Abb. Tetracyanoborat-Anion [B(CN)₄]⁻ und 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation

Publikation 1.6

T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling -

Tetracyanoborate salts $M[B(CN)_4]$ with M = singly charged cations: properties, and structures.

Inorg. Chem. **2005**, *44*(4), 1015-1022.

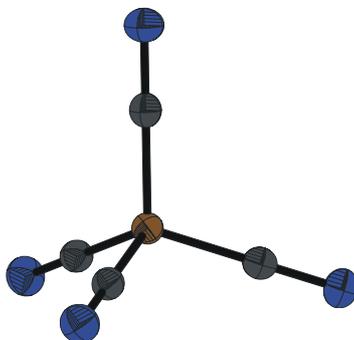


Abb. Das Tetracyanoborat-Anion $[B(CN)_4]^-$

Publikation 1.7

T. Küppers, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner -

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

Z. Anorg. Allg. Chem. **2007**, *633(10)*, 1666-1672.

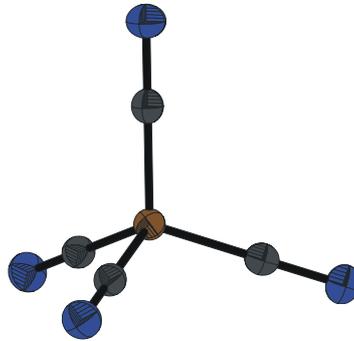


Abb. Das Tetracyanoborat-Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$

Tabelle 5: Atomkoordinaten für [H₃O][B(CN)₄].

Atom	x	y	z
B	0,33333	0,66667	0,3001
C	0,33333	0,66667	0,5600
N	0,33333	0,66667	0,7455
C1	0,2318	0,4636	0,2230
N1	0,1633	0,3267	0,1455
O	0,0000	0,0000	0,0111
H	0,0542	0,1084	0,0642

Tabelle S1: Pulver-Diffraktogramm-Daten von [H₃O][B(CN)₄] (Raumtemperatur).

N	2 θ [obs]	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ [calc]	obs-calc	Int.	<i>d</i> [obs]	<i>d</i> [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			2,8486
7	35,707	3	0	0	35,694	0,0131	2,7	2,5125	2,5134
		1	1	2	35,708	-0,0009			2,5125
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			2,0907
12	45,802	3	1	1	45,788	0,0140	3,3	1,9795	1,9800
		1	0	3	45,811	-0,0088			1,9791
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			1,8017
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			1,7295

Themenbereich 2: Tetracyanoborat-Derivate $[\text{B}(\text{CNMe})_4]^{3+}$, $[\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_4]^-$.

Publikation 2.1

E. Bernhardt, D. J. Brauer, M. Finze, H. Willner -

$[\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_4]^-$ und $[\text{B}(\text{CNCH}_3)_4]^{3+}$ - homoleptische Borkomplexe mit Carboxy- und Methylisocyanid-Liganden.

Angew. Chem. **2006**, *118*, 6532-6534.

$[\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_4]^-$ und $[\text{B}(\text{CNCH}_3)_4]^{3+}$ - homoleptic Boron Complexes containing Carboxy and Methylisocyanide Ligands.

Angew. Chem, Int. Ed. **2006**, *45*, 6383-6386.

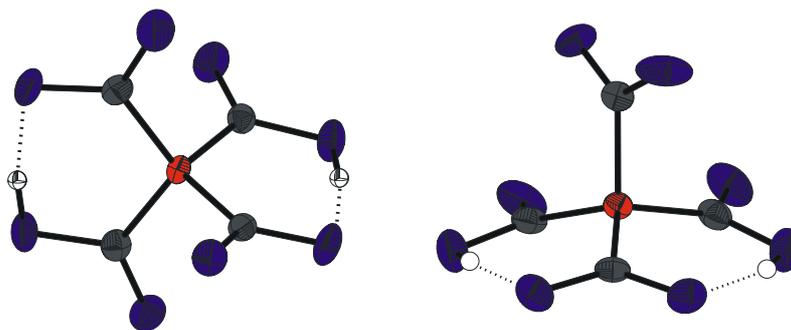


Abb. Das Tetrakis(carboxylat)borat-Anion $[\text{B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2]^{3-}$ in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3[\text{B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

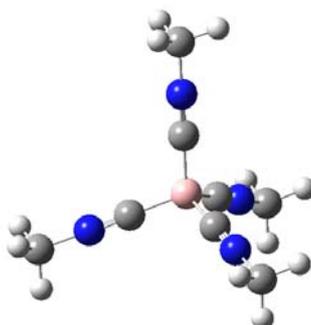


Abb. Das Tetrakis(methylisocyanid)bor-Kation $[\text{B}(\text{CNMe})_4]^{3+}$

Themenbereich 3: Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ - Synthese und Eigenschaften.

Publikationen 3.1 - 3.7, sowie 5.4 und 5.5 aus Themenbereich 5

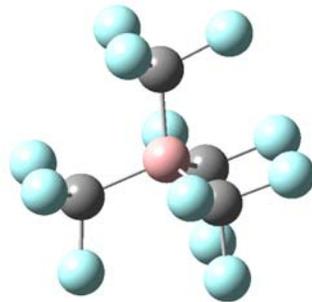


Abb. Das Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$

Publikation 3.1

M. Schmidt, A. Kühner, H. Willner, E. Bernhardt-

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

Tetrakisfluoroalkylborat-Salze und deren Verwendung als Leitsalze

DE 10055811 A1, **29.05.2002 (10.11.2000)**

EP 1205480 A2, **15.05.2002 (19.10.2001)**

EP 1205480 A3, **26.03.2003 (19.10.2001)**

BR 200105196 A, **25.06.2002 (9.11.2001)**

CA 2363416 A1, **10.05.2002 (9.11.2001)**

JP 2002308884 AA, **23.10.2002 (9.11.2001)**

RU 2001130177 A, **20.12.2003 (9.11.2001)**

KR 102002036760 AA, **16.05.2002 (9.11.2001)**

US 20020090547 A1, **11.07.2002 (9.11.2001)**

US 6815119 B2, **9.11.2004 (9.11.2001)**

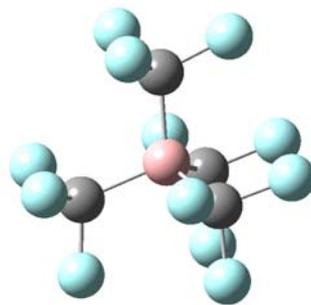


Abb. Das Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[B(CF_3)_4]^-$

Publikation 3.2

E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger -

Synthesis and Properties of the tetrakis(trifluoromethyl)borate Anion, $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$: Structure Determination of $\text{Cs}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ by Single-Crystal X-ray Diffraction

Chem. Eur. J. **2001**, 7(21), 4696-4705.

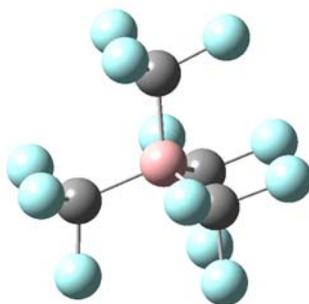


Abb. Das Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$

Publikation 3.3

W. W. Wilson, A. Vij, V. Vij, E. Bernhardt, K. O. Christe -

Polynitrogen Chemistry: Preparation and Characterization of $(N_5)_2SnF_6$, N_5SnF_5 , and $N_5[B(CF_3)_4]$

Chem. Eur. J. **2003**, *9*, 2840-2844.

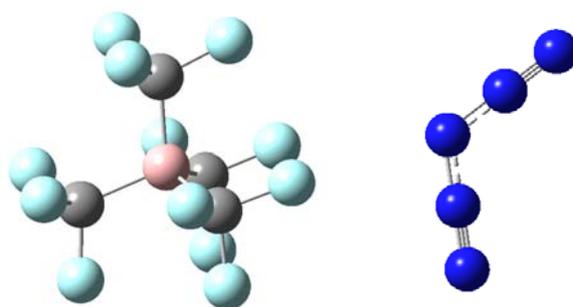


Abb. Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[B(CF_3)_4]^-$ und N_5^+ -Kation

Publikation 3.4

N. Ignatjev, U. Welz-Biermann, H. Willner, M. Finze, E. Bernhardt-Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

Fluoroalkylborat-Farbstoffe

DE 10338834 A1, 24.03.2005 (21.08.2003)

DE 10357359 A1, 07.07.2005 (09.12.2003)

EP 1660591 A1, 31.05.2006 (22.07.2004)

WO 2005021661 A1, 10.03.2005 (22.07.2004)

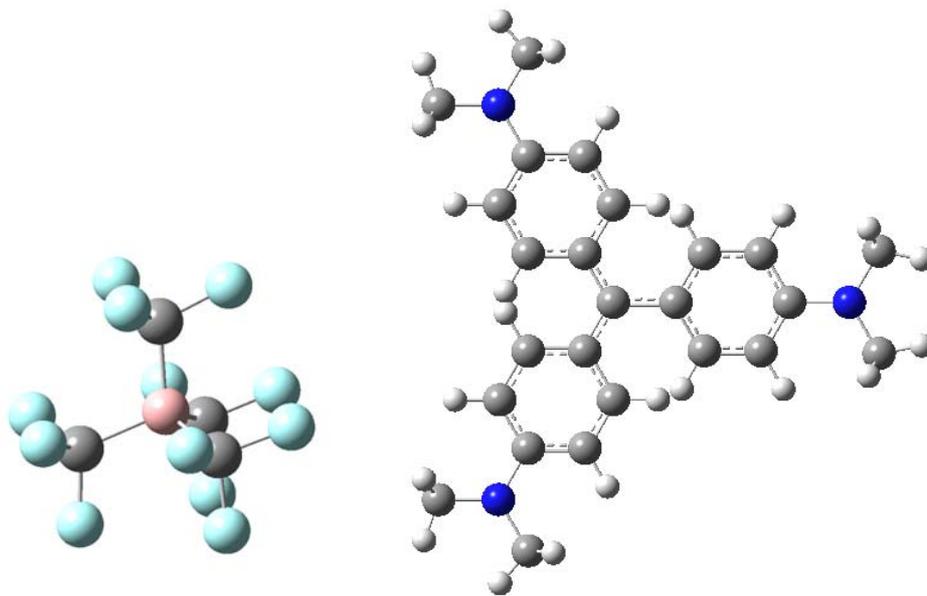


Abb. Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[B(CF_3)_4]^-$ und Kristallviolett-Kation

Publikation 3.5

M. Finze, E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, J. Hung, R. M. Waymouth -

$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ and $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ salts of the Borate anions $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$, $[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]^-$, and $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$

Organometallics **2005**, 24(21), 5103-5109.

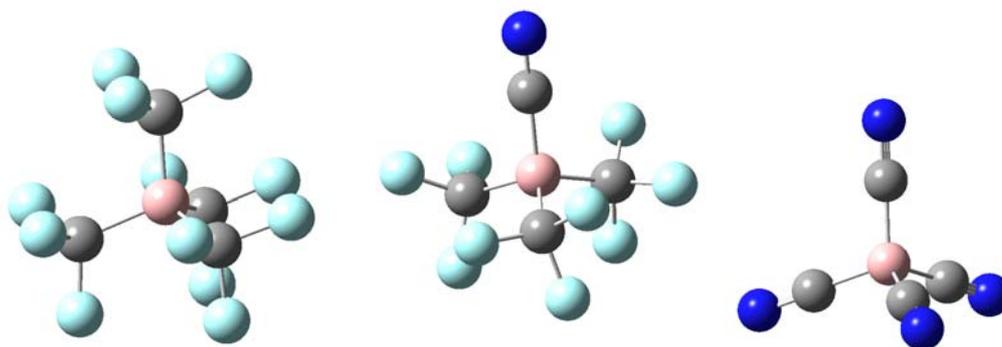


Abb. Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$, Cyanotris(trifluormethyl)borat-Anion $[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]^-$ und Tetracyanoborat-Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$.

Publikation 3.6

**M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, U. Welz-Biermann, N. Ignatjev-
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE**

Neue borhaltige starke Säuren, deren Herstellung und Verwendung

DE 102004051278 A1, **27.04.2006 (21.10.2004)**

WO 2006045405 A1, **04.05.2006 (04.10.2005)**

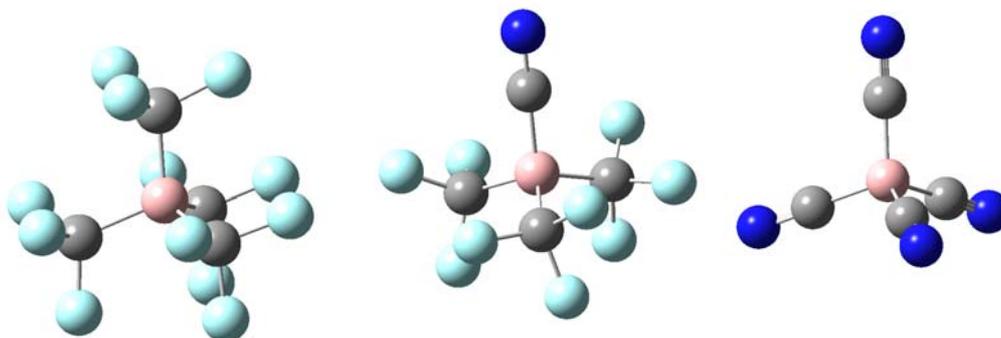


Abb. Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$, Cyanotris(trifluormethyl)borat-Anion $[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]^-$ und Tetracyanoborat-Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$.

Publikation 3.7

E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner -

Eine neue Synthese für Nitrosyl-Salze mit schwach koordinierenden Anionen am Beispiel von $\text{NO}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$

Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, 632, 248-250.

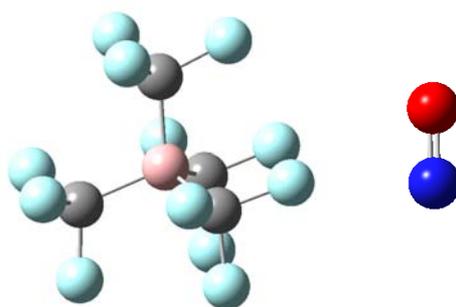


Abb. Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ und NO^+ -Kation

Themenbereich 4: Trifluormethylkomplexe der Übergangsmetalle - Synthese und Eigenschaften.

Publikationen 4.1 und 4.2

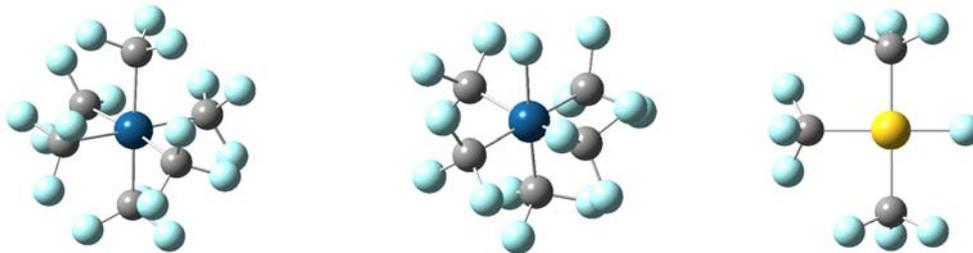


Abb. Das Hexakis(trifluormethyl)platinat-Anion $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$,
Pentakis(trifluormethyl)fluoroplatinat-Anion $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ und
Tris(trifluormethyl)fluoroaurat-Anion $[\text{AuF}(\text{CF}_3)_3]^-$.

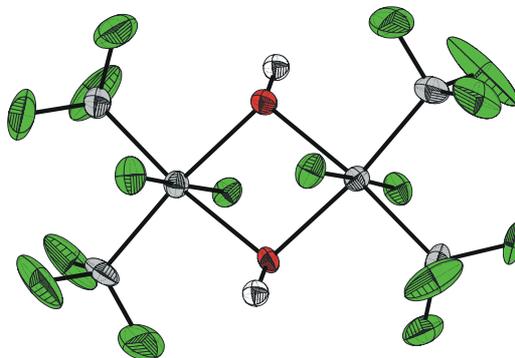


Abb. Das $[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ -Anion in $\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]$

Publikation 4.1

E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner -

Synthesis and NMR spectroscopic investigation of salts containing the novel $[\text{Au}(\text{CF}_3)_n\text{X}_{4-n}]^-$
($n = 1-4$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{CN}$) anions

J. Fluorine Chem. **2004**, *125*, 967-973.

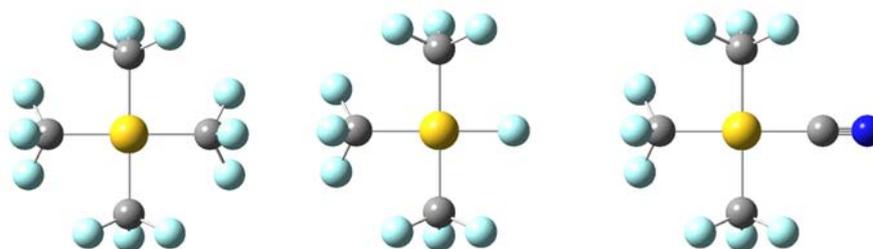


Abb. Tetrakis(trifluormethyl)aurat-Anion $[\text{Au}(\text{CF}_3)_4]^-$, Tris(trifluormethyl)fluoroaurat-Anion $[\text{AuF}(\text{CF}_3)_3]^-$ und Cyanotris(trifluormethyl)aurat-Anion $[\text{Au}(\text{CN})(\text{CF}_3)_3]^-$.

Publikation 4.2

S. Balters, E. Bernhardt, H. Willner, T. Berends -

Synthesen und NMR-Untersuchungen von Salzen mit den neuen Anionen

$[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{2-}$ ($n = 0 - 5$, $\text{X} = \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{CN}$) und die Kristallstrukturanalyse von $\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Z. Anorg. Allg. Chem. **2004**, *630*, 257-267.

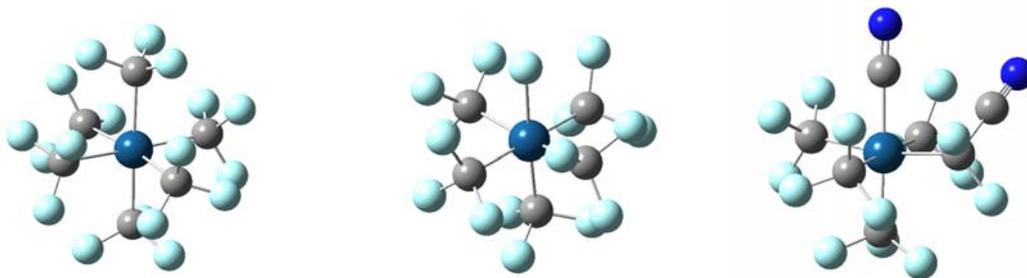


Abb. Das Hexakis(trifluormethyl)platinat-Anion $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$,
Pentakis(trifluormethyl)fluoroplatinat-Anion $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ und
Cyano(cyanodifluormethyl)tetrakis(trifluormethyl)platinat-Anion $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_4(\text{CF}_2\text{CN})]^{2-}$.

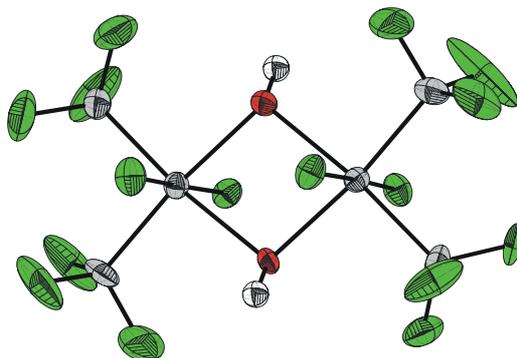


Abb. Das $[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ -Anion in $\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]$

Themenbereich 5: Tris(trifluormethyl)carbonylboran ($(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$) - Synthese und Eigenschaften. $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}/\text{HF}$ Gemisch als Supersäure.

Publikationen 5.1 - 5.5

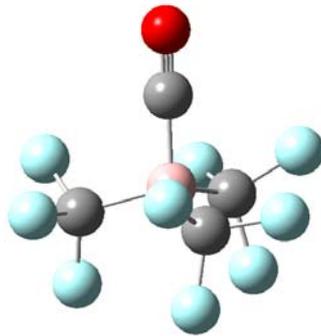


Abb. Tris(trifluormethyl)carbonylboran ($(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$)

Publikation 5.1

A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke -

Carbonyltris(trifluormethyl)boran, $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$, ein ungewöhnliches Borcarbonyl
Angew. Chem. **2002**, *114*(5), 823-825.

Carbonyltris(trifluoromethyl)borane, $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$, An Unusual Boron Carbonyl
Angew. Chem, Int. Ed. **2002**, *41*(5), 799-801.

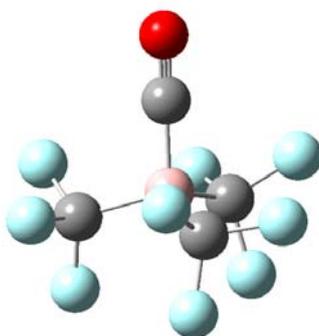


Abb. Tris(trifluormethyl)carbonylboran $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$

Publikation 5.2

M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke -

Tris(trifluoromethyl)borane Carbonyl, $(CF_3)_3BCO$ -Synthesis, Physical, Chemical and Spectroscopic Properties, Gas Phase, and Solid State Structure

J. Amer. Chem. Soc. **2002**, *124(51)*, 15385-15398.

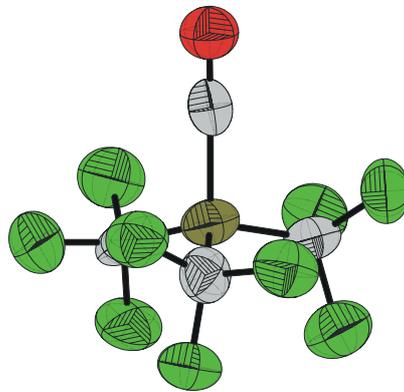


Abb. Tris(trifluormethyl)carbonylboran $(CF_3)_3BCO$

Publikation 5.3

E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke -

[Co(CO)₅][(CF₃)₃BF]: ein stabiles Salz eines homoleptischen trigonal-bipyramidalen Metallcarbonyl-Kations

Angew. Chem. **2003**, *115*, 2123-2125.

[Co(CO)₅][(CF₃)₃BF]: A Stable Salt of a Homoleptic Trigonal-Bipyramidal Metall-Carbonyl Cation

Angew. Chem, Int. Ed. **2003**, *42*, 2077-2079.

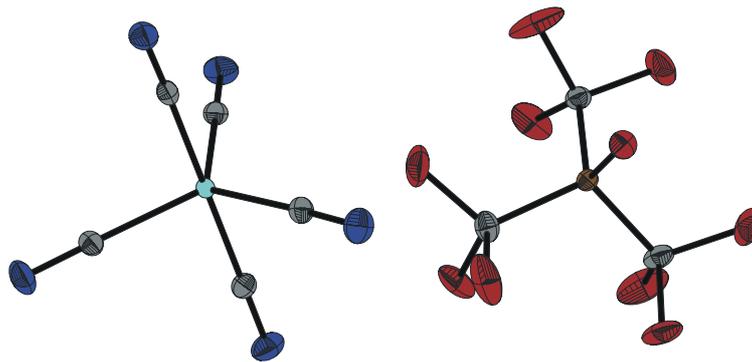


Abb. Kristallstruktur von [Co(CO)₅][(CF₃)₃BF]

Publikation 5.4

M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, M. Zähres -

Rearrangement Reactions of the Transient Lewis Acids $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ and $(\text{CF}_3)_3\text{BCF}_2$: An Experimental and Theoretical Study

Inorg. Chem. **2004**, 43(2), 490-505.

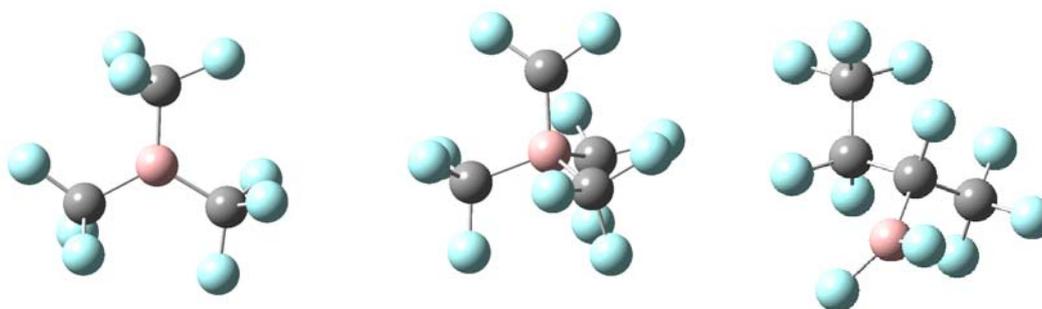


Abb. Tris(trifluormethyl)boran $(\text{CF}_3)_3\text{B}$, Tris(trifluormethyl)(difluorcarben)boran $(\text{CF}_3)_3\text{BCF}_2$ und eines der Isomerisierungsprodukte von $(\text{CF}_3)_3\text{BCF}_2$

Publikation 5.5

E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke -

Salts of the Cobalt(I) Complexes $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ and $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]^+$ and the Lewis Acid-Base Adduct $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO-B}(\text{CF}_3)_3$

Chem. Eur. J. **2006**, *12*(32), 8276-8283.

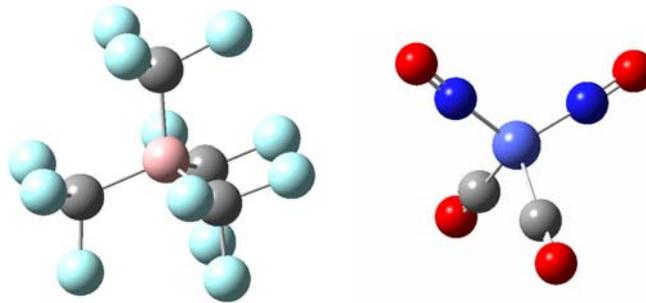


Abb. Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]^+$ -Kation

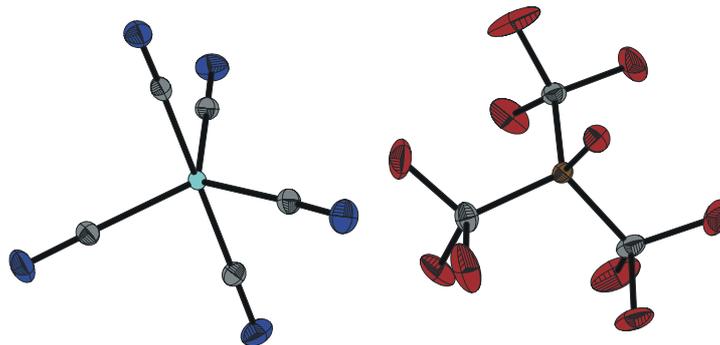


Abb. Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{CO})_5][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$

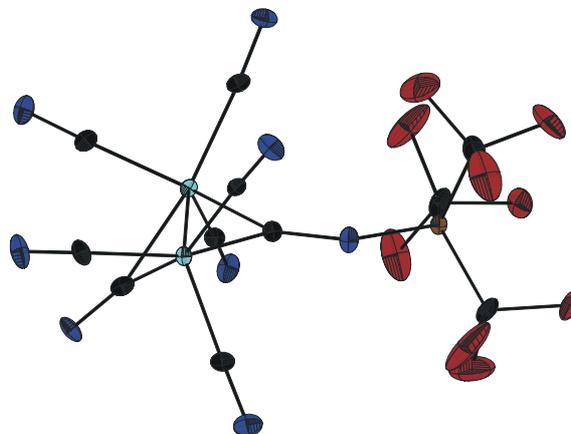


Abb. Kristallstruktur des Addukts von Tris(trifluormethyl)boran $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ mit Dicobaltoktacobonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Themenbereich 6: Derivate des Tris(trifluormethyl)carbonylborans.

Publikationen 6.1 - 6.7, sowie 3.5 und 3.6 aus Themenbereich 3

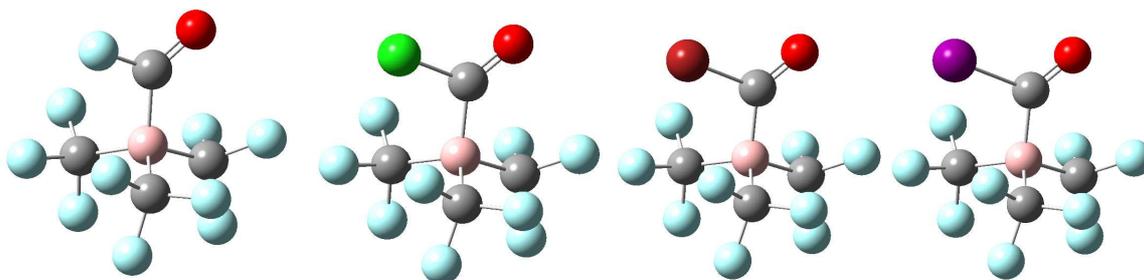


Abb. Die Haloacyltris(trifluormethyl)borat-Anion, $[(CF_3)_3BC(O)Hal]^-$, Hal = F, Cl, Br, I

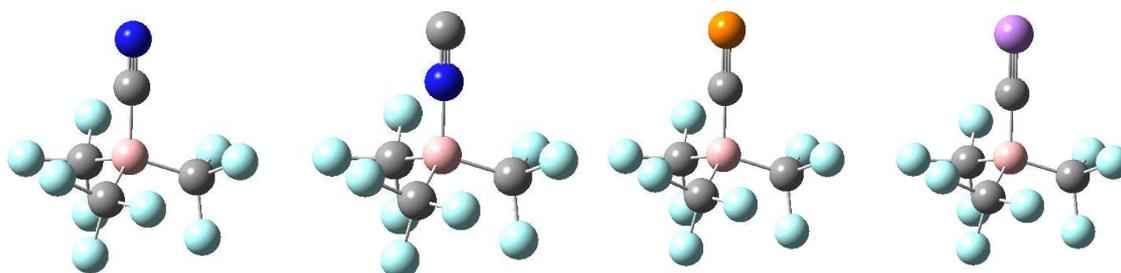


Abb. $[(CF_3)_3BCN]^-$, $[(CF_3)_3BNC]^-$, $[(CF_3)_3BCP]^-$ und $[(CF_3)_3BCAs]^-$ -Anionen

Publikation 6.1

M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann -

Das Fluoracyltris(trifluormethyl)borat-Ion, $[(CF_3)_3BC(O)F]^-$, ein Fluoracylkomplex des Bors
Angew. Chem. **2003**, *115*(9), 1082-1085.

The Fluoracyltris(trifluoromethyl)borate Ion, $[(CF_3)_3BC(O)F]^-$, a Fluoracylboron Complex
Angew. Chem, Int. Ed. **2003**, *42*(9), 1052-1055.

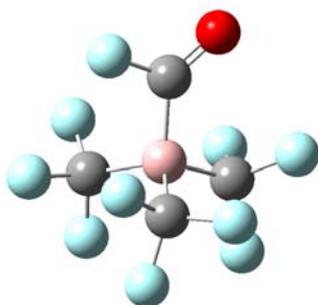


Abb. Das Fluoracyltris(trifluormethyl)borat-Anion, $[(CF_3)_3BC(O)F]^-$

Publikation 6.2

M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann -

$[(CF_3)_3BCP]^-$ und $[(CF_3)_3BCAs]^-$ - Erste thermisch stabile Phosphaethinyl- und Arsaethinyl-Komplexe.

Angew. Chem. **2004**, *116*, 4254-4257.

$[(CF_3)_3BCP]^-$ and $[(CF_3)_3BCAs]^-$: Thermally stable Phosphaethinyl- und Arsaethinyl-complexes.

Angew. Chem, Int. Ed. **2004**, *43*, 4160-4163.

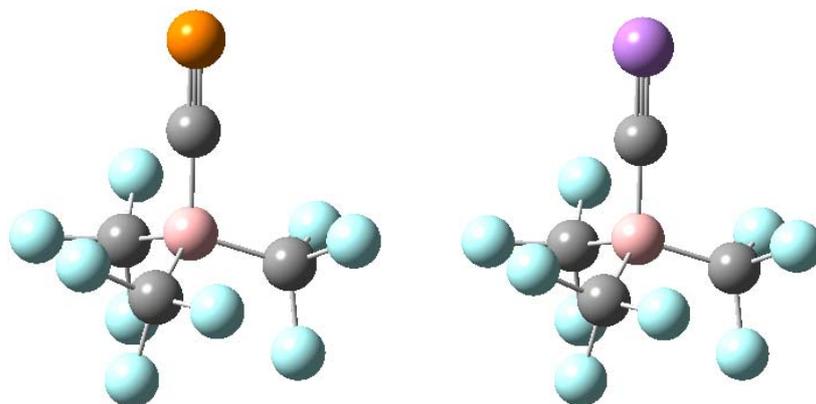


Abb. $[(CF_3)_3BCP]^-$ und $[(CF_3)_3BCAs]^-$ -Anionen

Publikation 6.3

M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann -

Haloacyl complexes of Boron, $[(CF_3)_3BC(O)Hal]^-$ (Hal = F, Cl, Br, I)

Chem. Eur. J. **2005**, *11*, 6653-6665.

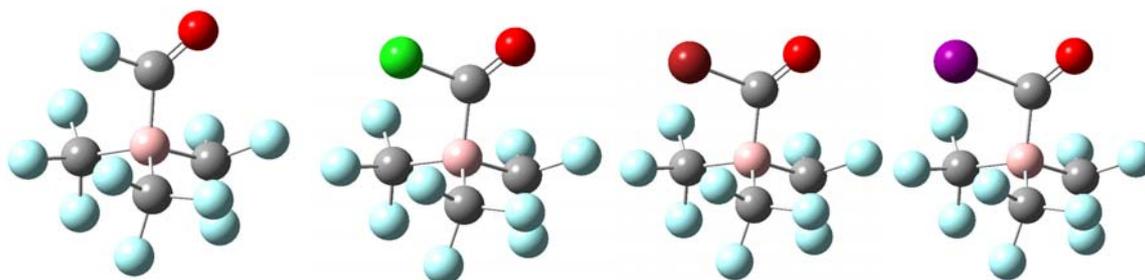


Abb. Die Haloacyltris(trifluormethyl)borat-Anion, $[(CF_3)_3BC(O)Hal]^-$, Hal = F, Cl, Br, I

Publikation 6.4

M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann -

Cyano- und Isocyanotris(trifluoromethyl)borates: syntheses, spectroscopic properties, and solid state structures of $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$ and $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]$

J. Amer. Chem. Soc. **2005**, *127*(30), 10712-10722.

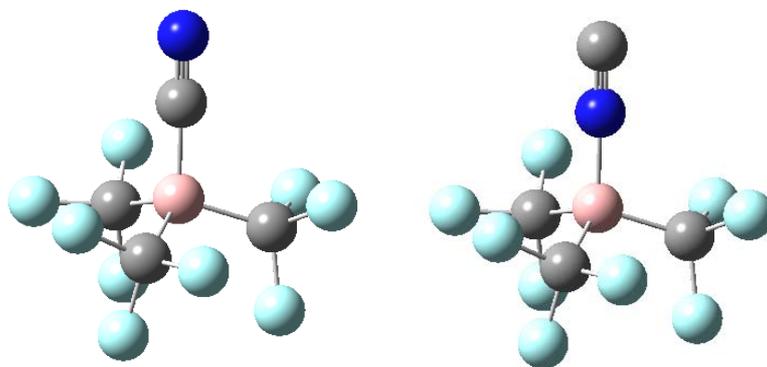


Abb. Cyano- und Isocyanotris(trifluoromethyl)borate $[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]^-$ und $[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]^-$

Publikation 6.5

U. Welz-Biermann, N. Ignatjev, M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner-
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

Salze mit Alkoxytris(fluoralkyl)borat-Anionen

DE 102004036299 A1, 23.03.2006 (27.07.2004)

WO 2006010455 A3, 13.04.2006 (09.07.2005)

WO 2006010455 A2, 02.02.2006 (09.07.2005)

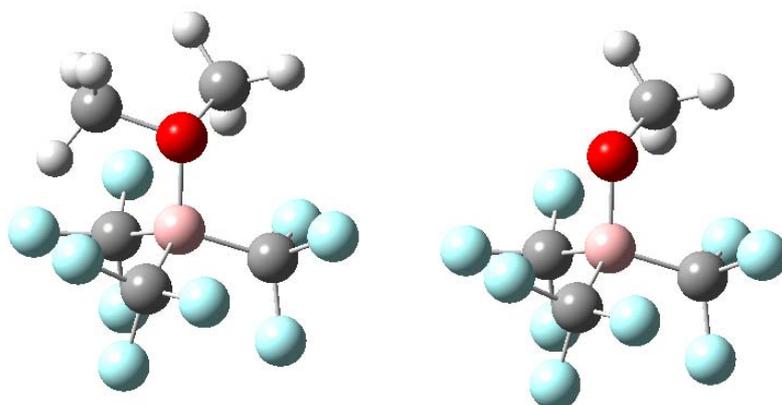


Abb. Tris(trifluoromethyl)boran-Addukt mit Dimethylether $(\text{CF}_3)_3\text{BOMe}_2$ und
Tris(trifluoromethyl)methoxyborat-Anion $[(\text{CF}_3)_3\text{BOMe}]^-$

Publikation 6.6

M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann -

$(\text{PPh}_3)_3\text{RhCNB}(\text{CF}_3)_3$ and $(\text{PPh}_3)_3\text{RhNCB}(\text{CF}_3)_3$: Isocyano- and Cyanoborate Complexes of Tris(triphenylphosphine)rhodium(I)

Organometallics **2006**, 25(12), 3070-3075.

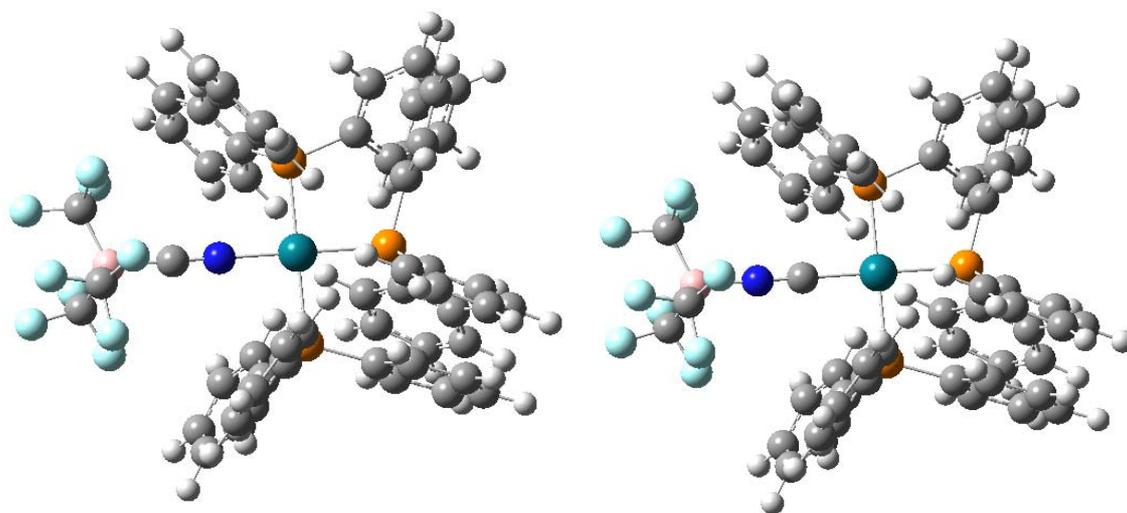


Abb. $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCNB}(\text{CF}_3)_3$ und $(\text{PPh}_3)_3\text{RhNCB}(\text{CF}_3)_3$

Publikation 6.7

M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner -

Trifluormethylborane und -borate – Neue Synthesestrategien und Anwendungen.

Angew. Chem. **2007**, *119*, 9340-9357.

Trifluoromethylboranes and -borates – New Synthetic Strategies and Applications

Angew. Chem, Int. Ed. **2007**, *46*, 9180-9196.

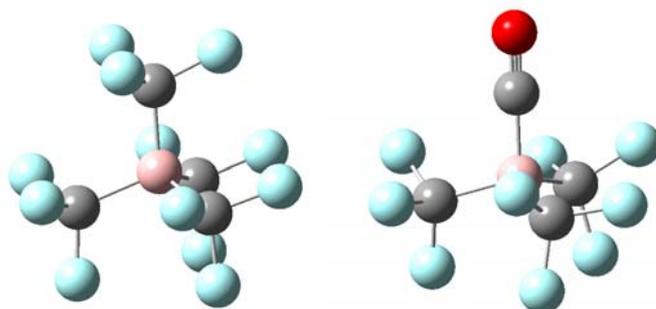


Abb. Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[B(CF_3)_4]^-$ und Tris(trifluormethyl)carbonylboran $(CF_3)_3BCO$

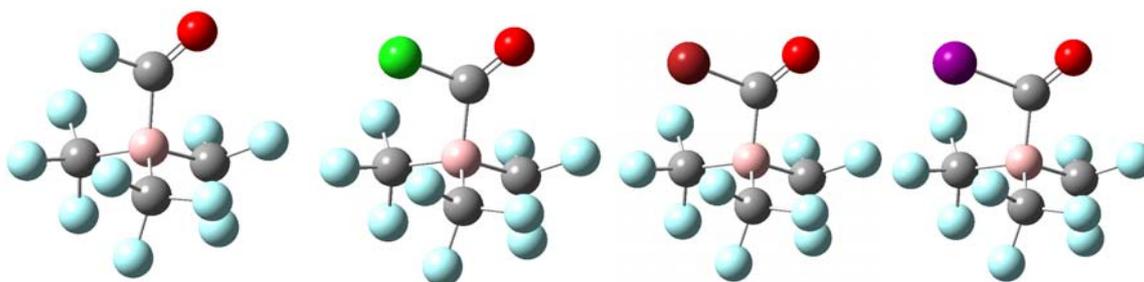


Abb. Die Haloacyltris(trifluormethyl)borat-Anion, $[(CF_3)_3BC(O)Hal]^-$, Hal = F, Cl, Br, I

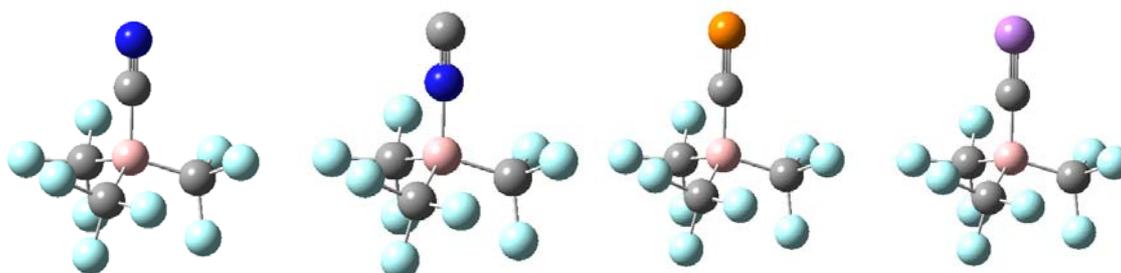


Abb. $[(CF_3)_3BCN]^-$, $[(CF_3)_3BNC]^-$, $[(CF_3)_3BCP]^-$ und $[(CF_3)_3BCAs]^-$ -Anionen

Themenbereich 7: Synthese und Eigenschaften von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$.

Publikation 7.1

E. Bernhardt, D. J. Brauer, M. Finze, H. Willner -

closo- $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ - Ein flächenverknüpftes di-ikosaedrisches Borat-Anion.

Angew. Chem. **2007**, *119*, 2985-2988

closo- $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ - a face-fused di-icosahedral borate anion

Angew. Chem, Int. Ed. **2007**, *46*, 2927-2930

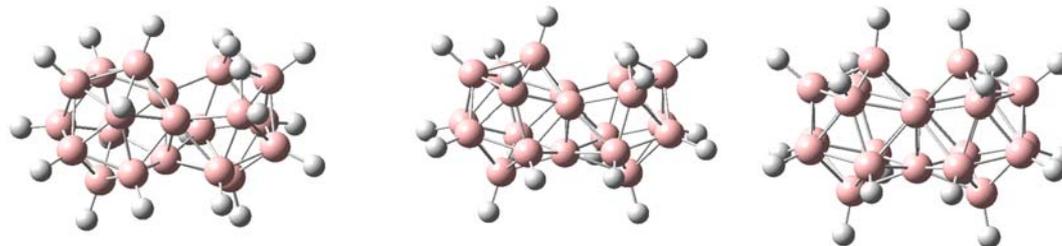


Abb. *fac*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{19}]^-$, *fac*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ und $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$