

**Synthese und Charakterisierung neuer schwach
koordinierender Anionen auf der Basis von
CN-Addukt-Verbindungen**

DISSERTATION

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

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Karsten Voß, geb. am 15.06.1979 in Crivitz
aus Banzkow

Rostock, 12.03.2010

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemie der Universität Rostock von Oktober 2007 bis März 2010 angefertigt.

ERKLÄRUNG

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

Rostock, 12.03.2010

Karsten Voß

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Schulz für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die interessante Themenstellung sowie für seine intensive Betreuung.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Villinger für die Vermessung der Kristalle und die Lösung der Röntgenkristallstrukturanalysen sowie für die Einarbeitung in die Thematik.

Herrn Dr. Hellmann danke ich für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen.

Bei Herrn Bernsdorf bedanke ich mich für die Bereitstellung des Kaliumtetracyanidoborates sowie für die Anfertigung zahlreicher Quarzampullen.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr. Michalik, Frau Schimanski und Frau Goronzi für die Aufnahme der NMR-Spektren, bei Frau Pries für die Anfertigung der Elementaranalysen, bei Frau Weihs für die Anfertigung der IR-Spektren und bei Herrn Dr. Hubrich sowie Herrn Thomas für die Durchführung der Raman-Messungen.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die Unterstützung und Zusammenarbeit.

Herrn Martin Becker danke ich ganz besonders herzlich für die sehr gute Zusammenarbeit im Labor.

Besonders möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, die mich in allen Belangen immer sehr unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| A Zielsetzung | 1 |
| B Einleitung..... | 3 |
| C Ergebnisse und Diskussion | 5 |
| 1 Einfache CN-Addukt-Anionen..... | 5 |
| 1.1 Darstellung von $[E(CN)_n]^-$ (E = N, C, B)..... | 8 |
| 1.1.1 Dicyanamid | 8 |
| 1.1.2 Tricyanmethanid..... | 9 |
| 1.1.3 Tetracyanidoborat..... | 25 |
| 1.2 Synthese, Struktur und Eigenschaften von $[E\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_n]^-$ (E = N, C, B)..... | 26 |
| 1.2.1 Dicyanamid-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukte | 26 |
| 1.2.2 Tricyanmethanid-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukte | 32 |
| 1.2.3 Tetracyanidoborat-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukte | 34 |
| 1.2.4 Einfluss der Stöchiometrie | 39 |
| 1.2.5 Eigenschaften | 40 |
| 1.2.6 Spektroskopische Untersuchungen | 41 |
| 1.2.7 Thermodynamische Betrachtungen..... | 43 |
| 1.3 Nebenprodukte und Lösemittel-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukte..... | 51 |
| 1.3.1 Cyanid-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt..... | 51 |
| 1.3.2 Acetonitril-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt | 52 |
| 1.3.3 Tris-(pentafluorphenyl)boran-Trihydrat..... | 54 |
| 1.3.1 Diethylether-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt | 56 |
| 2 Erweiterung des Konzeptes – Variation der Ladung | 57 |
| 2.1 Darstellung des Natriumsalzes und der Ionischen Flüssigkeiten vom Tricyanmelaminat..... | 58 |
| 2.2 Tricyanmelaminat-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt, $[C_3N_6\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3]^{3-}$ | 61 |
| 2.2.1 Synthese und Struktur | 61 |
| 2.2.2 Spektroskopische und thermodynamische Untersuchungen | 63 |
| 3 Erweiterung des Konzeptes – Einführung eines Spacers | 66 |
| 3.1 Darstellung von $[E(O-C_6H_4-CN)_4]^-$ (E = B, Al) | 68 |
| 3.1.1 $[B(O-C_6H_4-CN)_4]^-$ | 68 |
| 3.1.2 $[Al(O-C_6H_4-CN)_4]^-$ | 71 |
| 3.2 Versuch der Synthese von $[E\{O-C_6H_4-CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_4]^-$ (E = B, Al) | 72 |
| 3.2.1 $Al\{O-C_6H_4-CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3$ | 76 |
| 3.2.2 $[Na(Et_2O)_4][(F_5C_6)_3B\cdot O-C_6H_4-CN\cdot B(C_6F_5)_3]$ | 78 |
| 3.2.3 Spektroskopische und thermodynamische Untersuchungen | 79 |
| D Zusammenfassung | 81 |
| E Experimenteller Teil | 85 |
| 1 Arbeitstechnik | 85 |
| 2 Analysenmethoden | 86 |

| | |
|---|----|
| 2.1 Röntgenstrukturanalytik | 86 |
| 2.2 Spektroskopische Methoden | 86 |
| 2.2.1 NMR-Spektroskopie..... | 86 |
| 2.2.2 Infrarot-Spektroskopie | 87 |
| 2.2.3 Raman-Spektroskopie | 87 |
| 2.3 Sonstige Methoden zur Charakterisierung | 87 |
| 2.3.1 Elementaranalyse | 87 |
| 2.3.2 Massenspektrometrie..... | 87 |
| 2.3.3 Schmelzpunkte | 87 |
| 2.4 Berechnungsmethoden | 88 |
| F Literaturverzeichnis | 89 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------------|---|
| DME | 1,2-Dimethoxyethan |
| MMIm | 1,3-Dimethylimidazolium |
| BMIm | 1-Butyl-3-methylimidazolium |
| EMIm | 1-Ethyl-3-methylimidazolium |
| AO | Atomorbital |
| br. | breit |
| δ | Chemische Verschiebung (NMR) |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| Et ₂ O | Diethylether |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| dd | Doppeldublett |
| d | Dublett |
| EtOH | Ethanol |
| Hz | Hertz |
| HRMS | High Resolution Mass Spectroscopy |
| IR | Infrarot |
| <i>J</i> | Kopplungskonstante |
| LB | Lewis-Base |
| LS | Lewis-Säure |
| MS | Massenspektrometrie |
| m | Multiplett (NMR), <i>meta</i> (NMR), <i>medium</i> (IR) |
| n.b. | nicht beobachtet |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| o. g. | oben genannt |
| o | <i>ortho</i> |
| p | <i>para</i> |
| ppm | <i>parts per million</i> |
| RT | Raumtemperatur |
| Smp. | Schmelzpunkt |
| s | Singulett (NMR), <i>strong</i> (IR) |
| h | Stunde |
| THF | Tetrahydrofuran |
| t | Triplett |
| vs | <i>very strong</i> (IR) |
| w | <i>weak</i> (IR) |
| Zer. | Zersetzung |
| z. B. | zum Beispiel |

A Zielsetzung

Aufbauend auf die von Bochmann *et al.* veröffentlichten Ergebnisse, Cyanid (CN⁻)^[1, 2] und Dicyanamid ([NC–N–CN]⁻)^[3] mit der Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ umzusetzen, sollte im Rahmen dieser Arbeit ein verallgemeinertes Konzept zur Darstellung von schwach koordinierenden Anionen entwickelt und angewendet werden. Dazu sollten zusätzlich zum Dicyanamid größere Lewis-Basen mit B(C₆F₅)₃ kombiniert werden, um voluminösere Anionen zu erhalten. Sowohl Alkali- als auch Silbersalze sowie Ionische Flüssigkeiten sollten dargestellt und untersucht werden. Die vollständige Charakterisierung sollte dabei mit der Röntgenkristallstrukturanalyse, den spektroskopischen Methoden IR, Raman, NMR sowie mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) erfolgen.

Durch die Variation der Ladung und die Einführung eines Spacers sollte das Konzept erweitert und die sich damit ergebenden Änderungen der Eigenschaften der Verbindungen untersucht werden.

Theoretische Arbeiten zur Struktur und Bindung sowie zur Thermodynamik sollten die Synthese und Charakterisierung ergänzen.



B Einleitung

Ein Forschungsschwerpunkt der modernen Anorganischen Chemie ist die Darstellung von Anionen, die zur Synthese von Ionischen Flüssigkeiten, zur Stabilisierung von reaktiven Kationen und in der Katalyse genutzt werden können.

In den 1980iger Jahren wurden komplexe Anionen wie Tetrafluoridoborat, Perchlorat oder Hexafluoridophosphat als „nicht koordinierend“ bezeichnet, was nach heutigem Kenntnisstand nicht der Fall ist. Zunehmend wurden auch bei Verbindungen, die diese komplexen Anionen enthielten, Kontaktstellen zwischen An- und Kationen beobachtet. Ebenso wurde von Zersetzungen berichtet, bei denen ein einfach negativ geladener Ligand auf das Kation übergeht und somit neutrale Moleküle entstehen. Daher wurde an der Synthese neuer Anionen gearbeitet, bei denen diese Effekte minimal sind. Ein wesentliches Merkmal neuartiger Anionen ist die chemische Inertheit oft gepaart mit einem schwach koordinierenden Verhalten.^[4]

Schwach koordinierende Anionen (WCA = *weakly coordinating anions*) sollten ganz allgemein chemisch inert sein und eine geringe Nucleophilie aufweisen. Um einen hohen Delokalisierungsgrad der Ladung zu erreichen, sollte diese auf einer möglichst großen Oberfläche verteilt sein. Das bedeutet, je größer das Molekül ist, desto besser. Allerdings gibt es zwei Probleme. Zum einen bergen große Anionen die Gefahr der Dissoziation in mehrere kleinere, stärker koordinierende Teilchen und zum anderen ist die Oxidationsstabilität des Anions von Bedeutung, da viele elektrophile Kationen auch starke Oxidationsmittel sind. Seit den Pionierarbeiten von Strauss,^[5] Reed^[6] und Krossing^[4] haben schwach koordinierende Anionen sowohl ein großes akademisches als auch industrielles Interesse gefunden. Die Einsatzgebiete erstrecken sich von der Katalyse bis zu Ionischen Flüssigkeiten, die als Elektrolyte oder Reaktionsmedien dienen und in Solarzellen oder Brennstoffzellen Verwendung finden.^[5-15]

Aufgrund der Eigenschaften von schwach koordinierenden Anionen können reaktive Intermediate abgefangen werden, die sich unter normalen Umständen zersetzen würden, wie z. B. $[CX_3]^+$ -Ionen mit $X = Cl, Br, I$.^[16, 17] Schwach gebundene Komplexe wie beispielsweise das $[Ag(P_4)_2]^+$ -Ion^[18-20] konnten durch den Einsatz von WCAs isoliert werden. Das Interesse an der Grundlagenforschung vor allem an sehr großen, chemisch robusten perfluorierten WCAs ist stark gestiegen. Aufgrund der großen Ausdehnung, wodurch die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen An- und Kationen herabgesetzt werden, und der hochgradig

fluorierten Oberfläche (Herabsetzung der Dispersionswechselwirkung) kann die Umgebung für Kationen als „Pseudo-Gasphase“ angesehen werden.^[4]

In der Literatur sind bisher verschiedene Ansätze zur Darstellung von WCAs verfolgt worden. Werden z. B. die Fluor-Atome im Tetrafluoridoborat $[\text{BF}_4]^-$ gegen Pentafluorphenyl-Gruppen ausgetauscht, resultiert das Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Anion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, das kommerziell erhältlich ist und in der homogenen Katalyse Einsatz findet.^[21-23] Als Alternative zu dem einkernigen Borat dienen die Carborate, einwertige polyedrische Anionen der Formel $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{X}_6]^-$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.^[6, 24-27] Eine zweite Klasse stellen die Alkoxy- und Aryloxymetallate dar, bei denen starke Lewis-saure, oxophile Atome wie B, Al, Nb oder Ta^[28-34] als Zentren dienen. Gegenüber den Boraten haben sie den Vorteil, dass sie einfacher synthetisierbar sind. Teflate-basierte Anionen (z. B. $[\text{M}(\text{OTeF}_5)_6]^-$ mit $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Nb}$)^[35-37] stellen eine weitere Gruppe von WCAs dar. Zu den durch Reaktionen mit Lewis-Säuren gebildeten Anionen gehören mehrkernige fluorverbrückte Anionen, die sich aus Arsen(V)fluorid- und Antimon(V)fluorid-Bausteinen zusammensetzen.^[38-45]

Addukt-Anionen

Bochmann *et al.* haben bereits vor zehn Jahren WCAs basierend auf Lewis-Säure / Lewis-Base-Addukten beschrieben und deren Verhalten in der Katalyse eingehend untersucht. Die Idee ist auf Arbeiten bei Dow zurückzuführen.^[1-3, 46, 47]

Dass die Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit starken Lewis-Basen wie z. B. R–CN Donor-Akzeptor-Komplexe bildet, ist schon seit längerem bekannt. Bochmann nutzte diese Erkenntnis zur Synthese von WCAs des Typs $[\text{Z}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_n]^{x-}$ ($\text{Z} = \text{CN}, \text{N}(\text{CN})_2, \text{Ni}(\text{CN})_4, \text{NH}_2$; $n = 2, 4$; $x = 1, 2$). Z. B. reagieren zwei Äquivalente $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit starken, harten nukleophilen Basen X^- ($\text{X} = \text{CN}$,^[1, 2] $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3$ ^[47, 48] oder NH_2 ^[45]) fast quantitativ zu den entsprechenden dimeren $[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-X})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ Boraten, die überaus stabil sind. Bei der Reaktion von $\text{Na}[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-NH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ mit HCl in Diethylether zeigt sich diese enorme Stabilität. So wurden keine Zersetzungsprodukte, die für ein labiles Anion zu erwarten wären, entsprechend $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gefunden, sondern es wurde die Bildung von $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-NH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ und NaCl beobachtet.^[46] Ebenso stabil ist kristallines $[\text{CPh}_3][(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-NH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, das sogar über einen längeren Zeitraum an Luft aufbewahrt werden kann.^[2]

C Ergebnisse und Diskussion

1 Einfache CN-Addukt-Anionen

Ausgehend von Bochmanns Ergebnissen kann ein verallgemeinertes Konzept für die Darstellung von schwach koordinierenden Anionen auf der Basis von Adduktbildung aufgestellt werden (vgl. Abbildung 1).

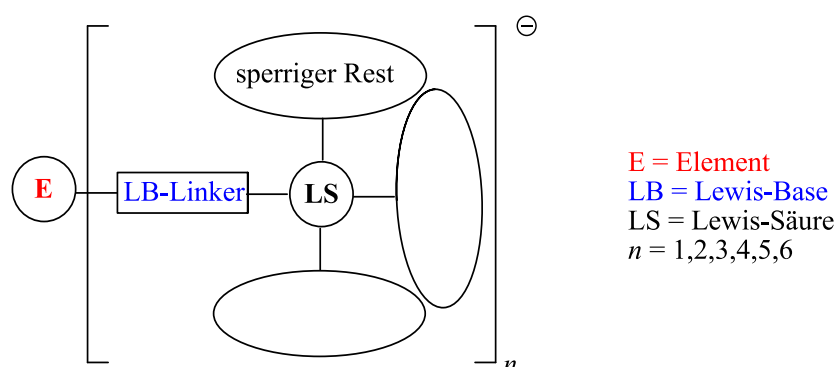


Abbildung 1. Konzept zur Darstellung von schwach koordinierenden Anionen.

So können neue WCAs durch die Kombination eines Zentralteilchens (E = Element) mit einem Lewis-Base-Linker (LB-Linker) und einer Lewis-Säure (LS), die über große, chemisch robuste Reste verfügt, synthetisiert werden. In diesen Addukt-Verbindungen ist die negative Ladung nun über das gesamte Anion einschließlich der Lewis-Säure (LS) delokalisiert.

In Abbildung 1 entspricht n der Anzahl der Lewis-Base-Linker und der Lewis-Säuren, die an das zentrale Element E gebunden sind. n kann die Werte 1, 2, 3, 4, 5 und 6 annehmen. Im Rahmen dieser Arbeit steht E für die Elemente Bor, Kohlenstoff und Stickstoff. Als Lewis-Base-Linker dient CN und als Lewis-Säure mit sperrigen Resten $B(C_6F_5)_3$. Für n sind somit Werte bis zur Ziffer 4 möglich (Stickstoff $n = 2$, Kohlenstoff $n = 3$, Bor $n = 4$).

Die Grundlage für die Herstellung von schwach koordinierenden Anionen nach dem o. g. Konzept bildet die Darstellung der Ausgangsverbindungen $[E(LB\text{-Linker})_n]^-$ (E = N Dicyanamid $[N(CN)_2]^-$, E = C Tricyanmethanid $[C(CN)_3]^-$ und E = B Tetracyanidoborat $[B(CN)_4]^-$, vgl. Abbildung 2).

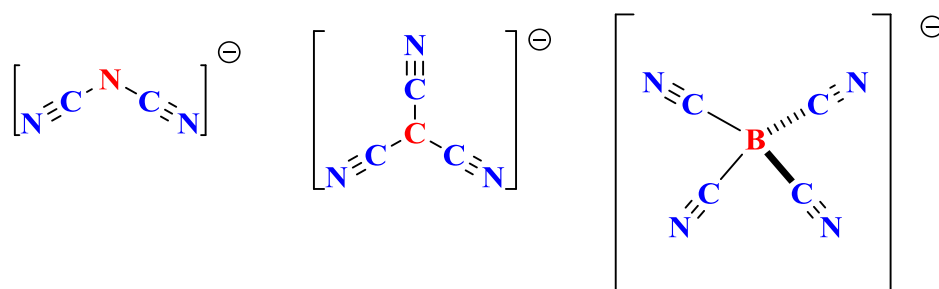


Abbildung 2. Dicyanamid $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, Tricyanmethanid $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ und Tetracyanidoborat $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$.

Zuerst ist zu klären, warum $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ nicht als schwach koordinierende Anionen gelten. Die CN-Gruppe ist im Allgemeinen stark elektronenziehend, so dass die Lewis-Basizität von E im Vergleich zu den Hydriden sehr erniedrigt wird. Außerdem sind Nitrilgruppen in der Lage Elektronendichte aus einem p-Atomorbital des Stickstoffs im $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ bzw. des Kohlenstoffs im $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ in das $\pi^*(\text{CN})$ -Orbital zu delokalisieren (vgl. Abbildung 3).

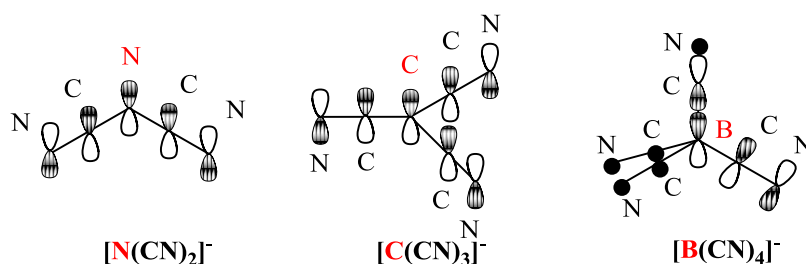


Abbildung 3. Delokalisierung des freien Elektronenpaares im p-AO des Zentralatoms in $\pi^*(\text{C}-\text{N})$ -Orbitale im $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$. $\sigma(\text{B}-\text{C}) \rightarrow \pi^*(\text{C}-\text{N})$ Hyperkonjugation im $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ (nur eine Wechselbeziehung ist dargestellt).

Beim Bor im $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ ist kein leeres p-Atomorbital vorhanden. NBO-Analysen (NBO = *natural bond orbital*)^[49-52] zeigten, dass aber auch hier die $\pi^*(\text{CN})$ -Orbitale aufgrund eines $\sigma(\text{B}-\text{C}) \rightarrow \pi^*(\text{C}-\text{N})$ hyperkonjugativen Effektes^[53] partiell besetzt sind. Trotz dieser beiden Tatsachen ist an mehreren Stellen in der Literatur die Koordinationskraft der Anionen durch die Basizität des terminalen Stickstoffs gezeigt worden, so dass sie den Anforderungen an WCAs nicht gerecht werden.

Erst durch die Zugabe einer starken Lewis-Säure mit großen sperrigen Resten wird eine größere Delokalisierung der negativen Ladung erreicht. In den Abbildungen 4, 5 und 6 sind die resultierenden Anionen dargestellt.

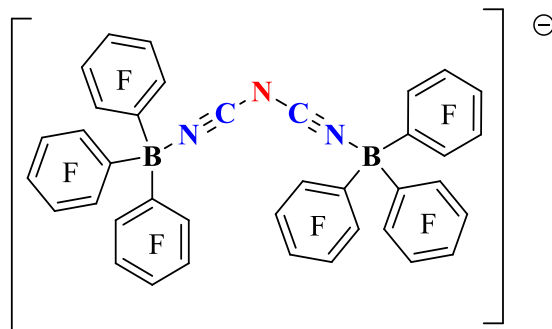


Abbildung 4. Dicyanamid-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt $[N\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_2]^-$.

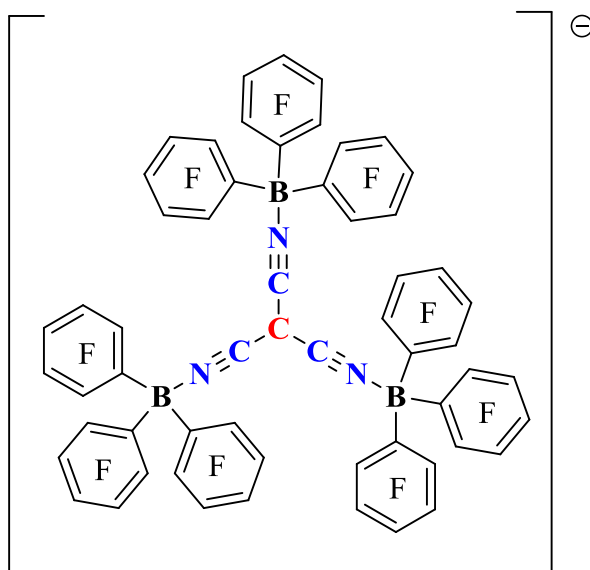


Abbildung 5. Tricyanmethanid-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt $[C\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3]^-$.

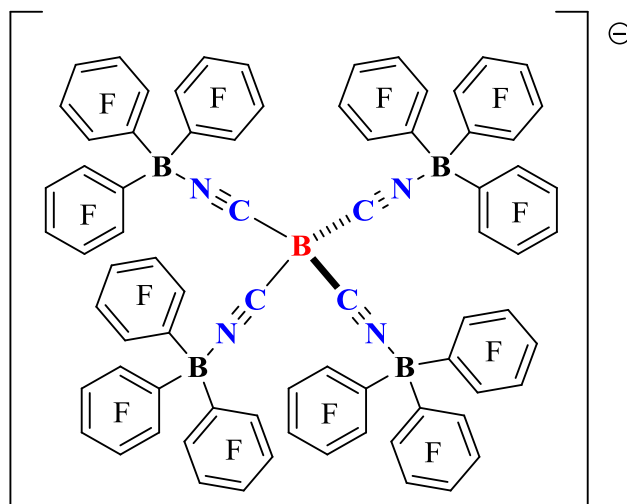


Abbildung 6. Tetracyanidoborat-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt $[B\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_4]^-$.

1.1 Darstellung von $[E(CN)_n]^-$ (E = N, C, B)

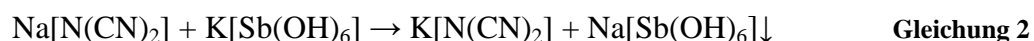
In diesem Abschnitt werden die Synthesen der Ausgangsverbindungen $[E(CN)_n]^-$ beschrieben.

1.1.1 Dicyanamid

1922 stellten Madelung und Kern erstmals Dicyanamid dar.^[54] Das Natriumsalz erhielten sie durch Zugabe von Bromcyan zu einer wässrigen Natriumcyanamid Lösung. Heute wird Natriumdicyanamid technisch nach einem Patent von Thalhammer und Trautz aus dem Jahre 2000 durch Einleitung von gasförmigem Chlorcyan in eine Mischung aus Natriumcyanamid und Natronlauge hergestellt (vgl. Gleichung 1).^[55]



Ausgehend von kommerziell erhältlichem Natriumsalz können andere Alkalidicyanamide erhalten werden. Schnick *et al.* verwendeten zur Darstellung von $\text{K[N(CN)}_2]$ einen Ionenaustauscher.^[56] Das in dieser Arbeit verwendete Kaliumsalz wurde mit einer im Arbeitskreis neu entwickelten Salzmetathesereaktion hergestellt. Dazu wird Natriumdicyanamid mit Kaliumhexahydroxidoantimonat in siedendem Wasser umgesetzt (vgl. Gleichung 2). Da das Natriumhexahydroxidoantimonat in Wasser sehr schlecht löslich ist, wird sehr sauberes $\text{K[N(CN)}_2]$ erhalten.^[57]



Es konnte gezeigt werden, dass die Alkalidicyanamide in pH-neutraler Umgebung relativ hydrolyseunempfindlich sind. Eine Probe von Kaliumdicyanamid zeigte nach siebentägiger offener Aufbewahrung an der Luft keinerlei Änderung der analytischen Daten.^[57]

Außer des Kaliumsalzes wurden in dieser Arbeit auch das Silbersalz sowie die Ionischen Flüssigkeiten EMIm $[\text{N(CN)}_2]$ und BMIm $[\text{N(CN)}_2]$ eingesetzt, die schon von Yoshida *et al.*^[58] bzw. Fredlake *et al.*^[59] untersucht worden sind. EMIm- und BMIm-Dicyanamid wurden dabei aus dem Silbersalz und anschließender Zugabe von EMImCl bzw. BMImBr in wässriger Lösung dargestellt.

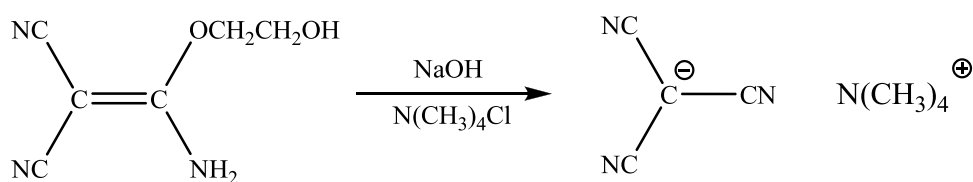
Die thermische Stabilität der Verbindungen wurde mittels DSC untersucht. Das Kaliumsalz schmilzt bei 226 und beginnt ab 280 °C zum Kaliumtricyanmelaminat zu trimerisieren (siehe Kapitel 2.1). Das Silbersalz, das bei Zugabe von AgNO_3 zu einer

wässrigen $K[N(CN)_2]$ -Lösung ausfällt, zersetzt sich ohne vorheriges Schmelzen bei $251.7\text{ }^\circ\text{C}$. Die Ionischen Flüssigkeiten zeigen einen Glasübergang bei $-12\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{EMIm}[N(CN)_2]$ ^[58] bzw. $-29\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{BMIm}[N(CN)_2]$.^[59]

1.1.2 Tricyanmethanid

Synthese. Bereits 1896 berichtete Schmidtmann^[60] von der Herstellung des Tricyanmethanids $[C(CN)_3]^-$. Er ging vom Malonsäuredinitril aus, das er durch Natriummethanolat deprotonierte und anschließend mit Chlorcyan umsetzte. Anders als Schmidtmann stellten Cox und Fontaine 1958 zuerst das Zwischenprodukt Monobrommalonsäuredinitril her und setzten es in einer zweiten Stufe mit KCN zu Kaliumtricyanmethanid um.^[61] Middleton und Engelhardt erhielten das erwünschte Produkt durch Einwirkung einer Base auf 1-Amino-1-alkoxy-2,2-dicyanethylen (vgl. Schema 1).^[62, 63] 1962 veröffentlichten Trofimenko *et al.* eine modifizierte zweistufige Darstellungsmethode, die bis heute Anwendung findet.^[64] Hierbei entsteht durch die Reaktion von Malonsäuredinitril mit Brom und Kaliumbromid im ersten Reaktionsschritt ein Kaliumbromid-Dibrommalonsäuredinitril-Komplex, der anschließend mit Kaliumcyanid in 1,2-Dimethoxyethan zur Reaktion gebracht wird.

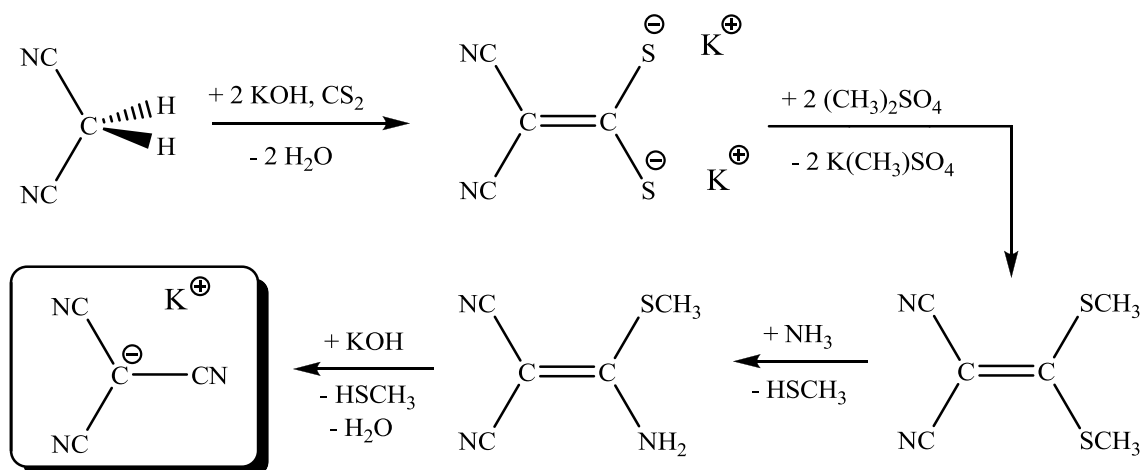
Um die Verwendung des hochgiftigen Chlorcyans und Kaliumcyanids zu umgehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Idee von Middleton und Engelhardt, Tricyanmethanid durch die Einwirkung einer Base auf einen Aminocyanacrylnitril-Ether herzustellen, aufgegriffen. Da die Synthese des von ihnen verwendeten Ethers sehr aufwendig ist, wurde auf einen präparativ leichter zugänglichen Thioether zurückgegriffen.



Schema 1. Darstellung des $[C(CN)_3]^-$ nach Middleton und Engelhardt.

Wie schon bei Schmidtmann und Trofimenko wird vom Malonsäuredinitril (vgl. Schema 2) ausgegangen, in dem bereits zwei CN-Gruppen an ein zentrales Kohlenstoffatom gebunden sind. Durch Einführung einer weiteren Nitrilgruppe wird das erwünschte Produkt erhalten. Die Deprotonierung der C-H aziden Verbindung $(\text{NC})_2\text{CH}_2$ und anschließende Reaktion mit CS_2 unter Bildung einer C-C-Doppelbindung stellt den ersten von vier Syntheseschritten dar (vgl. Schema 2). Die Ausbeute der Herstellung des Dikalium-3,3-dithio-2-cyanacrylnitrils $\text{K}_2[(\text{NC})_2\text{C-CS}_2]$ beträgt dabei 70%. Im Folgenden werden die beiden Thiolat-Gruppen mit

Dimethylsulfat in Wasser bei Raumtemperatur methyliert, und es bildet sich das 3,3-Dithiomethoxy-2-cyanacrylnitril $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{SCH}_3)_2$ in sehr guter Ausbeute von 93%. Schon Gompper und Töpfl berichteten 1962 von der Darstellung solcher *push-pull*-Alkene, die leicht mit Nukleophilen unter Substitution der Donorgruppen reagieren.^[65] So wird das isolierte Produkt $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{SCH}_3)_2$ anschließend in Propan-2-ol gelöst und mit Ammoniakwasser versetzt, wobei durch Substitution einer S-CH₃-Gruppe durch eine NH₂-Gruppe das 3-Amino-3-thiomethoxy-2-cyanacrylnitril $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{NH}_2)(\text{SCH}_3)$ erhalten wird. In der finalen Stufe wird durch Baseneinwirkung ein weiteres Äquivalent Methylmercaptan abgespalten. Hierzu werden KOH und $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{NH}_2)(\text{SCH}_3)$ in einem Mörser verrieben, wobei schon das entstehende Methylmercaptan am Geruch wahrzunehmen ist. Die Mischung wird in einem Schlenkrohr bei ständiger Evakuierung für mehrere Stunden auf 170 °C erhitzt. Es wird ein leicht rötlicher (hervorgerufen durch teilweise polymerisierte Nebenprodukte) Feststoff erhalten, der mit 1,2-Dimethoxyethan aufgenommen wird. Die resultierende Suspension wird filtriert. Das aus dem Filtrat ausfallende $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ wird aus Aceton umkristallisiert. Es resultieren farblose Kristalle in einer Ausbeute von 62%.



Schema 2. Darstellung des $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$.

Charakterisierung. Die Reaktion zwischen C-H aziden Verbindungen und Schwefelkohlenstoff wurde bereits sehr früh untersucht. Dazu gehört auch die Umsetzung von Malonsäuredinitril mit Natriumethanolat oder KOH und CS_2 .^[65-72] In der Mehrheit der Veröffentlichungen wurde $\text{K}_2[(\text{NC})_2\text{C}=\text{CS}_2]$ nicht isoliert, sondern *in situ* weiter umgesetzt. 1948 wurde diese Reaktion und die anschließende Methylierung bereits in den USA für die Firma Ilford Ltd. patentiert.^[73] In neuerer Zeit wurde auf den oben beschriebenen Syntheseweg zurückgegriffen und verschiedene Möglichkeiten der Folgereaktion wurden untersucht und publiziert.^[66, 67, 69] Gompper und Töpfl haben auch die Umsetzung von

$(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{SCH}_3)_2$ mit NH_3 und Abspaltung von Methylmercaptan zum $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{SCH}_3)$ beschrieben.^[70] Trotz der großen Anzahl an Publikationen existieren keine Röntgenstrukturanalysen oder theoretische Untersuchungen von $\text{K}_2[(\text{NC})_2\text{C}-\text{CS}_2]$, $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{SCH}_3)_2$ oder $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{SCH}_3)$. Daher werden im Folgenden die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen, der Röntgenstrukturanalysen sowie die spektroskopischen Daten diskutiert.

Struktur und Bindungsverhältnisse. Zur Untersuchung der Struktur wurden die Moleküle auf B3LYP/6-31+G(2d)- ($\text{K}_2[(\text{NC})_2\text{C}-\text{CS}_2]$, $\text{K}[\text{C}(\text{CN})]$) bzw. B3LYP/6-31++G(2d,p)-Niveau ($(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{SCH}_3)_2$, $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{SCH}_3)$) vollständig geometrieoptimiert. Die Schwingungsfrequenzen sowie die Schwingungs- und Ramanintensitäten wurden für die optimierten Strukturen in harmonischer Näherung mit jeweils gleicher Methode und gleichem Basissatz berechnet. Die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen werden denen der Röntgenstrukturanalysen bzw. den entsprechenden IR- und Raman-Daten gegenübergestellt.

Dikalium-3,3-dithio-2-cyanacrylnitril kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus $\text{K}_2[(\text{NC})_2\text{C}-\text{CS}_2]$ und einem Molekül CH_3OH (vgl. Abbildung 7). Das Zellvolumen beträgt $1010.9(6) \text{ \AA}^3$.

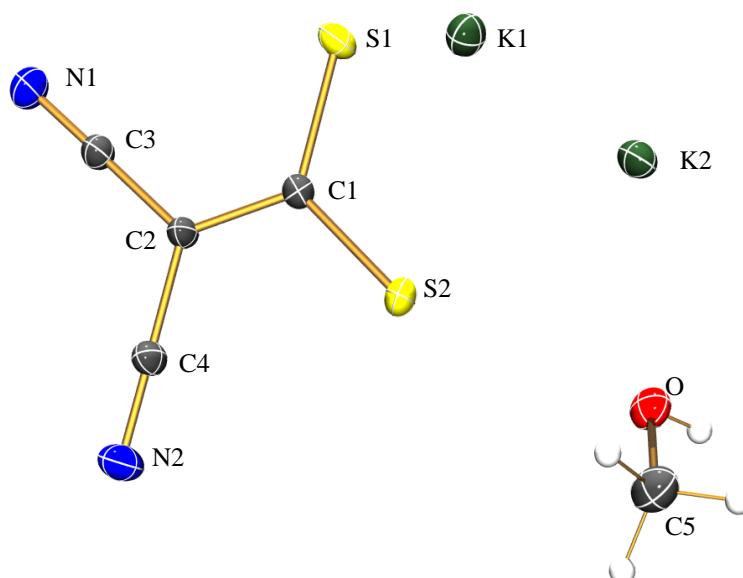


Abbildung 7. ORTEP-Darstellung von $\text{K}_2[(\text{NC})_2\text{C}-\text{CS}_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): C1–C2 1.421(1), C2–C3 1.415(1), C2–C4 1.411(1), N1–C3 1.160(1), N2–C4 1.162(1), S1–C1 1.7161(8), S2–C1 1.7214(9), K1–S1 3.256(1), K1–S2 3.3877(9), K2–S1 3.695(1), K2–O1 2.7606(9), K2–S2 3.2946(9); C2–C1–S1 120.36(5), C2–C1–S2 119.17(5), S1–C1–S2 120.47(5), C4–C2–C3 116.82(6), C4–C2–C1 121.20(6), C3–C2–C1 121.98(6), N1–C3–C2 179.49(8), N2–C4–C2 179.33(8); C1–C2–C3–N1 177.0(1), S1–C1–C2–C4 177.63(6), S2–C1–C2–C4 2.2(1), S1–C1–C2–C3 2.2(1), S2–C1–C2–C3 177.96(6).

Die beiden K-Atome K1 und K2 unterscheiden sich stark in ihren Koordinationssphären (vgl. Abbildung 8). Das Atom K1 wird von vier S-Atomen aus drei unterschiedlichen Molekülen mit Abständen von 3.256(1), 3.3230(8), 3.336(1) und 3.3877(9) Å umgeben. Die zwei Moleküle, bei denen nur ein S-Atom an das Kation K1 koordiniert, bilden zusätzlich mit einem N-Atom eine weitere Kontaktstelle. Zwei Anionen $[(\text{NC})_2\text{C}-\text{CS}_2]^{2-}$ chelatisieren somit das Kation K1. Das Anion, das mit beiden S-Atomen an das Atom K1 koordiniert, bildet in der nächsten Ebene eine weitere Kontaktstelle mit dem Kation K1⁺. Zwischen Atom K1 und dem nächsten Atom K1⁺ bzw. K2 beträgt der Abstand 3.992(2) bzw. 4.996(1) Å. Das Kation K1 hat somit zehn nähere Nachbarn. Das Kation K2 besitzt 7 nähere Nachbarn. Es ist jeweils von zwei S- (3.2946(9), 3.352(1) Å), zwei N- (2.843(1), 2.956(1) Å), zwei O-Atomen (2.7606(9), 2.933(1) Å) und dem Atom K2⁺ (3.899(1) Å) koordiniert. O- und S-Atome verbrücken die K2-Atome in einer Richtung.

Das Anion $[(\text{NC})_2\text{C}-\text{CS}_2]^{2-}$ ist fast planar und alle verbrückenden Atome sind entweder sp^2 - (C1, C2) bzw. sp -hybridisiert (C3, C4), und es liegt eine Delokalisierung der Bindungselektronen vor. Alle S–C–C– und C–C–N-Torsionswinkel weichen nur 2 bis 3° von 180° ab. Die Abstände C1–C2 (1.421(1)), C2–C3 (1.415(1)) und C2–C4 (1.411(1) Å) liegen zwischen den Werten für eine C–C-Einfach- und Doppelbindung (Summe der Kovalenzradien C=C 1.22, C–C 1.54 Å). Mit 1.160(1) bzw. 1.162(1) Å liegen auch die N1–C3- und N2–C4-Bindungsabstände zwischen denen von CN-Doppel- und Dreifachbindungen (Summe der Kovalenzradien C=N 1.22, C≡N 1.11 Å). Die Bindungswinkel mit Zentrum C2 betragen C4–C2–C3 116.82(6), C4–C2–C1 121.20(6), C3–C2–C1 121.98(6)°. Die Aufsummierung der Winkel ergibt genau 360°. Der kleinste Winkel liegt zwischen den CN-Gruppen, während die beiden anderen fast gleich groß sind. Die NC–C-Bindungen sind linear (N1–C3–C2 179.49(8), N2–C4–C2 179.33(8)°). Auch die S–C-Abstände liegen zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung mit einem mittleren Wert von 1.7188(9) Å (Summe der Kovalenzradien C=S 1.61, C–S 1.81 Å). Der Mittelwert der drei Winkel mit dem Atom C1 als Zentrum beträgt exakt 120° (C2–C1–S1 120.36(5), C2–C1–S2 119.17(5), S1–C1–S2 120.47(5)°; Winkelsumme 360°).

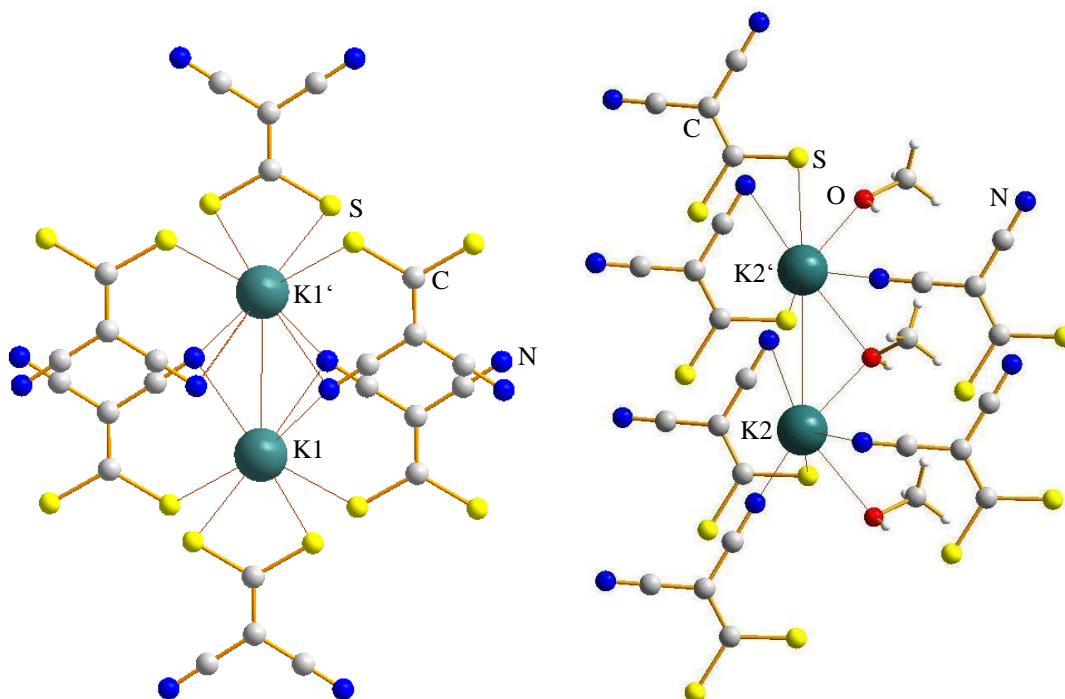


Abbildung 8. K^+ Koordinationssphäre im $K_2[(NC)_2C-CS_2] \cdot CH_3OH$ (links K1, rechts K2). Farbkodierung: H weiß, C grau, N blau, O rot, K dunkelgrün, S gelb.

Theoretische Berechnungen. Für die Berechnung der Struktur von $K_2[(NC)_2C-CS_2]$ wurde das Lösemittel nicht berücksichtigt. Dadurch ergeben sich erhebliche Unterschiede in der Koordination der beiden K-Atome (vgl. Abbildung 9). Eines der beiden ist von den beiden S-Atomen chelatisiert, während das andere durch ein S- und N-Atom koordiniert wird. Im Gegensatz zur experimentell bestimmten Struktur ist die theoretisch berechnete planar, so dass auch die K-Kationen in einer Ebene mit dem Dianion liegen. Die K–S-Abstände betragen für das Atom K1: 2.955, 3.007 und für das Atom K2: 3.061 und sind somit im Mittel etwa 0.24 \AA kürzer im Vergleich zu denen in der Röntgenstrukturuntersuchung. Der K–N-Abstand ist 2.599 \AA groß. Die beiden C–S-Abstände zeigen eine Differenz von 0.051 \AA aufgrund der unterschiedlichen Koordination der Atome S1 und S2 und betragen 1.779 \AA (C–S2) und 1.727 \AA (C–S1).

Der Abstand zwischen den beiden zentralen C-Atomen ist mit 1.417 \AA kaum kürzer als der experimentell ermittelte. Anders als bei der Röntgenstrukturanalyse sind die C–CN-Abstände in der theoretisch berechneten Struktur aufgrund der Koordination eines K-Atoms an eine CN-Gruppe unterschiedlich lang: 1.407 \AA (C–CN \cdots K2) bzw. 1.424 \AA . Dementsprechend sind auch die CN-Bindungslängen unterschiedlich groß: 1.171 \AA (CN \cdots K2) bzw. 1.163 \AA . Der C(CN)(CN)-Winkel weicht mit 115.3° nur 1% von dem experimentell ermittelten ab.

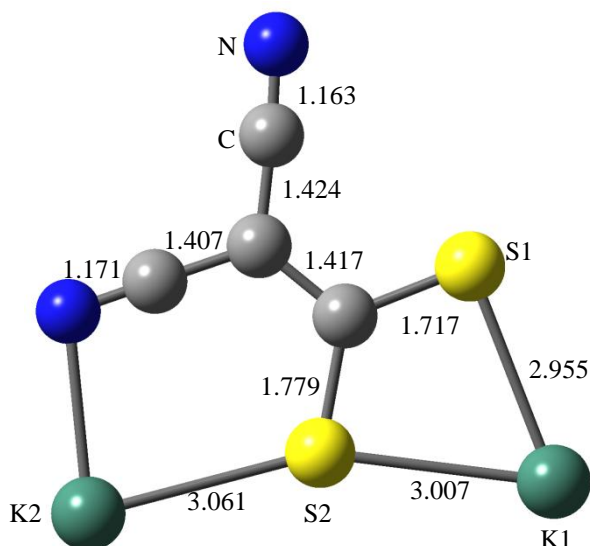


Abbildung 9. Darstellung der berechneten Struktur und Angabe der Bindungslängen (in Å) von $K_2[(NC)_2C-CS_2]$ (B3LYP/6-31+G(2d)).

3,3-Dithiomethoxy-2-cyanacrylnitril. Durch Umsetzung des Dikaliumsalzes mit Dimethylsulfat entsteht das 3,3-Dithiomethoxy-2-cyanacrylnitril, das ebenso in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Zelle kristallisiert. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül $(NC)_2C-C(SCH_3)_2$ (vgl. Abbildung 10), und das Zellvolumen beträgt $768.1(7) \text{ \AA}^3$.

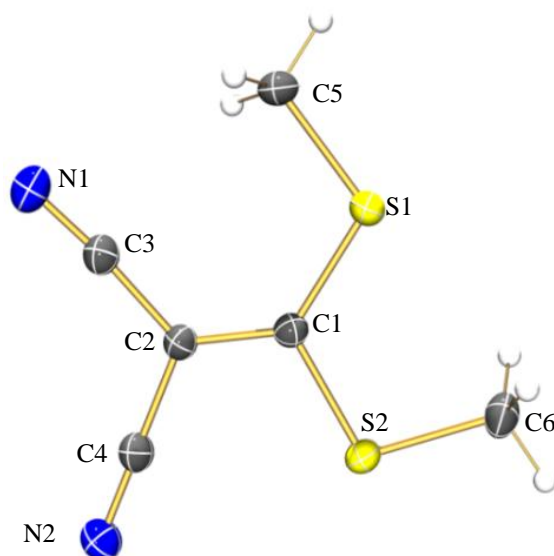


Abbildung 10. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $(NC)_2C-C(SCH_3)_2$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): S1-C1 1.721(1), S1-C5 1.800(1), S2-C1 1.746(1), S2-C6 1.803(1), N1-C3 1.154(1), N2-C4 1.155(1), C1-C2 1.384(1), C2-C3 1.428(1), C2-C4 1.432(1); C1-S1-C5 108.17(5), C1-S2-C6 105.43(4), C2-C1-S1 129.24(6), C2-C1-S2 115.29(5), S1-C1-S2 115.47(5), C1-C2-C3 126.83(7), C1-C2-C4 118.91(7), C3-C2-C4 114.16(7), N1-C3-C2 174.93(9), N2-C4-C2 179.5(1); C5-S1-C1-C2 8.69(8), C5-S1-C1-S2 171.45(4), C6-S2-C1-C2 179.76(6), C6-S2-C1-S1 0.12(5), S1-C1-C2-C3 6.6(1), S2-C1-C2-C3 173.24(6), S1-C1-C2-C4 177.16(6), S2-C1-C2-C4 2.98(9), C1-C2-C3-N1 159.2(9), C4-C2-C3-N1 17(1).

In der Elementarzelle sind jeweils zwei Moleküle entlang der a -Achse (1 0 0) hintereinander gestaffelt (vgl. Abbildung 11). In Richtung (0 1 0) sind die Nachbarmoleküle entlang der C1–C2-Achse um 180° gedreht, so dass die CN- den SCH₃-Gruppen zugewandt sind. Entlang der c -Achse (0 0 1) sind die benachbarten Moleküle um eine senkrecht auf der C1–C2-Bindung stehenden Achse um 180° gedreht.

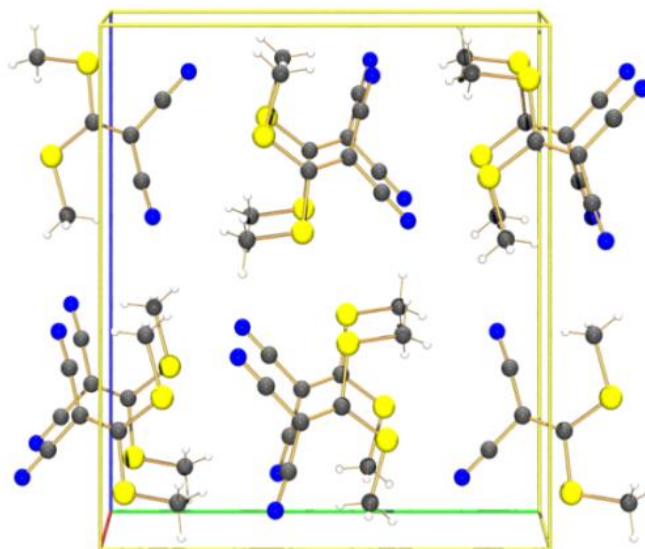


Abbildung 11. Darstellung der Elementarzelle von $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{SCH}_3)_2$ entlang der a -Achse (1 0 0). Farbkodierung: H weiß, C grau, N blau, S gelb.

Im Molekül sind im Vergleich zum Edukt $\text{K}_2[(\text{NC})_2\text{C}-\text{CS}_2]$ die C–C-Abstände etwas länger und C1–C2 (1.384(1)) sowie C2–C3 (1.428(1)) bzw. C2–C4 (1.432(1) Å) unterscheiden sich anders als beim Edukt in ihrem Abstand. Die CN-Abstände entsprechen denen im Edukt, auch die Winkel N1–C3–C2 (174.93(9)), N2–C4–C2 (179.5(1)°) sind vergleichbar groß. Die Summe der Winkel mit dem Atom C2 als Zentrum beträgt 359.9° . Mit einem mittleren Abstand von 1.734(1) Å sind die S–C1-Abstände ein wenig länger als in $\text{K}_2[(\text{NC})_2\text{C}-\text{CS}_2]$, da Schwefel in $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{SCH}_3)_2$ eine weitere Bindung zu einer Methylgruppe hat und daher keine negative Ladung mehr trägt. Die S–CH₃-Bindung ist aufgrund der sp^3 -Hybridisierung der C-Atome wesentlich länger und liegt damit im Bereich der Summe der Kovalenzradien für eine typische C–S-Einfachbindung. Die Winkel mit dem Atom C1 als Zentrum betragen C2–C1–S1 129.24(6), C2–C1–S2 115.29(5), S1–C1–S2 115.47(5)° (Winkelsumme: 360.0°). Die Atome C5 und C6 sind im Bezug auf die C1–C2-Bindung unterschiedlich ausgerichtet. Das Atom C5 ist in Richtung der Nitrilgruppe orientiert. Die entsprechenden Torsionswinkel C5–S1–C1–C2 8.69(8), S1–C1–C2–C3 6.6(1) und S1–C1–C2–C4 177.16(6)° zeigen eine größere

Abweichung von 0 bzw. 180° als die Torsionswinkel der vom Rest des Moleküls weg orientierten Methylgruppe C6 (C6–S2–C1–S1 0.12(5), S2–C1–C2–C4 2.98(9)°).

Theoretische Berechnungen. Im Gegensatz zu der experimentell bestimmten Struktur von $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{SCH}_3)_2$ weichen die beiden Torsionswinkel $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{C}-\text{C}$ bei der theoretisch berechneten mit 160.1° und 32.4° viel stärker von einer planaren Struktur ab (zum Vergleich X-Ray: C5–S1–C1–C2 8.69(8), C6–S2–C1–C2 179.76(6)°, vgl. Abbildung 12). Der S–C–S-Winkel entspricht mit 116.7° dem des experimentell ermittelten. Ebenso wie der S–C–S-Winkel gleicht auch der Abstand der beiden zentralen C-Atome mit 1.383 Å dem experimentell ermittelten. Die S–C_{zentral}-Abstände betragen 1.756 bzw. 1.749 Å und sind damit etwas kürzer als die durch die Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmten. Die $\text{H}_3\text{C}-\text{S}$ -Bindungslängen betragen 1.827 bzw. 1.831 Å und die beiden C_{zentral}–C(N) 1.425 bzw. 1.429 Å.

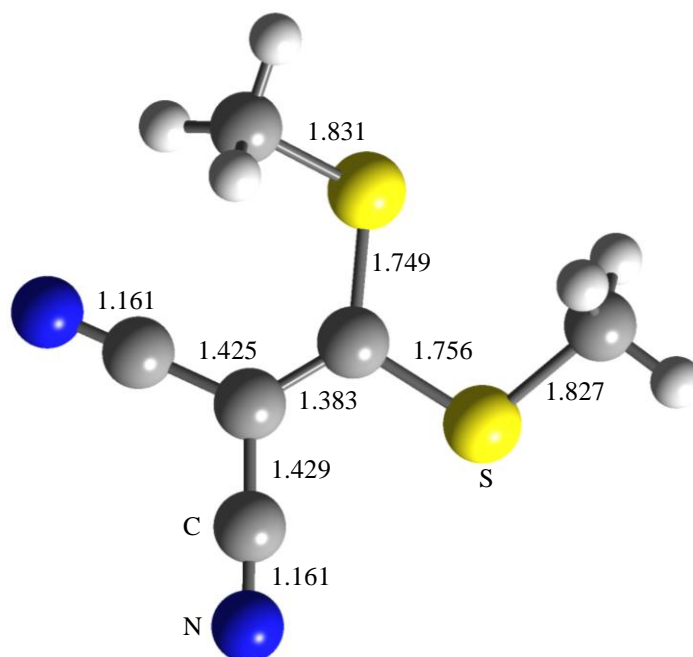


Abbildung 12. Darstellung der berechneten Struktur und Angabe der Bindungslängen (in Å) von $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{SCH}_3)_2$ (B3LYP/6-31++G(2d,p)).

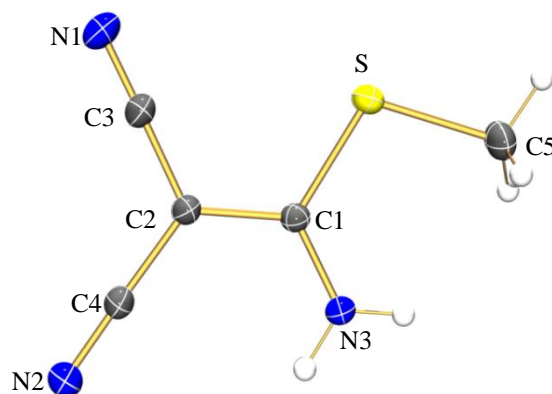


Abbildung 13. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{SCH}_3)$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): S–C1 1.7553(6), S–C5 1.8203(8), C1–C2 1.4354(9), N1–C3 1.1250(9), C2–C3 1.3766(9), C2–C4 1.4361(9), N3–C1 1.2877(8), N2–C4 1.1688(9); C1–S–C5 106.77(3), N3–C1–C2 121.14(6), N3–C1–S 119.49(5), C2–C1–S 119.37(4), C3–C2–C1 120.39(6), C3–C2–C4 116.18(6), C1–C2–C4 123.43(5), N1–C3–C2 179.17(8), N2–C4–C2 178.52(7); C5–S–C1–N3 1.26(6), C5–S–C1–C2 179.14(5), N3–C1–C2–C3 178.94(6), S–C1–C2–C3 0.66(9), N3–C1–C2–C4 2.0(1), S–C1–C2–C4 178.43(5), C1–C2–C3–N1 158(6), C4–C2–C3–N1 23(6), C3–C2–C4–N2 140(3), C1–C2–C4–N2 40(3).

3-Amino-3-thiomethoxy-2-cyanacrylnitril entsteht durch die Reaktion von $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{SCH}_3)_2$ mit NH_3 . Ebenso wie die Produkte der ersten beiden Stufen kristallisiert $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{SCH}_3)$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{SCH}_3)$ (vgl. Abbildung 13), und das Zellvolumen beträgt $649.72(2) \text{ \AA}^3$. Der Aufbau der Elementarzelle erfolgt analog zu dem in $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{SCH}_3)_2$ (vgl. Abbildung 14).

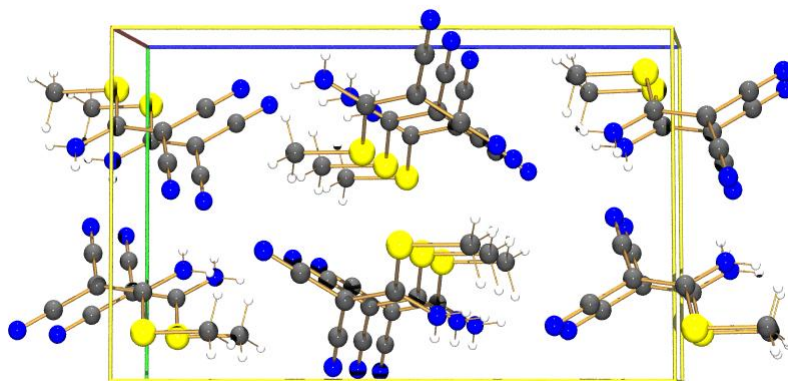


Abbildung 14. Darstellung der Elementarzelle von $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{SCH}_3)$ entlang der a -Achse (1 0 0). Farbkodierung: H weiß, C grau, N blau, S gelb.

Im $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{SCH}_3)$ liegt der N3–C1-Abstand mit $1.2877(8) \text{ \AA}$ zwischen dem einer CN-Einfach- und Doppelbindung (Summe der Kovalenzradien C=N 1.22 , C–N 1.47 \AA). Durch die Einführung der NH_2 -Gruppe ergeben sich für die folgenden Torsionswinkel Werte nahe 0 bzw. 180° : S–C1–C2–C3 $0.66(9)$, S–C1–C2–C4 $178.43(5)$, C5–S–C1–N3 $1.26(6)$, C5–S–C1–C2 $179.14(5)^\circ$. Die S–CH₃-Einheit ist vom Rest des Moleküls weggerichtet, so dass die sterische Hinderung minimiert wird. Im Vergleich zum Edukt $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{SCH}_3)_2$ ergeben sich durch die Substitution der S–CH₃- durch die Aminogruppe Änderungen bei den Abständen zwischen den Atomen S und C: S–C1 ($1.7553(6)$, $\Delta = +0.03 \text{ \AA}$), S–C5 ($1.8203(8)$, $\Delta = +0.02 \text{ \AA}$), den Nitrilgruppen CN_{trans} N1–C3 ($1.1250(9)$, $\Delta = -0.03 \text{ \AA}$), CN_{cis} N2–C4 ($1.1688(9)$, $\Delta = +0.01 \text{ \AA}$) und der C–C-Doppelbindung (C2–C1 $1.4354(9)$, $\Delta = +0.05 \text{ \AA}$). Der Winkel C2–C1–S wird aufgrund der Einführung der NH_2 -Gruppe um 10 auf $119.37(4)^\circ$ reduziert.

Theoretische Berechnungen. Die berechnete Struktur weicht in $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{SCH}_3)$ wie schon in $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{SCH}_3)_2$ stärker von der Planarität ab als die gemessene Struktur (vgl. Abbildung 15). Die Torsionswinkel S–C–C–C 2.9 , N–C–C–C 4.0 sowie C–S–C–NH₂ 6.21 , C–S–C–C 172.7° zeigen deutlichere Abweichungen von einem planaren System.

Der Abstand zwischen den beiden zentralen C-Atomen beträgt 1.390 \AA . Die Abstände C–S (1.758) sowie S–CH₃ (1.824 \AA) sind länger als die der gemessenen Struktur während der C–NH₂-Abstand (1.351 \AA) etwas kürzer im Vergleich zu dem experimentell ermittelten ist.

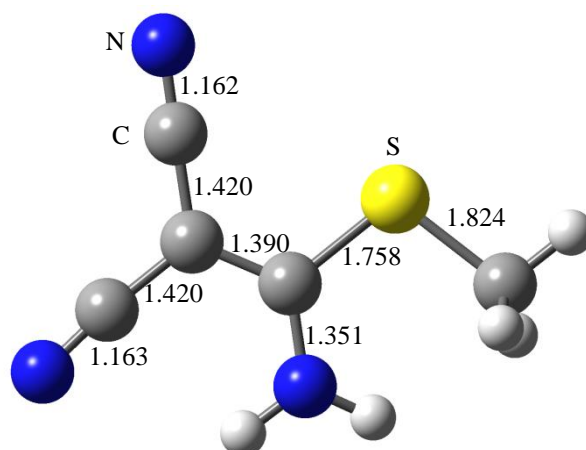


Abbildung 15. Darstellung der berechneten Struktur und Angabe der Bindungslängen (in Å) von $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{SCH}_3)$ (B3LYP/6-31++G(2d,p)).

Tabelle 1. Experimentelle (IR, Raman) und berechnete Schwingungsdaten von $K_2[(NC)_2C-CS_2]$, $(NC)_2C-C(SCH_3)_2$ und $(NC)_2C-C(NH_2)(SCH_3)$.

| Zuordnung | $K_2[(NC)_2C-CS_2]$ | | | $(NC)_2C-C(SCH_3)_2$ | | | $(NC)_2C-C(NH_2)(SCH_3)$ | | |
|---|---------------------|-------|--------------------|----------------------|-------|--------------------|--------------------------|-------|--------------------|
| | IR | Raman | B3LYP ^a | IR | Raman | B3LYP ^a | IR | Raman | B3LYP ^a |
| ν_{CN} <i>in-phase</i> in cm^{-1} | 2173 | 2169 | 2209 | 2208 | 2211 | 2233 | 2210 | 2212 | 2229 |
| ν_{CN} <i>out-of-phase</i> in cm^{-1} | 2099 | 2100 | 2145 | 2193 | 2196 | 2219 | 2189 | 2193 | 2208 |
| ν_{C1-C2} in cm^{-1} | 1303 | 1318 | 1309 | 1443 | 1440 | 1430 | 1504 | 1493 | 1470 |

^aSkalierungsfaktor für B3LYP 0.96

Spektroskopische Untersuchungen und Ladungsverteilung. Mit Hilfe der optimierten Molekülstrukturen wurden auch Frequenzrechnungen zur Vorhersage von IR- und Raman-Signalen durchgeführt.

In Tabelle 1 sind die experimentell ermittelten IR- und Raman-Banden den Werten aus B3LYP-Rechnungen für die C–N- und C–C-Streckschwingungen gegenübergestellt. Für die CN-Streckschwingung sind die *in-phase* und die *out-of-phase* Schwingungen aufgelistet. Sowohl die Werte für die C–N- als auch die C–C-Streckschwingung zeigen einen Anstieg vom Kaliumsalz bis hin zum $(NC)_2C-C(NH_2)(SCH_3)$, was durch die Veränderung der Substituenten am Atom C2 hervorgerufen wird (erste Stufe $C(S^-)_2$, zweite Stufe $C(SCH_3)_2$, dritte Stufe: $C(NH_2)(SCH_3)$). Die IR-Bande bei 867 cm^{-1} und die entsprechende Raman-Bande bei 873 cm^{-1} im Dikaliumsalz $K_2[(NC)_2C-CS_2]$ kann den C–S-Schwingungen zugeordnet werden. In der Folgestufe werden die Schwefelatome methyliert, so dass S–CH₃-Schwingungen bei 707 cm^{-1} und C–H-Streckschwingungen im Bereich von über 2900 cm^{-1} sowie C–H-Deformationsschwingungen im Bereich von 960 bis 980 cm^{-1} in $(NC)_2C-C(SCH_3)_2$ auftreten. In $(NC)_2C-C(NH_2)(SCH_3)$ treten zusätzlich zu S–CH₃-Streckschwingungen (713 cm^{-1}) und den C–H-Schwingungen ($960, 1367, 1430, 3186\text{ cm}^{-1}$) auch C–NH₂-Schwingungen (1650 cm^{-1}) sowie N–H-Deformationsschwingungen (1124 cm^{-1}) und Streckschwingungen (im Bereich von über 3300 cm^{-1}) auf.

Zur weiteren spektroskopischen Untersuchung der Moleküle sollen auch die NMR-Daten herangezogen werden. Olefinische Kohlenstoffatome zeigen typischer Weise chemische Verschiebungen zwischen 90 und 155 ppm ^[74]. Aufgrund der asymmetrischen Anordnung von Elektronendonatoren (*push*) und Elektronenakzeptoren (*pull*) kommt es bei $K_2[(NC)_2C-CS_2]$, $(NC)_2C-C(SCH_3)_2$ und $(NC)_2C-C(NH_2)(SCH_3)$ zur Ausbildung von Ladungsschwerpunkten, was in beeindruckender Weise an den chemischen Verschiebungen der olefinischen Kohlenstoffatome im ¹³C-NMR-Spektrum zu sehen ist.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2. NMR-Daten von $K_2[(NC)_2C-CS_2]$, $(NC)_2C-C(SCH_3)_2$ und $(NC)_2C-C(NH_2)(SCH_3)$.

| NMR δ in ppm | $K_2[(NC)_2C-CS_2]$ | $(NC)_2C-C(SCH_3)_2$ | $(NC)_2C-C(NH_2)(SCH_3)$ |
|---------------------|---------------------|----------------------|--------------------------|
| $^{13}C_{C1}$ | 221.3 | 186.8 | 174.9 |
| $^{13}C_{C2}$ | 71.9 | 76.6 | 46.4 |
| $^{13}C_{CN}$ | 122.5 | 114.0 | 115.2 |
| | | | 116.3 |

Das stark positiviert Kohlenstoffatom C1 im Kaliumsalz ist weit tieffeldverschoben ($\delta = 221.3$ ppm) wohingegen das negativiert C2-Atom um 149.4 verschoben bei 71.9 ppm im Hochfeld zu finden ist. Der gleiche Effekt ist auch bei den beiden Folgeprodukten zu verzeichnen (vgl. Tabelle 2).

Zur Erklärung der großen Unterschiede der NMR-Verschiebungen für die Atome C1 und C2 wurde die Ladungsverteilung mittels einer NBO-Analyse^[49-52] durchgeführt. In Abbildung 16 sind die Ladungen der einzelnen Atome der Verbindungen $K_2[(NC)_2C-CS_2]$, $(NC)_2C-C(SCH_3)_2$ und $(NC)_2C-C(NH_2)(SCH_3)$ in einer Farbskala von rot (negative Ladung) über dunkelgrün (neutral) bis hellgrün (positive Ladung) dargestellt. Wie bereits erwähnt trägt das Kohlenstoffatom C1 an den Donoratomen eine positivere Ladung als das andere olefinische C-Atom C2. Die S-Atome tragen in $K_2[(NC)_2C-CS_2]$ eine negative Ladung während diese in den beiden neutralen Molekülen positiv sind. Die C-Atome der Methylgruppen sowie das N-Atom der Aminogruppe tragen eine Ladung von etwa $-0.8 e$.

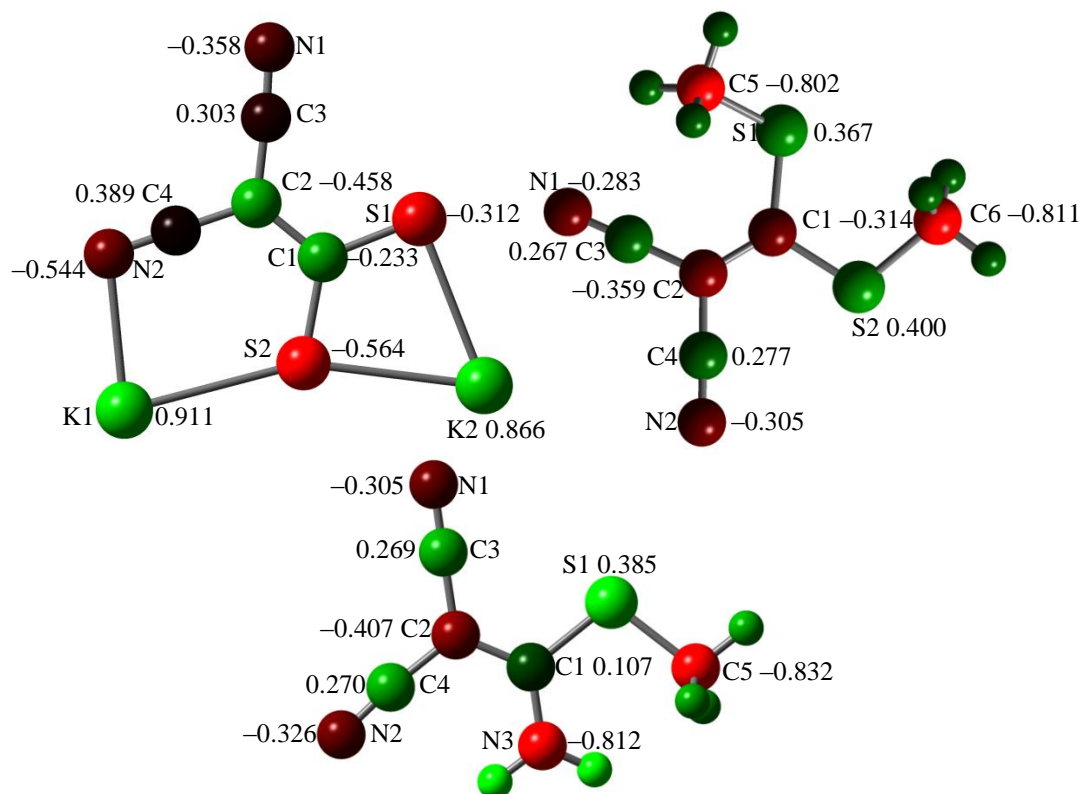


Abbildung 16. NBO-Ladungen von $K_2[(NC)_2C-CS_2]$, $(NC)_2C-C(SCH_3)_2$ und $(NC)_2C-C(NH_2)(SCH_3)$.

Kaliumtricyanmethanid. Tricyanmethanid ist Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen und wurde bereits weitreichend charakterisiert.^[75-84] Die Kristallstruktur von $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ wurde von Witt und Britton 1971 untersucht und publiziert.^[85] Dabei kristallisierte das reine $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ ohne Lösemittelmoleküle in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit zwei Formeleinheiten.

Bei der neu ausgearbeiteten Syntheseroute in dieser Arbeit wird das Produkt im letzten der vier Schritte aus 1,2-Dimethoxyethan (DME) kristallisiert. Dabei konnten farblosen Kristalle erhaltenen und röntgenkristallografisch untersucht werden.

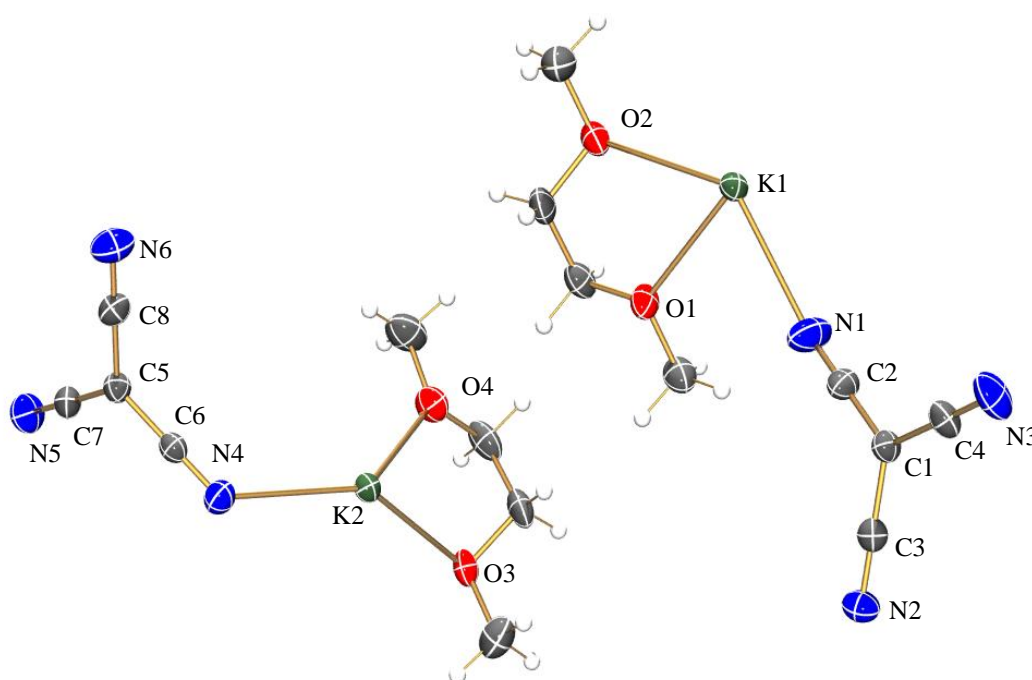


Abbildung 17. ORTEP-Darstellung von $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]\cdot\text{DME}$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: H weiß, C dunkelgrau, N blau, O rot, K dunkelgrün. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): C1–C4 1.404(4), C1–C3 1.406(4), C1–C2 1.406(5), C2–N1 1.148(5), C3–N2 1.150(4), C3–K1 3.478(3), C4–N3 1.145(5), C5–C7 1.399(5), C5–C6 1.405(4), C5–C8 1.409(5), C6–N4 1.153(4), C7–N5 1.158(5), C8–N6 1.139(5); C4–C1–C3 120.7(3), C4–C1–C2 119.8(3), C3–C1–C2 119.6(3), N1–C2–C1 178.8(5), N2–C3–C1 178.7(4), N3–C4–C1 179.1(4), C7–C5–C6 120.3(3), C7–C5–C8 120.1(3), C6–C5–C8 119.5(3), N4–C6–C5 179.7(4), N5–C7–C5 178.9(4), N6–C8–C5 179.8(5).

Kaliumtricyanmethanid kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt $1101.4(1) \text{ \AA}^3$. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]\cdot\text{DME}$ -Einheiten (vgl. Abbildung 17).

In der asymmetrischen Einheit gibt es zwei unterschiedlich koordinierte K-Kationen K1 und K2 (vgl. Abbildung 18). Beide K-Kationen werden von drei O-Atomen und vier N-Atomen koordiniert. Zwei O–K-Kontaktstellen werden mit einem Molekül DME und die

dritte mit einem zweiten Molekül DME gebildet, das mit dem anderen O-Atom eine Kontaktstelle zum nächsten K-Kation bildet. Die O–K-Abstände betragen für das Atom K1: 2.844(3), 2.996(3), 2.763(2); Atom K2: 2.764(3), 2.971(3), 2.816(2) Å. Zwei CN-Gruppen koordinieren jeweils nur ein K-Kation (N–K-Abstand in Å, C–N–K-Winkel in ° K1: 2.777(3), 159.5(3); 2.863(3), 162.9(3); K2: 2.774(3), 155.3(3); 2.838(3), 161.2(3)) und die dritte CN-Gruppe koordiniert zwei K-Atome, wodurch der N–K-Abstand etwas größer wird und der C–N–K-Winkel im Mittel kleiner (N–K-Abstand in Å, C–N–K-Winkel in ° K1: 2.917(3), 109.7(2); 2.823(3), 152.3(3); K2: 2.888(3), 137.9(3); 2.942(3), 116.4(2)). Die K–K-Abstände liegen im Bereich von 4.292(1) bis 4.644(1) Å (K1–K1' 4.292(1), K1–K1'' 4.325(1), K2–K2' 4.482(1), K2–K2'' 4.644(1) Å).

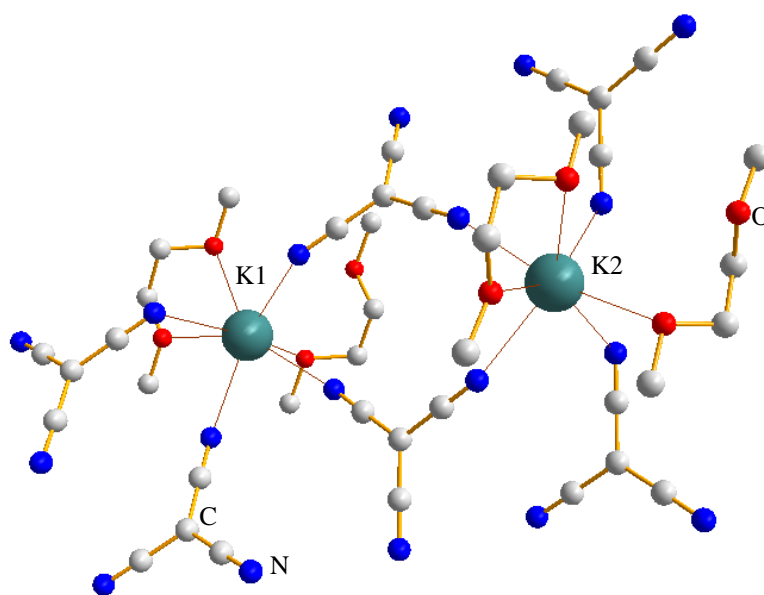


Abbildung 18. K⁺-Koordinationssphäre im K[C(CN)₃]·DME. Farbkodierung: C grau, N blau, O rot, K dunkelgrün.

Alle sechs C_{zentral}–CN-Abstände in den beiden [C(CN)₃][–] sind nahezu gleich lang und betragen im Mittel 1.405(5) Å und entsprechen damit den von Jerry und Witt ermittelten Werten (1.39 Å). Die C–N-Abstände (1.149(5) Å) sind im Mittel etwa 0.02 Å kürzer als die von Jerry und Witt erhaltenen (1.17 Å). Der mittlere NC–C–CN-Winkel beträgt genau 120.0(3)° und die C–C–N-Winkel sind mit einem Mittelwert (179.1(5)°) etwas kleiner als der ideale Winkel von 180°. Das Tricyanmethanidanion ist mit Torsionswinkeln nahe 0° planar.

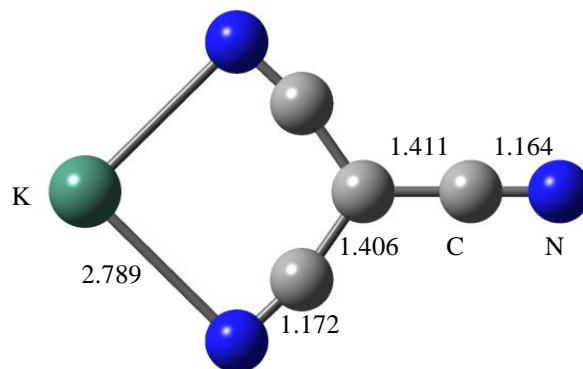


Abbildung 19. Darstellung der berechneten Struktur und Angabe der Bindungslängen (in Å) von $\text{K}[\text{C}(\text{CN})]$ (B3LYP/6-31+G(2d)).

Theoretische Berechnungen. Aufgrund der bereits diskutierten Delokalisierung des freien Elektronenpaares im p-AO des zentralen C-Atoms in $\pi^*(\text{C}-\text{N})$ -Orbitale entsteht eine planare Struktur im $\text{K}[\text{C}(\text{CN})]$ (vgl. Abbildung 19). Somit zeigen alle Torsionswinkel wie bei der gemessenen Struktur kaum Abweichungen von 0 bzw. 180° . Zwei CN-Gruppen koordinieren das K-Kation. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Umgebungen der Nitrilgruppen, die sich in unterschiedlichen Bindungslängen äußern. Die Abstände des zentralen C-Atoms zu den C-Atomen der CN-Gruppen sind im unkoordinierten Zustand länger als im koordinierten: $\text{C}-\text{CN}_{\text{frei}}$ 1.411, $\text{C}-\text{CN}_{\dots\text{K}}$ 1.406 Å, während der C-N-Abstand der freien CN-Gruppe kürzer ist: $\text{CC}-\text{N}_{\text{frei}}$ 1.164, $\text{CC}-\text{N}_{\dots\text{K}}$ 1.172 Å. Ebenso wie die Bindungslängen ergeben sich aufgrund der Koordination des K-Ions auch unterschiedliche C-C-N-Winkel. Der Winkel der freien Nitrilgruppe beträgt 180° . Die N-Atome der anderen beiden CN-Gruppen sind zum K-Atom hin abgewinkelt, so dass die Winkel nur 168.3° betragen. Auch die C-C-C-Winkel unterscheiden sich. Der Winkel $(\text{K})\text{C}-\text{C}-\text{C}(\text{K})$ ist mit 110.2° um 14.7° kleiner als die beiden anderen $\text{C}(\text{K})-\text{C}-\text{C}$ -Winkel (124.9°). Der Abstand zwischen den N-Atomen und dem K-Kation ist 2.789 Å und der N-K-N-Winkel beträgt 89.2° .

Im Vergleich zur experimentell bestimmten Struktur durch die Röntgenstrukturanalyse zeigt sich, dass die berechneten Bindungslängen gut mit den experimentell ermittelten Werten für die C-C-Abstände übereinstimmen ($\text{C}-\text{C}$: 1.405(5)Å). Die N-C-Abstände sind mit 1.149(5) Å allerdings kürzer als die berechneten und die drei C-C-N-Winkel sind im Gegensatz zu den berechneten in etwa alle gleich groß. Die Lösemittelmoleküle wurden bei den Rechnungen nicht berücksichtigt.

Tabelle 3. Experimentelle (IR, Raman) und berechnete Schwingungsdaten von $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$.

| Zuordnung | IR | Raman | B3LYP ^a |
|---|------|-------|--------------------|
| $\nu_{\text{CN } in-phase}$ in cm^{-1} | | 2225 | 2219 |
| $\nu_{\text{CN } out-of-phase}$ in cm^{-1} | 2171 | 2173 | 2155 |

^aSkalierungsfaktor für B3LYP 0.96

Spektroskopische Untersuchungen und Ladungsverteilung. In Tabelle 3 sind die IR- und Raman-Daten den theoretisch berechneten Werten für die Schwingungen im Kaliumtricyanmethanid gegenübergestellt. Die symmetrische *in-phase* C–N-Streckschwingung wurde dabei nur bei Raman-Messungen beobachtet. Eine detaillierte Diskussion der IR- und Raman-Daten wurde von Hipps *et al.*^[82] bereits veröffentlicht. Die Ergebnisse der NBO-Analyse sind Abbildung 20 zu entnehmen. Aufgrund der unsymmetrischen Koordination des K-Kations ergeben sich unterschiedliche Ladungsverteilungen. Somit trägt das Atom N2 eine deutlich höhere negative Ladung als das Atom N1. Als Folge hat der Kohlenstoff C3 eine deutlich positivere Ladung.

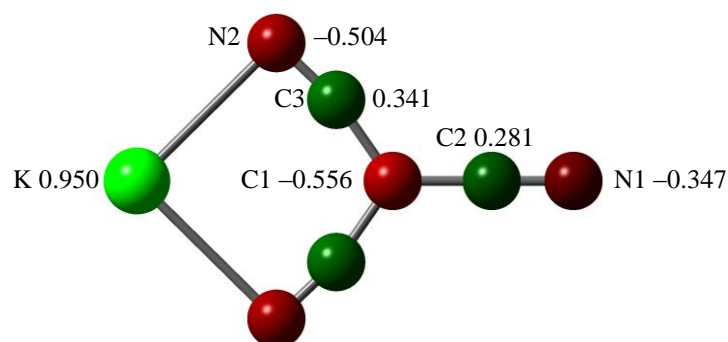


Abbildung 20. NBO-Ladungen von $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (B3LYP/6-31+G(2d)).

1.1.3 Tetracyanidoborat

Erst 1999 gelang Bernhardt *et al.* die Herstellung des Tetracyanidoborat-Anions $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$.^[86] Die publizierte Synthese ist sehr aufwendig und nur in sehr kleinen Maßstäben durchführbar. Getrocknetes KCN und $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$ werden in Toluol gegeben und anschließend wird BBr_3 oder BCl_3 aufkondensiert. Das Gemisch wird *ca.* eine Woche auf 130 - 140 °C erwärmt. Es folgte eine aufwendige Reinigungsprozedur.

Das in dieser Arbeit verwendete Kaliumtetracyanidoborat wurde im Arbeitskreis Köckerling nach der von Bernhardt *et al.* 2003 veröffentlichten effizienteren Methode hergestellt.^[87] Es handelt sich hierbei um einen Sinterprozess, bei dem LiCl zu einer Mischung aus KCN und $\text{K}[\text{BF}_4]$ hinzugegeben wird, so dass die Umsetzung bei einer Temperatur kurz oberhalb des Schmelzpunktes des Eutektikums (LiCl/KCN 280 - 290 °C) durchgeführt werden kann. Nach wässriger Aufarbeitung, bei der überschüssiges CN^- mit H_2O_2 zu Cyanat oxidiert wird, und anschließender Umsalzung wird farbloses, analytisch reines $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ erhalten. Der Vorteil dieser Reaktionsführung ist die stark verkürzte Reaktionszeit und die Möglichkeit der Vergrößerung des Ansatzes.

Ebenso wie bei Dicyanamid und Tricyanmethanid wurden die Kalium- und Silbersalze sowie die Ionischen Flüssigkeiten EIMIm- und BMIm-Tetracyanidoborat eingesetzt und die thermische Stabilität mittels DSC untersucht. Das Kaliumsalz schmilzt bei 410 °C und zersetzt sich bei Temperaturen oberhalb 555 °C. Das Silbersalz zersetzt sich ohne vorheriges Schmelzen bei 462 °C.

1.2 Synthese, Struktur und Eigenschaften von $[E\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_n]^-$

(E = N, C, B)

Die Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt-Anionen werden durch die Reaktion des entsprechenden $[E(CN)_n]^-$ mit der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ erhalten. Die Reaktion kann in Diethylether oder Dichlormethan durchgeführt werden. Dazu wird das Lithium-, Kalium- oder Silbersalz bzw. die Ionische Flüssigkeit $[NEt_4]^-$, EMIm-, BMIm $[E(CN)_n]$ in einer Portion zu einer Lösung des $B(C_6F_5)_3$ gegeben. Aus der entstehenden Suspension wird nach kurzem Rühren eine klare Lösung erhalten. Anschließend wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt.

Für eine vollständige Adduktbildung wird mit einem Äquivalent der Lewis-Säure im Überschuss gearbeitet, das mit Hilfe von *n*-Hexan entfernt wird. Dazu wird der trockene Rückstand in *n*-Hexan suspendiert. Nach etwa 4 h lässt man den Niederschlag absitzen und saugt das überstehende Lösemittel, in dem der Überschuss an $B(C_6F_5)_3$ gelöst ist, mittels Spritze ab. Umkristallisation aus Diethylether oder Dichlormethan ergibt farblose Kristalle, die meist noch Lösemittelmoleküle enthalten. Durch thermische Behandlung (50 - 60 °C) im Vakuum können diese Reste entfernt werden. Die Ausbeuten liegen zwischen 60 - 70%.

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalyse der Addukt-Anionen des Dicyanamids, Tricyanmethanids und des Tetracyanidoborates diskutiert. Abbildungen des jeweiligen Addukt-Anions als Überlagerung von *ball-und-stick* und *space-filling* Modell zu Beginn jedes Abschnittes sollen einen Eindruck von der Raumausdehnung der Anionen vermitteln (vgl. Abbildung 21, 27 und 30).

1.2.1 Dicyanamid-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukte

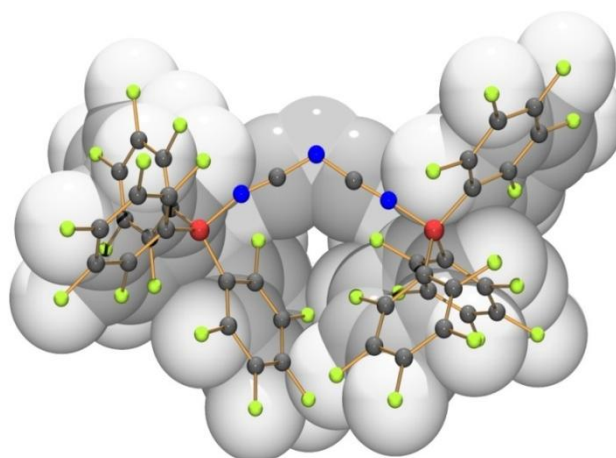


Abbildung 21. Darstellung der Struktur des Anions $[N\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_2]^-$ im $K[N\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_2]$ als Überlagerung von *ball-und-stick* und *space-filling* Modell. Farbkodierung: B braun, C dunkelgrau, N blau, F hellgrün.

Bochmann *et. al* beschreiben die Synthese des Natrium- sowie des Tritylsalzes des Dicyanamid-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Adduktes.^[3] Eine Röntgenstrukturanalyse konnten Bochmann *et. al* vom Tritylsalz durchführen. Die Ergebnisse der Strukturdiskussion des Li, K und $\text{Ag}[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ können daher mit denen aus der Literatur^[3] verglichen werden.

$\text{K}[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus $\text{K}[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ (vgl. Abbildung 22).

Zwischen dem K-Kation und den F-Atomen der C_6F_5 -Reste zeigen sich bei genauerer Analyse elf $\text{K}\cdots\text{F}-\text{C}_{\text{Aryl}}$ Wechselwirkungen ($d(\text{K}-\text{F}) < 4 \text{ \AA}$) mit Bindungsabständen von 2.670(3) bis 3.569(3) \AA mit sieben unterschiedlichen C_6F_5 -Resten (vgl. Abbildung 23). Hierbei sind vier zweizählige und drei einzählige Koordinationen beobachtbar.

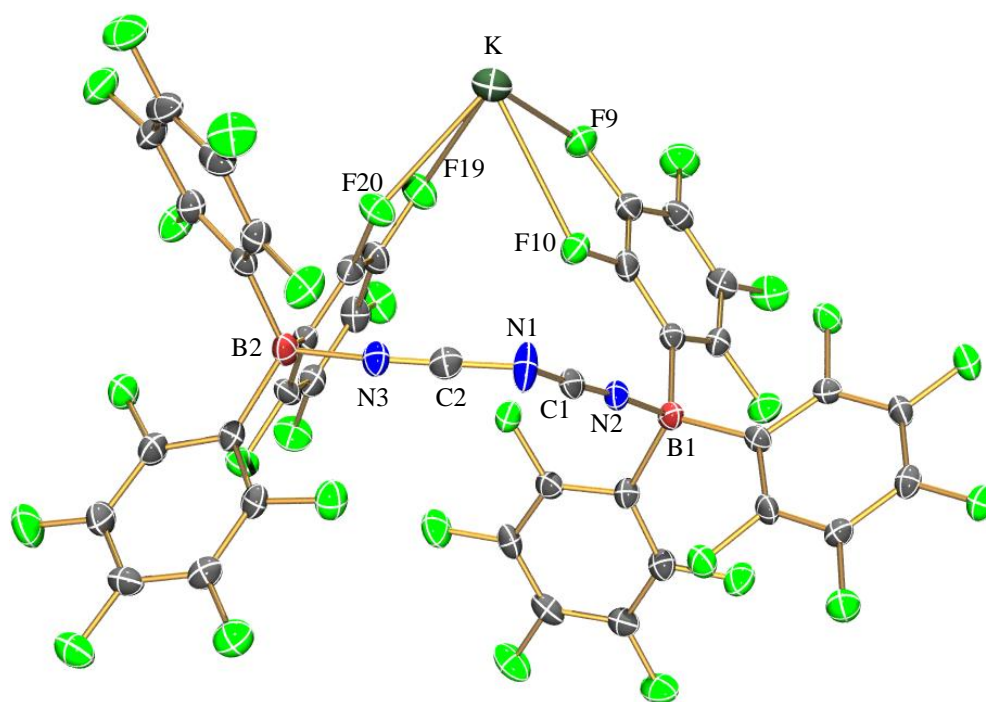


Abbildung 22. ORTEP-Darstellung der Struktur von $\text{K}[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: B braun, C dunkelgrau, N blau, F hellgrün, K dunkelgrün. Ausgewählte Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): N1–C1 1.298(6), N1–C2 1.290(6), N2–C1 1.136(6), N3–C2 1.135(6), B1–N2 1.544(6), B2–N3 1.575(7), K–F9 2.908(3), K–F10 2.955(3), K–F19 2.736(3), K–F20 2.835(3); C2–N1–C1 118.8(4), C1–N2–B1 175.6(4), C2–N3–B2 164.4(5), N2–C1–N1 174.8(5), N3–C2–N1 175.0(5); B1–N2–C1–N1 158(5), C2–N1–C1–N2 162(6), B2–N3–C2–N1 163(5), C1–N1–C2–N3 177(6).

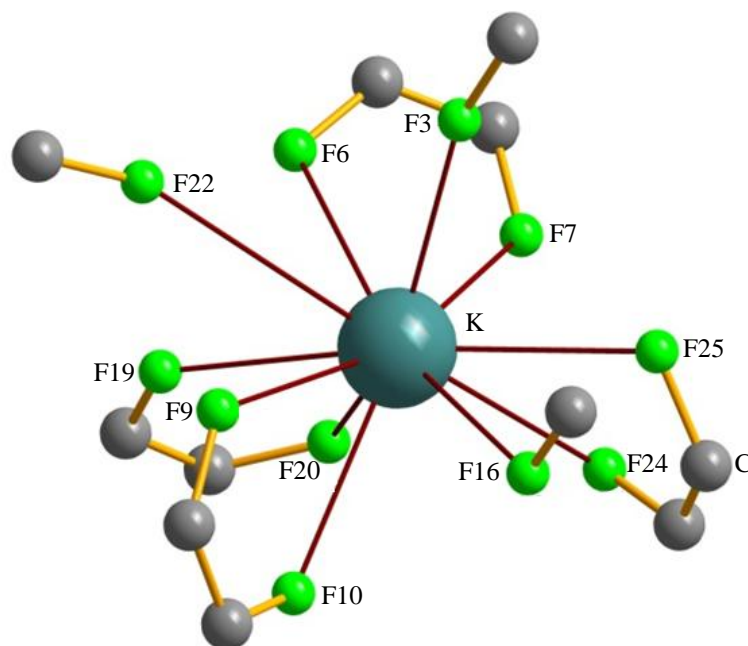


Abbildung 23. K \cdots F Abstände mit $d(\text{K}\cdots\text{F}) < 4.0 \text{ \AA}$ in $\text{K}[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$: F3 2.670(3), F19 2.736(3), F20 2.835(3), F25 2.890(3), F9 2.908(3), F10 2.955(3), F7 2.999(3), F16 3.097(3), F24 3.154(4), F6 3.290(3), F22 3.569(3).

Die mittlere C–N1-Bindungslänge beträgt 1.294(6), die C–NB 1.136(6) Å und die mittleren Winkel betragen: N–C–N 174.9(5)°, C–N–C 118.8(4)°. Die Werte für diese Bindungslängen und -winkel im Tritylsalz von Bochmann *et al.* stimmen mit den ermittelten innerhalb der Fehlergrenzen überein ($[\text{Ph}_3\text{C}][\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$: C–N_{zentral} 1.28(1), C–N_{terminal} 1.15(1) Å; N–C–N 172(1)°, C–N–C 119.8(9)°). Im $\text{K}[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ liegen im Vergleich zu anderen R–CN·B(C₆F₅)₃-Addukten wie z. B. dem Lösemittel CN-Addukt von Acetonitril starke B–N-Donor-Akzeptor-Bindungen vor. Der mittlere Abstand ist mit einer Länge von 1.560(6) Å deutlich kürzer als im $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 1.610(2) Å (siehe Kapitel 1.3.2). Im Tritylsalz von Bochmann *et al.* beträgt der Abstand 1.522 Å.^[3] Die B(C₆F₅)₃-Gruppen sind propellerartig verdreht. Gegenüber der Ausgangsverbindung $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ergeben sich keine bzw. nur kleine Änderungen der Bindungslängen und -winkel ($\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$: C–N1 1.33(1), NC–N 1.13(1), N–C–N 168(2)°, C–N–C 119(1)°).^[56]

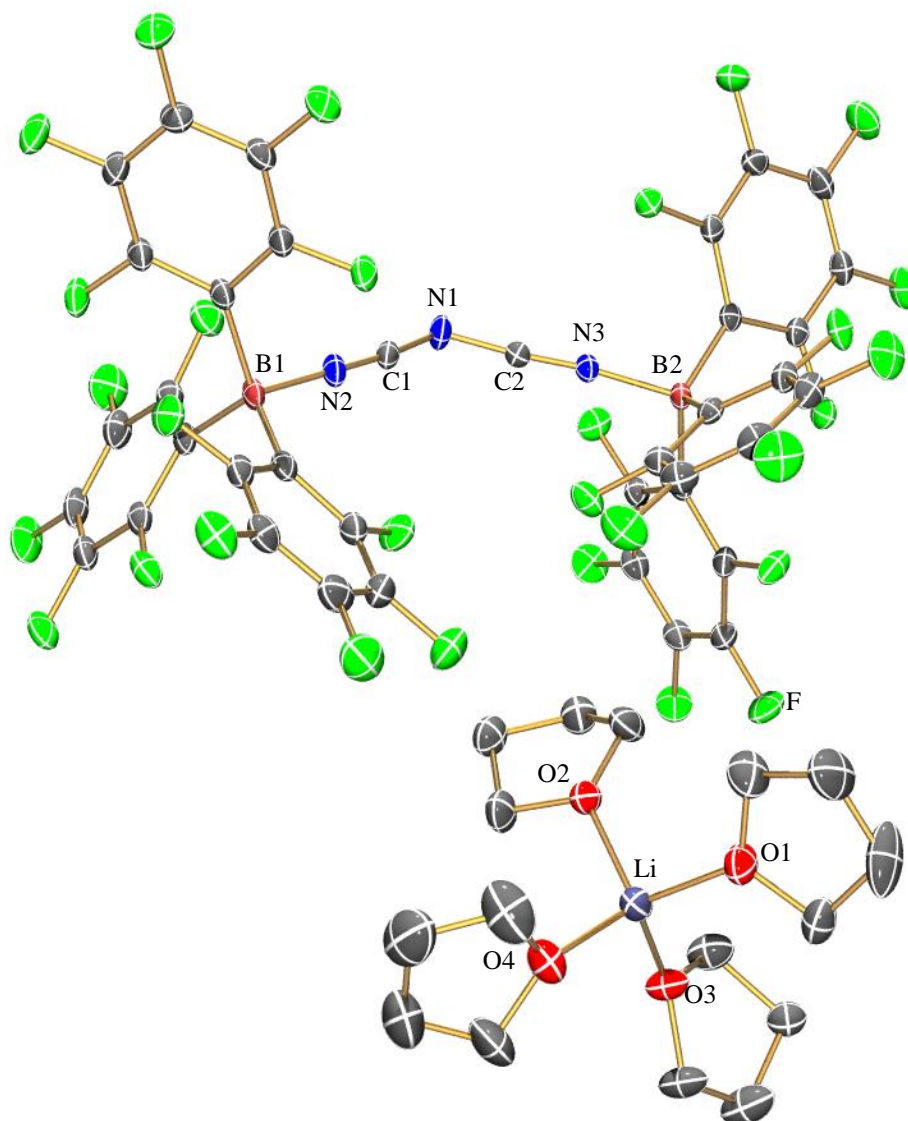


Abbildung 24. ORTEP-Darstellung der Struktur von $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: Li dunkelblau, B braun, C dunkelgrau, N blau, O rot, F hellgrün. H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): N1–C2 1.286(2), N1–C1 1.288(2), N2–C1 1.142(2), N3–C2 1.144(2), B1–N2 1.571(2), B2–N3 1.566(2), Li–O2 1.896(4), Li–O3 1.906(4), Li–O1 1.907(4), Li–O4 1.919(4); C2–N1–C1 124.7(2), C1–N2–B1 174.8(2), C2–N3–B2 171.1(2), N2–C1–N1 173.1(2), N3–C2–N1 172.3(2), O2–Li–O3 107.1(2), O2–Li–O1 107.2(2), O3–Li–O1 109.2(2), O2–Li–O4 107.2 (2), O3–Li–O4 110.5(2), O1–Li–O4 115.4(2); B1–N2–C1–N1 41(3), B2–N3–C2–N1 177(1).

$[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ in der das Li-Atom tetraedrisch von THF-Molekülen koordiniert wird (vgl. Abbildung 24). Der mittlere O–Li-Abstand beträgt 1.907(4) Å. Die strukturellen Eigenschaften des Anions vom Lithium- und Kaliumsalz sind vergleichbar, so dass auf die vorangegangene Diskussion verwiesen wird.

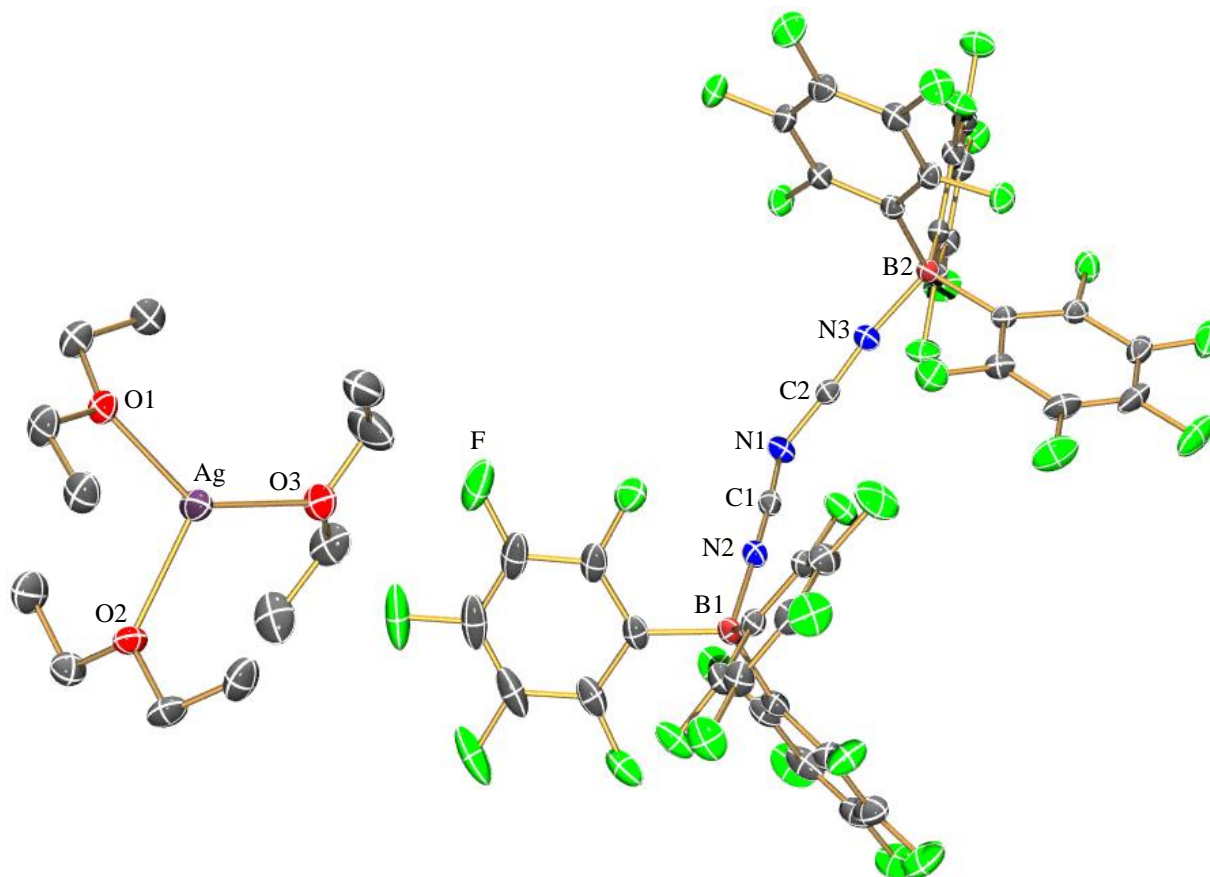


Abbildung 25. ORTEP-Darstellung der Struktur von $[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: B braun, C dunkelgrau, N blau, O rot, F hellgrün, Ag violett. H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): N1–C1 1.290(2), N1–C2 1.285(2), N2–C1 1.142(2), N2–B1 1.556(2), N3–C2 1.145(2), N3–B2 1.564(2), Ag–O1 2.266(1), Ag–O2 2.341(1), Ag–O3 2.274(1); C2–N1–C1 123.1(1), C1–N2–B1 172.1(1), C2–N3–B2 169.6(1); N2–C1–N1 174.3(1), N3–C2–N1 172.5(1); B1–N2–C1–N1 21(2), B2–N3–C2–N1 165.9(8), C1–N1–C2–N3 177(1).

$[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus voneinander isolierten $[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})_3]^+$ - und $[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$ -Einheiten (vgl. Abbildung 25).

Das Silberkation ist im Kristall durch drei Sauerstoffatome des Diethylethers mit sehr unterschiedlichen Bindungsabständen koordiniert. Zwei Ag–O-Abstände unterscheiden sich nur gering (2.266(1), 2.274(1) Å) während der dritte rund 0.07 Å größer ist und 2.341(1) Å beträgt (vgl. Abbildung 26). Trotz der unterschiedlichen Abstände ergibt sich eine planare Sauerstoff-Silber-Ebene mit O–Ag–O-Winkeln von 105.30(4), 117.00(4) und 137.45(5)° (Summe der Winkel 359.75°). Diese stark voneinander abweichenden Ag–O-Strukturparameter können auf die sterische Abstoßung zwischen den Ethylgruppen zurückgeführt werden (vgl. Abbildung 26).

In Übereinstimmung zwischen der beobachteten Ag–O-Koordination und den Bindungslängen bzw. -winkeln zeigen auch theoretische Untersuchungen von Feller und Dixon^[88] für das in der Gasphase vorliegende $[\text{Ag}(\text{Me}_2\text{O})_n]^+$ (mit $n = 1 - 4$) das gleiche Bild. Bei der Koordination des Ag^+ -Kations ergeben sich für die erste und zweite Bindungsenergien keine großen Differenzen, die nach den Rechnungen mit MP2-Methoden $[\text{Ag}(\text{Me}_2\text{O})]^+$: $\Delta H_0(\text{MP2}) = 153.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $[\text{Ag}(\text{Me}_2\text{O})_2]^+$: $\Delta H_0(\text{MP2}) = 153.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ betragen. Hingegen ist die Größe der dritten Bindungsenergie um die Hälfte kleiner als die ersten beiden $[\text{Ag}(\text{Me}_2\text{O})_3]^+$: $\Delta H_0(\text{MP2}) = 67.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Es wurden somit auch zwei kurze und ein längerer Ag–O-Bindungslänge (2.192 vs. 2.284 Å) aus den Rechnungen erhalten.

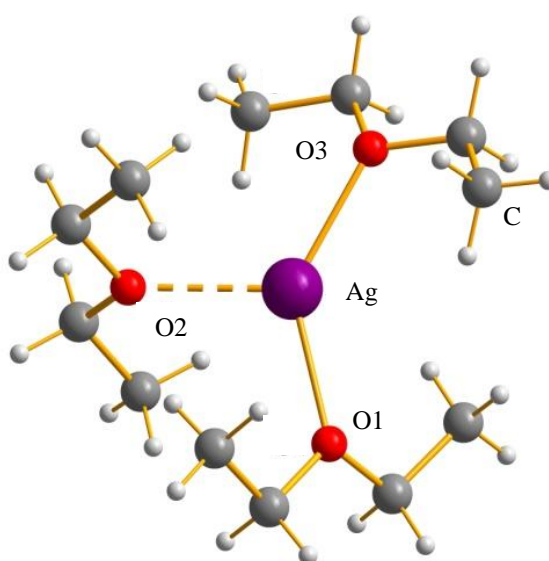


Abbildung 26. Koordinationssphäre des Ag^+ -Kations in $[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$. Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Ag–O1 2.266(1), Ag–O2 2.341(1), Ag–O3 2.274(1); O1–Ag–O2 105.30(4), O1–Ag–O3 137.45(5), O2–Ag–O3 117.00(4).

Die größtenteils beobachtete Wechselwirkung zwischen Lösemittelmolekülen und Silberkationen ist eine zweifache Koordination wie z. B. in $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Die Asymmetrie der Koordinationssphäre im $[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})_3]^+$ deutet den Übergang von einer dreifachen zu einer zweifachen Koordination bereits an. Das schwach koordinierende $[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$ scheint diese ungewöhnliche Form der dreifachen Koordination des Ag^+ -Kations zu stabilisieren. In Übereinstimmung mit diesen Betrachtungen ist bei der Untersuchung der Kristalle zu erkennen, dass schon bei Raumtemperatur Diethylether aus den Kristallen entweicht. In der Literatur wurde bereits über die Existenz von $[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{BF}_4]$ berichtet, allerdings ohne eine Angabe von Strukturdaten.^[89]

Wie schon beim Lithiumsalz ergeben sich für das Anion keine wesentlich anderen Ergebnisse als beim Kaliumsalz, so dass auf die vorangegangene Diskussion und Tabelle 4 (Seite 38) verwiesen wird.

1.2.2 Tricyanmethanid-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukte

Da es nicht gelang Kristalle des Kaliumsalzes vom Tricyanmethanid-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt zu erhalten, wurde Kronenether zu einer Lösung aus $\text{K}[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]$ in Diethylether gegeben.

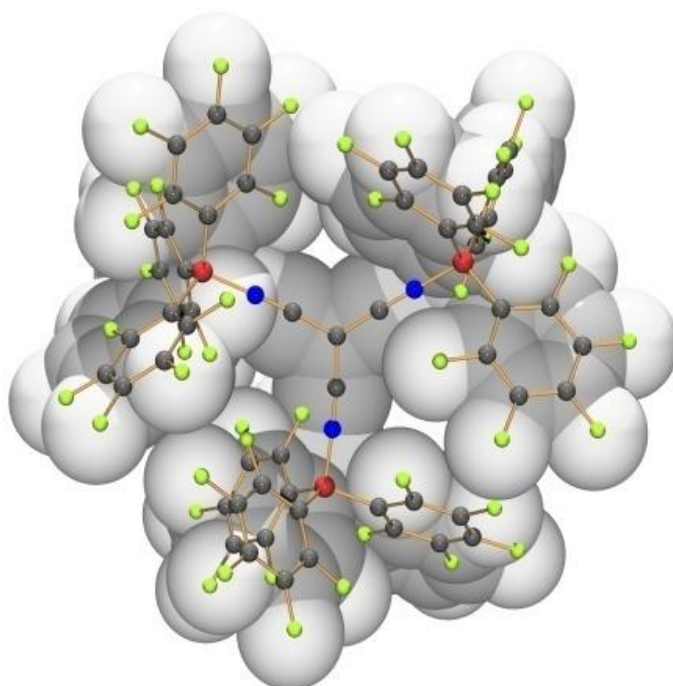


Abbildung 27. Darstellung der Struktur des Anions $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]$ als Überlagerung von *ball-und-stick* und *space-filling* Modell. Farbkodierung: B braun, C dunkelgrau, N blau, F hellgrün.

$[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Es ergibt sich ein Zellvolumen von $8011(3) \text{ \AA}^3$. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei unabhängigen $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$ - und $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ -Einheiten und 0.46 Molekülen Diethylether. Es werden keine signifikanten Kation \cdots Anion Kontaktstellen gefunden (vgl. Abbildung 28).

In Abbildung 29 ist die Zelle entlang der a -Achse abgebildet. In der Darstellung ist die Schichtung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$ und $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ zu erkennen. Hohlräume sind teilweise mit Diethylether-Molekülen belegt (0.92 Et_2O pro Zelle).

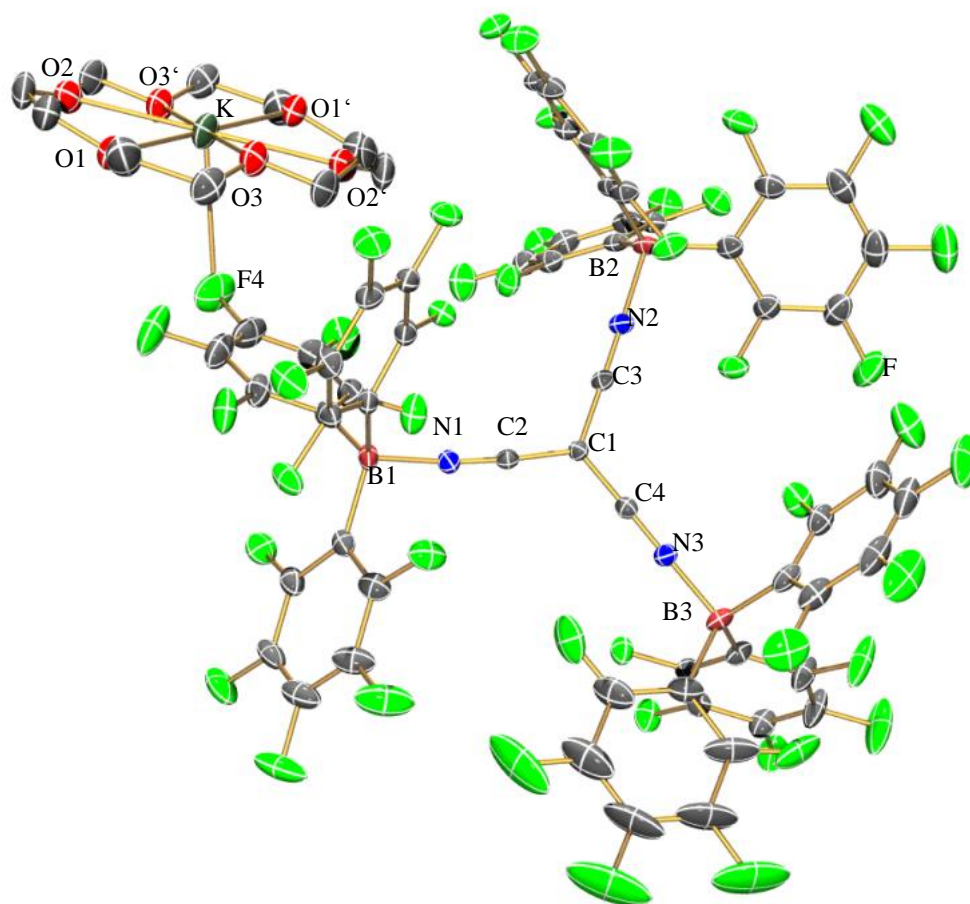


Abbildung 28. ORTEP-Darstellung der Struktur von $[K(18\text{-Krone-6})][C\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3]\cdot 0.46 Et_2O$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K (die asymmetrische Einheit besteht aus jeweils zwei unabhängigen $[K(18\text{-Krone-6})]^+$ und $[C\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3]^-$, aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur die Hälfte der asymmetrischen Einheit dargestellt; Et_2O zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen). Farbkodierung: B braun, C dunkelgrau, N blau, O rot, F hellgrün, K dunkelgrün. H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): C1–C2 1.389(4), C1–C4 1.397(4), C1–C3 1.400(4), N1–C2 1.142(3), N1–B1 1.591(4), N2–C3 1.133(3), N2–B2 1.598(4), N3–C4 1.139(4), N3–B3 1.572(4), F4–K1 2.968(2), K1–O1 2.767(2), K1–O2 2.768(2), K1–O3 2.798(2); C2–N1–B1 174.3(3), C3–N2–B2 175.9(3), C4–N3–B3 175.9(3), O1–K1–O2 60.94(8), O1–K1–O2' 119.06(8), O1–K1–O3 120.31(8), O1–K1–O3' 59.69(8), O2–K1–O3 60.46(8), O2–K1–O3' 119.54(8).

Der Tricyanmethanid Kern $C(CN)_3$ des Adduktanions ist nahezu trigonal planar (Winkelsumme C_{zentral} 359.9(2) $^\circ$). Die $(NC)_3C-C-N[B(C_6F_5)_3]$ und $[(NC)_3C]C-N-B(C_6F_5)_3$ -Achsen sind mit mittleren Bindungswinkeln von 177.8(3) bzw. 175.8(3) $^\circ$ fast linear. Die Koordinationsgeometrie des Bors weicht ein wenig von einer ideal tetraedrischen Umgebung ab. Der C–N-Abstand variiert zwischen 1.130(3) und 1.141(3) Å (Mittelwert: 1.134(4) Å). Die mittlere C–C-Bindungslänge beträgt 1.399(4) Å. Starke B–N-Donor-Akzeptor-Bindungen (1.582(4), 1.602(4), 1.563(4) Å; zum Vergleich 1.610(2) Å im $CH_3CN\cdot B(C_6F_5)_3$ vgl. Kapitel 1.3.2) finden sich zwischen dem Tricyanmethanid und den drei $B(C_6F_5)_3$ -Gruppen mit einem mittleren Abstand von 1.582(4) Å, der gegenüber dem B–N-Abstand im $K[N\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_2]$ 1.560(6) Å etwas länger ist.

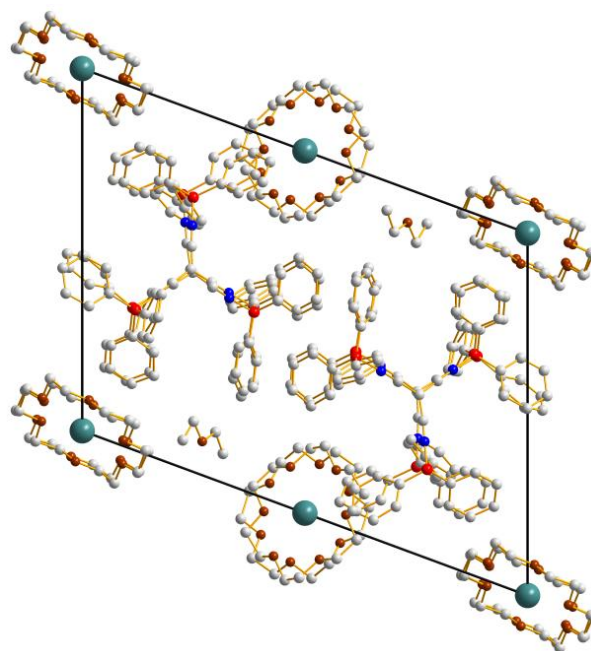


Abbildung 29. Darstellung der Elementarzelle von $[K(18\text{-Krone-6})][C\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3]\cdot 0.46 Et_2O$ entlang der a -Achse (1 0 0). Farbkodierung: B braun, C dunkelgrau, N blau, O rot, K dunkelgrün (F- und H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen).

1.2.3 Tetracyanidoborat-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukte

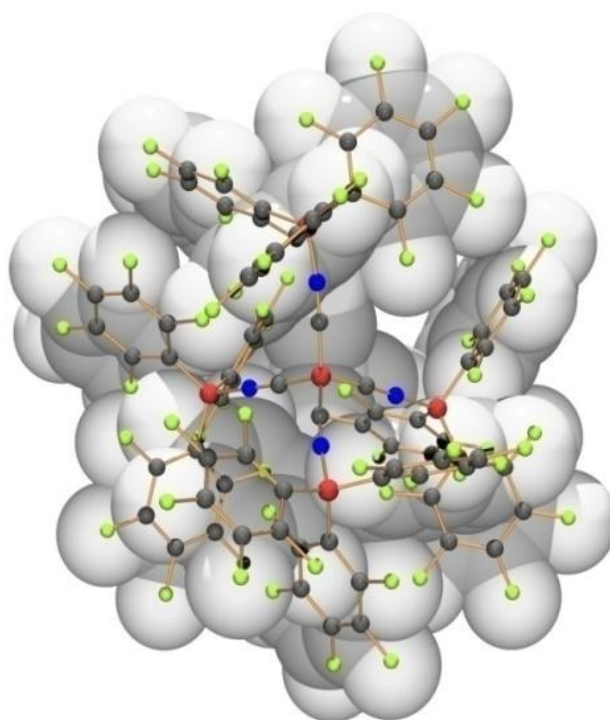


Abbildung 30. Darstellung der Struktur des Anions $[B\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_4]^-$ in $[K(Et_2O)_4][B\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_4]$ als Überlagerung von *ball-und-stick* und *space-filling* Modell. Farbkodierung: B braun, C dunkelgrau, N blau, F hellgrün.

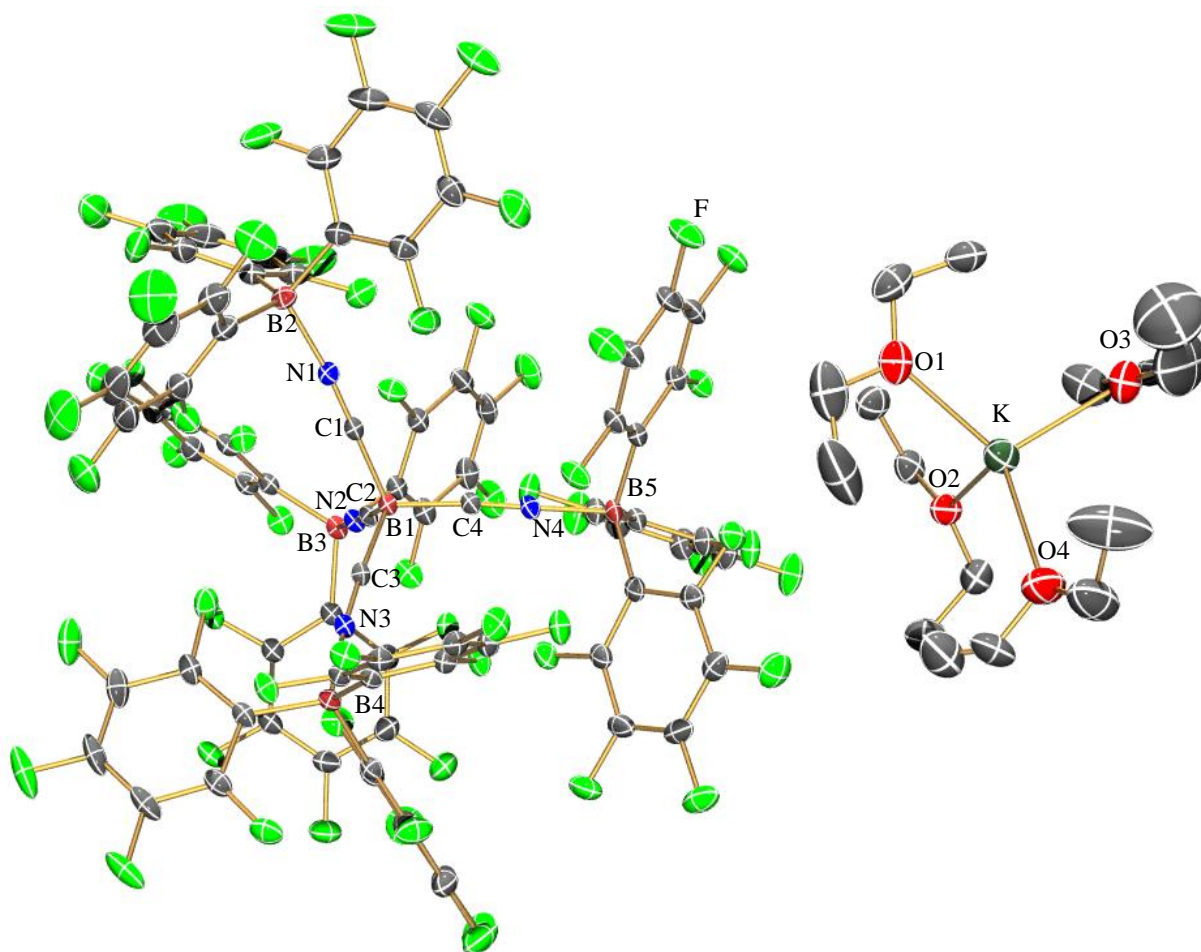


Abbildung 31. ORTEP-Darstellung der Struktur von $[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_4][\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: B braun, C dunkelgrau, N blau, O rot, F hellgrün, K dunkelgrün. H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B1–C1 1.594(2), B1–C2 1.590(2), B1–C3 1.596(2), B1–C4 1.593(2), N1–C1 1.133(2), N2–C2 1.137(2), N3–C3 1.135(2), N4–C4 1.138(2), B2–N1 1.604(2), B3–N2 1.601(2), B4–N3 1.622(2), B5–N4 1.600(2), K–O3 2.659(2), K–O4 2.684 (2), K–O2 2.695(2), K–O1 2.708(2); C2–B1–C4–107.9(1), C2–B1–C1 107.3(1), C4–B1–C1 110(1), C2–B1–C3 111.6(1), C4–B1–C3 109.3(1), C1–B1–C3 110.8(1), C1–N1–B2 173.8(2), C2–N2–B3 179(1), C3–N3–B4 173.5(2), C4–N4–B5 179.1(1), N1–C1–B1 176.3(2), N2–C2–B1 173.8(1), N3–C3–B1 178(1), N4–C4–B1 177.0(2), O3–K–O4 123.45(8), O3–K–O2 105.18(7), O4–K–O2 113.59(6), O3–K–O1 102.14(7), O4–K–O1 103.30(5), O2–K–O1 107.68(6); B2–N1–C1–B1 33(3), C2–B1–C1–N1 16(2), C4–B1–C1–N1 102(2), C3–B1–C1–N1 138(2), C4–B1–C2–N2 38(2), C1–B1–C2–N2 81(2), C3–B1–C2–N2 158(1), B4–N3–C3–B1 52(5), C2–B1–C3–N3 118(4), C4–B1–C3–N3 1(4), C1–B1–C3–N3 123(4), B5–N4–C4–B1 115(9), C2–B1–C4–N4 95(3), C1–B1–C4–N4 149(3), C3–B1–C4–N4 27(3).

$\text{K}[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Die kristallografisch asymmetrische Einheit enthält ein Ionenpaar $[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_4][\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]$.

Wie in Abbildung 31 dargestellt, besteht die Struktur aus separaten $[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_4]^+$ - und $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$ -Einheiten. Es zeigen sich keine signifikanten Kation⋯Anion-Wechselwirkungen. Es werden nur Diethylether $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}_{\text{Aryl}}$ Wechselwirkungen sichtbar.

Das K^+ -Kation ist tetraedrisch von den O-Atomen der vier Diethylether Moleküle umgeben, wobei sich der K–O-Abstand zwischen 2.659(2) - 2.708(2) Å bewegt. Zwei der vier Diethylether Moleküle sind fehlgeordnet.

Im $[B\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_4]^-$ liegen kurze B–N-Bindungen vor. Sie variieren zwischen 1.600(2) und 1.622(2) Å (1.600(2), 1.601(2), 1.604(2), 1.622(2) Å), während der B–N-Abstand im $CH_3CN\cdot B(C_6F_5)_3$ 1.610(2) Å (vgl. Kapitel 1.3.2) beträgt. Das zentrale B-Atom sowie die vier B-Atome der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ sind tetraedrisch koordiniert. Die durchschnittlichen Längen der B–CN- und B–C_{Aryl}-Bindungen liegen zwischen 1.593(2) und 1.632(3) Å (im Vergleich dazu: 1.595(1) in reinem $K[B(CN)_4]^{[90]}$, 1.629(2) Å in $CH_3CN\cdot B(C_6F_5)_3$ vgl. Kapitel 1.3.2). Verglichen mit dem reinen Tetracyanidoborat (1.142(1) Å)^[90] ist der C–N-Abstand im Addukt mit 1.133(2) - 1.138(2) Å etwas kürzer. Die Koordinationsgeometrie um das zentrale B-Atom im $[B(CN)_4]$ -Kern ist ein wenig deformiert (kleinster Winkel: 107.9(1)°, größter Winkel: 111.6(1)°). Das gleiche gilt auch für das B-Atom des $B(C_6F_5)_3$, wobei der durchschnittliche N–B–C_{Aryl}-Bindungswinkel 105.2(1)° und C_{Aryl}–B–C_{Aryl}-Winkel 113.2(1)° beträgt (zum Vergleich $CH_3CN\cdot B(C_6F_5)_3$: 104.31(9) bzw. 114.1(1)° vgl. Kapitel 1.3.2). Die mittleren (NC)₃B–C–N $[B(C_6F_5)_3]$ - und [(NC)₃B]C–N–B(C₆F₅)₃-Winkel sind 176.3(2) bzw. 176.4(2)° groß.

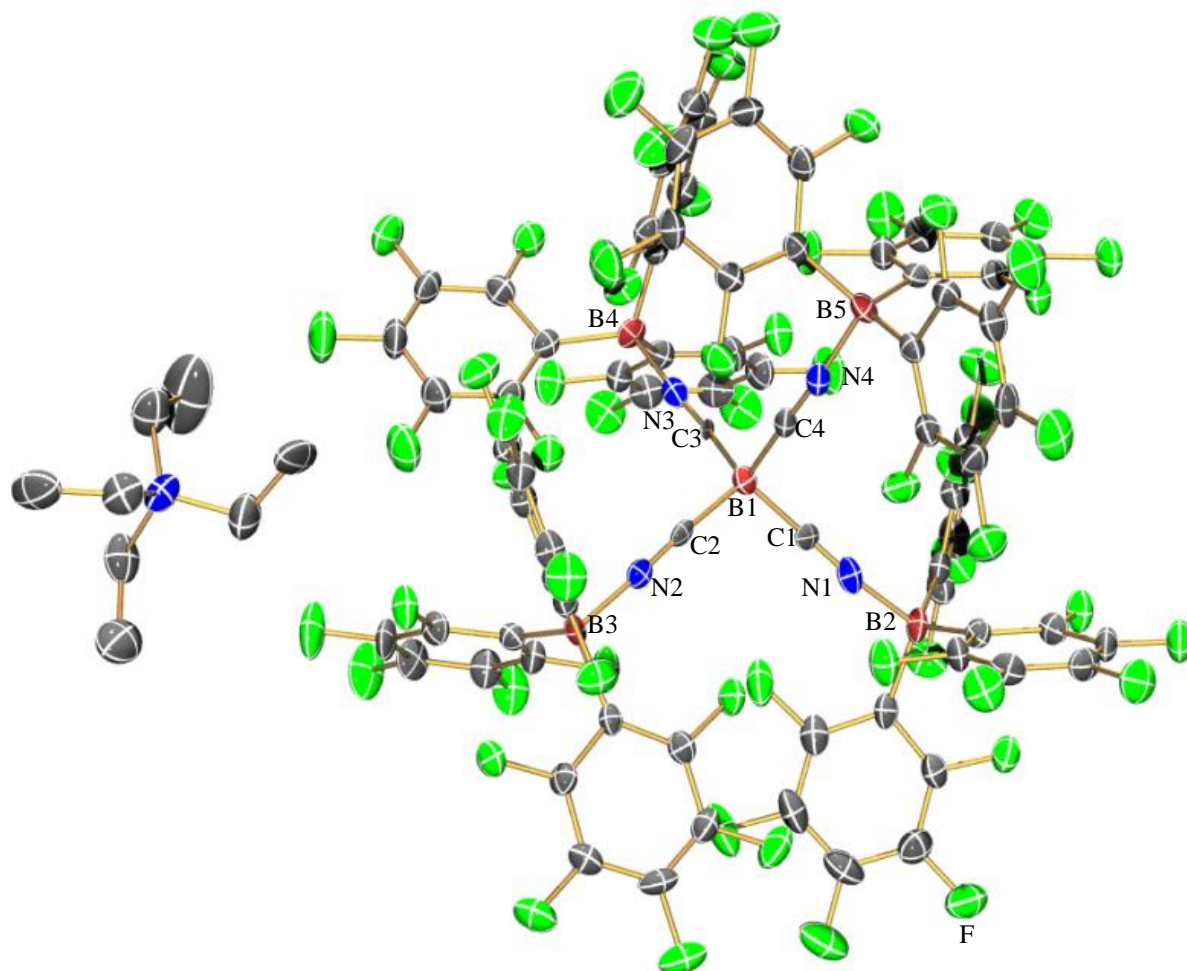


Abbildung 32. ORTEP-Darstellung der Struktur von $[\text{NEt}_4][\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]\cdot 1.5 \text{ Et}_2\text{O}$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K (Et_2O zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen). Farbkodierung: B braun, C dunkelgrau, N blau, O rot, F hellgrün. H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): B1–C1 1.609(5), B1–C2 1.594(5), B1–C3 1.602(5), B1–C4 1.591(5), B2–N1 1.629(4), B3–N2 1.604(4), B4–N3 1.627(4), B5–N4 1.613(4), N1–C1 1.087(3), N2–C2 1.103(3), N3–C3 1.076(3), N4–C4 1.126(3); C4–B1–C2 111.4(2), C4–B1–C3 106.9(2), C2–B1–C3 109.7(2), C4–B1–C1 109.0(2), C2–B1–C1 109.3(2), C3–B1–C1 110.5(2), C1–N1–B2 175.6(3), C2–N2–B3 176.9(3), C3–N3–B4 174.0(3), C4–N4–B5 173.0(3), N1–C1–B1 169.1(3), N2–C2–B1 175.0(3), N3–C3–B1 175.1(3), N4–C4–B1 175.4(3); B2–N1–C1–B1 90(4), C4–B1–C1–N1 74(2), C2–B1–C1–N1 49(2), C3–B1–C1–N1 169(1), B3–N2–C2–B1 175(3), C4–B1–C2–N2 147(3), C3–B1–C2–N2 29(3), C1–B1–C2–N2 92(3), B4–N3–C3–B1 123(4), C4–B1–C3–N3 56(4), C2–B1–C3–N3 65(4), C1–B1–C3–N3 174(4), B5–N4–C4–B1 57(5), C2–B1–C4–N4 171(3), C3–B1–C4–N4 51(4), C1–B1–C4–N4 68(4).

$[\text{NEt}_4][\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]\cdot 1.5 \text{ Et}_2\text{O}$ kristallisiert ebenso wie das Kaliumsalz in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Die kristallografisch asymmetrische Einheit enthält ein Ionenpaar $[\text{NEt}_4][\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]$ und 1.5 Moleküle Diethylether. Auch hier finden sich keine signifikanten Kation...Anionen-Wechselwirkungen. In der Struktur des Tetracyanidoborat-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Adduktes sind kaum Abweichungen zur vorher besprochenen Struktur $\text{K}[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]$ vorhanden, so dass an dieser Stelle auf die vorangegangene Strukturdiskussion verwiesen wird.

Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 4 sind die Werte der C–N-, E–CN- und N–B-Abstände sowie der Winkel E–C–N und C–N–B aller erhaltenen Strukturen der Dicyanamid-, Tricyanmethanid- und Tetracyanidoborat-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukte zusammengefasst.

Tabelle 4. Ausgewählte Strukturdaten von $[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$, $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ und $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$. Abstände in Å, Winkel in °.

| | $[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$ | | | $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ | $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$ | |
|---------------------------|--|--|-------------------------------|--|--|--|
| | K^+ | $[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})_3]^+$ | $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ | $[\text{K}(\text{18Krone6})]^+$ | $[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_4]^+$ | $[\text{NEt}_4]^+$ |
| $d(\text{C–N})$ | 1.135(6) 1.136(6) | 1.142(2) 1.145(2) | 1.142(2) 1.144(2) | 1.133(3) 1.139(4) 1.142(3) | 1.133(2) 1.135(2) 1.137(2) 1.138(2) | 1.076(3) 1.087(3) 1.103(3) 1.126(3) |
| $d(\text{E–CN})^a$ | 1.290(6) 1.298(6) | 1.285(2) 1.290(2) | 1.286(2) 1.288(2) | 1.389(4) 1.397(4) 1.400(4) | 1.590(2) 1.593(2) 1.594(2) 1.596(2) | 1.591(5) 1.594(5) 1.602(5) 1.609(5) |
| $d(\text{N–B})$ | 1.544(6) 1.575(7) | 1.556(2) 1.564(2) | 1.566(2) 1.571(2) | 1.572(4) 1.591(4) 1.598(4) | 1.600(2) 1.601(2) 1.604(2) 1.622(2) | 1.604(4) 1.613(4) 1.627(4) 1.629(4) |
| $\langle(\text{E–C–N})^a$ | 174.8(5) 175.0(5) | 172.5(1) 174.3(1) | 172.3(2) 173.1(2) | 174.9(3) 176.9(3) 178.4(3) | 173.8(1) 176.3(2) 177.0(2) 178.0(1) | 169.1(3) 175.0(3) 175.1(3) 175.4(3) |
| $\langle(\text{C–N–B})$ | 164.4(5) 175.6(4) | 169.6(1) 172.1(1) | 171.1(2) 173.1(2) | 174.9(3) 175.9(3) 175.9(3) | 173.1(1) 173.8(1) 179.0(1) 179.1(1) | 173.0(3) 174.0(3) 175.6(3) 176.9(3) |

^a E = N, C, B.

Die CN–B(C₆F₅)₃-Abstände nehmen in der Reihenfolge $[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$ (1.562(7)) $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ (1.587(4)) $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$ (1.612(4) Å) zu. Für die C–N-Bindungslänge ist in der gleichen Reihenfolge eine leichte Abnahme zu verzeichnen (N: 1.141(6), C: 1.138(4), B: 1.117(3) Å) (Diskussion siehe Kapitel 1.2.7). Die Winkel E–C–N (N: 173.6(5), C: 176.7(3), B: 175.0(3)°) und C–N–B (N: 171.0(5), C: 175.6(3), B: 175.6(3)°) weichen bis maximal 9° von 180° ab. Eine generelle Tendenz ist bei den Winkeln nicht zu erkennen. Eine detaillierte Diskussion und Vergleiche mit den berechneten Strukturen der Addukt-Verbindungen erfolgt in Kapitel 1.2.7 (Seite 43).

1.2.4 Einfluss der Stöchiometrie

In Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an $B(C_6F_5)_3$ können auch Anionen bei denen nicht alle Lewis-Base-Linker mit der Lewis-Säure abgesättigt sind, erhalten werden. Dieses wurde genauer am Beispiel des $[B(CN)_4]^-$ -Ions untersucht. Wird die Lewis-Säure im Überschuss (1 Äquivalent) eingesetzt, ist das Produkt stets $[B\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_4]^-$. Di- und Tri-Addukt-Anionen werden bei einem Überschuss des Tetracyanidosalzes isoliert. So war es möglich, Kristalle des Kaliumsalzes mit nur zwei $B(C_6F_5)_3$ -Gruppen und des EMIm-Salzes mit drei $B(C_6F_5)_3$ -Gruppen zu erhalten (vgl. Abbildungen 33 und 34). Beide Verbindungen konnten röntgenkristallografisch untersucht werden. Allerdings sind die Datensätze von geringer Qualität, so dass eine detaillierte Diskussion der Struktur nicht durchgeführt werden kann. Die Existenz der Verbindungen ist aber ohne Zweifel nachgewiesen.

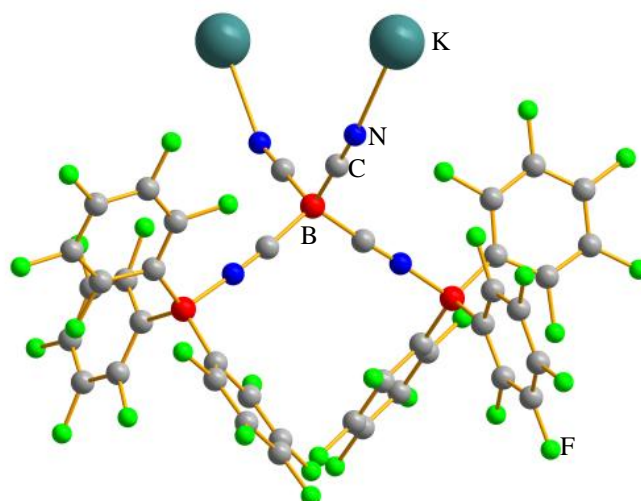


Abbildung 33. Struktur von $[(NC)_2B\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_2]^-$ in $[K(Et_2O)_4][(NC)_2B\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_2]$. Farbkodierung: B braun, C dunkelgrau, N blau, F hellgrün, K dunkelgrün.

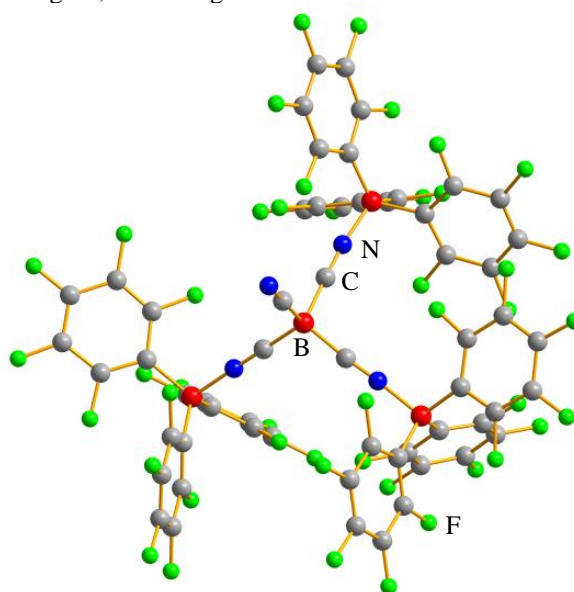


Abbildung 34. Struktur von $[(NC)B\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3]^-$ in $EMIm[(NC)B\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3]$. Farbkodierung: B braun, C dunkelgrau, N blau, F hellgrün.

1.2.5 Eigenschaften

Die Alkali-, Ammonium-, Imidazolium- und Silbersalze mit $[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$, $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ und $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$ als Gegenionen sind weder sauerstoff- noch feuchtigkeitsempfindlich. Sie sind in polaren organischen Lösemitteln wie CH_2Cl_2 , Et_2O oder THF löslich, zersetzen sich aber unter der Bildung von $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Wasser. Nachgewiesen wurde dies durch ^{19}F - und ^{11}B -NMR-Studien.^[91-93] Die hohe Stabilität gegen Luftfeuchtigkeit kann vor allem auf die kinetische Hinderung durch die $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppen zurückgeführt werden. Im Vergleich dazu wurde durch Gleichgewichtstitration gezeigt, dass Acetonitril ($\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) teilweise durch Wasser ($\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) ausgetauscht werden kann.^[91]

Alle Salze sind sowohl in Lösung als auch im trockenen Zustand langzeitstabil. In Tabelle 5 sind die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen der hergestellten Salze angegeben. Die Verbindungen sind bis über $200\text{ }^\circ\text{C}$ thermisch stabil. Die Schmelzpunkte des $\text{K}[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]$ und $\text{K}[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]$ liegen weitaus niedriger als die der Ausgangsverbindungen $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ bzw. $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$, obwohl die molare Masse sehr stark ansteigt ($\Delta T_{\text{Smp.}}(\text{K}[\text{E}(\text{CN})_n] - \text{K}[\text{E}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_n])$: E = C: $77.1\text{ }^\circ\text{C}$; E = B: $131.1\text{ }^\circ\text{C}$). Für das Kaliumsalz des Dicyanamids trifft dies nicht zu. Hier steigt die Schmelztemperatur bei steigender molaren Masse an $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2] / \text{K}[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ $\Delta T_{\text{Smp.}} = -24.0\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 5. Thermische Analyse: Schmelz- und Zersetzungspunkte für $\text{M}[\text{E}(\text{CN})_n]$ (M = K, Ag; E = N, C, B; $n = 2, 3, 4$) und $\text{M}[\text{E}(\text{CN}\cdot\text{R})_n]$ (M = K, Ag, EMIm, BMIm; E = N, C, B; R = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$; $n = 2, 3, 4$).

| | | K^+ $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ | K^+ $[\text{N}(\text{CN}\cdot\text{R})_2]^-$ | EMIm ⁺ $[\text{N}(\text{CN}\cdot\text{R})_2]^-$ | BMIm ⁺ $[\text{N}(\text{CN}\cdot\text{R})_2]^-$ | Ag ⁺ $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ | Ag ⁺ $[\text{N}(\text{CN}\cdot\text{R})_2]^-$ |
|-------------------------------------|-------|---|--|---|---|--|---|
| Molare Masse in g mol^{-1} | | 105.14 | 1129.10 | 1201.17 | 1229.22 | 173.91 | 1197.87 |
| Smp. in $^\circ\text{C}$ | onset | 226.6 | 250.2 | 152.5 | 119.6 | ^c | 154.6 |
| | peak | 228.5 | 252.5 | 153.8 | 122.3 | - | 155.0 |
| Zers. in $^\circ\text{C}$ | onset | 280.5 ^a | 252.5 ^b | 210.0 | 211.6 | 251.7 | 155.0 ^b |
| | | K^+ $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ | K^+ $[\text{C}(\text{CN}\cdot\text{R})_3]^-$ | EMIm ⁺ $[\text{C}(\text{CN}\cdot\text{R})_3]^-$ | BMIm ⁺ $[\text{C}(\text{CN}\cdot\text{R})_3]^-$ | Ag ⁺ $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ | Ag ⁺ $[\text{C}(\text{CN}\cdot\text{R})_3]^-$ |
| Molare Masse in g mol^{-1} | | 129.16 | 1665.10 | 1737.17 | 1765.22 | 197.93 | 1733.87 |
| Smp. in $^\circ\text{C}$ | onset | 295.7 | 219.8 | 192.5 | 160.5 | ^c | ^c |
| | peak | 298.0 | 220.9 | 197.4 | 161.6 | - | - |
| Zers. in $^\circ\text{C}$ | onset | 387.9 | 264.9 | 275.9 | 276.9 | 394.8 | 162.2 |
| | | K^+ $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ | K^+ $[\text{B}(\text{CN}\cdot\text{R})_4]^-$ | EMIm ⁺ $[\text{B}(\text{CN}\cdot\text{R})_4]^-$ | BMIm ⁺ $[\text{B}(\text{CN}\cdot\text{R})_4]^-$ | Ag ⁺ $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ | Ag ⁺ $[\text{B}(\text{CN}\cdot\text{R})_4]^-$ |
| Molare Masse in g mol^{-1} | | 153.98 | 2201.90 | 2273.96 | 2302.02 | 222.75 | 2270.67 |
| Smp. in $^\circ\text{C}$ | onset | 410.4 | ^c | 174.5 | 140.1 | ^c | 180.5 |
| | peak | 413.0 | - | 176.2 | 147.9 | - | 184.2 |
| Zers. in $^\circ\text{C}$ | onset | 554.3 | 281.9 ^b | 240.5 | 230.0 | 462.5 | 243.0 |

^a Trimerisierung.

^b Zersetzung beginnt mit Schmelzen.

^c Zersetzung ohne Schmelzen.

Eine weitere Absenkung des Schmelzpunktes kann durch den Austausch der Metall-Kationen durch EMIm⁺- und BMIm⁺-Kationen erreicht werden, wobei der niedrigste Schmelzpunkt stets beim BMIm-Salz gefunden wird: 122.3 °C [N{CN·B(C₆F₅)₃}₂]⁻, 161.6 °C [C{CN·B(C₆F₅)₃}₃]⁻ und 147.9 °C [B{CN·B(C₆F₅)₃}₄]⁻ (vgl. Tabelle 5). Mit Werten im Bereich von 122 bis 162 °C stellen diese Verbindungen definitionsgemäß keine klassischen Ionischen Flüssigkeiten dar (Definition Smp. < 100 °C).^[94]

1.2.6 Spektroskopische Untersuchungen

Die ¹¹B-, ¹⁹F- und ausgewählte ¹³C-NMR-Daten sind in Tabelle 6 aufgelistet. ¹¹B- und ¹³C-NMR-Spektren eignen sich, um zwischen dreifach und vierfach koordinierten Bor-Atomen zu unterscheiden. Die chemische Verschiebung im ¹¹B-NMR-Spektrum für die freie Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ liegt bei 59.1 ppm (CD₂Cl₂), durch die Reaktion mit dem Lewis-Base-Linker verschiebt sie sich um mehr als 65 ppm; [N{CN·B(C₆F₅)₃}₂]⁻ -11.8, [C{CN·B(C₆F₅)₃}₃]⁻ -10.1, [B{CN·B(C₆F₅)₃}₄]⁻ -8.5 ppm. In der Literatur^[95] werden die chemischen Verschiebungen für ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-Spektren von mehreren bereits bekannten Addukt-Verbindungen mit B(C₆F₅)₃ aufgelistet und verglichen. Einige der dort zusammengetragenen Ergebnisse sowie die chemischen Verschiebungen für Verbindungen dieser Arbeit finden sich in Tabelle 6. Es zeigt sich, dass ein breites ¹¹B-Signal sowohl für das dreifach koordinierte B-Atom in B(C₆F₅)₃ als auch für das tetraedrisch koordinierte B-Atom bei einer direkten B–N-Bindung aufgrund der Kopplung mit dem N-Atom (Quadrupolkern) resultiert. Die Verschiebungen liegen im Bereich von -7 bis -12 ppm.

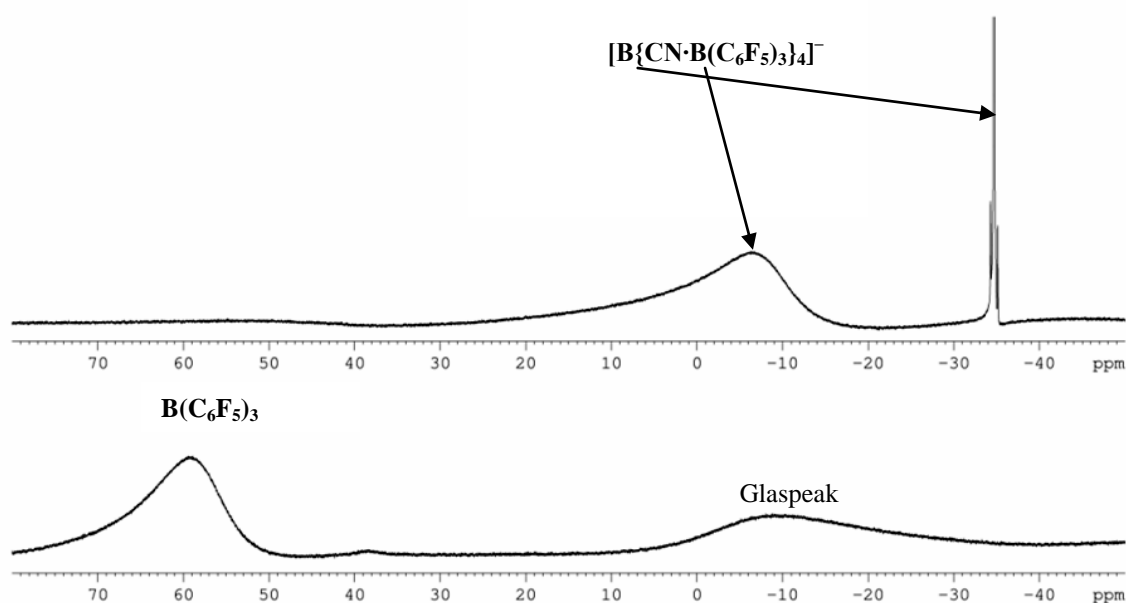


Abbildung 35. Vergleich ¹¹B-NMR-Daten für die freie Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ (unten) und K[B{CN·B(C₆F₅)₃}₄] (oben).

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 6. Vergleich der NMR-Daten von $K[E(CN)_n]$ und $K[E\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_n]$ ($E = N, C, B; n = 2, 3, 4$) sowie einiger Literaturbeispiele^[95] (chemische Verschiebungen δ in ppm). ^{11}B -Signalform: schmal wenn $\nu_{1/2} < 15 \pm 1$ Hz, breit wenn $\nu_{1/2} > 300 \pm 10$ Hz.^[95-100]

| Verbindung | ^{11}B | Zuordnung | Form | $^{13}C^a$ | Zuordnung | ^{19}F | Zuordnung |
|--|----------------|-------------|-----------------|---------------|------------|----------------------|---|
| $B(C_6F_5)_3$ | 59.1 | | | | | -128 -144 -161 | <i>o</i> - ^{19}F <i>p</i> - ^{19}F <i>m</i> - ^{19}F |
| $K[N(CN)_2]$ | - | - | - | 120.6 | CN | - | - |
| $K[N\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_2]$ | -11.8 | N-B | breit | 108.0 | CN | -135 -160 -166 | <i>o</i> - ^{19}F <i>p</i> - ^{19}F <i>m</i> - ^{19}F |
| $K[C(CN)_3]$ | - | - | - | 6.4 122.1 | C-CN CN | - | - |
| $K[C\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_3]$ | -10.1 | N-B | breit | 14.5 111.6 | C-CN CN | -135 -158 -165 | <i>o</i> - ^{19}F <i>p</i> - ^{19}F <i>m</i> - ^{19}F |
| $K[B(CN)_4]$ | -38.6 | B-CN | schmal | 121.9 | CN | - | - |
| $K[B\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_4]$ | -8.5 -36.1 | N-B B-CN | breit schmal | 111.2 | CN | -133 -155 -162 | <i>o</i> - ^{19}F <i>p</i> - ^{19}F <i>m</i> - ^{19}F |
| $[K(18\text{-Krone-6})]$ $[(C_6F_5)_3B(\mu\text{-NC}) \cdot B(C_6F_5)_3]$ | -12.1 -21.9 | N-B C-B | breit schmal | ^b | - | -135 -161 -168 | <i>o</i> - ^{19}F <i>p</i> - ^{19}F <i>m</i> - ^{19}F |
| $[K(18\text{-Krone-6})]$ $[NC \cdot B(C_6F_5)_3]$ | -22.5 | C-B | schmal | ^b | - | -133 -161 -166 | <i>o</i> - ^{19}F <i>p</i> - ^{19}F <i>m</i> - ^{19}F |
| $CH_3CN \cdot B(C_6F_5)_3$ | -10.3 | N-B | breit | ^c | - | -135 -155 -163 | <i>o</i> - ^{19}F <i>p</i> - ^{19}F <i>m</i> - ^{19}F |

^a Resonanzen der C-Atome in $B(C_6F_5)_3$ vernachlässigt.

^b Nicht berichtet.

^c Nicht beobachtet.

Der von C-Atomen symmetrisch, tetraedrisch koordinierte B-Kern in $[B\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_4]^-$ zeigt dagegen eine scharfe Resonanz bei -36.1 ppm (vgl. Abbildung 35) während die des freien Tetracyanidoborates bei -38.6 ppm zu finden ist. Ebenso zeigen sich scharfe Signale bei B-C-Bindungen im Bereich von -21 bis -23 ppm wie sie z. B. in $[NC \cdot B(C_6F_5)_3]^-$ vorliegen. In Abbildung 35 ist im Bereich von 0 bis -20 ppm der Glaspeak für das Borosilicatglas zu erkennen.

Durch die Adduktbildung erfolgt auch eine Verschiebung der CN-Resonanz um *ca.* 10 bis 12 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum ($[N(CN)_2]^-$ 120.6 / $[N\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_2]^-$ 108.0; $[C(CN)_3]^-$ 122.1 / $[C\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_3]^-$ 111.6; $[B(CN)_4]^-$ 121.9 / $[B\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_4]^-$ 111.2 ppm). Die chemischen Verschiebungen im ^{19}F -NMR-Spektrum sind durch die Reaktion mit der Lewis-Säure zu niedrigeren Frequenzen verschoben, zeigen aber die gleiche Signalform im Vergleich zu $B(C_6F_5)_3$.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 7. IR- und Raman-Daten für $M[E(CN)_n]$ ($M = K, Ag; E = N, C, B; n = 2, 3, 4$) und $M[E\{CN \cdot R\}_n]$ ($M = K, Ag, EMI^+, BMI^+; E = N, C, B; R = B(C_6F_5)_3; n = 2, 3, 4$).

| | K^+ [N(CN) ₂] ⁻ | K^+ [N{CN·R} ₂] ⁻ | EMI^+ [N{CN·R} ₂] ⁻ | BMI^+ [N{CN·R} ₂] ⁻ | Ag^+ [N(CN) ₂] ⁻ | Ag^+ [N{CN·R} ₂] ⁻ |
|-------------------------------|---|---|---|---|--|--|
| Raman ν_{CN} in cm^{-1} | 2212 | 2365 | 2366 | 2367 | 2212 | 2365 |
| IR ν_{CN} in cm^{-1} | 2214 | 2286 | 2290 | 2294 | 2183 | 2291 |
| | 2260 | 2369 | 2364 | 2374 | 2249 | 2363 |
| | K^+ [C(CN) ₃] ⁻ | K^+ [C{CN·R} ₃] ⁻ | EMI^+ [C{CN·R} ₃] ⁻ | BMI^+ [C{CN·R} ₃] ⁻ | Ag^+ [C(CN) ₃] ⁻ | Ag^+ [C{CN·R} ₃] ⁻ |
| Raman ν_{CN} in cm^{-1} | 2225 | 2353 | 2349 | 2346 | 2228 | a |
| | 2173 | 2297 | 2297 | 2295 | 2170 | |
| IR ν_{CN} in cm^{-1} | 2171 | 2292 | 2290 | 2289 | 2174 | 2290 |
| | K^+ [B(CN) ₄] ⁻ | K^+ [B{CN·R} ₄] ⁻ | EMI^+ [B{CN·R} ₄] ⁻ | BMI^+ [B{CN·R} ₄] ⁻ | Ag^+ [B(CN) ₄] ⁻ | Ag^+ [B{CN·R} ₄] ⁻ |
| Raman ν_{CN} in cm^{-1} | 2234 | 2323 | 2330 | 2329 | 2232 | a |
| IR ν_{CN} in cm^{-1} | - | - | - | - | - | - |

^a Raman-Laser induzierte Zersetzung.

Die IR- und Raman-Daten aller bisher diskutierten Addukt-Verbindungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Für die ν_{CN} resultieren Banden im Bereich von 2290 - 2380 cm^{-1} . Bereits 1999 haben Jacobsen *et al.*^[101] u.a. $CH_3-CN \cdot B(C_6F_5)_3$ eingehend spektroskopisch untersucht und stellten fest, dass die CN-Bande im IR-Spektrum durch die Adduktbildung zu höheren Wellenzahlen verschoben wird ($\nu_{CH_3CN \cdot B(C_6F_5)_3} - \nu_{CH_3-CN} = +114 \text{ cm}^{-1}$). Diese Tendenz ist auch bei den Addukten des Dicyanamids, Tricyanmethanids und des Tetracyanidoborates zu beobachten. Die Differenzen der Wellenzahlen für die CN-Bande der Kaliumsalze betragen im Einzelnen:

$$\Delta\nu = \nu_{(K[E\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_n])} - \nu_{K[E(CN)_n]}; \Delta\nu_{E=N} = +153, \Delta\nu_{E=C} = +128, \Delta\nu_{E=B} = +89 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Zunahme der Wellenzahl der CN-Bande korreliert mit dem kleiner werdenden C–N-Abstand. Dieser Effekt nimmt in der Reihe $N > C > B$ ab (Diskussion siehe Kapitel 1.2.7 Abschnitt „Struktur“).

1.2.7 Thermodynamische Betrachtungen

Anionengröße und Gitterenthalpie. Bei WCAs sollte ein hoher Grad an Delokalisierung der vorliegen, der durch die Verteilung der negativen Ladung auf einer möglichst großen Oberfläche erreicht wird. Nach dem Ansatz von Hofmann^[102] können die Ionenvolumina anhand der aufsummierten mittleren Atomvolumina, die jedes einzelne Atom zum Gesamtvolumen beiträgt, abgeschätzt werden. Der Methode von Hofmann haften Ungenauigkeiten an, da der Einfluss der Ladung nicht berücksichtigt wird. Anionen und Kationen besitzen nach dieser Vorgehensweise die gleiche Größe, obwohl Kationen im Vergleich zu Anionen mit gleicher Summenformel stets kleiner sind.^[20] Krossing *et al.* fanden

heraus, dass das nach Hofmann bestimmte Volumen V_{Ion} linear mit den experimentellen Ergebnissen für das Kationen- ($V_{\text{exp}} = 0.964 V_{\text{Ion}} - 7 \text{ \AA}^3$) bzw. Anionenvolumen ($V_{\text{exp}} = 0.946 V_{\text{Ion}} + 27 \text{ \AA}^3$) zusammenhängt. Ein qualitativer Vergleich der Ionenradien ist aufgrund dieses linearen Zusammenhangs zwischen berechneten und gefundenen Werten und der Tatsache, dass nur Ionen mit derselben Ladung verglichen werden, gerechtfertigt. Die berechneten Werte nach Hofmann sowie die nach obiger linearer Gleichung korrigierten Werte sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Wie erwartet nimmt das Anionenvolumen zu in der Reihe $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ (63) < $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ (91) < $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ (116) und $[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$ (924) < $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ (1382) < $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$ (1838 \AA^3). Verglichen mit den freien Anionen Dicyanamid, Tricyanmethanid und Tetracyanidoborat steigt das Volumen mit der Adduktbildung sehr stark an, wobei die größte Steigerung beim $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ zu verzeichnen ist. Die Differenzen ΔV sind im Einzelnen: $\Delta V = V_{\text{Ion}} [\text{E}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_n]^- - V_{\text{Ion}} [\text{E}(\text{CN})_n]^- = 861$ (E = N), 1292 (E = C) und 1722 (E = B). Jede $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppe trägt 430.5 \AA^3 zum Ionenvolumen bei.

Da der untersuchte Einkristall $\text{K}[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ keine Lösemittelmoleküle enthielt, können die Ergebnisse der Volumenabschätzung mit den experimentellen Zelldaten überprüft werden. Für ein Salz A^+X^- kann das Volumen des Anions $V_{\text{X-Ray, Ion X}^-}$ gemäß Gleichung 3 aus den Ergebnissen der Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt werden.^[103-105] Mit einem Zellvolumen von 3749.36 \AA^3 , $Z = 4$ und $V_{\text{X-Ray, Ion K}^+} = 14.4 \text{ \AA}^3$ (für K^+ -Kation)^[106] ergibt sich aus der Gleichung: $V_{\text{X-Ray, Ion } [\text{N}(\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]^-} = 922 \text{ \AA}^3$. Die Differenz $924_{\text{Tabelle 8}} - 922_{\text{Gl. 1}} = 2 \text{ \AA}^3$ entspricht einem prozentualen Fehler von 0.2%.

$$V_{\text{X-Ray, Ion X}^-} = [V_{\text{X-Ray, Zelle A}^+\text{X}^-} / Z] - V_{\text{X-Ray, Ion A}^+} \quad \text{Gleichung 3}$$

Zur Abschätzung der potentiellen Gitterenergie (U_{POT}), der Gitterenthalpie (ΔH_{L}) sowie der Standardbildungsentropie (S_{298}° in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ bei 298.15 K und 101 kPa) wird die von Jenkins, Glasser und Passmore entwickelte Theorie der *Volume-Based-Thermodynamics* (VBT)^[103-105, 107] angewendet. Es handelt sich hierbei um eine einfache, additive, empirische Methode zur Vorhersage von thermodynamischen Daten für Verbindungen in kondensierter Phase. Da zur Berechnung der physikochemischen Eigenschaften nur eine einzige experimentelle Größe notwendig ist, wird die VBT-Theorie auch als Näherung 1. Ordnung bezeichnet.

Ergebnisse und Diskussion

Für erwartete Gitterenergien unterhalb 5000 kJ mol^{-1} ist Gleichung 4 anzuwenden:

$$U_{\text{POT}} = 2I \left(\frac{\alpha}{\sqrt[3]{V_m}} + \beta \right) \quad \text{Gleichung 4}$$

mit $I = 1$ bei Salzen mit einem Ladungsverhältnis Kation : Anion 1 : 1, $\alpha = 117.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}$, $\beta = 51.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $V_m = V_{\text{Ion A}^+} + V_{\text{Ion X}^-}$. Zur Berechnung der Entropie dient Gleichung 5:

$$S_{298}^{\circ} = kV_m + c \quad \text{Gleichung 5}$$

mit $k = 1360 \text{ J K}^{-1} \text{ nm}^{-3}$ und $c = 15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Der abgeschätzte relative Fehler für die mit Gleichung 5 berechnete Entropie S_{298}° beträgt 11.5%. Die Gitterenthalpie ΔH_L kann aus Gleichung 6 für Salze der Zusammensetzung M_pX_q mit den Werten für U_{POT} errechnet werden:

$$\Delta H_L = U_{\text{POT}} + \left[p \left(\frac{n_M}{2} - 2 \right) + q \left(\frac{n_X}{2} - 2 \right) \right] RT \quad \text{Gleichung 6}$$

n_M bzw. n_X nehmen die Werte 3 bei einatomigen Ionen, 5 bei mehratomigen linearen und 6 bei mehratomigen nichtlinearen Ionen an. Für die Kombination aus Metall-Kationen M^+ und mehratomigen nicht-linearen Ionen wie $[\text{E}(\text{CN})_n]^-$ ergibt sich somit:

$$\Delta H_L = U_{\text{POT}} + \left[1 \left(\frac{3}{2} - 2 \right) + 1 \left(\frac{6}{2} - 2 \right) \right] RT = U_{\text{POT}} + \frac{1}{2} RT \quad \text{Gleichung 7}$$

ΔH_L kann außerdem mit der Bartlett-Beziehung^[108] aus V_m ermittelt werden:

$$\Delta H_L = \frac{232.8}{\sqrt[3]{V_m}} + 110 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{Gleichung 8}$$

Für die Salze A^+X^- ($A = \text{K}$, $X = [\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$, $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]$ und $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]$) sind die Ergebnisse in Tabelle 8 aufgelistet. Erwartungsgemäß hat die Addukt-Verbindung des größten Anions (Tetracyanidoborat) die kleinste Gitterenergie mit $294.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, gefolgt von $\text{K}[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]$ mit 313.7 und $\text{K}[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ mit 45

343.4 kJ mol⁻¹. Im Vergleich zu den freien Kaliumsalzen sinkt die Gitterenergie um 311 [N{CN·B(C₆F₅)₃}₂], 287 [C{CN·B(C₆F₅)₃}₃] und 272 kJ mol⁻¹ [B{CN·B(C₆F₅)₃}₄]. Die gute Löslichkeit der Addukt-Verbindungen in polaren organischen Lösemitteln wie CH₂Cl₂ oder THF (im Unterschied zu den Salzen mit nackten Anionen) kann direkt auf die niedrigere Gitterenergie zurückgeführt werden.

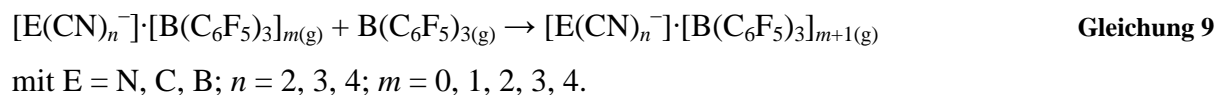
Tabelle 8. Berechnungen von Ionenvolumina und thermodynamischen Daten (U_{POT} , S°_{298} , ΔH_L) mit der VBT-Methode (*Volume-Based-Thermodynamics*)^[103-105, 107] für die Kaliumsalze von Dicyanamid [N(CN)₂]⁻, Tricyanmethanid [C(CN)₃]⁻ und Tetracyanidoborat [B(CN)₄]⁻ sowie der Addukt-Anionen mit R = B(C₆F₅)₃.

| X ⁻ | [N(CN) ₂] | [C(CN) ₃] | [B(CN) ₄] | [N(CN·R) ₂] | [C(CN·R) ₃] | [B(CN·R) ₄] |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $V_{\text{Ion X}^-}$ in Å ³ | 63 | 91 | 116 | 924 | 1382 | 1838 |
| | (87) ^a | (113) ^a | (137) ^a | (901) ^a | (1359) ^a | (1766) ^a |
| $U_{\text{POT}}(\text{K}^+\text{X}^-)$ in kJ mol ⁻¹ | 654.3 | 600.5 | 566.4 | 343.4 | 313.7 | 294.8 |
| $S^{\circ}_{298}(\text{K}^+\text{X}^-, \text{s})$ in J K ⁻¹ mol ⁻¹ | 120.3 | 158.3 | 192.34 | 1291.2 | 1914.1 | 2534.3 |
| $\Delta H_L(\text{K}^+\text{X}^-)$ in kJ mol ⁻¹ | 655.5 | 601.7 | 567.6 | 344.6 | 314.9 | 296.0 |
| | (656.3) ^b | (602.8) ^b | (569.1) ^b | (347.8) ^b | (318.3) ^b | (299.6) ^b |

^a $V_{\text{exp}} = 0.946 V_{\text{Ion X}^-} + 27 \text{ \AA}^3$ ^[109]

^b Werte mit Bartlett-Beziehung berechnet, vgl. Gleichung 8. ^[108]

Theoretische Rechnungen zur Bindungsenergie, Struktur und Ladungstransfer. Bei den untersuchten Addukt-Anionen handelt es sich um typische *Charge-Transfer*-Komplexe. Die Bindung zwischen B(C₆F₅)₃ und den freien Anionen kann als Donor-Akzeptor-Bindung angesehen werden. Es ist bekannt, dass für solche Addukt-Verbindungen die Strukturdaten sowie die Bindungsenergien der festen Phasen und der Gasphase sehr unterschiedlich sein können. Fiacco *et al.* gehen davon aus, dass Donor-Akzeptor-Bindung in kondensierter Phase viel kürzer als in der Gasphase sind. ^[110] Die Gasphasen Energien für die Mono-, Di-, Tri- und Tetraaddukte wurde entsprechend Gleichung 9 auf dem Niveau B3LYP/6-31+G(d) berechnet. In Abbildung 36 sind die Bindungsenergien in Abhängigkeit von der Assoziationsstufe dargestellt und in Tabelle 9 die Zahlenwerte zusammengefasst.



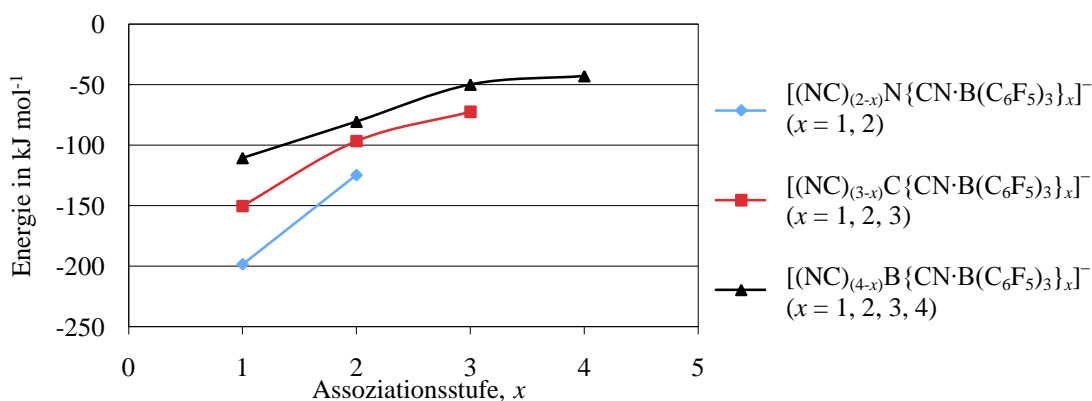
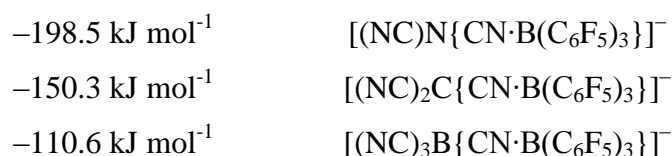


Abbildung 36. Darstellung der Bindungsenergie in Abhängigkeit der Assoziationsstufe für die Addukt-Anionen des Dicyanamids ($[(\text{NC})\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]^-$, $[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$, blau), Tricyanmethanids ($[(\text{NC})_2\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]^-$, $[(\text{NC})\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$, $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$, rot) und des Tetracyanidoborates ($[(\text{NC})_3\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]^-$, $[(\text{NC})_2\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$, $[(\text{NC})\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$, $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$, schwarz).

Bei allen Adduktbildungsstufen wird Energie frei. Der Energiegewinn ist am größten wenn die erste $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppe mit dem freien Anion reagiert, und er sinkt in der Reihenfolge:



Für die zweite und dritte Stufe der Adduktbildung ist der Energiegewinn weitaus kleiner. Beim Tetracyanidoborat wird Energiedifferenz stetig kleiner (-110.6 , -80.6 , -61.4 , $-36.2 \text{ kJ mol}^{-1}$; vgl. Abbildung 36 und Tabelle 9). Auch wenn der Wert stark absinkt, ist es bemerkenswert, dass die letzte Adduktbildungsstufe immer noch einen Energiegewinn von $-36.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ liefert. Allerdings liefern B3LYP-Berechnungen zu kleine Komplexierungsenergien aufgrund von unangemessener Behandlung von Dispersionswechselwirkungen.^[111] Das heißt, dass die B3LYP-Werte nur untere Grenzwerte darstellen. In Lewis-basischen Umgebungen könnte daher $[\text{B}(\text{CN}\cdot\text{B}\{\text{C}_6\text{F}_5\}_3)_4]^-$ als $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Quelle fungieren:



Dies ist vor allem bei Anwesenheit von starken Lewis-Basen zu beachten.

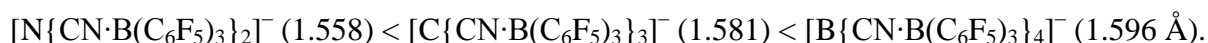
Tabelle 9. Berechnete Abstände, Reaktionsenergien und Ladungstransfer.

| Produkt | $d(\text{C}\equiv\text{N})$ in Å | $d(\text{N}-\text{B})$ in Å | $\Delta E_{(\text{eq}1-4)}$ in kJ/mol ^a | $\sum Q_{\text{ct}}$ in e ^b |
|--|----------------------------------|-----------------------------|--|--|
| $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ | 1.181 | - | - | - |
| $[\text{N}(\text{CN})_2]^- \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_1$ | 1.174 | 1.535 | -198.5 | 0.50 |
| $[\text{N}(\text{CN})_2]^- \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ | 1.164 | 1.558 | -323.2 (-124.7) | 0.92 (0.42) |
| $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ | 1.173 | - | - | - |
| $[\text{C}(\text{CN})_3]^- \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_1$ | 1.167 | 1.551 | -150.3 | 0.47 |
| $[\text{C}(\text{CN})_3]^- \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ | 1.160 | 1.570 | -247.1 (-96.8) | 0.86 (0.39) |
| $[\text{C}(\text{CN})_3]^- \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$ | 1.156 | 1.581 | -319.6 (-72.5) | 1.22 (0.36) |
| $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ | 1.164 | - | - | - |
| $[\text{B}(\text{CN})_4]^- \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_1$ | 1.153 | 1.576 | -110.6 | 0.43 |
| $[\text{B}(\text{CN})_4]^- \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ | 1.151 | 1.585 | -191.2 (-80.6) | 0.83 (0.39) |
| $[\text{B}(\text{CN})_4]^- \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$ | 1.150 | 1.591 | -252.6 (-61.4) | 1.18 (0.36) |
| $[\text{B}(\text{CN})_4]^- \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_4$ | 1.149 | 1.596 | -288.8 (-36.2) | 1.51 (0.33) |

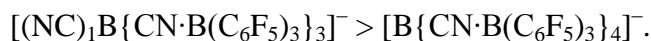
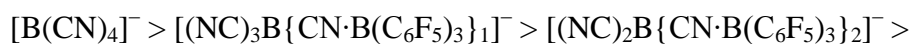
^a Werte in Klammern beziehen sich auf die Reaktion: $[\text{E}(\text{CN})_x]^- \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_n - [\text{E}(\text{CN})_x]^- \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_{n-1}$.

^b Werte in Klammern beziehen sich auf: $\sum Q_{\text{ct}}(n) - \sum Q_{\text{ct}}(n-1) = q_{\text{ct}}$.

Struktur. In Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (X-Ray) bleiben die E–C–N-Einheiten fast linear. Die CN–B(C₆F₅)₃-Donor-Akzeptor-Bindungslängen nehmen in der Reihenfolge zu:



Dies stimmt mit den experimentellen Daten überein (vgl. Tabelle 4, Seite 38). Mit steigender Anzahl von B(C₆F₅)₃-Gruppen in den Anionen wird der N–B-Abstand größer (z. B.: $[(\text{NC})_3\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_1]^-$ 1.576, $[(\text{NC})_2\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$ 1.585, $[(\text{NC})_1\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ 1.591 und $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$ 1.596 Å), während die C–N-Bindungslänge leicht abnimmt (z. B. $d_{\text{unkoordiniert}}/d_{\text{koordiniert}}$: $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ 1.164/-, $[(\text{NC})_3\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_1]^-$ 1.163/1.153, $[(\text{NC})_2\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$ 1.162/1.151, $[(\text{NC})_1\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ 1.161/1.150 und $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$ -/1.149 Å). Die Koordination der CN-Gruppe durch die Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ führt demnach immer zu einer messbaren Stärkung der CN-Dreifachbindung (kürzer werdender C–N-Abstand) und einer erheblichen Verschiebung der ν_{CN} zu höheren Wellenzahlen (vgl. Tabelle 7). Obwohl die Abnahme des C–N-Abstandes nur klein erscheint, ist die Tendenz trotzdem klar zu erkennen. Die Werte des C–N-Abstandes für die Dicyanamid-, Tricyanmethanid- und Tetracyanidoborat-Anionen sinken in den Reihenfolgen:



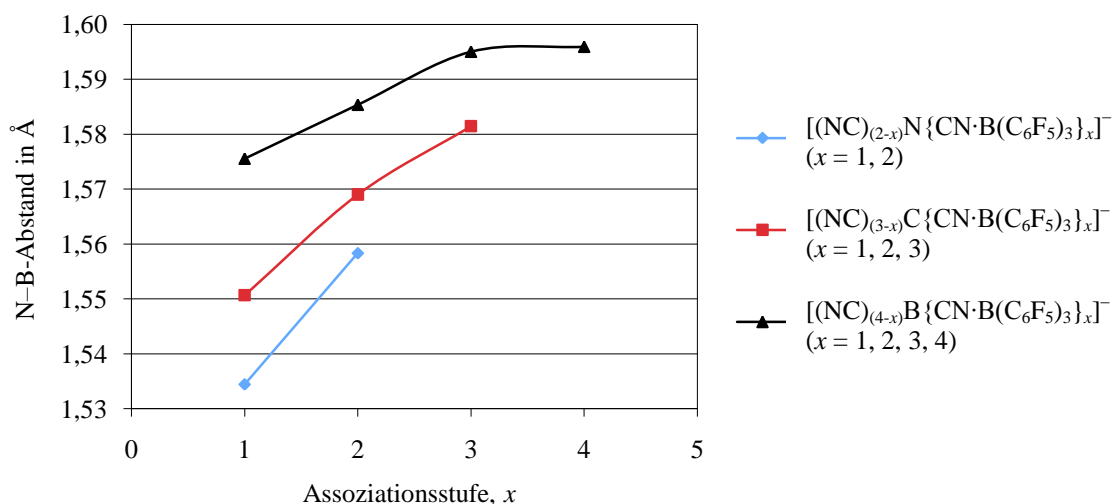


Abbildung 37. Darstellung des N–B-Abstandes in Abhängigkeit der Assoziationsstufe für die Addukt-Anionen des Dicyanamids ($[(\text{NC})\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_x]^-$, $[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$, blau), Tricyanmethanids ($[(\text{NC})_2\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_x]^-$, $[(\text{NC})\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$, $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$, rot) und des Tetracyanidoborates ($[(\text{NC})_3\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_x]^-$, $[(\text{NC})_2\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$, $[(\text{NC})\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$, $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$, schwarz).

Die Kontraktion der Bindungslänge Δd_{CN} (Anion – Addukt-Anion) ist sowohl im Experiment als auch bei den theoretischen Rechnungen zu erkennen und liegt im Bereich von 0.01 Å. Die Ursache dieser Verkürzung wurde bereits mehrfach untersucht. In der Literatur wird diskutiert, dass in solchen Donor-Akzeptor-Komplexen vor allem elektrostatische Wechselwirkungen dominieren.^[101] Eine zusätzliche Stabilisierung liefern Orbital-Wechselwirkungen. Hier kann eine σ -donation und π -back donation diskutiert werden.^[101] Das für die σ -donation verantwortliche Orbital besitzt teilweise C–N antibindenden Charakter, so dass durch die Adduktbildung ein Teil der Elektronendichte aus diesem Orbital abgezogen wird und damit die Bindung kürzer und stärker wird (vgl. Abbildung 38).

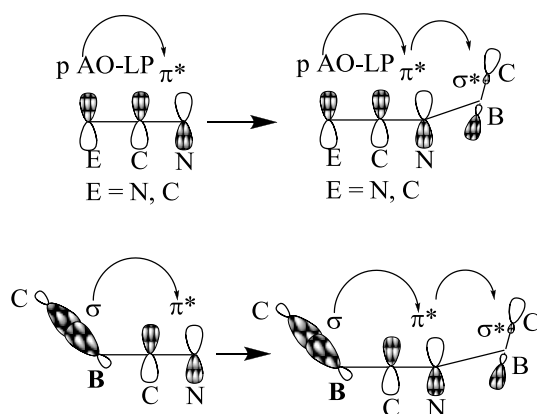


Abbildung 38. Verringerung des CN-Abstandes durch die Adduktbildung aufgrund der Delokalisierung von Elektronendichte aus den $\pi^*(\text{C}-\text{N})$ -Orbitalen in passende σ^* -Orbital der B–C-Bindung in $[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$ und $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ (oben) sowie $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$ (unten).

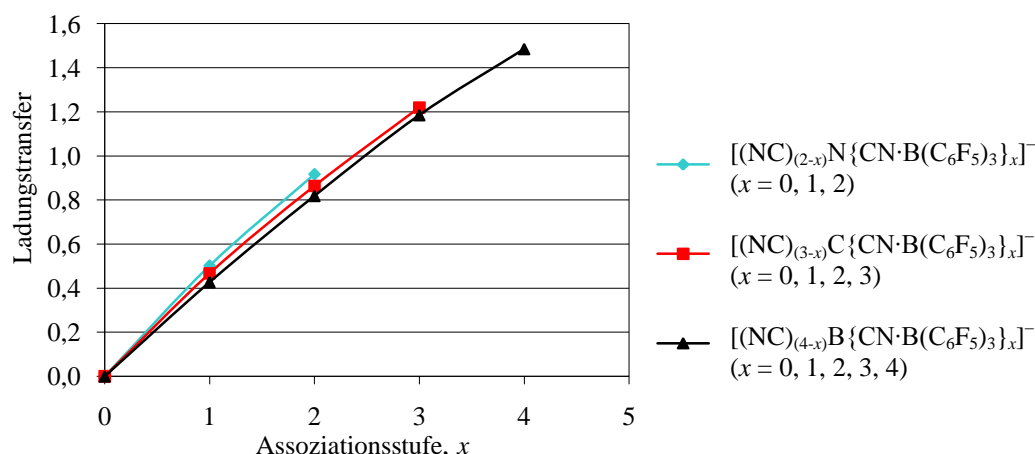


Abbildung 39. Darstellung des Ladungstransfers in Abhängigkeit der Assoziationsstufe für die Addukt-Anionen des Dicyanamids ($[(\text{NC})\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_x]^-$, $[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$, blau), Tricyanmethanids ($[(\text{NC})_2\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_x]^-$, $[(\text{NC})\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$, $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$, rot) und des Tetracyanidoborates ($[(\text{NC})_3\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_x]^-$, $[(\text{NC})_2\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$, $[(\text{NC})\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$, $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$, schwarz).

Ladungstransfer. Bei diesen Lewis-Base / Lewis-Säure-Addukten handelt es sich um *Charge-Transfer*-Komplexe. Eine Untersuchung der Ladungsverteilung (NBO-Analyse)^[49-52] ist bei dativen Bindungen von großem Interesse. Außerdem soll die Stärke der Delokalisierung untersucht werden, die bei WCAs eine besonders große Rolle spielt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 aufgelistet. Der Ladungstransfer liegt zwischen 0.33 - 0.42 *e* pro $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppe. Es wird ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Ladungstransfer und Zahl der komplexierten CN-Gruppen ersichtlich (vgl. Abbildung 39). Bei $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ (1.22 *e*), $[(\text{NC})\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ (1.18 *e*) und $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$ (1.51 *e*) ist die Summe der von den Kernatomen übertragenen negativen Ladung sogar größer 1. Damit wird mehr als die einfach negative Ladung auf die $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppen übertragen, so dass die Kerne $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ formal positiv geladen sind.

Aufgrund des sehr großen Ladungstransfers und der Tatsache, dass die Ladung über 73 ($[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$), 109 ($[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$) und 145 Atome ($[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$) delokalisiert ist, können die Addukt-Anionen $[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$, $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ und $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$ als schwach koordinierende Anionen angesehen werden. Bei den EMIm- und BMIm-Salzen der Addukt-Anionen führen offensichtlich viele Polarisationswechselwirkungen, z. B. zwischen den Phenylringen zu Schmelzpunkten oberhalb von 100 °C, so dass diese nicht zu den Ionischen Flüssigkeiten gezählt werden können.

1.3 Nebenprodukte und Lösemittel-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukte

1.3.1 Cyanid-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt

Jutzi *et al.* zeigten 2000,^[112] dass Diethylether durch eine Säure in Gegenwart eines schwach koordinierenden Anions protoniert und isoliert werden kann. In eine Lösung aus $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Et_2O wurde HCl-Gas eingeleitet, so dass $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ entstand und LiCl ausfiel. Es wurde eine Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Kristalle durchgeführt, wobei der R-Wert und die thermischen Parameter allerdings keine freie Verfeinerung des Protons zuließen. Auch Lancaster *et al.* konnten bei der Umsetzung von $\text{Na}[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-NH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ mit HCl in Diethylether zeigen, dass das Anion nicht zersetzt wurde, sondern $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-NH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ entstand.^[46] Allerdings konnten keine Kristalle erhalten werden. Eine vergleichbare Struktur wurde im Rahmen dieser Arbeit bei dem Versuch $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in Diethylether mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ umzusetzen, erhalten. Ein Einkristall der Zusammensetzung $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-CN})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen (vgl. Abbildung 40). Es lässt sich vermuten, dass das eingesetzte gelbe Blutlaugensalz Spuren von Wasser enthielt und dadurch ein Cyanidoligand/Aqua bzw. Cyanidoligand/Hydroxid + Proton Austausch stattfand.

$[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-CN})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt $4633(5) \text{ \AA}^3$. Die kristallografisch asymmetrische Einheit besteht aus einem Ionenpaar $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-CN})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$. Das Proton ist zwischen den beiden Sauerstoffatomen der Diethylethermoleküle in einem Abstand von $1.143(4)$ bzw. $1.278(7) \text{ \AA}$ lokalisiert und der O–H–O-Winkel beträgt $169.2(5)^\circ$. Der O–O-Abstand ist mit $2.411(8) \text{ \AA}$ etwas kleiner als bei der von Jutzi *et al.*^[112] veröffentlichten Struktur mit dem gleichen Kation. Die Diethylethermoleküle liegen um die O–O-Achse verdreht aufeinander. Die Torsionswinkel C2–O1–O2–C6 $113.7(9)$ und C3–O1–O2–C6 $105.4(9)^\circ$ sind größer als 90° während die Torsionswinkel zur zweiten Ethylgruppe an Atom O2 C2–O1–O2–C7 ($77.7(9)$) und C3–O1–O2–C7 ($63.1(9)^\circ$) kleiner als ein rechter Winkel sind. CN^- verbrückt zwei $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppen. Im Vergleich zu der von Bochmann *et al.* veröffentlichten Strukturuntersuchung von $[\text{CPh}_3][(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-CN})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ^[2] sind die Abstände zwischen den zentralen Atomen C–N ($1.174(8) \text{ \AA}$) und N–B ($1.70(2) \text{ \AA}$) etwas länger (Bochmann: $1.144(2)$ bzw. $1.593(2) \text{ \AA}$). Die C–B-Bindung hingegen ist mit $1.50(3)$ um 0.085 \AA kürzer. Die Winkel N–C–B und C–N–B sind mit $176(1)$ bzw. $174.9(7)^\circ$ vergleichbar groß.

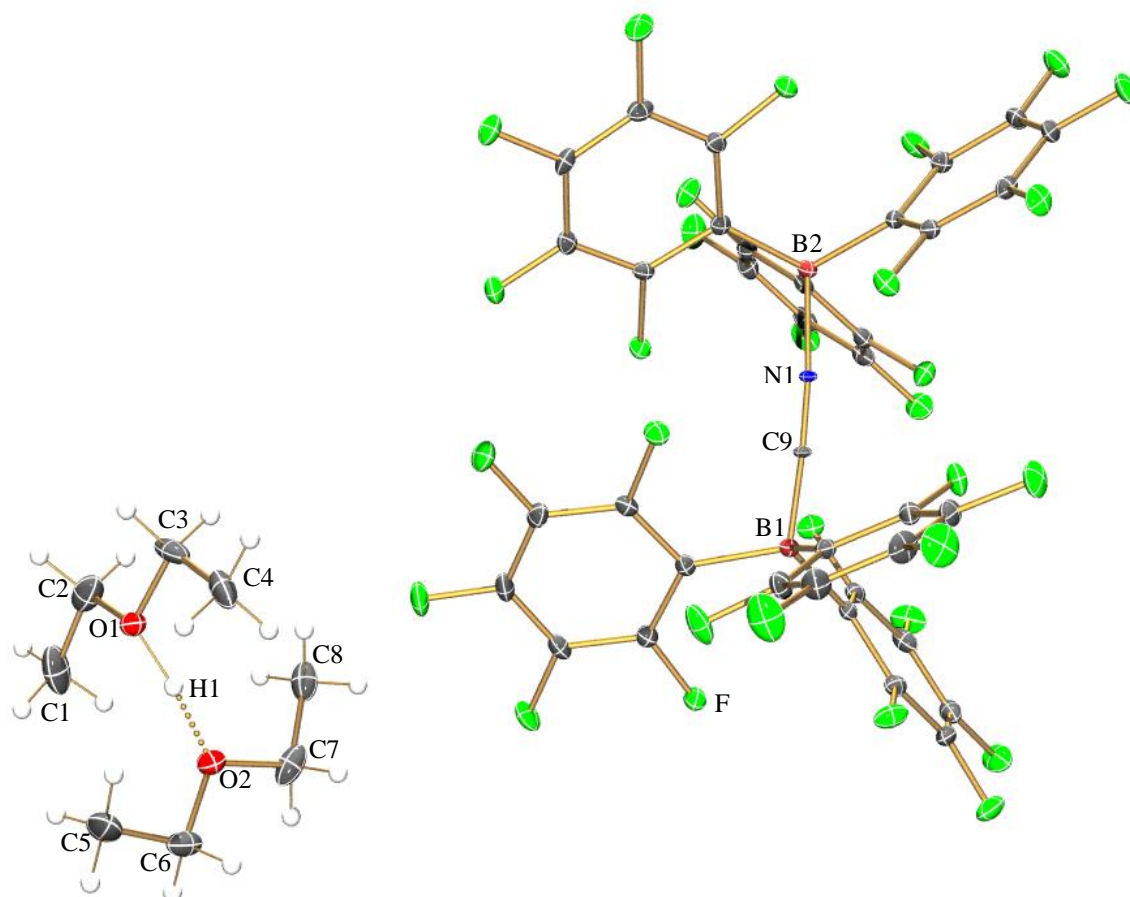


Abbildung 40. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-CN})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 100 K. Farbkodierung: H weiß, B braun, C dunkelgrau, N blau, O rot, F hellgrün. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): C9–N1 1.174(8), C9–B1 1.50(3), N1–B2 1.70(2), O1–H1 1.143(4), O2–H1 1.278(7), O1–O2 2.411(8), O1–C2 1.461(3), O1–C3 1.465(3), C3–C4 1.486(4), C2–C1 1.492(4), C6–O2 1.459(3), C6–C5 1.497(4), C7–O2 1.446(3), C7–C8 1.510(4); N1–C9–B1 176(1), C9–N1–B2 174.9(7), C2–O1–C3 114.3(2), O1–C3–C4 110.2(2), O1–C2–C1 111.1(2), O2–C6–C5 111.5(2), O2–C7–C8 111.0(2); C2–O1–O2–C6 113.7(9), C2–O1–O2–C7 77.7(9), C3–O1–O2–C6 105.4(9), C3–O1–O2–C7 63.1(9), C7–O2–C6 117.7(2).

1.3.2 Acetonitril-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt

Wie bereits in Kapitel 1.2.7 erwähnt, könnte $[\text{B}(\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_4]^-$ in Lewis-basischen Umgebungen als $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Quelle dienen. Die Übertragung der Lewis-Säure konnte beim Versuch $\text{BMIm}[\text{B}(\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_4]$ aus Acetonitril umzukristallisieren beobachtet werden. $\text{BMIm}[\text{B}(\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_4]$ wurde in CH_3CN gelöst und bei 7 °C gelagert. Innerhalb von zwei Tagen wurden farblose Kristalle des Acetonitril-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Adduktes ($\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (vgl. Abbildung 41) erhalten.

Die Übertragung einer $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppe wurde bisher genauer zwischen den Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukten von Acetonitril und Wasser von Bergquist *et al.* untersucht.^[91] Es wurden zwei mögliche Übertragungsmechanismen postuliert. Zum einen ein assoziativer, bei dem zwei Lewis-Basen in einem Intermediat an das B-Atom gebunden sind

und ein fünf bindiges B-Atom als Übergangszustand resultiert, und zum anderen ein dissoziativer Mechanismus. Das Lewis-Base / Lewis-Säure-Addukt spaltet sich hierbei zuerst und anschließend entsteht eine neue Adduktbindung. In NMR-Studien konnte der dissoziative Mechanismus bestätigt werden.^[91] Bei der Übertragung muss demnach das tetraedrisch koordinierte B-Atom in die trigonal-planare Koordination übergehen bevor die Reaktion mit der neuen Lewis-Base eingegangen werden kann.

Beim Austausch einer $B(C_6F_5)_3$ -Gruppe zwischen $BMIIm[B(CN \cdot B(C_6F_5)_3)_4]$ und CH_3CN muss beachtet werden, dass Acetonitril als Lösemittel fungierte und daher im sehr großen Überschuss vorhanden war. Der gleiche Effekt wurde bei Teflaten festgestellt. Laut Krossing verliert das als schwach koordinierende Anion geltende $[Nb(OTeF_5)_6]^-$ in CH_3CN leicht ein neutrales $O(TeF_4)_2$ unter Bildung von $trans-[NbO(OTeF_5)_4(NCCH_3)]^-$ ^[37].

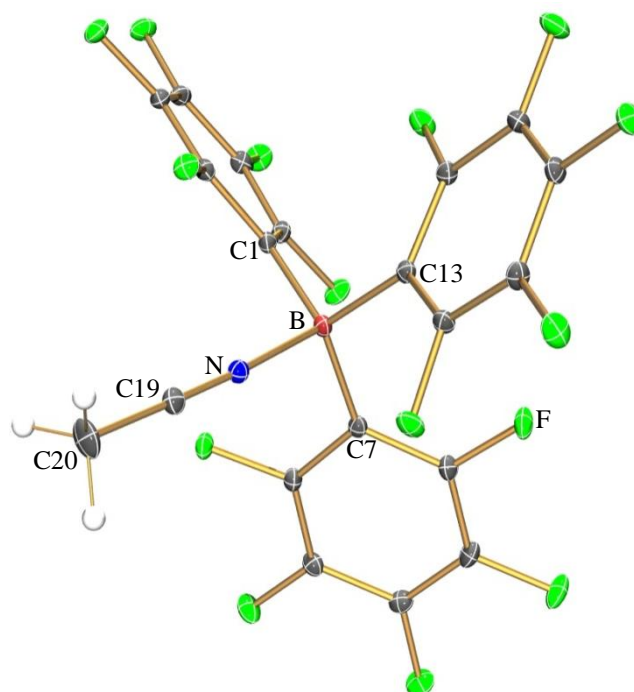


Abbildung 41. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $CH_3CN \cdot B(C_6F_5)_3$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 100 K. Farbkodierung: H weiß, B braun, C dunkelgrau, N blau, F hellgrün. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B–N 1.610(2), B–C1 1.622(2), B–C7 1.632(2), B–C13 1.632(2), N–C19 1.132(2), C19–C20 1.460(2); N–B–C1 104.18(9), N–B–C7 105.64(9), N–B–C13 103.10(9), C1–B–C7 111.74(9), C1–B–C13 115.4(1), C7–B–C13 115.2(1), C19–N–B 176.8(1); C1–B–N–C19 14(2), C7–B–N–C19 104(2), C13–B–N–C19 135(2), N–B–C1–C2 138.8(1), C7–B–C1–C2 107.6(1), C13–B–C1–C2 26.6(2).

Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalyse von der Addukt-Verbindung $CH_3CN \cdot B(C_6F_5)_3$ wurden bereits von Jacobsen *et al.*^[101] und Bergquist *et al.*^[91] veröffentlicht. Die publizierten Strukturdaten stimmen mit denen aus dieser Arbeit überein. $CH_3CN \cdot B(C_6F_5)_3$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül $CH_3CN \cdot B(C_6F_5)_3$ (vgl. Abbildung 41).

Im $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ beträgt der B–N-Abstand 1.610(2) und der CN-Abstand 1.132(2) Å. Die B–C_{Aryl}-Bindungen sind im Mittel 1.629(2) Å lang (1.622(2), 1.632(2), 1.632(1) Å). Der mittlere C_{Aryl}–B–C_{Aryl}-Winkel ist 114.1(1)° (111.74(9), 115.4(1), 115.2(1)°) und der Mittelwert der N–B–C_{Aryl}-Winkel beträgt 104.31(9)° (104.18(9), 105.64(9), 103.10(9)°).

1.3.3 Tris-(pentafluorphenyl)boran-Trihydrat

Das bei der Reaktion eingesetzte überschüssige Äquivalent $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wird mit *n*-Hexan entfernt und in ein Becherglas gegeben. Nach kurzer Zeit bilden sich hierbei farblose Kristalle, bei denen es sich um das Tris-(pentafluorphenyl)boran-Trihydrat handelt. Strukturuntersuchungen von H_2O mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sind in Form des Monohydrates, Dihydrates und des von dem hier erhaltenen Trihydrates bereits publiziert worden. Die Röntgenstrukturanalyse des $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von Danopoulos *et al.*^[96] ergab eine andere Elementarzelle (triklin, *P*1, zwei Formeleinheiten pro Zelle, $V = 966.7(3) \text{ \AA}^3$) als das in dieser Arbeit vermessene Trihydrat (vgl. Abbildung 42), das in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit acht Formeleinheiten kristallisiert. Das Zellvolumen beträgt $4092(1) \text{ \AA}^3$. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und zwei H_2O -Molekülen.

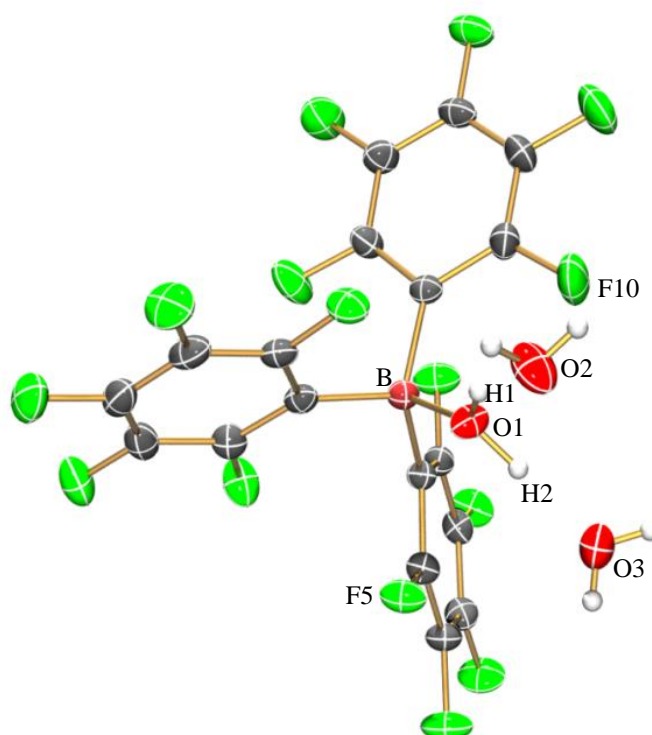


Abbildung 42. ORTEP-Darstellung der Struktur von $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: H weiß, B braun, C dunkelgrau, N blau, F hellgrün. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): O1–B 1.5816(18), O1–H1 0.98(3), O1–H2 0.83(2), O2–H3 0.79(3), O2–H4 0.82(3), O3–H5 0.82(3), O3–H6 0.85(3); B–O1–H1 124.2(15), B–O1–H2 126.9(16), H1–O1–H2 107(2), H3–O2–H4 112(3), H5–O3–H6 108(3).

Zwischen den drei O-Atomen der Wassermoleküle O1–O2–O3 liegt ein fast rechter Winkel ($89.1(2)^\circ$). Die Winkel B–O1–O2 und B–O1–O3 betragen $126.4(2)$ bzw. $144.0(2)^\circ$. Die beiden Wasserstoffatome an Atom O1 zeigen in Richtung der Atome O2 bzw. O3 (H1–O2 $1.609(3)$, H2–O3 $1.950(3)$ Å; O1–H1–O2 $176.1(2)^\circ$, O1–H2–O3 $155.4(3)^\circ$). Das nächste Atom zu Atom O2 ist F10 mit einem Abstand von $3.020(9)$ und zu Atom O3 ist Atom F5 der nächste Nachbar mit einem Abstand von $3.000(9)$ Å.

Die B–O-Bindung ist mit $1.582(2)$ Å etwas länger als die in der Literatur^[96] veröffentlichte ($1.577(1)$ Å) und damit größer als die Summe der Kovalenzradien einer B–O-Einfachbindung. Der O–O-Abstand beträgt: O1–O2 $2.587(2)$, O1–O3 $2.729(2)$ und zwischen den beiden freien O2–O3 $3.730(5)$ Å. Die Bindungslängen aus der Literatur^[96] zeigen keine signifikante Differenz der O–O-Abständen untereinander und liegen im Bereich des O1–O2-Abstandes mit O–O $2.572(2)$ und $2.597(2)$ Å.^[96]

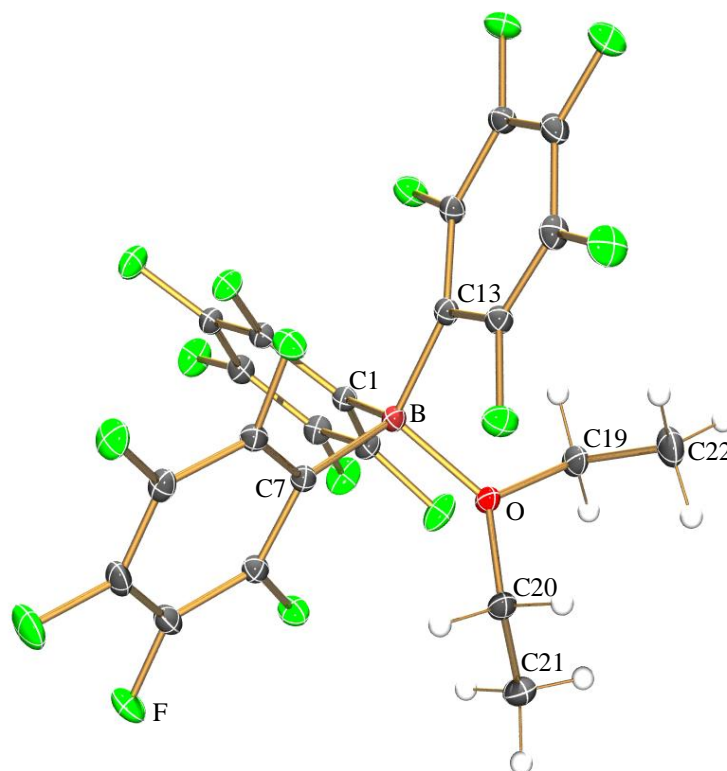


Abbildung 43. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: H weiß, B braun, C dunkelgrau, O rot, F hellgrün. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): O–B 1.612(1), B–C1 1.645(2), B–C7 1.636(2), B–C13 1.6377(2), O–C19 1.474(2), O–C20 1.473(1), C19–C22 1.505(2), C20–C21 1.504(2); C20–O–C19 114.58(8), C20–O–B 126.45(8), C19–O–B 118.14(8), O–B–C7 108.99(8), O–B–C13 102.92(8), C7–B–C13 115.55(9), O–B–C1 109.09(9), C7–B–C1 104.81(9), C13–B–C1 115.32(9), O–C19–C22 114.5(1), O–C20–C21 112.1(1); C20–O–B–C7 8.8(1), C19–O–B–C7 177.73(9), C20–O–B–C13 114.4(1), C19–O–B–C13 54.6(1), C20–O–B–C1 122.7(1), C19–O–B–C1 68.4(1), C20–O–C19–C22 59(1), B–O–C19–C22 111.3(1), C19–O–C20–C21 64.1(1), B–O–C20–C21 126.6(1).

1.3.1 Diethylether-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt

Die Reaktionen wurden in Diethylether durchgeführt. Da bisher keine Röntgenstrukturanalyse von $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ veröffentlicht wurde, wurde auch diese Sauerstoff–Bor-Addukt-Verbindung untersucht.

$\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt $1059.5(5) \text{ \AA}^3$. Die kristallografisch asymmetrische Einheit ist $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (vgl. Abbildung 43). Der O–B-Abstand beträgt 1.612(1) und ist somit um 0.03 \AA länger als der in $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die beiden Ethylgruppen sind voneinander weggerichtet, der Winkel zwischen den beiden C–C-Bindungen beträgt $108.5(4)^\circ$. Der kleinste F–O-Abstand ist $2.723(3)$ und der kürzeste F– $\text{C}_{\text{Et}_2\text{O}}$ $2.736(6) \text{ \AA}$.

2 Erweiterung des Konzeptes – Variation der Ladung

Im Rahmen dieser Arbeit wird das in Kapitel 1 vorgestellte Konzept um zwei Punkte erweitert: zum einen durch die Variation der Ladung und zum anderen durch die Einführung eines Spacers.

Es soll untersucht werden, welchen Einfluss die Erhöhung der negativen Ladung auf die Eigenschaften (Struktur, Spektroskopische Eigenschaften, Volumen, Gitterenergie) der Addukt-Verbindungen hat. Zur genaueren Untersuchung des Einflusses der Ladung dient das Trimere des Dicyanamides, das Tricyanmelaminat (vgl. Abbildung 44).

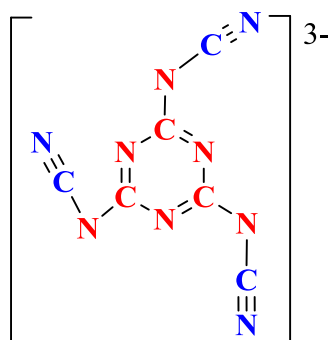


Abbildung 44. Tricyanmelaminat $[C_6N_9]^{3-} = [C_3N_6(CN)_3]^{3-}$.

In Bezug auf das verallgemeinerte Konzept (vgl. Abbildung 1, Seite 5) ist E nicht mehr nur ein Atom, sondern ein großes Fragment: C_3N_6 . Der Lewis-Base-Linker und die Lewis-Säure sind weiterhin CN bzw. $B(C_6F_5)_3$. n ist damit 3 und die Ladung erhöht sich von -1 auf -3 (vgl. Abbildung 45).

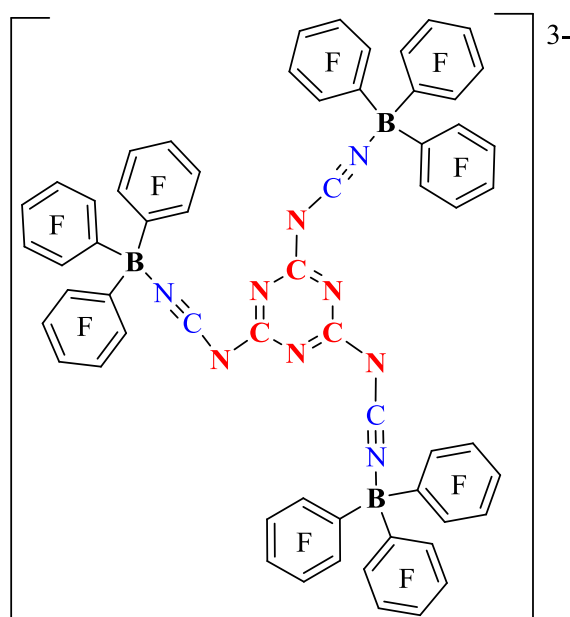


Abbildung 45. Tricyanmelaminat-Tris-(pentafluorphenyl)boran Addukt $[C_3N_6\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_3]^{3-}$.

2.1 Darstellung des Natriumsalzes und der Ionischen Flüssigkeiten vom Tricyanmelaminat

$\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$. Madelung und Kern erkannten bereits 1922, dass Natriumdicyanamid beim Erhitzen trimerisiert.^[54] Natriumdicyanamid wurde dabei bis zur Rotglut über einer Brennerflamme erhitzt und aus einer wässrigen Lösung kristallisiert. Schnick *et al.* veröffentlichten 1998 Ergebnisse von DSC-Messungen an $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$,^[113] die zeigen, dass die Trimerisierung oberhalb 380 °C stattfindet und irreversibel ist.

Das in dieser Arbeit verwendete $\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$ wurde entsprechend der Vorschrift aus der Literatur^[113] hergestellt. Dabei wird $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ in einer evakuierten Quarzampulle auf 500 °C für 12 h erhitzt und anschließend aus Wasser kristallisiert (vgl. Abbildung 46).

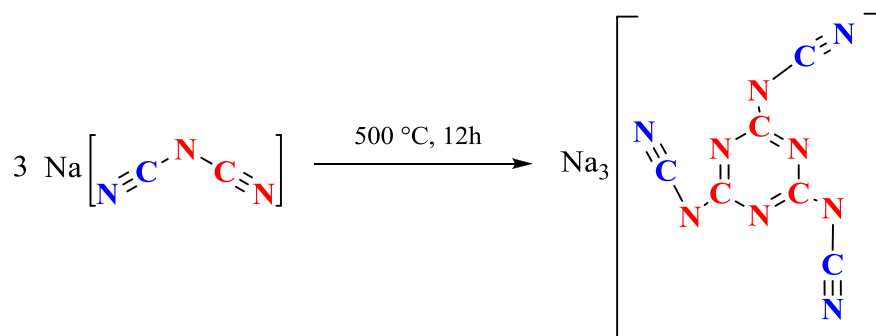


Abbildung 46. Trimerisierung des Natriumdicyanamids $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ zum Natriumtricyanmelaminat $\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$.

Ionische Flüssigkeiten. Neben dem Natriumsalz wurden auch die Ionischen Flüssigkeiten MMIm-, EMIm- und BMIm-Tricyanmelaminat hergestellt. Bei der Synthese wurde von $\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$ ausgegangen, das in Wasser mit AgNO_3 -Lösung schwerlösliches $\text{Ag}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$ ergibt. Nach der Abtrennung des Niederschlages von der Lösung wird dieser erneut in Wasser suspendiert und das entsprechende Imidazoliumbromid bzw. -iodid hinzugegeben und für mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Bei der Umsetzung wird $\text{Ag}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$ im Überschuss eingesetzt, so dass anschließend nicht umgesetztes $\text{Ag}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$ und das entstandene AgBr bzw. AgI über eine Fritte abfiltriert werden. Es folgte eine aufwendige Reinigungsprozedur mit MeOH , CH_2Cl_2 und Et_2O . Es werden hochviskose Ionische Flüssigkeiten erhalten.

Tabelle 10. Glasübergangstemperaturen von $\text{MMIm}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$, $\text{EMIm}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$ und $\text{BMIm}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$.

| | $T_{\text{Glasübergang}}$ in °C |
|--|---------------------------------|
| $\text{MMIm}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$ | -6.2 |
| $\text{EMIm}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$ | -20.2 |
| $\text{BMIm}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$ | -30.3 |

Mit Hilfe von DSC-Messungen wurden die Glasübergangstemperaturen für die Ionischen Flüssigkeiten ermittelt, die in Tabelle 10 aufgelistet sind. Der Glasübergang findet beim MMIm-Salz in der Reihe MMIm-, EMIm-, BMIm[$\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3$] erwartungsgemäß bei der höchsten Temperatur statt (-6.2 °C). Für EMIm- und BMIm-Tricyanmelaminat sinken die Werte im Vergleich zum MMIm[$\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3$] um 14.0 bzw. 24.1 °C auf -20.2 (EMIm) bzw. -30.3 °C (BMIm). Der Vergleich mit den Ionischen Flüssigkeiten des Dicyanamids zeigt beim EMIm[$\text{N}(\text{CN})_2$] (-12 °C^[58]) eine um 8 °C höhere und beim BMIm[$\text{N}(\text{CN})_2$] (-29 °C^[59]) eine um 0.7 °C höhere Glasübergangstemperatur als bei den entsprechenden Salzen des Tricyanmelaminates.

Bei der Synthese des MMIm-Tricyanmelaminates wurden Einkristalle erhalten, die röntgenkristallografisch untersucht wurden (vgl. Abbildung 47).

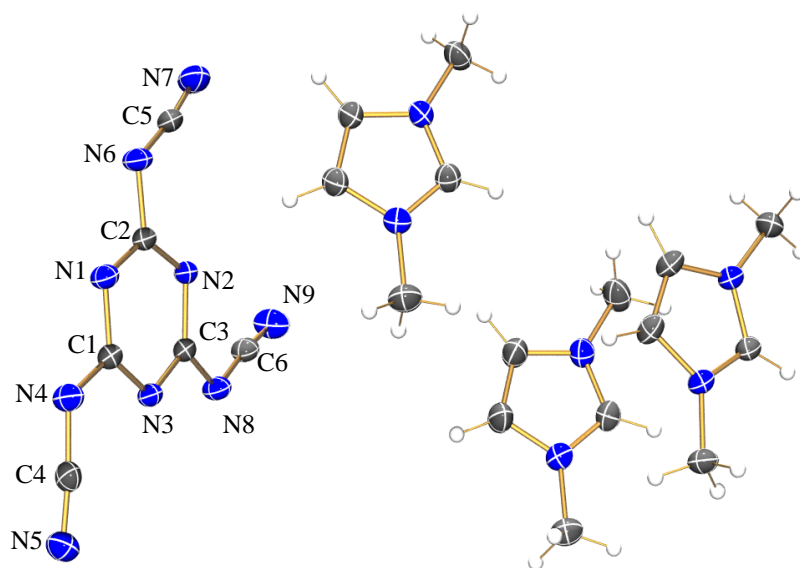


Abbildung 47. ORTEP-Darstellung der Struktur von $\text{MMIm}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: H weiß, C dunkelgrau, N blau. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: N1–C1 1.356(1), N1–C2 1.348(1), N2–C2 1.350(1), N2–C3 1.356(1), N3–C1 1.346(1), N3–C3 1.350(1), C1–N4 1.354(1), C2–N6 1.363(1), N4–C4 1.313(1), N6–C5 1.311(1), C5–N7 1.161(1), C4–N5 1.163(1), N8–C6 1.307(1), N8–C3 1.357(1), C6–N9 1.162(1); C2–N2–C3 114.72(8), C2–N1–C1 114.86(8), C1–N3–C3 115.25(8), N1–C2–N2 125.33(8), N1–C2–N6 114.01(8), N2–C2–N6 120.65(8), N3–C1–N4 120.38(8), N3–C1–N1 124.89(8), N4–C1–N1 114.72(8), C6–N8–C3 117.84(8), C5–N6–C2 118.23(9), C4–N4–C1 118.24(8), N3–C3–N2 124.83(8), N3–C3–N8 114.42(8), N2–C3–N8 120.72(8), N7–C5–N6 171.5(1), N5–C4–N4 171.4(1), N9–C6–N8 172.7(1); C1–N1–C2–N2 0.0(1), C1–N1–C2–N6 178.83(8), C3–N2–C2–N1 2.4(1), C3–N2–C2–N6 176.36(8), C3–N3–C1–N4 177.93(8), C3–N3–C1–N1 1.1(1), C2–N1–C1–N3 0.7(1), C2–N1–C1–N4 179.76(8), N1–C2–N6–C5 176.18(8), N2–C2–N6–C5 2.7(1), N3–C1–N4–C4 1.7(1), N1–C1–N4–C4 177.38(8), C1–N3–C3–N2 3.9(1), C1–N3–C3–N8 174.28(8), C2–N2–C3–N3 4.5(1), C2–N2–C3–N8 173.55(8), C6–N8–C3–N3 175.66(8), C6–N8–C3–N2 2.6(1), C2–N6–C5–N7 177.7(8), C1–N4–C4–N5 175.9(7), C3–N8–C6–N9 178.1(8).

MMIm₃[C₃N₃(NCN)₃] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P1* mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Die kristallografisch asymmetrische Einheit enthält ein Tricyanmelaminat-Anion [C₃N₆(CN)₃][−] und drei MMIm⁺-Kationen. Wie in Abbildung 48 dargestellt, ist MMIm₃[C₃N₆(CN)₃] in alternierenden Schichten senkrecht zu [1 0 0] aufgebaut, die aus jeweils einem [C₃N₆(CN)₃][−] und zwei MMIm⁺ bestehen. Dabei liegen die Anionen fast parallel zueinander, ebenso wie die Kationen, während die An- und Kationenebenen gegeneinander verdreht sind. Es zeigen sich keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen den An- und Kationen.

Das Tricyanmelaminat besteht aus einem fast planaren Triazin-Ring (mittlerer C–N–C–N-Torsionswinkel 2.4(1)°) mit drei N–C–N-Seitenarmen. Die C–N–C-Winkel mit den Atomen N2, N6 und N8 als Zentrum sind im Mittel 118.10(9)° groß. Mit einem mittleren Abstand von 1.351(1) Å liegt die C–N-Bindung der Ringatome zwischen einer CN-Doppel- und Einfachbindung (Summe der Kovalenzradien C=N 1.22, C–N 1.47 Å). Beim Na₃[C₃N₆(CN)₃]·3H₂O^[113] ergeben sich für die C–N-Bindungen der Ringatome vergleichbar große Werte (1.349(3) Å). Die Bindungslängen C_{Ring}–NCN (C1–N4, C2–N6, C3–N8, mittlerer Abstand 1.358(1) Å) entsprechen den CN-Abständen im Ring, während die terminalen CN-Bindungen (C4–N5, C5–N7, C6–N9) mit 1.162(1) etwa 0.19 Å kürzer sind (im Na₃[C₃N₆(CN)₃]·3H₂O^[113] C_{Ring}–NCN 1.365(3), C–N_{terminal} 1.162(3) Å). Im Vergleich zum Monomeren, dem Dicyanamid [N(CN)₂][−], sind die C–N-Abstände sowohl im Ring als auch in den Seitenketten etwa 0.02 bis 0.03 Å größer als im [N(CN)₂][−]: NC–N–CN 1.33(1), N–CNC–N 1.13(1) Å.^[56]

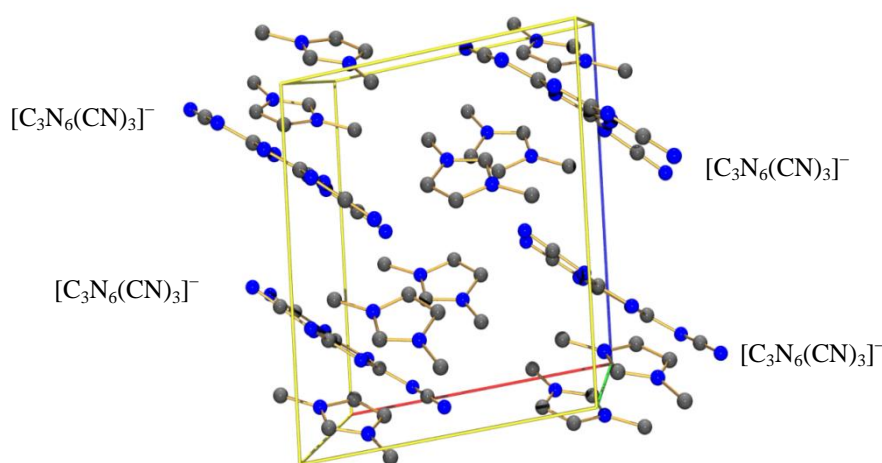


Abbildung 48. Darstellung der Elementarzelle von MMIm₃[C₃N₆(CN)₃] entlang der *a*-Achse (1 0 0). Farbkodierung: C grau, N blau (H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen).

2.2 Tricyanmelaminat-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt,



2.2.1 Synthese und Struktur

Synthese. Die Darstellung des Natriumtricyanmelaminat-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Adduktes $\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_6\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]$ wurde analog zu der in Kapitel 1.2 beschriebenen Vorschrift durchgeführt. Für die Darstellung wurde Natriumtricyanmelaminat $\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$ in einer Portion zu einer Lösung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in THF gegeben. Für eine vollständige Adduktbildung wurde mit einem Äquivalent der Lewis-Säure im Überschuss gearbeitet, das mit Hilfe von *n*-Hexan entfernt wurde. Dazu wurde der trockene Rückstand in *n*-Hexan suspendiert. Nach etwa 4 h wurde das überstehende Lösemittel mittels Spritze abgesaugt, in dem der Überschuss an $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gelöst war. Umkristallisation aus THF ergab farblose Kristalle. Die Ausbeute betrug 52%.

Struktur. Die erhaltenen farblosen Kristalle konnten kristallografisch untersucht werden. $[\text{Na}(\text{THF})_3]_3[\text{C}_3\text{N}_6\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P1* mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Es ergibt sich ein Zellvolumen von $5630(2) \text{ \AA}^3$. Die asymmetrische Einheit besteht aus drei $[\text{Na}(\text{THF})_3]^+$, $[\text{C}_3\text{N}_6\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ und 1.76 THF-Molekülen (vgl. Abbildung 49 und 50).

Die Na^+ -Kationen sind zwischen dem Triazin-Ring und jeweils zwei $\text{N}\text{-CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Einheiten angeordnet. Die Koordinationssphäre der Kationen ist in Abbildung 50 am Beispiel von Atom Na1 dargestellt. Es ergibt sich eine stark verzerrt oktaedrische Koordination aus drei THF-Molekülen zwei N-Atomen sowie einem F-Atom aus einer $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppe (Winkel: O3-Na1-O1 $161.5(3)$, O2-Na1-O1 $86.4(2)$, O3-Na1-O2 $97.5(3)$, N4-Na1-N2 $53.74(7)^\circ$). Die THF-Moleküle sind vom Triazin-Ring weggerichtet und die Na-O-Abstände betragen Na1-O1 $2.317(4)$, Na1-O2 $2.258(5)$, Na1-O3 $2.208(7) \text{ \AA}$. Die N-Na- und F-Na-Abstände sind etwas länger und betragen N2-Na1 $2.510(2)$, N4-Na1 $2.496(2)$ bzw. F16-Na1 $2.53(1) \text{ \AA}$. Für die Kationen Na2 und Na3 ergeben sich sehr ähnliche Bindungssituationen.

Im Triazin-Ring beträgt der mittlere C-N-Abstand $1.363(3) \text{ \AA}$ und der Mittelwert der C-N-C-N-Torsionswinkel ist mit $1.55(4)^\circ$ etwas kleiner als im $\text{MMIm}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$ ($2.4(1)^\circ$). Die terminalen CN-Bindungen (C4-N7, C5-N8, C6-N9) sind im Vergleich zum $\text{MMIm}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$ um etwa 0.01 \AA kürzer ($[\text{C}_3\text{N}_6\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ $1.153(3)$, $[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]^-$

1.162(1) Å). Dies ist auf die Addukt-Bildung mit der Lewis-Säure zurückzuführen. Der Trend wurde bereits in Kapitel 1.2.7 diskutiert und beruht zum einen auf elektrostatische Wechselwirkungen und zum anderen auf Orbital-Wechselwirkungen. Der B–N-Abstand beträgt im Mittel 1.550(4) Å (Vergleich: $\text{K}[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ 1.560(7), $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 1.610(2) Å) und der mittlere Winkel C–N–B ist 166.6 (3)° groß.

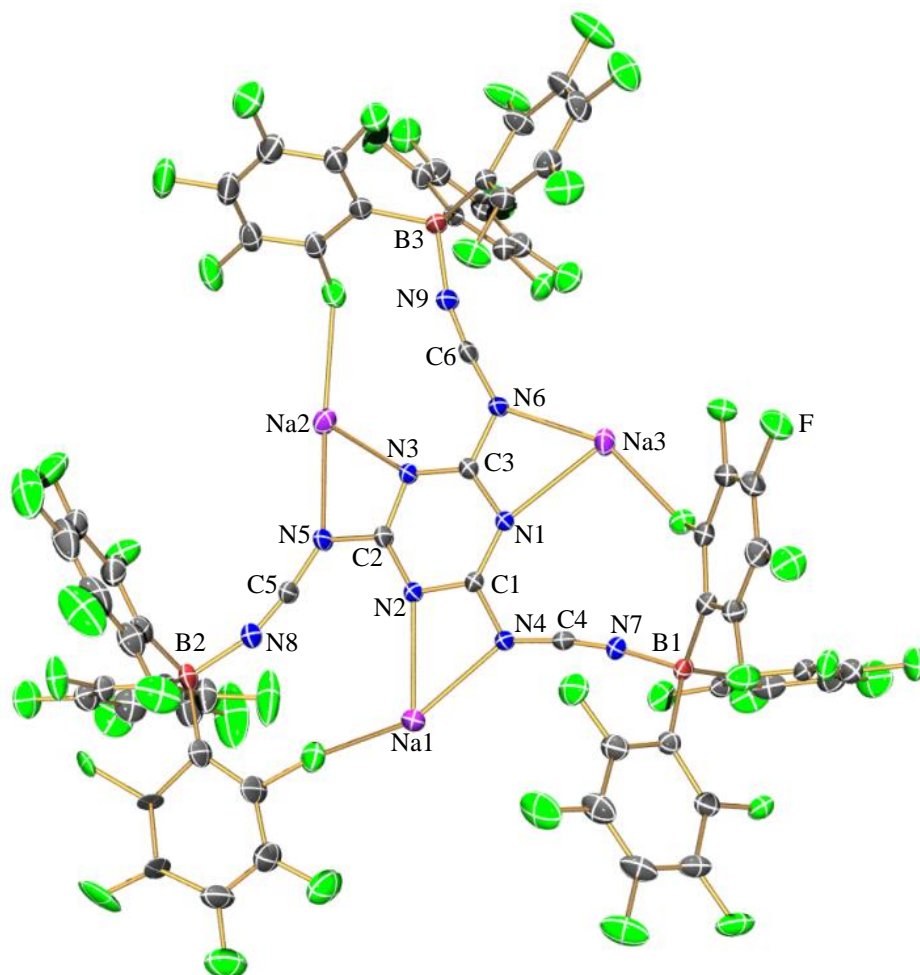


Abbildung 49. Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Na}(\text{THF})_3]_3[\text{C}_3\text{N}_6\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]\cdot 1.76 \text{ THF}$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K (THF-Moleküle zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen). Farbkodierung: B braun, C dunkelgrau, N blau, F grün, Na pink. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): C1–N1 1.341(3), C1–N2 1.341(3), C1–N4 1.359(3), C2–N2 1.324(3), C2–N3 1.341(3), C2–N5 1.371(3), C3–N1 1.341(3), C3–N3 1.343(3), C3–N6 1.359(3), C4–N7 1.148(3), C4–N4 1.286(3), C5–N8 1.156(3), C5–N5 1.265(3), C6–N9 1.154(3), C6–N6 1.277(3), N1–Na3 2.592(2), N2–Na1 2.510(2), N3–Na2 2.497(2), N4–Na1 2.496(2), N5–Na2 2.548(3), N6–Na3 2.419(2), N7–B1 1.547(3), N8–B2 1.553(4), N9–B3 1.550(4); N1–C1–N2 125.6(2), N1–C1–N4 120.6(2), N2–C1–N4 113.8(2), N2–C2–N3 126.1(2), N2–C2–N5 121.0(2), N3–C2–N5 113.0(2), N1–C3–N3 125.4(2), N1–C3–N6 114.5(2), N3–C3–N6 120.1(2), N1–C3–Na3 60.9(1), N3–C3–Na3 173.0(2), N6–C3–Na3 53.6(1), N7–C4–N4 172.3(3), N8–C5–N5 171.9(3), N9–C6–N6 172.6(3), C1–N1–C3 114.2(2), C2–N2–C1 114.5(2), C2–N3–C3 114.2(2), C4–N4–C1 122.4(2), C5–N5–C2 122.4(2), C6–N6–C3 120.8(2), C4–N7–B1 170.4(3), C5–N8–B2 163.9(3), C6–N9–B3 165.4(2); N2–C1–N1–C3 0.3(4), N4–C1–N1–C3 178.7(3), N3–C3–N1–C1 2.6(4), N6–C3–N1–C1 178.4(2), N3–C2–N2–C1 0.8(4), N5–C2–N2–C1 178.8(3), N1–C1–N2–C2 1.3(4), N4–C1–N2–C2 179.7(3), N2–C2–N3–C3 1.2(4), N5–C2–N3–C3 179.1(3), N1–C3–N3–C2 3.1(4), N6–C3–N3–C2 178.0(3), N8–C5–N5–C2 174(3), N2–C2–N5–C5 10.1(5), N3–C2–N5–C5 170.3(3), N9–C6–N6–C3 178(2), N4–C4–N7–B1 36(4), N5–C5–N8–B2 28(4), N6–C6–N9–B3 3(3), N1–C3–N6–C6 175.6(3), N3–C3–N6–C6 5.4(4), N1–C1–N4–C4 1.1(4), N2–C1–N4–C4 178.0(3), N4–C1–N2–Na1 2.2(3), N5–C2–N3–Na2 10.7(3), N6–C3–N1–Na3 2.5(2).

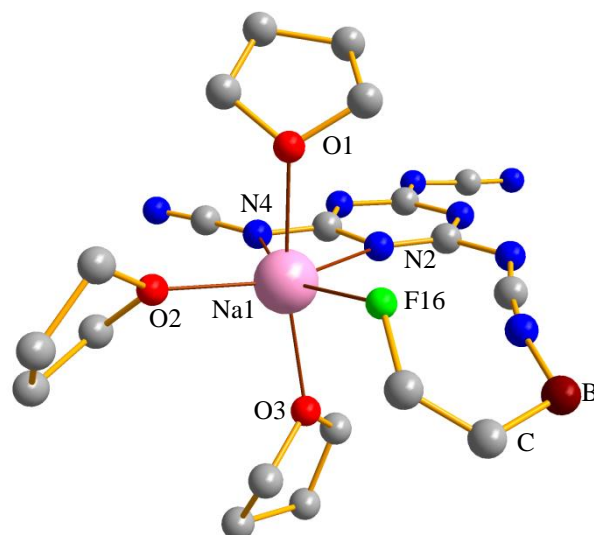


Abbildung 50. Koordinationssphäre des Na^+ -Kations in $[\text{Na}(\text{THF})_3]_3[\text{C}_3\text{N}_6\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]\cdot 1.76 \text{ THF}$ am Beispiel von Na1. Farbkodierung: B braun, C grau, N blau, O rot, F grün, Na pink. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): N2–Na1 2.510(2), N4–Na1 2.496(2), Na1–O1 2.317(4), Na1–O2 2.258(5), Na1–O3 2.208(7), F16–Na1 2.53(1); O3–Na1–O1 161.5(3), O2–Na1–O1 86.4(2), O3–Na1–O2 97.5(3), N4–Na1–N2 53.74(7).

2.2.2 Spektroskopische und thermodynamische Untersuchungen

Spektroskopische Untersuchungen. Die chemische Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum für das tetraedrisch koordinierte Bor-Atom liegt bei -11.8 ppm und stimmt genau mit dem Wert des einfachen CN-Addukt-Anions $[\text{N}(\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]^-$ überein (vgl. Tabelle 11). Aufgrund der chemischen Verschiebung kann davon ausgegangen werden, dass $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ an ein N-Atom gebunden ist. Ebenso vergleichbar sind die chemischen Verschiebungen im ^{19}F -NMR zwischen dem Dicyanamid- und dem Tricyanmelaminat-Addukt-Anion. Die Differenz der chemischen Verschiebung für das C-Atom der CN-Gruppe zwischen dem freien Anion und dem Addukt-Anion beträgt beim Dicyanamid 12 ppm und beim Tricyanmelaminat 8 ppm .

Auch in den IR- und Raman-Spektren ist die gleiche Tendenz wie bei den einfachen CN-Addukt-Anionen zu beobachten. Die CN-Bande beim $\text{K}[\text{N}(\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ liegt um 153 cm^{-1} höher als beim $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$, während die Differenz von 132 cm^{-1} beim Tricyanmelaminat etwas kleiner ausfällt.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 11. Vergleich spektroskopischer Daten von $B(C_6F_5)_3$, $K[E(CN)_n]$ und $K[E\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_n]$ ($E = N, C_3N_6; n = 2, 3$) (chemische Verschiebungen δ in ppm, IR und Raman ν_{CN} in cm^{-1}).

| Verbindung | ^{11}B | ^{13}C CN | ^{19}F | IR ν_{CN} | Raman ν_{CN} |
|--|----------|-------------|----------------------------------|---------------|------------------|
| $B(C_6F_5)_3$ | 59.1 | - | -128 (o) -144 (m) -161 (p) | - | - |
| $K[N(CN)_2]$ | - | 120.6 | - | 2214 2260 | 2212 |
| $K[N\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_2]$ | -11.8 | 108.0 | -135 (o) -160 (m) -166 (p) | 2286 2369 | 2365 |
| $Na_3[C_3N_6(CN)_3]$ | | 124.3 | | 2124 | 2184 |
| $Na_3[C_3N_6\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_3]$ | -11.8 | 116.5 | -136 (o) -161 (m) -166 (p) | 2256 | 2279 |

Thermodynamische Betrachtungen. Ebenso wie bei den einfachen CN-Addukt-Anionen werden die Ionenvolumina durch Aufsummierung der Einzelbeiträge nach der Methode von Hofmann abgeschätzt. Das Volumen des Anions steigt durch die Koordination von drei $B(C_6F_5)_3$ -Gruppen um 1291 von 189 $[C_3N_6(CN)_3]^{3-}$ auf 1481 \AA^3 $[C_3N_6\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_3]^{3-}$. (Korrektur für Anionen $V_{exp} = 0.946 V_{Ion} + 27 \text{\AA}^3$: $[C_3N_6(CN)_3]^{3-}$ 206, $[C_3N_6\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_3]^{3-}$ 1455 \AA^3). Das Volumen des Addukt-Anions liegt somit zwischen denen des Tricyanmethanids (1382) und des Tetracyanidoborates (1838 \AA^3) (vgl. Tabelle 12).

Mit Hilfe der *Volume-Based-Thermodynamics (VBT)* von Jenkins, Glasser und Passmore soll auch für das Na-Salz dieses Addukt-Anions die Gitterenergie (U_{POT}), die Gitterenthalpie (ΔH_L) sowie der Standardbildungsentropie (S°_{298} in $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 298.15 K und 101 kPa) abgeschätzt werden.^[103-105, 107] Das Volumen des Na^+ -Kations wurde nicht mit der Methode nach Hofmann bestimmt, sondern der Literatur^[106] entnommen und beträgt 6.0 \AA^3 . Zur Berechnung von U_{POT} dient Gleichung 10. Für ein Salz der Zusammensetzung M_pX_q ist $I = \frac{1}{2}(pq^2 + qp^2)$, so dass bei $Na_3[C_3N_6(CN)_3]$ und $Na_3[C_3N_6\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_3]$ $I = 6$ ist. Außerdem verändern sich α und β ($\alpha = 138.7 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}$, $\beta = 27.6 \text{ kJ mol}^{-1}$).

$$U_{POT} = 2 \cdot 6 \left(\frac{138.7 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}}{\sqrt[3]{V_m}} + 27.6 \text{ kJ mol}^{-1} \right) \quad \text{Gleichung 10}$$

$$\Delta H_L = U_{POT} + \left[3 \left(\frac{3}{2} - 2 \right) + 1 \left(\frac{6}{2} - 2 \right) \right] RT = U_{POT} - \frac{1}{2} RT \quad \text{Gleichung 11}$$

Tabelle 12. Berechnungen von Ionenvolumina und thermodynamischen Daten (U_{POT} , S°_{298} , ΔH_L) mit der VBT-Methode (*Volume-Based-Thermodynamics*)^[103-105, 107] für $\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$ und $\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_6\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]$.

| X^{3-} | $[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]^{3-}$ | $[\text{C}_3\text{N}_6\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^{3-}$ |
|---|--|---|
| $V_{\text{Ion X}^{3-}}$ in \AA^3 | 189 (206) ^a | 1481 (1455) ^a |
| $U_{\text{POT}}(\text{Na}_3\text{X})$ in kJ mol^{-1} | 3144.8 | 1785.5 |
| $S^{\circ}_{298}(\text{Na}_3\text{X}, \text{s})$ in $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | 296.5 | 2053.6 |
| $\Delta H_L(\text{Na}_3\text{X})$ in kJ mol^{-1} | 3143.6 | 1784.3 |

^a $V_{\text{exp}} = 0.946 V_{\text{Ion X}^{3-}} + 27 \text{\AA}^3$ [109]

Mit den Gleichungen 10, 11 und 5 ergeben sich unter Verwendung der Konstanten α und β die Werte in Tabelle 12. Die Bartlett Beziehung kann für $\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_6\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]$ nicht zum Vergleich herangezogen werden, da diese Beziehung nur für 1:1-Salze gilt. Die Gitterenergie verringert sich durch die Koordination des Anions mit drei $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppen um 1328 kJ mol^{-1} . Dies entspricht einer prozentualen Veränderung von 46%, was in etwa mit denen der einfachen CN-Addukt-Anionen vergleichbar ist.

Aufgrund der dreifachen negativen Ladung des Tricyanmelaminates sind die Gitterenergien sowie die –enthalpien um den Faktor 6 höher. Dies ergibt sich aus der Gleichung zur Berechnung von I . Diese hohen Gitterenthalpien sind der Grund für die geringere Löslichkeit der Addukt-Verbindung des Tricyanmelaminates im Gegensatz zu den einfachen CN-Addukt-Verbindungen. $\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_6\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]$ löst sich sehr schlecht in CH_2Cl_2 und Et_2O , besser dagegen in THF.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aufgrund der in der Röntgenstruktur gezeigten starken Koordination zwischen den Na- und den N-Atomen des Kerns, das Tricyanmelaminat-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt nicht zur Stabilisierung von starken Elektrophilen geeignet ist.

3 Erweiterung des Konzeptes – Einführung eines Spacers

Das in Kapitel 1 vorgestellte Konzept soll durch die Einführung eines Spacers erweitert werden, so dass der Abstand zwischen dem Element E und dem Lewis-Base-Linker vergrößert wird (vgl. Abbildung 51). Dabei sind zwei unterschiedliche Arten von Spacern denkbar: zum einen Alkylketten, deren Längen variiert und zum anderen aromatische Spacer, deren Substituenten in *ortho*- und *meta*-Stellung verändert werden können. Bei der Verwendung von aromatischen Spacern kann die negative Ladung auf eine größere Anzahl von Atomen delokalisiert werden, was bei Alkylketten nicht der Fall ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein einfacher Phenylrest verwendet.

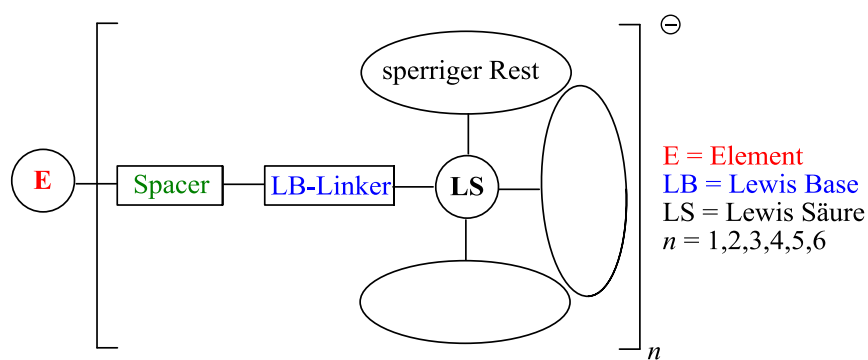


Abbildung 51: Erweiterung des Konzeptes zur Darstellung von schwach koordinierenden Anionen.

Um möglichst keine Kontaktstellen am Kern frei zu lassen, sollte das zentrale Element E möglichst viele Bindungen zum Spacer und der Lewis-Base eingehen. Das Tetracyanidoborat ist das größte der einfachen CN-Addukt-Anionen und daher wird bei der Erweiterung des Konzeptes vom Bor aber auch vom Aluminium ausgegangen. Damit ist $n = 4$. Als Spacer und LB-Linker wird 4-Hydroxybenzonnitril verwendet. Der Abstand zwischen der CN-Gruppe und dem zentralen Element ist somit um ein Sauerstoffatom und einen Phenylring erweitert. $B(C_6F_5)_3$ dient auch hier als Lewis-Säure. Die resultierenden Anionen $[B\{O-C_6H_4-CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_4]^-$ und $[Al\{O-C_6H_4-CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_4]^-$ sind in den Abbildung 52 und 53 dargestellt.

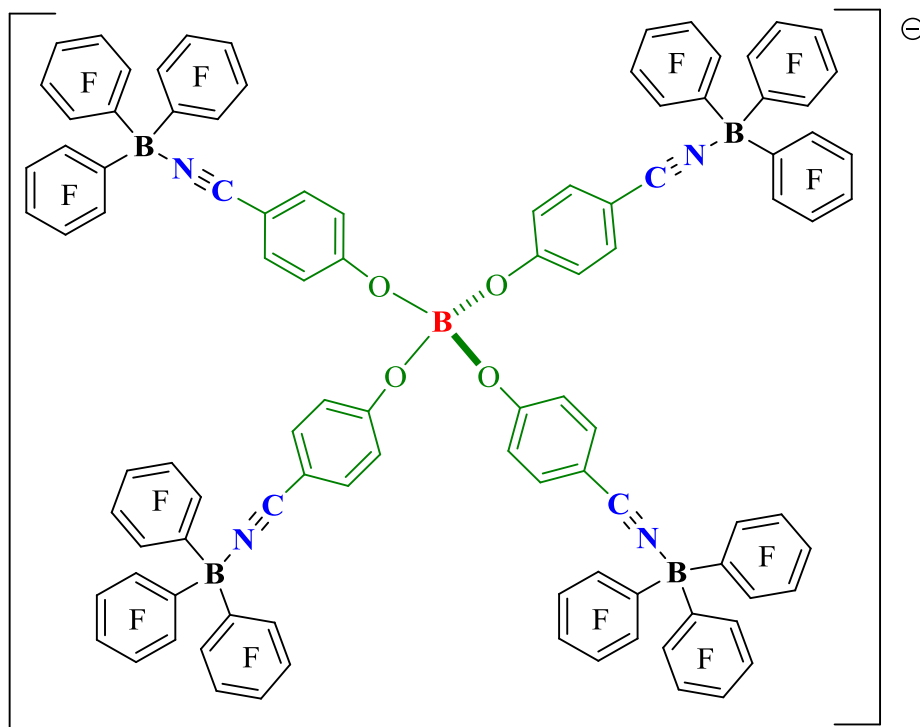


Abbildung 52. $[B\{O-C_6H_4-CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_4]^-$.

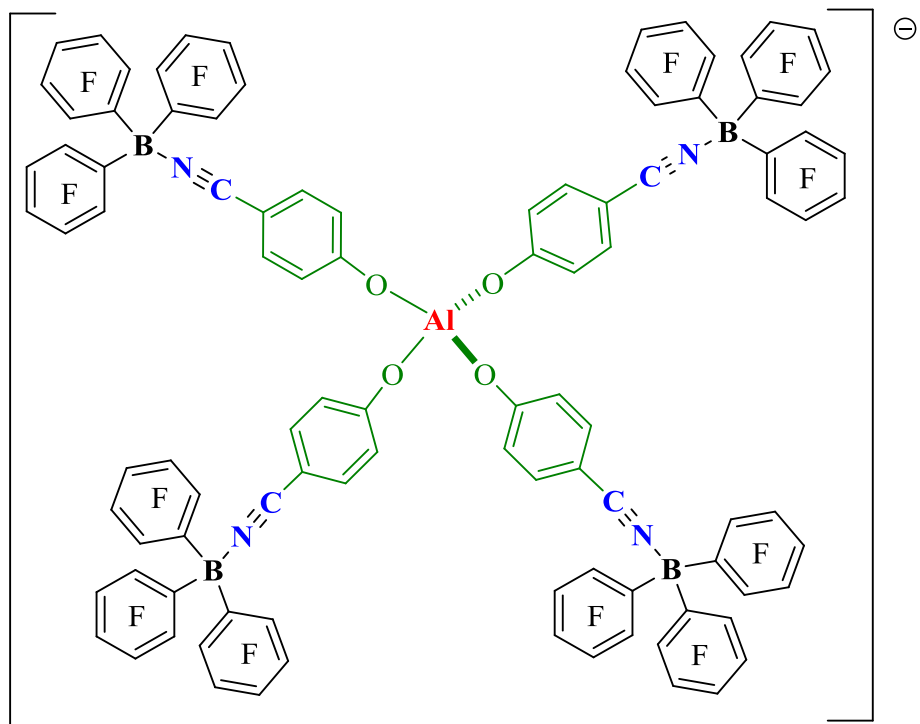
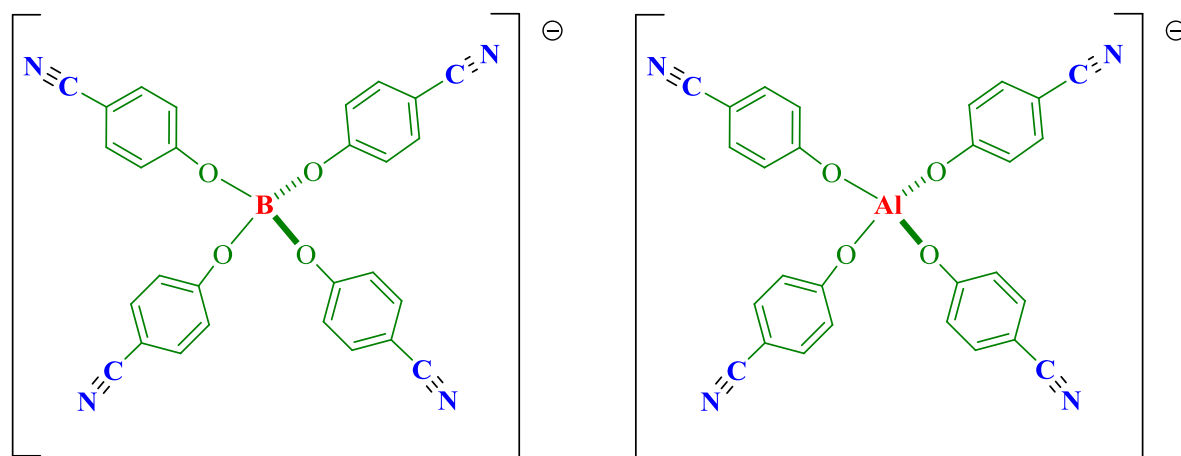


Abbildung 53. $[Al\{O-C_6H_4-CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_4]^-$.

3.1 Darstellung von $[E(O-C_6H_4-CN)_4]^-$ (E = B, Al)Abbildung 54. $[B(O-C_6H_4-CN)_4]^-$, $[Al(O-C_6H_4-CN)_4]^-$.

Bei der Darstellung von $[E(\text{Spacer-CN})_n]^-$ mit E = B, Al wird vom 4-Hydroxybenzonnitril und NaBH_4 bzw. LiAlH_4 ausgegangen und es resultieren: $\text{Na}[B(O-C_6H_4-CN)_4]$ und $\text{Li}[Al(O-C_6H_4-CN)_4]$. Das entsprechende Hydrid wird in THF gelöst und 4-Hydroxybenzonnitril in THF bei 0°C tropfenweise zugegeben, wobei eine rege Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist. Nach erfolgter Zugabe wird die Lösung noch *ca.* eine halbe Stunde bei der eingestellten Temperatur gerührt und anschließend für mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt, damit der Wasserstoff komplett aus der Lösung entweicht. Zur Kristallisation wird die Lösung eingengt. Nach Zugabe von wenig CH_2Cl_2 fallen sofort farblose Kristalle aus.

3.1.1 $[B(O-C_6H_4-CN)_4]^-$

Die erhaltenen farblosen Kristalle konnten kristallografisch untersucht werden. $[\text{Na}(\text{THF})_4][B(O-C_6H_4-CN)_4] \cdot 0.5 \text{ THF}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P1* mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Es ergibt sich ein Zellvolumen von $2226.4(2) \text{ \AA}^3$. Die asymmetrische Einheit besteht aus $1/2[\text{Na}(\text{THF})]^+$, $1/2[\text{Na}(\text{THF})_2]^+$, $[B(O-C_6H_4-CN)_4]^-$ und 0.5 THF-Molekülen (vgl. Abbildung 55 und 56).

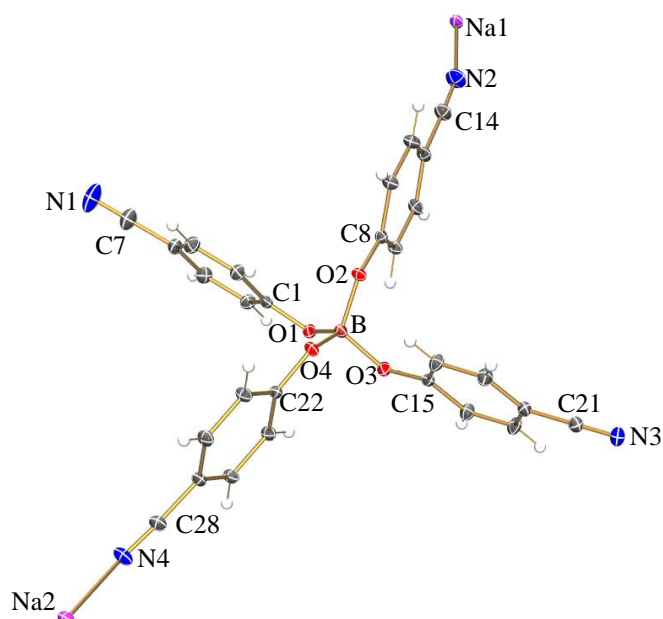


Abbildung 55. ORTEP-Darstellung der Struktur von $[\text{Na}(\text{THF})_4][\text{B}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4] \cdot 0.5 \text{ THF}$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K (THF-Moleküle zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen). Farbkodierung: H weiß, C grau, N blau, O rot, Na pink. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B–O1 1.463(2), B–O2 1.467(2), B–O3 1.468(2), B–O4 1.467(2), N1–C7 1.137(3), N2–C14 1.143(3), N2–Na1 2.443(2), N3–C21 1.141(2), N3–Na1 2.572(2), N4–C28 1.148(2), N4–Na2 2.541(2), O1–C1 1.340(2), O2–C8 1.347(2), O3–C15 1.341(2), O4–C22 1.345(2); O1–B–O4 114.7(1), O1–B–O2 113.9(2), O4–B–O2 100.5(1), O1–B–O3 101.0(1), O4–B–O3 113.6(2), O2–B–O3 113.7(1), C14–N2–Na1 159.0(2), C21–N3–Na1 153.3(2), C28–N4–Na2 146.9(2), C1–O1–B 125.6(1), C8–O2–B 125.3(1), C15–O3–B 125.1(1), C22–O4–B 127.3(1), N4–C28–C25 175.6(2), N2–Na1–N2 180.0(1), N2–Na1–N3 83.34(6), N2–Na1–N3 96.66(6), N2–Na1–N3 96.66(6), N2–Na1–N3 83.34(6), N3–Na1–N3 180.0(1); O4–B–O1–C1 59.3(2), O2–B–O1–C1 55.9(2), O3–B–O1–C1 178.2(1), O1–B–O2–C8 47.2(2), O4–B–O2–C8 170.4(1), O3–B–O2–C8 67.8(2), O1–B–O3–C15 173.8(1), O4–B–O3–C15 62.9(2), O2–B–O3–C15 51.3(2), O1–B–O4–C22 40.5(2), O2–B–O4–C22 163.2(1), O3–B–O4–C22 74.9(2).

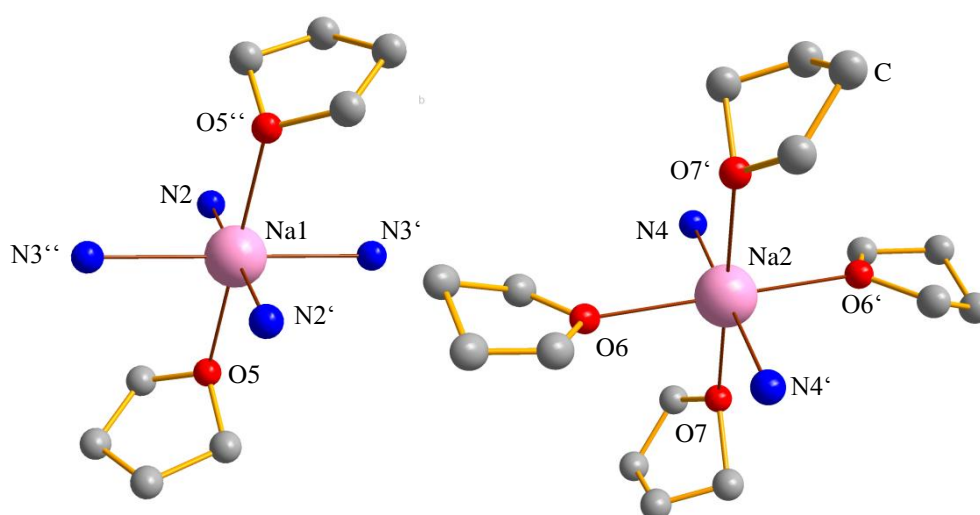


Abbildung 56. Koordinationssphäre der Na^+ -Kationen Na1 und Na2 in $[\text{Na}(\text{THF})_4][\text{B}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4] \cdot 0.5 \text{ THF}$. Links Na1, rechts Na2. Farbkodierung: C grau, N blau, O rot, Na pink. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Na1–O5 2.375(1), Na1–N2 2.443(2), Na1–N3' 2.572(2); O5–Na1–O5'' 180.00(9), O5–Na1–N2 86.50(6), O5–Na1–N2 93.50(6), N2–Na1–N2 180.0(1), O5–Na1–N3' 93.86(5), O5–Na1–N3'' 86.14(5), N2–Na1–N3' 83.34(6), N2–Na1–N3'' 96.66(6), N3'–Na1–N3'' 180.0(1); Na2–O6 2.419(5), Na2–O7 2.44(1), Na2–N4 2.541(2); O6–Na2–O6' 180.0(1), O6–Na2–O7 92.7(4), O6–Na2–O7' 87.3(4), O7–Na2–O7' 180.000(2), O6–Na2–N4 89.1(2), O6–Na2–N4' 90.9(2), O7–Na2–N4 84.3(4), O7–Na2–N4' 95.7(4).

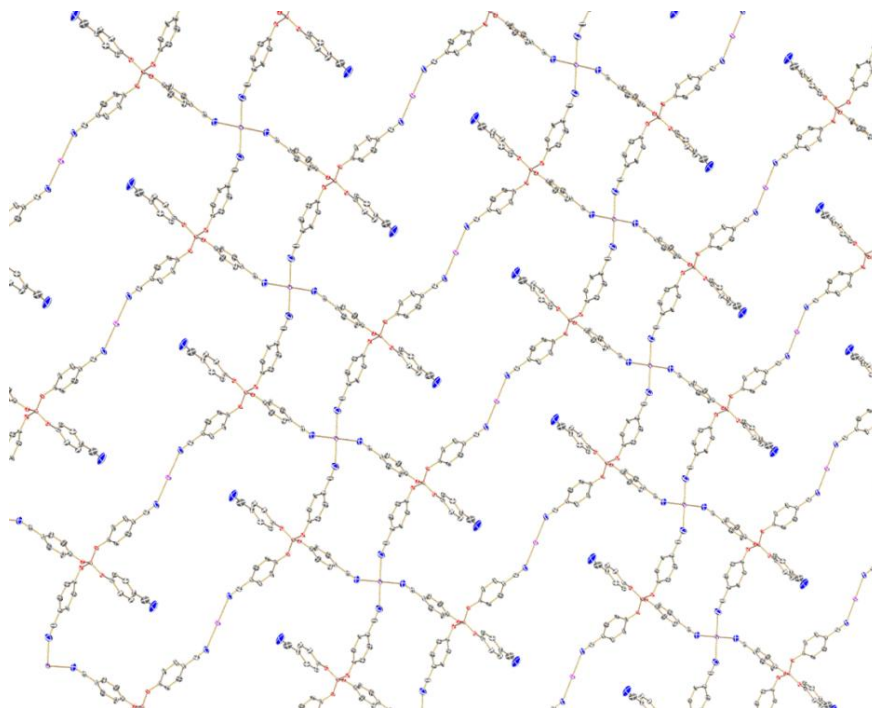


Abbildung 57. Darstellung von $[\text{Na}(\text{THF})_4][\text{B}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4] \cdot 0.5 \text{ THF}$ entlang der b -Achse (0 1 0) (THF-Moleküle zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen). Farbkodierung: C dunkelgrau, N blau, O rot, Na pink. H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Im Kristall resultiert eine netzartige Struktur, wobei die Netzebenen voneinander getrennt sind (vgl. Abbildung 57). In alternierender Reihenfolge werden die Na^+ -Kationen einmal von vier CN-Gruppen aus $[\text{B}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]^-$ und zwei THF-Molekülen (Na1, vgl. Abbildung 56) koordiniert und im zweiten Fall nur von zwei CN-Gruppen und vier THF-Molekülen (Na2, vgl. Abbildung 56). Die Koordinationsstellen der angrenzenden CN-Gruppen beim Atom Na2 bleiben frei, so dass jede $[\text{B}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]^-$ -Einheit drei Na^+ -Kationen koordiniert. Für die Kationen Na1 und Na2 ergeben sich oktaedrische Koordinationssphären. Die Na–O- und Na–N-Abstände betragen: Na1–O5 2.375(1), Na2–O6 2.419(5), Na2–O7 2.44(1) und Na1–N2 2.443(2), Na1–N3' 2.572(2), Na2–N4 2.541(2).

Der mittlere B–O-Abstand in $[\text{B}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]^-$ entspricht mit einem Wert von 1.466(2) Å der Summe der Kovalenzradien für eine B–O-Einfachbindung. Zwei O–B–O-Winkel sind kleiner als der ideale Tetraederwinkel (100.5(1), 101.0(1)°) und vier sind etwas größer (114.7(1) 113.9(2) 113.6(2) 113.7(1)°). Der mittlere CN-Abstand ist mit 1.142(3) Å in etwa 0.03 Å länger als die Summe der Kovalenzradien für eine CN-Dreifachbindung.

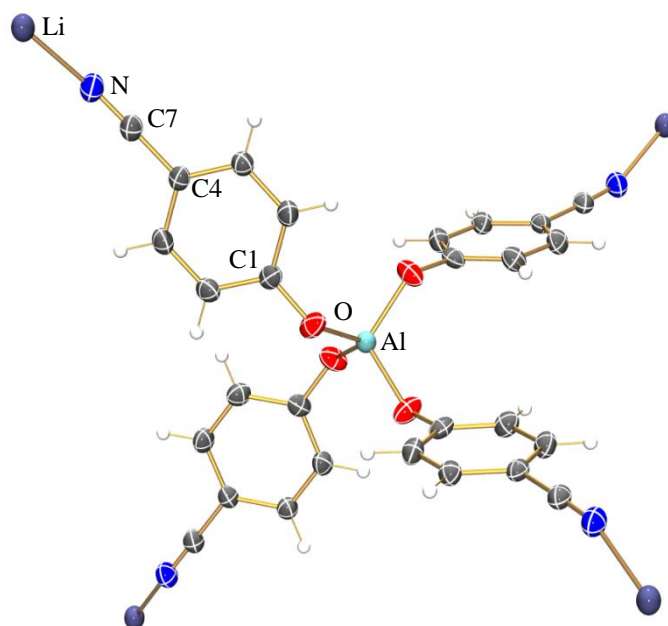
3.1.2 [Al(O-C₆H₄-CN)₄]⁻


Abbildung 58. ORTEP-Darstellung der Struktur von Li[Al(O-C₆H₄-CN)₄]. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: H weiß, Li dunkelblau, C dunkelgrau, N blau, O rot, Al türkis. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Al-O 1.7329(9), O-C1 1.338(1), C4-C7 1.433(2), C7-N 1.149(2), N-Li 2.054(1); O-Al-O' 107.43(3), O-Al-O'' 113.63(7), C1-O-Al 134.20(8), N1-C7-C4 177.4(1), C7-N-Li 160.0(1), N-Li-N' 106.78(3), N-Li-N'' 115.00(6); O-Al-O'-C1' 53.69(9), O-Al-O''-C1'' 176.3(1), O-Al-O'''-C1''' 65.0(1), Al-O-C1-C2 102.1(1), C4-C7-N-Li 11(3), C7-N-Li-N' 56.6(3), C7-N-Li-N'' 61.7(3), C7-N-Li-N''' 179.9(3).

Li[Al(O-C₆H₄-CN)₄] kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *I4* mit zwei Formeleinheiten pro Zelle und einem Zellvolumen von 1230.5(4) Å³ (vgl. Abbildung 58). Die asymmetrische Einheit ist Al-O-C₆H₄-CN...Li. Die Verbindung kristallisiert ohne Lösemittelmoleküle. Das Li⁺-Kation ist ebenso wie das Al-Atom tetraedrisch umgeben, daher resultiert ein räumlich ausgedehntes Netzwerk (vgl. Abbildung 59). Der Abstand zwischen den beiden vierfach koordinierten Verbrückungszentren Al und Li beträgt 10.046(9) Å. Der Abstand zwischen Al und den O-Atomen beträgt 1.7329(9) Å, wobei es zwei unterschiedliche O-Al-O'-Winkel gibt. Der erste ist mit 107.43(3)° kleiner als der ideale Tetraederwinkel und der zweite mit 113.63(7)° etwas größer (Mittelwert 110.53(7)°). Ebenso wie beim Al gibt es zwei unterschiedliche N-Li-N'-Winkel (106.78(3), 115.00(6)°). Der Abstand der vier N-Atome zum Li⁺-Kation ist 2.054(1) Å groß. Die C-N-Bindung ist mit 1.149(2) Å etwas länger als die Summe der Kovalenzradien für eine typische CN-Dreifachbindung und mit einem C-N-Li-Winkel von 177.4(1)° fast linear. Der C-N-Li-Winkel ist 160.0(1)° groß.

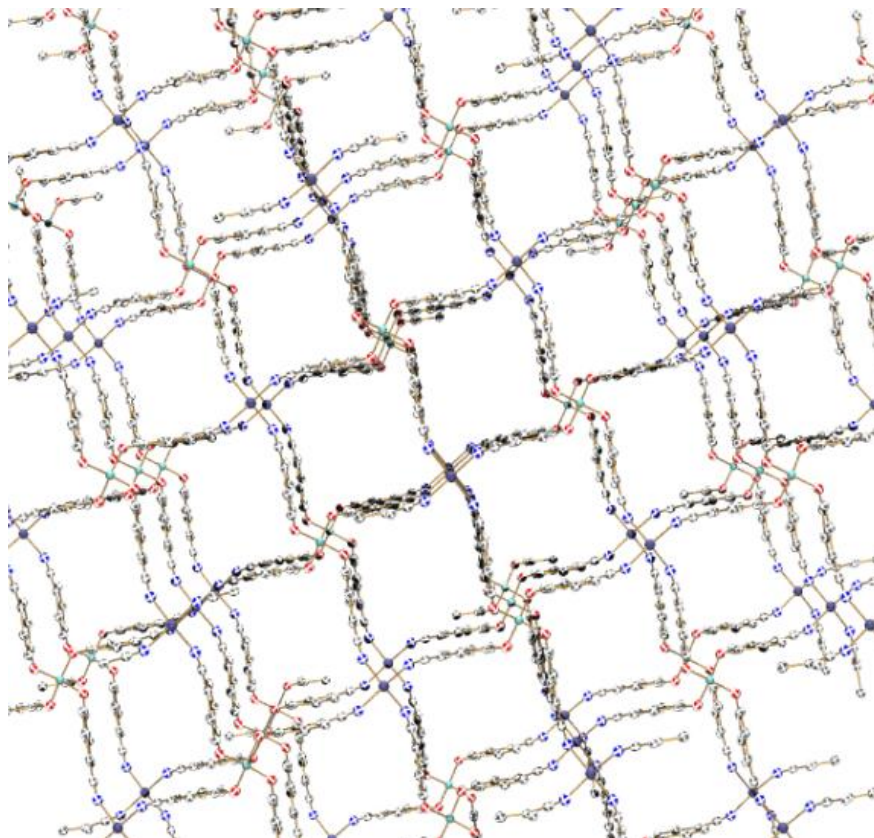


Abbildung 59. Darstellung von $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$ entlang der c -Achse (0 0 1). Farbkodierung: Li dunkelblau, C dunkelgrau, N blau, O rot, Al türkis. H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

3.2 Versuch der Synthese von $[\text{E}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$ (E = B, Al)

Der Versuch zur Darstellung von $\text{Na}[\text{B}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]$ und $\text{Li}[\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]$ wurde analog zu der in Kapitel 1.2 beschriebenen Vorschrift durchgeführt. Die Umsetzungen von $\text{Na}[\text{B}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$ und $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurden sowohl in Diethylether und THF aber auch in CH_2Cl_2 durchgeführt. $\text{Na}[\text{B}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$ bzw. $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$ wurden in einer Portion zu einer Lösung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gegeben. Die Lewis-Säure wurde bei den ersten Versuchen im Überschuss eingesetzt und bei weiteren Untersuchungen wurden aus unten beschriebenen Gründen exakt äquimolare Mengen (1 : 4 $\text{Na}[\text{B}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$ bzw. $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$: $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) eingehalten.

Bei der Umsetzung von $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in THF konnten farblose Kristalle erhalten werden, die röntgenkristallografisch untersucht wurden. Dabei stellte sich heraus, dass nicht das vierfach koordinierte Aluminat $[\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$ resultierte, sondern $\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3(\text{THF})_2$, in dem das Al-Zentrum trigonalbipyramidal koordiniert ist, (vgl. Abbildung 60) isoliert wurde. Demnach wurde eine Al-O-Bindung im Edukt $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$ durch die Reaktion mit der starken Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gespalten.

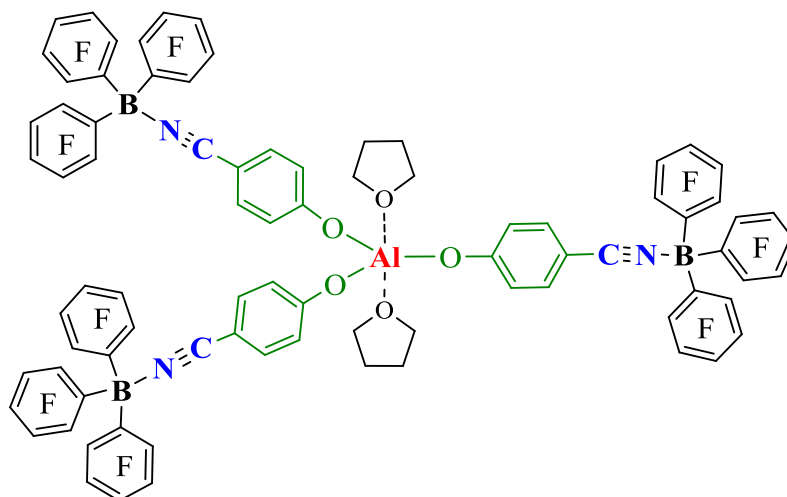


Abbildung 60. $\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3(\text{THF})_2$.

Die Zersetzung des Eduktes wurde auch bei der Umsetzung des $\text{Na}[\text{B}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Et_2O beobachtet. Allerdings wurde in diesem Fall nicht die freie Lewis-Säure $\text{B}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3$ sondern das bei der vorherigen Umsetzung fehlende Fragment $[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ erhalten, wobei die Lewis-Säure nicht nur an die CN-Gruppe addierte, sondern auch an den Sauerstoff. Erhalten wurde $[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}\cdot\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (vgl. Abbildung 61).

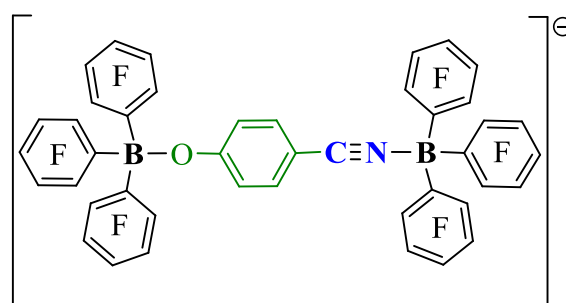
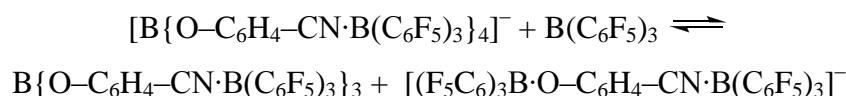


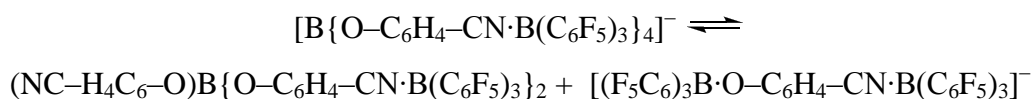
Abbildung 61. $[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}\cdot\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$.

Bei den Umsetzungen resultierten die freie Lewis-Säure $\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3(\text{THF})_2$ und $[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}\cdot\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$. Folgende Gleichgewichte sind beim Element $\text{E} = \text{B}$ denkbar:

Gleichgewicht 1:



bzw. Gleichgewicht 2:

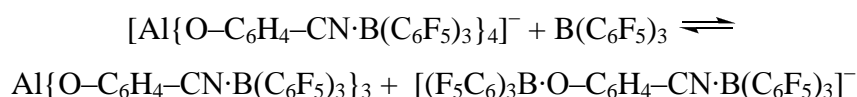


Die Berechnung und der Vergleich der Bindungsenergien sind aufgrund der Größe der Systeme nicht durchführbar. Es kann aber festgestellt werden, dass im ersten Fall vier $B_{\text{zentr.}}\text{-O-}$ und vier $\text{CN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Bindungen drei $B_{\text{zentr.}}\text{-O-}$, einer $\text{O-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ - und vier $\text{CN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Bindungen gegenüberstehen. Im zweiten Gleichgewicht liegen auf der Seite des gewünschten Produktes vier $B_{\text{zentr.}}\text{-O-}$ und vier $\text{CN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Bindungen, während die Zersetzungsprodukte über drei $B_{\text{zentr.}}\text{-O-}$, eine $\text{O-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ - und vier $\text{CN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Bindungen verfügen. Es ist anzunehmen, dass die auf diese Weise neu gebildete $\text{O-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Bindung energetisch günstiger ist als eine $B_{\text{zentr.}}\text{-O-}$ -Bindung in den Addukten und damit die Triebkraft der Reaktion darstellt.

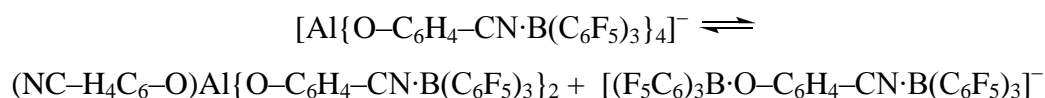
Eine Gleichgewichtseinstellung zugunsten der freien Lewis-Säure $\text{B}\{\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3$ könnte sich bereits bei der Umsetzung oder aber auch erst bei der Kristallisation eines Reaktionspartners einstellen. Durch Aufnahme von ^{11}B -NMR-Spektren nach Zugabe der Edukte zeigten sich bereits zwei unterschiedliche chemische Verschiebungen für das B-Atom der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bei der Umsetzung von $\text{Na}[\text{B}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_4]$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, eine bei -11.7 ($\text{CN}\cdot\text{B}$) und die zweite bei -2.9 ppm ($\text{O}\cdot\text{B}$). Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt somit wahrscheinlich bereits bei der Umsetzung und nicht erst durch Kristallisation und damit der Entfernung eines Reaktionspartners.

Das gleiche gilt auch für die Umsetzung des $\text{Li}[\text{Al}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_4]$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Auch hier können die beiden Gleichgewichte folgendermaßen aufgestellt werden:

Gleichgewicht 1:



bzw. Gleichgewicht 2:



Die beim $[\text{B}\{\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$ diskutierten Ursachen gelten hier analog. Auch bei der Umsetzung von $\text{Li}[\text{Al}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_4]$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurden ^{11}B -NMR-Spektren nach der Umsetzung aufgenommen und ebenso wie beim Bor zeigten sich bereits zwei unterschiedliche chemische Verschiebungen für das B-Atom der Lewis-Säure. Daher kann auch hier darauf geschlossen werden, dass die Gleichgewichtseinstellung wahrscheinlich bereits bei der Umsetzung und nicht erst durch Kristallisation und Entfernung eines Reaktionspartners erfolgte.

Die Kristalle wurden bei Umsetzungen in THF bzw. in Et₂O erhalten. Um zu überprüfen, welchen Einfluss das Lösemittel auf die Zersetzungen hat, wurden die Reaktionen von Li[Al(O–C₆H₄–CN)₄] bzw. Na[B(O–C₆H₄–CN)₄] mit B(C₆F₅)₃ unter sonst gleichen Bedingungen (1 Äquivalent B(C₆F₅)₃ im Überschuss) anschließend in CH₂Cl₂ durchgeführt. Auch hier zeigten die ¹¹B-NMR-Spektren zwei unterschiedliche chemische Verschiebungen für das B-Atom der Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ ([Al(O–C₆H₄–CN)₄][–] –10.5 (CN·B), –2.8 ppm (O·B); [B(O–C₆H₄–CN)₄][–] –10.6 (CN·B), –1.5 ppm (O·B)). Auch bei den Umsetzungen ohne B(C₆F₅)₃-Überschuss wurden jeweils zwei Resonanzen für das B-Atom der Lewis-Säure in den ¹¹B-NMR-Spektren beobachtet ([Al(O–C₆H₄–CN)₄][–] –11.7 (CN·B), –2.6 ppm (O·B); [B(O–C₆H₄–CN)₄][–] –10.6 (CN·B), –1.5 ppm (O·B)). Allerdings gelang es bisher nicht, Kristalle aus CH₂Cl₂ zu erhalten.

Eine vergleichbare Reaktion wurde bei der Umsetzung des K₄[Fe(CN)₆] mit B(C₆F₅)₃ beobachtet, wobei [(F₅C₆)₃B(μ–CN)B(C₆F₅)₃][–] erhalten wurde. Hierbei wurde eine Fe–CN-Bindung gespalten.

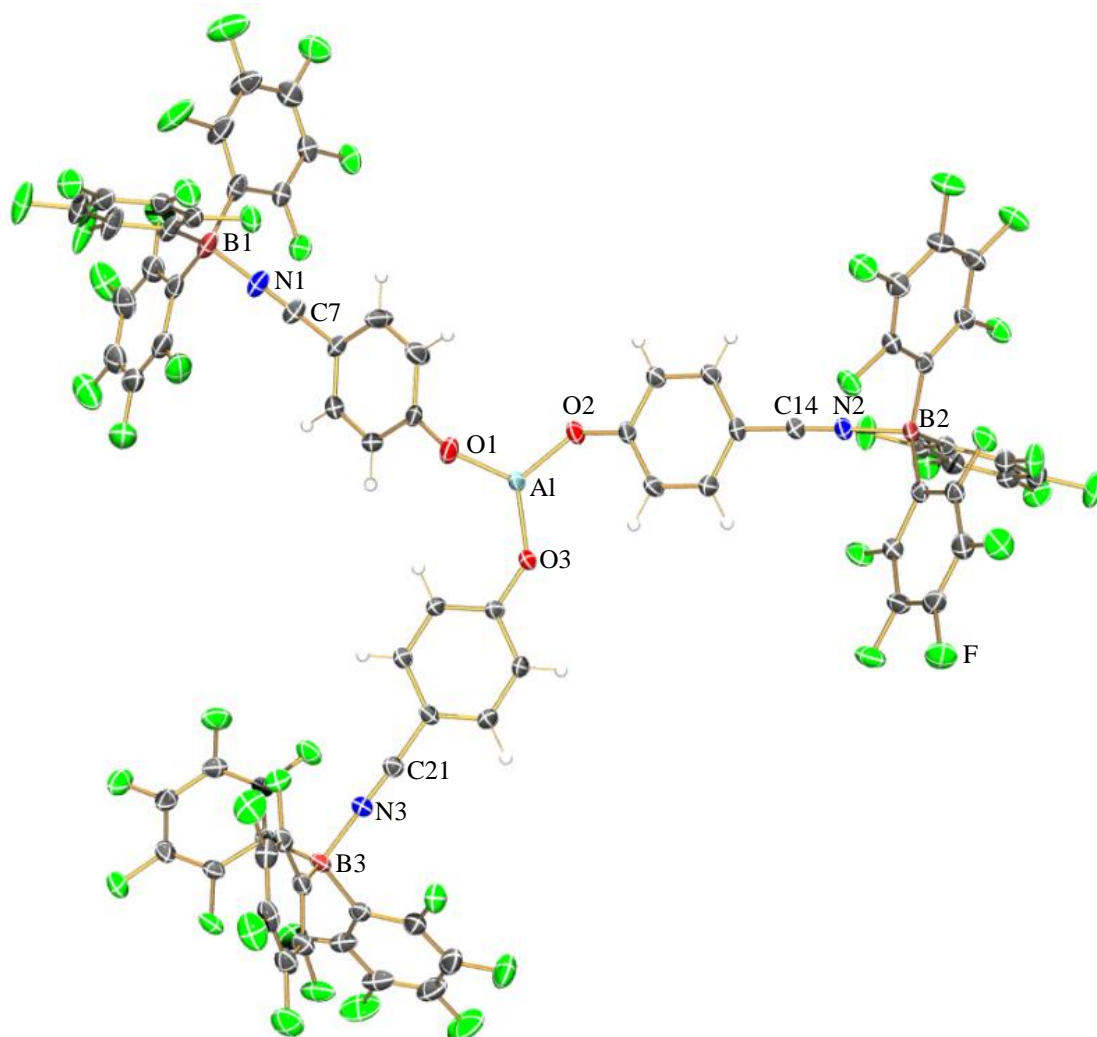
3.2.1 $\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3$


Abbildung 62. ORTEP-Darstellung der Struktur von $\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3(\text{THF})_2\cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K (THF- und CH_2Cl_2 -Moleküle zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen). Farbkodierung: C dunkelgrau, N blau, O rot, F grün, Al türkis. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Al–O1 1.722(2), Al–O2 1.755(2), Al–O3 1.748(2), N1–C7 1.137(3), N1–B1 1.588(4), N2–C14 1.142(3), N2–B2 1.581(3), N3–C21 1.139(3), N3–B3 1.574(3); O1–Al–O3 118.85(9), O1–Al–O2 121.53(9), O3–Al–O2 119.58(9), C7–N1–B1 176.7(2), C14–N2–B2 177.3(2), C21–N3–B3 175.5(2).

Ein Kristall der Zusammensetzung $\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3(\text{THF})_2\cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (vgl. Abbildung 62) wurde durch Lösen des in THF erhaltenen Niederschlages in CH_2Cl_2 isoliert. $\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3(\text{THF})_2\cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit 2 Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt $4271(4) \text{ \AA}^3$. Die asymmetrische Einheit besteht aus $\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3(\text{THF})_2$ und $0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen.

Das zentrale Al-Atom ist trigonal-bipyramidal von O-Atomen aus drei $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Resten und zwei THF-Molekülen koordiniert (vgl. Abbildung 63). Die drei O-Atome der $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Reste liegen in einer Ebene (Torsionswinkel O–O–O–Al $1.36(3)^\circ$) und die THF-Moleküle liegen jeweils unterhalb und oberhalb dieser Ebene

(mittlerer $O_{\text{Ebene}}\text{-Al-O4}$ -Winkel $89.3(1)$, $O_{\text{Ebene}}\text{-Al-O5}$ -Winkel $90.7(1)^\circ$). Der mittlere $\text{Al-OC}_6\text{H}_4$ -Abstand ist mit $1.742(2)$ um 0.009 \AA kürzer als der in $\text{Li}[\text{Al}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_4]$ ($1.7329(9) \text{ \AA}$). Die Al-O(THF) -Abstände sind mit Al-O4 $1.986(2)$ und Al-O5 $1.965(2)$ 0.244 bzw. 0.223 \AA länger im Vergleich zum mittleren $\text{Al-OC}_6\text{H}_4$ -Abstand (vgl. Abbildung 63). Der O(THF)-Al-O(THF) -Winkel beträgt $177.70(8)^\circ$.

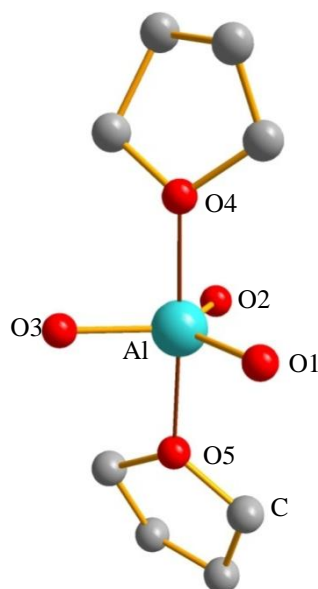


Abbildung 63. Trigonal-bipyramidale O-Koordination um das Al-Atom in $\text{Al}\{\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3(\text{THF})_2$. Farbkodierung: C dunkelgrau, O rot, Al türkis. Ausgewählte Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Al-O1 $1.722(2)$, Al-O2 $1.755(2)$, Al-O3 $1.748(2)$, Al-O4 $1.986(2)$, Al-O5 $1.965(2)$; O1-Al-O3 $118.85(9)$; O1-Al-O2 $121.53(9)$, O3-Al-O2 $119.58(9)$, O1-Al-O4 $88.5(1)$, O1-Al-O5 $92.1(1)$, O2-Al-O5 $91.63(9)$, O2-Al-O4 $89.94(8)$, O3-Al-O5 $88.30(9)$, O3-Al-O4 $89.47(8)$, O5-Al-O4 $177.70(8)$.

Die Phenylringebenen (C_6H_4) in $\text{Al}\{\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3$ sind nur leicht gegeneinander verdreht, so dass die $\text{Al-O-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$ -Arme fast planar zueinander stehen. Der mittlere C-N -Abstand beträgt $1.139(3) \text{ \AA}$ und ist damit etwas kürzer als der in $\text{Li}[\text{Al}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_4]$ ($1.149(2) \text{ \AA}$), bei dem jede CN -Gruppe ein Li -Atom koordiniert. Der mittlere N-B -Abstand ist mit $1.581(4) \text{ \AA}$ (N1-B1 $1.588(4)$, N2-B2 $1.581(3)$, N3-B3 $1.574(3) \text{ \AA}$) kleiner als der in $[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_4][\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]$ ($1.606(2) \text{ \AA}$) und in $[\text{K}(18\text{Krone6})][\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]$ ($1.587(4) \text{ \AA}$) aber größer als der mittlere N-B -Abstand in $\text{K}[\text{N}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ ($1.560(7) \text{ \AA}$). Aufgrund des großen Abstandes der $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppe vom zentralen Element Al durch den Spacer ergibt sich keine allseitige perfluorierte Umgebung des Moleküls (vgl. Abbildung 62).

3.2.2 $[\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_4][(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}\cdot\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$

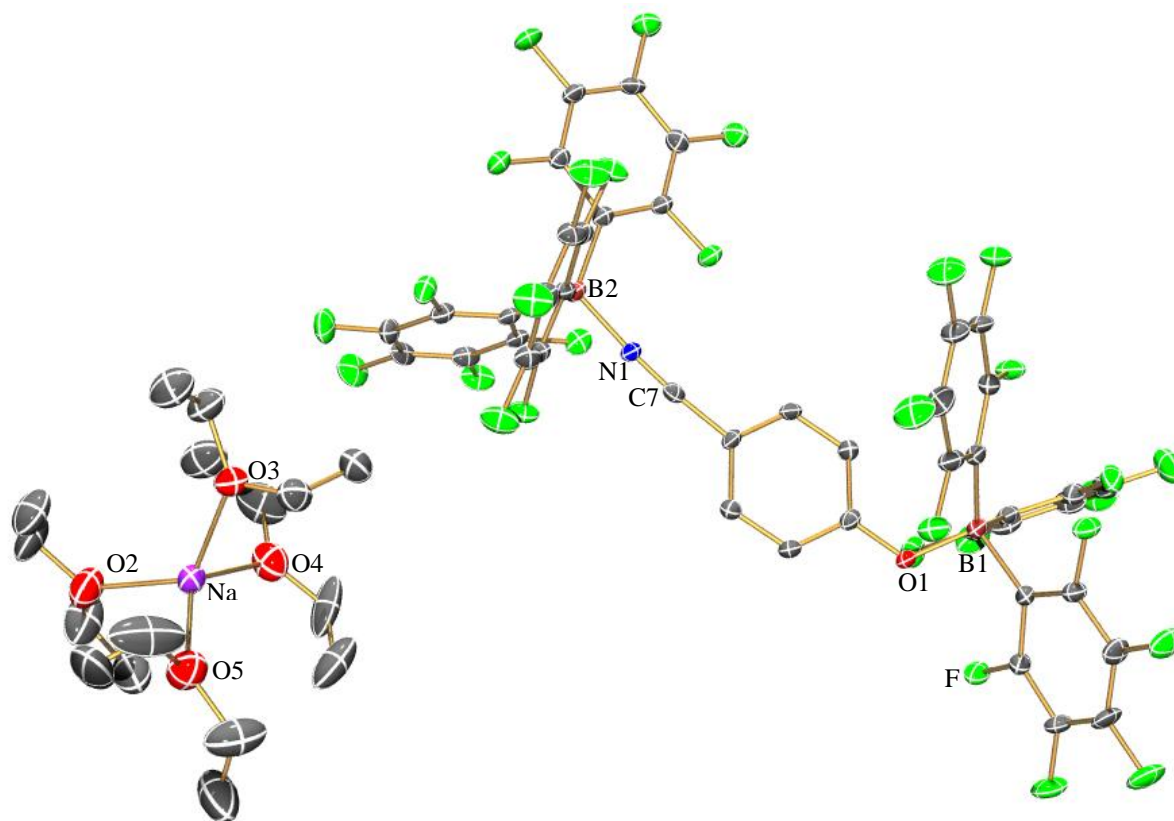


Abbildung 64. ORTEP-Darstellung der Struktur von $[\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_4][(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}\cdot\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C dunkelgrau, N blau, O rot, F grün, Na pink. H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B1–O1 1.501(4), B2–N1 1.578(4), N1–C7 1.140(4), Na–O2 2.374(4), Na–O3 2.364(4), Na–O4 2.308(3), Na–O5 2.251(5), C7–N1–B2 173.2(3), O5–Na–O4 99.2(2), O5–Na–O3 130.8(2), O4–Na–O3 95.6(1), O5–Na–O2 105.6(2), O4–Na–O2 127.4(1), O3–Na–O2 101.6(2).

$[\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_4][(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}\cdot\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt $3043(3) \text{ \AA}^3$. Die asymmetrische Einheit besteht aus voneinander isolierten $[\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_4]^+$ - und $[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}\cdot\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Einheiten (vgl. Abbildung 64).

Vier Et_2O -Moleküle koordinieren das Na^+ -Kation mit den Na–O-Abständen von Na–O2 2.374(4), Na–O3 2.364(4), Na–O4 2.308(3), Na–O5 2.251(5) Å.

Im Anion liegen anders als bei allen zuvor diskutierten Addukt-Verbindungen zwei unterschiedliche Bindungen zwischen der Lewis-Base und der Lewis-Säure vor. Zusätzlich zu der B–N-Bindung kommt es hier zur Ausbildung einer B–O-Bindung vergleichbar mit der in den Addukten $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Der B–O-Abstand (B1–O1 1.501(4) Å) ist bedeutend kürzer als in $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1.612(1)) und $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1.582(2) Å). Mit einem Wert von 1.578(4) Å ist der B–N-Abstand genauso groß wie der B–N-Abstand in

$\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3$ (1.581(4) Å). Der C–N-Abstand mit 1.140(4) Å entspricht ebenfalls dem in $\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3$ (1.139(3) Å) und ist damit in etwa 0.01 Å kürzer als der in $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$ (1.149(2) Å). Die Verringerung des C–N-Abstandes ist, wie bereits in Kapitel 1.2.7 diskutiert, auf die Addukt-Bildung mit der Lewis-Säure zurückzuführen und beruht zum einen auf elektrostatische Wechselwirkungen und zum anderen auf Orbital-Wechselwirkungen.^[101] Der kürzeste F–F-Abstand zwischen den beiden $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppen am N- und O-Atom beträgt 5.986(9) und der größte beträgt 18.324(9) Å. Somit ist der zentrale Phenylring für kleine Moleküle zugänglich. In wie weit dies die Verwendung als schwach koordinierendes Anion beeinflusst, muss noch untersucht werden.

3.2.3 Spektroskopische und thermodynamische Untersuchungen

Spektroskopische Untersuchungen. Ebenso wie bei den zuvor vorgestellten schwach koordinierenden Anionen sollen auch bei $\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3$ und $[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}\cdot\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ die NMR-, IR- und Raman-Daten diskutiert werden.

Die chemische Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3$ liegt bei –11.7 ppm, und im ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{Na}[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}\cdot\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ liegen die chemischen Verschiebungen bei –11.7 (CN·B) und –2.9 ppm (B·O) (vgl. Tabelle 13). Wie bei den einfachen CN-Anionen und dem Tricyanmelaminat ändert sich die chemische Verschiebung des C-Atoms der Nitrilgruppe durch die Adduktbildung. Sie verringert sich von 120.8 in $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$ auf 115.6 ppm in $\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3$ bzw. von 119.4 in $\text{Na}[\text{B}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$ auf 114.7 ppm in $\text{Na}[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}\cdot\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$. Durch die Adduktbildung ändern sich wiederum die chemischen Verschiebungen der F-Atome der $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppen (z. B. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3$: *o*-F von –128 nach –135, *p*-F von –144 nach –158, *m*-F von –161 nach –165 ppm).

Auch die CN-Banden in den IR- und Raman-Messungen ändern sich aufgrund der Adduktbildung, wie es schon bei den einfachen CN-Addukten diskutiert wurde. Die CN-Bande des $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$ liegt bei 2236 cm^{-1} und die des $\text{Na}[\text{B}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$ bei 2224 cm^{-1} . In den $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukten sind diese um mehr als 70 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben ($\text{Al}\{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3$ 2307 , $\text{Na}[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}\cdot\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 2309 cm^{-1}). Das gleiche gilt ebenso für die Raman-Daten (vgl. Tabelle 13).

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 13. Vergleich spektroskopischer Daten von $B(C_6F_5)_3$, $Na[B(O-C_6H_4-CN)_4]$, $Li[Al(O-C_6H_4-CN)_4]$ und $Al\{O-C_6H_4-CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_3$ und $Na[(F_5C_6)_3B \cdot O-C_6H_4-CN \cdot B(C_6F_5)_3]$ (chemische Verschiebungen δ in ppm, IR und Raman ν_{CN} in cm^{-1}).

| Verbindung | ^{11}B | ^{13}C CN | IR ν_{CN} | Raman ν_{CN} |
|---|---------------------------|-------------|---------------|------------------|
| $B(C_6F_5)_3$ | 59.1 | - | - | - |
| $Na[B(O-C_6H_4-CN)_4]$ | - | 119.4 | 2224 | 2231 |
| $Li[Al(O-C_6H_4-CN)_4]$ | - | 120.8 | 2236 | 2252 |
| $Al\{O-C_6H_4-CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_3$ | -11.7 | 115.6 | 2307 | 2312 |
| $Na[(F_5C_6)_3B \cdot O-C_6H_4-CN \cdot B(C_6F_5)_3]$ | -11.8 (N·B) -2.9 (O·B) | 114.7 | 2309 | 2312 |

Thermodynamische Betrachtungen. Zum Vergleich mit den bisher dargestellten Anionen soll auf $[(F_5C_6)_3B \cdot O-C_6H_4-CN \cdot B(C_6F_5)_3]^-$ ebenso die *VBT*-Theorie angewendet werden. Das ermittelte Volumen nach Hofmann für $[O-C_6H_4-CN]^-$ beträgt 140.6 \AA^3 . Da jede $B(C_6F_5)_3$ -Gruppe 430.5 \AA^3 zum Volumen beiträgt, ergibt sich für das Addukt-Anion $[(F_5C_6)_3B \cdot O-C_6H_4-CN \cdot B(C_6F_5)_3]^-$ ein Volumen von 1001.6 \AA^3 . Der Zahlenwert liegt damit zwischen dem Wert für das Volumen des Dicyanamid-Adduktes (924) und dem des Tricyanmethanid-Adduktes (1382 \AA^3). Mit den errechneten Volumina sollen die Werte für die Gitterenergie (U_{POT}), die Gitterenthalpie (ΔH_L) sowie der Standardbildungsentropie (S°_{298} in $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 298.15 K und 101 kPa) mit Hilfe der *Volume-Based-Thermodynamics (VBT)* von Jenkins, Glasser und Passmore^[103-105, 107] abgeschätzt werden (vgl. Tabelle 14).

Der Wert für das Volumen des Na^+ -Kations beträgt 6.0 \AA^3 .^[106] Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Wie bei den einfachen Addukt-Anionen sinkt auch hier die Gitterenergie durch die $B(C_6F_5)_3$ -Gruppen stark ab (um $210.9 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Die mit den einfachen Addukt-Anionen vergleichbaren Werte für das Anionenvolumen und die Gitterenergie sowie die Tatsache, dass im Kristallgitter keine Kation···Anion-Kontaktstellen vorhanden sind, zeigen, dass $[(F_5C_6)_3B \cdot O-C_6H_4-CN \cdot B(C_6F_5)_3]^-$ ein schwach koordinierendes Anion darstellt.

Tabelle 14. Berechnungen der Ionenvolumina und thermodynamischen Daten (U_{POT} , S°_{298} , ΔH_L) mit der *VBT*-Methode (*Volume-Based-Thermodynamics*)^[103-105, 107] für $Na[O-C_6H_4-CN]$ und $Na[(F_5C_6)_3B \cdot O-C_6H_4-CN \cdot B(C_6F_5)_3]$.

| X^- | $Na[O-C_6H_4-CN]$ | $Na[(F_5C_6)_3B \cdot O-C_6H_4-CN \cdot B(C_6F_5)_3]$ |
|---|-------------------------------|---|
| $V_{Ion X^-}$ in \AA^3 | 140.6 (160.0) ^a | 1001.6 (974.5) ^a |
| $U_{POT}(K^+X^-)$ in kJ mol^{-1} | 548.7 | 337.8 |
| $S^\circ_{298}(K^+X^-,s)$ in $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | 214.4 | 1385.3 |
| $\Delta H_L(K^+X^-)$ in kJ mol^{-1} | 549.9 (551.5) ^b | 339.0 (342.2) ^b |

^a $V_{exp} = 0.946 V_{Hofmann} + 27 \text{ \AA}^3$.

^b Werte mit Bartlett-Beziehung berechnet, vgl. Gleichung 8.^[108]

D Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue schwach koordinierende Anionen auf der Grundlage von Lewis-Säure / Lewis-Basen-Addukt-Verbindungen synthetisiert. Dazu wurde ein verallgemeinertes Konzept für die Adduktbildung entwickelt. Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit einfachen CN-Addukt-Verbindungen, bei denen ein Zentralatom E in der Weise mit CN-Gruppen kombiniert wird, dass ein großes einfach negativ geladenes Anion resultiert. Für E wurden die Elemente Stickstoff, Kohlenstoff und Bor eingesetzt. Es ergeben sich damit die Anionen Dicyanamid $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, Tricyanmethanid $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ und Tetracyanidoborat $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$.

Die Darstellungen von Dicyanamid und Tetracyanidoborat, die nach bekannten Synthesemethoden aus der Literatur hergestellt wurden, sind im ersten Abschnitt der Arbeit kurz zusammengefasst. Für das Kaliumtricyanmethanid wurde zur Vermeidung des bisher bei der Darstellung verwendeten Chlorcyan oder Brom und Kaliumcyanid im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Syntheseweg ausgehend vom Malonsäuredinitril entwickelt. Durch die Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff wird das Dikalium-3,3-dithio-2-cyanacrylnitril $\text{K}_2[(\text{NC})_2\text{C}-\text{CS}_2]$ erhalten. Durch die Umsetzung mit Dimethylsulfat wurden die beiden Schwefel-Atome methyliert und das 3,3-Dithiomethoxy-2-cyanacrylnitril $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{SCH}_3)_2$ resultiert, das dann mit Ammoniak zu 3-Amino-3-thiomethoxy-2-cyanacrylnitril $(\text{NC})_2\text{C}-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{SCH}_3)$ umgesetzt wurde. Durch die Reaktion mit KOH wurde das gewünschte Produkt erhalten. Von Einkristallen der vier Produkte konnten Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden, so dass deren Struktur diskutiert werden konnte. Außerdem wurden die Daten der NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie mit den Ergebnissen theoretischer Rechnungen verglichen.

In dem sich anschließenden Kapitel wird die Umsetzung der Anionen Dicyanamid, Tricyanmethanid und Tetracyanidoborat mit Tris-(pentafluorphenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu den Lewis-Säure / Lewis-Basen-Addukt-Verbindungen beschrieben. Dabei konnten vom Dicyanamid-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt Röntgenkristallstrukturanalysen mit den Kationen Li^+ , K^+ und Ag^+ durchgeführt werden, so dass die unterschiedliche Koordination der Kationen eingehend diskutiert werden konnte. Das K-Salz kristallisierte dabei aus Et_2O ohne Lösemittelmoleküle aus, während das Li^+ -Kation von THF-Molekülen koordiniert wurde und das Ag^+ -Kation eine ungewöhnliche Koordination mit drei Molekülen Diethylether einging. Vom Kaliumtricyanmethanid-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt konnten nur durch Zugabe von Kronenether Einkristalle erhalten werden, während dies bei

Kaliumtetracyanidoborat-Tris-(pentafluorphenyl)boran nicht notwendig war. Eine Untersuchung des Einflusses der Stöchiometrie wurde anhand des größten Anions, des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass auch das zweifach- und dreifach-koordinierte Addukt-Anion erhalten werden konnte. Die Addukte zeigen eine hohe thermische Stabilität. Erst bei über 250 °C beginnt die Zersetzung der Kalium-Salze. Mit Hilfe von ^{11}B -NMR-Spektren konnte während der Reaktion die Umsetzung beurteilt werden, da sich die chemische Verschiebung des B-Atoms der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ von 60 auf *ca.* -12 ppm veränderte. Auch die Wellenzahl der CN-Streckschwingung zeigte eine Erhöhung und damit die Verkürzung des CN-Abstandes, der auf elektronische Effekte aber auch auf Orbital-Wechselwirkungen zurück zu führen ist. Die Volumina der Anionen wurden mit Hilfe einer von Hofmann *et al.* entwickelten Theorie berechnet. Zur Überprüfung der Ergebnisse diente das Kalium-Salz des Dicyanamid-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Adduktes, das ohne Lösemittelmoleküle auskristallisierte. Dabei wurde festgestellt, dass Theorie und Experiment gut übereinstimmen. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Adduktbildung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ die Anionenvolumina um 861 (Dicyanamid), 1292 (Tricyanmethanid) und 1722 Å³ (Tetracyanidoborat) ansteigen, was dem 15 bis 16 fachen entspricht. Mit den Ergebnissen der Anionengröße wurde die Gitterenergie mit Hilfe der *Volume-Based-Theory* errechnet. Erwartungsgemäß zeigte das größte Anion $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$ die kleinste Gitterenergie von *ca.* 300 kJ mol⁻¹. Damit läßt sich die gute Löslichkeit in polaren organischen Lösemitteln erklären. Mit Hilfe von NBO-Analysen wurde der Ladungstransfer von den Kernatomen des Anions auf die Lewis-Säure in den Addukt-Verbindungen errechnet. Es zeigte sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem Ladungstransfer und der Zahl der komplexierten CN-Gruppen. Bei $[\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]^-$ und $[\text{B}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_4]^-$ ist die Summe der von den Kernatomen übertragenen negativen Ladung sogar größer als eins, so dass formal ein positiver $\text{C}(\text{CN})_3$ - bzw. $\text{B}(\text{CN})_4$ -Kern resultiert.

Außer den gewünschten Addukt-Anionen wurden auch Lösemittel-Addukte und andere Nebenprodukte erhalten, die röntgenkristallografisch untersucht werden konnten. Hierzu gehören $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-CN})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde das verallgemeinerte Konzept erweitert. Die Erhöhung der Ladung sollte durch den Einsatz eines dreifach negativ geladenen Anions untersucht werden. Dazu wurde das Trimer des Dicyanamids, das Tricyanmelaminat $[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]^-$ eingesetzt. Vor der Umsetzung des Natriumtricyanmelaminates mit der Lewis-Säure wurden die bisher noch unbekanntenen Ionischen Flüssigkeiten MMIm-, EMIm- und

BMIm-Tricyanmelaminat hergestellt, deren Glasübergangstemperaturen mit Hilfe von DSC-Untersuchungen ermittelt wurden. Der Glasübergang findet beim MMIm-Salz in der Reihe MMIm-, EMIm-, BMIm[$C_3N_6(CN)_3$] bei der höchsten Temperatur statt ($-6.2\text{ }^\circ\text{C}$). Für EMIm- und BMIm-Tricyanmelaminat sinken die Werte auf -20.2 (EMIm) bzw. $-30.3\text{ }^\circ\text{C}$ (BMIm). Bei der Synthese des MMIm-Tricyanmelaminates wurden Einkristalle erhalten, die röntgenkristallografisch untersucht wurden. Die Umsetzung von Natricyanmelaminat mit der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ wurde in THF durchgeführt. Ebenso wie bei den einfachen Addukt-Anionen wurden die Ionengröße sowie die Gitterenergie berechnet. Dabei steigt die Größe des Anions um 1291 von 189 auf 1481 \AA^3 aufgrund der Adduktbildung an, und die Gitterenergie verringert sich durch die Koordination des Anions mit drei $B(C_6F_5)_3$ -Gruppen um 1328 auf $1785.5\text{ kJ mol}^{-1}$. Damit ist die Gitterenergie von $Na_3[C_3N_6\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3]$ in etwa 1450 kJ mol^{-1} größer als die bei den einfachen CN-Addukt-Verbindungen. Kristalle der Zusammensetzung $[Na(THF)_3]_3[C_3N_6\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3]$ konnten kristallografisch untersucht werden. Hierbei zeigten sich starke Wechselwirkungen zwischen den Na^+ -Kationen und dem Addukt-Anion, so dass das Tricyanmelaminat-Tris-(pentafluorphenyl)boran nicht zur Stabilisierung von starken Elektrophilen geeignet ist.

Das verallgemeinerte Konzept zur Darstellung von schwach koordinierenden Anionen wurde im dritten Abschnitt der Arbeit durch die Einführung eines Spacer erweitert. Der Spacer wird zwischen dem zentralen Element E und der CN-Gruppe eingeführt, so dass sich der Abstand vergrößert und damit das Anionenvolumen weiter ansteigt. Dazu wurde von dem einfachen CN-Addukt-Anion mit dem größten Volumen ausgegangen $[B\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_4]^-$. Mit $O-C_6H_4-CN$ als Spacer sollte die Verbindung $[B\{O-C_6H_4-CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_4]^-$ resultieren. Zusätzlich sollte auch das entsprechende Aluminat $[Al\{O-C_6H_4-CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_4]^-$ dargestellt werden. Nachdem die Ausgangsverbindungen synthetisiert und charakterisiert wurden, konnten diese anschließend mit der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ umgesetzt werden. Dabei wurde beim Einsatz von THF als Lösemittel die freie Lewis-Säure $Al\{O-C_6H_4-CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3$ als farblose Kristalle erhalten, die röntgenkristallografisch untersucht werden konnten. Bei der Umsetzung von $Na[B(O-C_6H_4-CN)_4]$ mit der Lewis-Säure wurde nicht das gewünschte Produkt erhalten, sondern $Na[(F_5C_6)_3B\cdot O-C_6H_4-CN\cdot B(C_6F_5)_3]$. In ^{11}B -NMR-Spektren zeigte sich, dass wahrscheinlich bereits bei der Umsetzung von $Li[Al(O-C_6H_4-CN)_4]$, aber auch von $Na[B(O-C_6H_4-CN)_4]$ das entsprechende $Al\{O-C_6H_4-CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3$ bzw. $B\{O-C_6H_4-CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3$ und $[(F_5C_6)_3B\cdot O-C_6H_4-CN\cdot B(C_6F_5)_3]^-$ gebildet wurden. Anscheinend wird durch die starke Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ eine $Al-OC_6H_4CN$ - bzw. $B-OC_6H_4CN$ -Bindung

gespalten. Die Triebkraft könnte durch die zusätzlich entstehende $(F_5C_6)_3B-O$ -Bindung geliefert werden.

Die *VBT*-Theorie wurde auf die Verbindung $Na[(F_5C_6)_3B \cdot O-C_6H_4-CN \cdot B(C_6F_5)_3]$ angewendet. Das Volumen des Addukt-Anions ergibt sich zu 1001.6 \AA^3 und entspricht damit dem 7 fachen des Volumens von $[O-C_6H_4-CN]^-$. Die mit Hilfe des Volumens berechnete Gitterenergie sinkt durch die Adduktbildung mit den $B(C_6F_5)_3$ -Gruppen um 210.9 auf $337.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ab. Die niedrige Gitterenergie ist die Ursache für die gute Löslichkeit in polaren organischen Lösemitteln.

E Experimenteller Teil

In diesem Kapitel sind die verwendeten Arbeitstechniken und Chemikalien sowie die Analysemethoden aufgeführt. Versuchsvorschriften und die Daten zu den Röntgenstrukturanalysen sind auf der beiliegenden CD gespeichert.

1 Arbeitstechnik

Sonfern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyseempfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösemittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die Ausgangsverbindungen und Lösemittel wurden über den Chemikalienhandel oder, wie in der Literatur beschrieben, hergestellt (vgl. Tabelle 15). Bei Bedarf wurden die Lösemittel vor der Benutzung nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet.^[114]

Tabelle 15. Ausgangsverbindungen und Lösemittel (UR = Chemikalienausgabe des Institutes für Chemie der Universität Rostock).

| Substanz | Herkunft | Reinigung |
|---|------------------------------|--|
| CH ₂ Cl ₂ | UR | Destillation, P ₄ O ₁₀ |
| Et ₂ O | UR | Destillation, Na |
| Ethanol | UR | Destillation |
| n-Hexan | UR | Destillation, Na |
| THF | UR | Destillation, Na |
| 2-Propanol | UR | Destillation |
| Methanol | UR | Destillation, Mg I ₂ |
| Aceton | UR | Destillation |
| 1,2-Dimethoxyethan (zur Synthese) | Merck | |
| [D2] D ₂ O (99.9%) | Berlin Chemie | |
| [D3] CD ₃ Cl (99.5%) | Merck | Destillation, P ₄ O ₁₀ |
| [D2] CD ₂ Cl ₂ (99.96%) | Merck | Destillation, P ₄ O ₁₀ |
| [D4] CD ₃ OD (99.8%) | Armar Chemicals | |
| [D6] DMSO (99.9%) | CIL | |
| KOH-Pellets | VWR | |
| Malonsäuredinitril | UR | |
| CS ₂ (gereinigt) | Riedel-de-Haen | |
| Dimethylsulfat | UR | |
| NH ₃ (Lsg. in H ₂ O 25%) (p.a.) | KMF Laborchemie Handels GmbH | |
| C ₆ F ₅ Br (99%) | Fluka | Destillation |
| n-Butyllithium (2.5 M in n-Hexan) | Acros Organics | |
| BCl ₃ (99.9%) | Aldrich | |
| K[N(CN) ₂] | ^[57] | |
| AgNO ₃ (reinst) | VEB Feinchemikalien Sebnitz | |
| EMImCl (zur Synthese) | Merck | |

Experimenteller Teil

| Substanz | Herkunft | Reinigung |
|--|------------|--------------|
| BMImBr (zur Synthese) | Merck | |
| 18-Krone-6 (99%) | Fluka | |
| K[B(CN) ₄] | [87] | |
| Na[N(CN) ₂] (96%) | Aldrich | |
| Na ₃ [C ₃ N ₆ (CN) ₃] | [113] | |
| MMImI | [115] | |
| 1-Methylimidazol | UR | Destillation |
| CH ₃ I | UR | |
| LiAlH ₄ (97%) | Alfa Aesar | |
| NaBH ₄ (98%) | Merck | |

2 Analysenmethoden

2.1 Röntgenstrukturanalytik

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurde in Fomblin YR-1800-Öl (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur ausgewählt und auf die jeweils angegebene Temperatur zu Beginn der Messung abgekühlt.

Zur Messung wurde ein Bruker-Nonius Kappa CCD-Diffraktometer bzw. ein Bruker-Nonius Apex X8 CCD-Diffraktometer mit Graphit-monochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) verwendet.

Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (SHELXS-97)^[116] und durch full-matrix least squares Verfahren verfeinert (SHELXL-97).^[117] Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden außer für K[N{CN·B(C₆F₅)₃}₂] angewendet (SADABS).^[118] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome (außer O–H, N–H) wurden in die Verfeinerung rechnerisch eingefügt.

2.2 Spektroskopische Methoden

2.2.1 NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen die folgenden BRUKER-Geräte zur Verfügung: AVANCE-250 (250 MHz), AVANCE 300 (300 MHz) und AVANCE 500 (500 MHz).

Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen entsprechend einer Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Kopplungskonstanten sind in Absolutwerten in Hz angegeben. Das Vorzeichen wurde dabei nicht mitbestimmt. Heterokern-NMR-Spektren wurden ¹H entkoppelt gemessen. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen. Die Spektren wurden intern auf das deuterierte Lösemittel (¹³C: DMSO-D₆: $\delta_{\text{Ref}} = 39.5$, CD₃OD: $\delta_{\text{Ref}} = 49$, CD₂Cl₂: $\delta_{\text{Ref}} = 54$,

CDCl_3 : $\delta_{\text{Ref}} = 77$ ppm) oder auf protische Spezies im deuterierten Lösemittel (^1H : DMSO- d_6 : $\delta_{\text{Ref}} = 2.49$, CD_3OD : $\delta_{\text{Ref}} = 3.30$, CD_2Cl_2 : $\delta_{\text{Ref}} = 4.31$, CDCl_3 : $\delta_{\text{Ref}} = 7.26$, D_2O : $\delta_{\text{Ref}} = 4.75$ ppm) kalibriert. Als externer Standard für die ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Messungen wurden $\text{B}(\text{OH})_3$ mit $\delta_{\text{Ref}} = 0$ ppm bzw. CFCl_3 mit $\delta_{\text{Ref}} = 0$ ppm verwendet.

2.2.2 Infrarot-Spektroskopie

Die Spektren wurden mit einem Nicolet 380 FT-IR Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR Einheit aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

2.2.3 Raman-Spektroskopie

Zur Messung der Spektren wurde ein Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman Modul verwendet. Zur Anregung wurde ein Nd: YAG-Laser (1064 nm) verwendet.

Luftempfindliche Proben wurde in der Dry-Box in Probenröhrchen mit 4 mm Durchmesser abgefüllt und abgeschmolzen. Die Intensitäten wurden auf den Wert 10 für den intensivsten *peak* normiert.

2.3 Sonstige Methoden zur Charakterisierung

2.3.1 Elementaranalyse

Die Analysen wurden mit einem C/H/N/S-Analysator (Thermoquest Flash EA 1112) durchgeführt.

(Anmerkung zum Schwefelgehalt: bei der Bestimmung des S-Gehaltes ist es zu größeren Abweichungen zwischen Theorie und Experiment gekommen bei sehr guter Übereinstimmung der C-, H-, N-Werte. Dies ist auf die Methodik bei der Analyse zurückzuführen.)

2.3.2 Massenspektrometrie

Die Anfertigung der Massenspektren sowie der hochauflösenden Massenspektren (HRMS) erfolgte an folgenden MS-Geräten:

ESI: Time-of-Flight LC / MS 6210 (Agilent Technologies)

EI / CI: Finnigan MAT 95 XP (Thermo Electron Corporation)

GC / MS: GC 6890 / MSD 5973 (Agilent Technologies).

2.3.3 Schmelzpunktbestimmung

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit einer DSC 823e der Firma Mettler-Toledo durchgeführt. Die Wärmestromkalibrierung erfolgte an der Schmelzwärme von In ($28.45 \pm 0.6 \text{ J g}^{-1}$) die Temperaturkalibrierung an den Schmelzpunkten von

In (156.6 ± 0.3 °C), und Zn (419.6 ± 0.7 °C). Zur Messung wurden ca. 2–8 mg in einen Al-Tiegel eingewogen. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich 20 bis 600 °C mit Heizraten von 5 bzw. 10 °C min⁻¹ untersucht. Während der Messung wird der Ofenraum und -mantel mit N₂ umspült.

2.4 Berechnungsmethoden

Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit der Hybrid-Dichtefunktionalmethode B3LYP unter Verwendung des Programmpaketes Gaussian03^[19] durchgeführt.

Zur Untersuchung der Strukturen der Verbindungen K₂[(NC)₂C–CS₂], (NC)₂C–C(SCH₃)₂, (NC)₂C–C(NH₂)(SCH₃) und K[C(CN)] wurden die Moleküle auf B3LYP/6-31+G(2d)- (K₂[(NC)₂C–CS₂], K[C(CN)]) bzw. B3LYP/6-31++G(2d,p)-Niveau ((NC)₂C–C(SCH₃)₂, (NC)₂C–C(NH₂)(SCH₃)) vollständig geometrieoptimiert. Die Schwingungsfrequenzen sowie die Schwingungs- und Ramanintensitäten wurden für die optimierten Strukturen in harmonischer Näherung mit jeweils gleicher Methode und gleichem Basissatz berechnet.

Die Berechnung der Strukturen der Addukt-Anionen von Dicyanamid, Tricyanmethanid und Tetracyanidoborat wurden auf 6-31+G(d)-Niveau durchgeführt. Die Berechnung der Wechselwirkungsenergie erfolgte bei dem Tricyanmethanid-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt zu Testzwecken mit drei unterschiedliche Typen von Basissätzen: 6-31+G(d), aug-cc-pVDZ und 6-311+G(2df). Aufgrund der begrenzten Kapazitäten wurden aber alle Rechnungen auf B3LYP/6-31+G(d)-Niveau durchgeführt. Für das größte Addukt-Anion [B{CN·B(C₆F₅)₃}]⁻ wurden bei der Verwendung von 8 CPUs über 8 Wochen nur 14 Optimierungsschritte berechnet. Die Endenergie wurde auf der Grundlage der Berechnungen abgeschätzt. Die Reaktionsenergie bei der Adduktbildung wurde mit Hilfe der totalen Energie ohne thermische Korrekturen abgeschätzt. Aufgrund der Größe der Systeme waren Frequenzrechnungen nicht möglich. NBO-Analysen^[49-52] wurden für die optimierten Strukturen mit der Methode B3LYP/6-31+G(d) durchgeführt.

F Literaturverzeichnis

1. S. Lancaster, D. Walker, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1533-1534.
2. J. Zhou, S. Lancaster, D. Walker, S. Beck, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 223-237.
3. M. Hannant, J. Wright, S. Lancaster, D. Hughes, P. Horton, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **2006**, 2415-2426.
4. I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116-2142.
5. S. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927-942.
6. C. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133-139.
7. C. Angell, W. Xu, *Science* **2003**, *302*, 422-425.
8. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in synthesis*. Wiley-VCH, **2003**.
9. I. Krossing, I. Raabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7571-7577.
10. H. Shobukawa, H. Tokuda, S. Tabata, M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 1-5.
11. P. Wang, S. Zakeeruddin, M. Shaik, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2694-2696.
12. H. Shobukawa, H. Tokuda, A. Susan, M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3872-3877.
13. P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J. Moser, J. Teuscher, W. Kantelehner, J. Mezger, E. Stoyanov, S. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6850-6856.
14. F. Mazille, Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, S. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Dyson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1585-1590.
15. S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, M. Watanabe, N. Terada, *Chem. Commun.* **2006**, 544-545.
16. M. Moran, G. Schrobilgen, C. Steinberg, R. Suontamo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5533-5548.
17. I. Raabe, D. Himmel, S. Mueller, N. Trapp, M. Kaupp, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2008**, 946-956.
18. A. Bihlmeier, M. Gonsior, I. Raabe, N. Trapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5041-5030.
19. I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603-4604.
20. I. Krossing, L. Van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700-711.
21. V. Bardin, H. Frohn, *Main Group Met. Chem.* **2002**, *25*, 589-613.
22. H. Frohn, N. Adonin, V. Bardin, V. Starichenko, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *117*, 115-120.
23. A. Massey, A. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245-250.
24. J. Plešek, T. Jelinek, S. Hermanek, B. Stibr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 819-829.
25. C. Tsang, Q. Yang, E. Tung-Po Sze, T. Mak, D. Chan, Z. Xie, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5851-5858.
26. Z. Xie, C. Tsang, N. Tung-Po, E. Sze, Q. Yang, D. Chan, T. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6444-6451.
27. Z. Xie, C. Tsang, F. Xue, T. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 197-204.
28. T. Barbarich, S. Handy, S. Miller, O. Anderson, P. Grieco, S. Strauss, *Organometallics* **1996**, *15*, 3776-3778.
29. T. Barbarich, S. Miller, O. Anderson, S. Strauss, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 289-331.
30. M. Gonsior, I. Krossing, N. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1821-1830.

31. S. Ivanova, B. Nolan, Y. Kobayashi, S. Miller, O. Anderson, S. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503-509.
32. I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490-502.
33. I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83-90.
34. M. Metz, D. Schwartz, C. Stern, P. Nickias, T. Marks, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1368-1372.
35. T. Cameron, I. Krossing, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4488-4490.
36. H. Mercier, J. Saunders, G. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2921-2937.
37. D. Van Seggen, P. Hurlburt, O. Anderson, S. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3453-3464.
38. S. Brownstein, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 605-609.
39. K. Christe, W. Maya, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1253-1257.
40. K. Christe, X. Zhang, R. Bau, J. Hegge, G. Olah, G. Prakash, J. Sheehy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 481-487.
41. P. Dean, R. Gillespie, R. Hulme, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 990-991.
42. T. Drews, W. Koch, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4379-4384.
43. R. Faggiani, D. Kennepohl, C. Lock, G. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 563-571.
44. R. Minkwitz, C. Hirsch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2249-2254.
45. H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2506-2530.
46. S. Lancaster, A. Rodriguez, A. Lara-Sanchez, M. Hannant, D. Walker, D. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2002**, *21*, 451-453.
47. R. Lapointe, G. Roof, K. Abboud, J. Klosin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9560-9561.
48. D. Vagedes, G. Erker, F. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 148-155.
49. J. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1988**, *169*, 41-62.
50. E. Glendening, A. Reed, J. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*.
51. F. Weinhold, J. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, **1988**. 227-236.
52. F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005**.
53. T. Klapötke, A. Schulz, *Quantum Chemical Methods in Main Group Chemistry*, John Wiley & Sons, **1998**.
54. W. Madelung, E. Kern, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1922**, *427*, 1-26.
55. F. Thalhammer, H. Trautz, (Skw Trostberg Ag), **2000**, DE 19904877 A1.
56. E. Irran, B. Jürgens, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5372-5381.
57. H. Brand, Dissertation, Universität München. **2009**.
58. Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, A. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1458-1462.
59. C. Fredlake, J. Crosthwaite, D. Hert, S. Aki, J. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954-964.
60. H. Schmidtman, *Ber.* **1896**, *29*, 1168-1175.
61. E. Cox, A. Fontaine, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1954**, 948-950.
62. W. Middleton, V. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2788-2795.
63. W. Middleton, E. Little, D. Coffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2795-2806.
64. S. Trofimenko, E. Little, H. Mower, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 433-438.
65. R. Gompper, W. Töpfl, *Ber.* **1962**, *95*, 2861-2870.
66. C. Varaprasad, D. Brarwkar, H. Abdellaoui, S. Chakrarty, M. Allan, H. Chen, W. Zhang, J. Wu, R. Tam, R. Hamatake, S. Lang, Z Hong, *Bio. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 3975-3980.
67. L. Henriksen, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 432-437.
68. K. Jensen, L. Henriksen, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 1107-1128.

69. J. Elvidge, P. Judson, A. Percival, R. Shah, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1983**, 1741-1744.
70. R. Gompper, W. Töpfl, *Ber.* **1962**, 95, 2871-2880.
71. R. Mohareb, S. Sherif, A. Habashi, N. Abdel-Sayed, S. Osman, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1995**, 60, 1578-1586.
72. E. Söderbäck, *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 362-376.
73. H. Edwards, J. Kendall, 2.533.233, **1950**, USA.
74. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Tab. 3.33*. Thieme, **2005**.
75. J. Enemark, R. Holm, *Inorg. Chem.* **1964**, 1516-1521.
76. H. Köhler, B. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 344, 63-71.
77. H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 331, 237-248.
78. J. Salyn, H. Köhler, W. Nefedow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 433, 13-18.
79. R. Beaumont, K. Aspin, T. Demas, J. Hoggatt, G. Potter, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 84, 141-147.
80. R. Srinivasana, S. Tragl, H. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1075-1078.
81. P. Andersen, B. Klewe, E. Thom, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 1530-1542.
82. K. Hipps, A. Aplin, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5459-5464.
83. M. Hvastijova, J. Kozisek, J. Kohout, *Transition Met. Chem.* **1995**, 20, 276-279.
84. H. Brand, J. Liebmann, A. Schulz, P. Mayer, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4294-4308.
85. J. Witt, D. Britton, *Acta Crystallogr.* **1971**, B27, 1835-1836.
86. E. Bernhardt, B. Bley, R. Wartchow, H. Willner, E. Bill, P. Kuhn, I. Sham, M. Bodenbinder, R. Brochler, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7188-7200.
87. E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1229-1234.
88. D. Feller, D. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 5136-5143.
89. H. Meerwein, V. Hederich, K. Wunderlich, *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **1958**, 291, 541-554.
90. T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1015-1022.
91. C. Bergquist, B. Bridgewater, C. Harlan, J. Norton, R. Friesner, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10581-10590.
92. D. Bradley, A. Keefe, M. Motevalli, D. Zheng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3931-3936.
93. A. Siedle, W. Lamanna, R. Newmark, J. Stevens, D. Richardson, M. Ryan, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 66, 215-224.
94. P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3926-3945.
95. I. Vei, S. Pascu, M. Green, J. Green, R. Schilling, G. Anderson, L. Rees, *Dalton Trans.* **2003**, 2550-2557.
96. A. Danopoulos, J. Galsworthy, M. Green, S. Cafferkey, L. Doerrer, M. Hursthouse, *Chem. Commun.* **1998**, 2529-2530.
97. L. Doerrer, J. Galsworthy, M. Green, M. Leech, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2483-2488.
98. L. Doerrer, J. Galsworthy, M. Green, M. Leech, M. Mueller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3191-3194.
99. L. Doerrer, A. Graham, M. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3941-3946.
100. L. Doerrer, M. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4325-4329.
101. H. Jacobsen, H. Berke, S. Doering, G. Kehr, G. Erker, R. Froehlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, 18, 1724-1735.
102. D. Hofmann, *Acta Crystallogr.* **2002**, B57, 489-493.
103. H. Jenkins, H. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3609-3620.

104. L. Glasser, H. Jenkins, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 866-874.
105. H. Jenkins, J. Liebman, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6359-6372.
106. R. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751-767.
107. L. Glasser, H. Jenkins, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6195-6202.
108. T. Mallouk, G. Rosenthal, G. Muller, R. Busasco, N. Barlett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3167-3173.
109. U. Preiss, J. Slattery, I. Krossing, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 2290-2295.
110. D. Fiacco, Y. Mo, S. Hunt, M. Ott, A. Roberts, K. Leopold, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 484-493.
111. S. Kristyán, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 175-180.
112. P. Jutzi, C. Müller, A. Stammler, H. Stammler, *Organometallics* **2000**, *19*, 1442-1444.
113. B. Jürgens, W. Milius, P. Morys, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 91-97.
114. K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum-Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1996**.
115. M. Deetlefs, K. Seddon, M. Shara, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 317-326.
116. G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures.* **1997**.
117. G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures.* **1997**.
118. G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2.* **2004**.
119. M. J. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, Jr. J. Montgomery, T. Vreven, K. Kudin, J. Burant, J. Millam, S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. Knox, H. Hratchian, J. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. Stratmann, O. Yazyev, A. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, P. Ayala, K. Morokuma, G. Voth, P. Salvador, J. Dannenberg, V. Zakrzewski, S. Dapprich, A. Daniels, M. Strain, O. Farkas, D. Malick, A. Rabuck, K. Raghavachari, J. Foresman, J. Ortiz, Q. Cui, A. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Martin, D. Fox, T. Keith, M. Al-Laham, C. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. Wong, C. Gonzalez, J. Pople, *Gaussian 03, Revision E.01.* **2004**.