

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT  
WÜRZBURG



---

*Cyanoborate:*  
*Synthesen, Ionische Flüssigkeiten und*  
*Koordinationsverbindungen*  
*sowie*  
*die Chemie des Bor-zentrierten*  
*Nukleophils  $B(CN)_3^{2-}$*

---

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von  
**Johannes Landmann**  
aus Amorbach

Würzburg 2017



**Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg**

am: 23.08.2017

**Gutachter der schriftlichen Arbeit**

1. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze
2. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

**Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums**

1. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
2. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel
4. Prüfer: Prof. Dr. Tobias Hertel
5. Prüfer: Jun.-Prof. Dr. Ann-Christin Pöppler

**Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums**

am: 27.10.2017

**Doktorurkunde ausgehändigt**

am: .....



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2012 bis Juli 2017 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Maik Finze durchgeführt.



## Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl-Substituent
bipy	2,2'-Bipyridin
bpp	2,6-Bis( <i>N</i> -pyrazolyl)pyridin
cAAC	cyclisches (Alkyl)(amino)carben
C <sub>Ar</sub>	Kohlenstoffatom am Aromaten
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DOSY	„diffusion ordered spectroscopy“ (diffusionsabhängige Spektroskopie)
DSC	„differential scanning calorimetry“ (dynamische Differenzkalorimetrie)
DSSC	„dye-sensitized solar cell“ (Farbstoffsolarzelle)
EMIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium
EPR	„electron paramagnetic resonance“ (Elektronenspinresonanz)
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
ex.	„excess“ (Überschuss)
HOMO	„highest occupied molecular orbital“ (höchstes besetztes Molekülorbital)
IL	„Ionic Liquid“ (Ionische Flüssigkeit)
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
kat.	katalytisch
Kat	Kation
L	Ligand
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	„lowest unoccupied molecular orbital“ (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MAS	„magic angle spinning“ (Rotation im magischen Winkel)
Me	Methyl
Mes	Mesitylen
n.b.	nicht bestimmt
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	„nuclear magnetic resonance“ (Kernspinresonanz)
pbp	6-( <i>N</i> -pyrazolyl)-2,2'-bipyridin
Ph	Phenyl
phen	Phenanthrolin
R	Alkyl-Gruppe
R <sup>f</sup>	Perfluoralkyl-Gruppe
RT	Raumtemperatur
RTIL	„Room Temperature Ionic Liquid“ (bei Raumtemperatur flüssige Ionische Flüssigkeit)
S <sub>dp</sub>	Siedepunkt
S <sub>N</sub> Ar	nukleophile aromatische Substitution
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
trpy	Terpyridin
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann
vol.-%	Volumenprozent





# INHALTSVERZEICHNIS

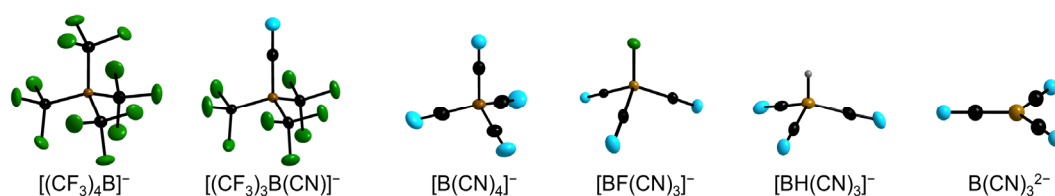
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>- 1 -</b>
1.1 Anwendungen von Cyanoborat-Anionen .....	- 1 -
1.2 Bor-zentrierte Nukleophile .....	- 5 -
1.3 Elektronenpräzise Diboran(6)-Verbindungen .....	- 8 -
1.4 Zielsetzung und Aufgabenstellung .....	- 10 -
<b>2 Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse</b> .....	<b>- 13 -</b>
2.1 Verbesserte Synthese von Cyanoboraten mittels $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Katalyse .....	- 13 -
2.1.1 Synthese von Tricyanofluoroboraten $M[\text{BF}(\text{CN})_3]$ ( $M = \text{Alkalimetall}$ ) .....	- 13 -
2.1.2 Synthese von Perfluoralkylcyano(fluoro)boraten $M[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{BF}_x(\text{CN})_{3-x}]$ ( $M = \text{K, org. Kation; } n = 1-4; x = 0-3$ ) .....	- 16 -
2.2 Effiziente Synthesen von Salzen des Tricyanoborat-Dianions $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ .....	- 19 -
2.2.1 Mittels Reduktion des Tricyanofluoroborat-Anions $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ .....	- 19 -
2.2.2 Mittels Deprotonierung des Tricyanohydridoborat-Anions $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ .....	- 21 -
2.3 $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ als Bor-zentriertes Nukleophil .....	- 24 -
2.3.1 Umsetzung mit kleinen Molekülen .....	- 24 -
2.3.2 Umsetzung mit teil- und perfluorierten Aromaten .....	- 28 -
2.4 Kopplungsreaktion zum Hexacyanodiboran(6)-Dianion $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ .....	- 32 -
2.5 Einsatz der Borat-Anionen in Materialien.....	- 36 -
2.5.1 Ionische Flüssigkeiten .....	- 36 -
2.5.2 Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Komplexe .....	- 40 -
<b>3 Literaturverzeichnis</b> .....	<b>- 43 -</b>
<b>4 Veröffentlichungen</b> .....	<b>- 47 -</b>
4.1 Artikel in Fachzeitschriften .....	- 47 -
4.1.1 Veröffentlichung I .....	- 49 -
4.1.2 Veröffentlichung II .....	- 51 -
4.1.3 Veröffentlichung III .....	- 53 -
4.1.4 Veröffentlichung IV .....	- 55 -
4.1.5 Veröffentlichung V .....	- 57 -
4.1.6 Veröffentlichung VI .....	- 59 -
4.2 Patentanmeldungen .....	- 61 -
4.2.1 Veröffentlichung PI .....	- 63 -
4.2.2 Veröffentlichung PII .....	- 65 -
4.2.3 Veröffentlichung PIII .....	- 67 -
4.2.4 Veröffentlichung PIV .....	- 69 -
<b>5 Zusammenfassung</b> .....	<b>- 71 -</b>
<b>6 Summary</b> .....	<b>- 77 -</b>
<b>7 Anhang</b> .....	<b>- 83 -</b>
7.1 Abdruckgenehmigungen.....	- 83 -
7.2 Liste der Veröffentlichungen .....	- 85 -



# 1 EINLEITUNG

## 1.1 Anwendungen von Cyanoborat-Anionen

Einfache Borat-Anionen wecken aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in Forschung und Industrie in den letzten Jahrzehnten zunehmendes Interesse. Im Gegensatz zu komplexer aufgebauten Borclustern besitzen diese nur ein zentrales Bor-Atom mit (meist) vier gebundenen Substituenten und daher einer negativen Ladung, welche zur Stabilisierung durch elektronenziehende Gruppen abgeschwächt werden muss. Als besonders effektiv für die Verteilung der am Bor-Zentrum lokalisierten negativen Ladung haben sich Cyanogruppen erwiesen. Einer der wichtigsten Vertreter dieser Borat-Anionen ist daher das seit mehr als 15 Jahren bekannte und intensiv untersuchte homoleptische Tetracyanoborat-Anion  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  (**Abbildung 1.1.1**),<sup>[1]</sup> welches mittlerweile als Archetyp für Cyanoborat-Anionen anzusehen ist. Es weist in Salzen sowohl mit organischen als auch mit Alkalimetallkationen eine außerordentlich hohe thermische und elektrochemische Stabilität auf. So ist das Kaliumsalz bis 510 °C stabil<sup>[2]</sup> und das elektrochemische Fenster ( $\Delta E$ ) des  $[\text{EMIm}]^+$ -Salzes (EMIm = 1-Ethyl-3-methylimidazolium) beträgt 4.4 V.<sup>[3]</sup> Die chemische Stabilität wird dadurch deutlich, dass reaktive Kationen wie  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^{+[4]}$  und  $\text{Ph}_3\text{C}^{+[5]}$  als Tetracyanoborat-Salze isolierbar sind. Neben diesem stabilisierenden Effekt der Ladungsverteilung weg vom zentralen Bor-Atom auf eine größere Oberfläche durch die elektronenziehenden  $\text{CN}^-$ -Gruppen nimmt auch die Coulomb-Wechselwirkung des Anions als Ganzes ab, was die Fähigkeit herabsetzt, koordinative Bindungen einzugehen. Ähnlich positive Auswirkungen auf die Stabilität bzw. Koordinationsfähigkeit üben Perfluoralkylgruppen auf Borat-Anionen aus. Dies zeigt beispielsweise das erstmals aus  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  hergestellte,<sup>[6]</sup> ebenfalls äußerst robuste Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion  $[(\text{CF}_3)_4\text{B}]^-$ .<sup>[6a, 7]</sup>



**Abbildung 1.1.1** Beispiele für wichtige Perfluoralkyl- bzw. Cyanoborat-Anionen.

### *Ionische Flüssigkeiten mit Cyanoborat-Anionen*

Solche schwach koordinierende Anionen werden kombiniert mit geeigneten, meist organischen Kationen als Ionische Flüssigkeiten (ILs) eingesetzt. Besonders in den letzten 20 Jahren haben diese ILs immenses Interesse geweckt, da sie wegen ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften die Realisierung neuer technischer Anwendungen ermöglichen. Diese Salze sind per Definition<sup>[8]</sup> bereits unter 100 °C, idealerweise sogar bei Raumtemperatur flüssig, besitzen eine große elektrochemische Stabilität und aufgrund ihres ionischen Aufbaus eine gute elektrische Leitfähigkeit jedoch keinen messbaren Dampfdruck, wodurch sie vielseitig als Lösemittel anwendbar sind. In industriellem Interesse steht neben dem Einsatz in der Synthesechemie<sup>[9]</sup> zusätzlich die Verwendung als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien<sup>[10]</sup> und Superkondensatoren.<sup>[11]</sup> Besonders intensiv untersucht werden aktuell Farbstoffsolarzellen („Grätzel-Zellen“) mit Borat-haltigen ILs als Lösemittel bzw. Elektrolyt.<sup>[12]</sup> Salze mit dem  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion

zeigen in diesen Zellen teilweise bessere Betriebseigenschaften als andere Ionische Flüssigkeiten,<sup>[13]</sup> weshalb sie bereits das Stadium von reinen Forschungschemikalien verlassen haben. Die industrielle Produktion sowie der kommerzielle Einsatz dieser ILs in unterschiedlichen Bauteilen wie Farbstoff-solarzellen nehmen daher stetig zu.

Gleichzeitig wird versucht, die Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten weiter zu optimieren bzw. diese genauer auf die jeweilige Anwendung abzustimmen. Ausschlaggebend ist neben den oben genannten Stabilitäten insbesondere die Zähigkeit (Viskosität), die möglichst niedrig sein sollte, da hiervon direkt der Ladungstransport und damit die elektrischen Parameter abhängig sind. Neben dem genannten homoleptischen  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion sind daher auch gemischte Cyanoborat-Anionen mit Hydrido- ( $[\text{BH}_{4-x}(\text{CN})_x]^-$ ) oder Fluorosubstituenten ( $[\text{BF}_{4-x}(\text{CN})_x]^-$ ;  $x = 1-3$ ) als  $[\text{EMIm}]^+$ -Salze Gegenstand aktueller Forschung.<sup>[3]</sup> Diese weisen niedrigere Schmelzpunkte und Viskositäten auf als  $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ , was vor allem an der niedrigeren lokalen Symmetrie am Bor-Atom und dem geringeren Molekulargewicht der Anionen liegt. Die Tricyanoborate  $[\text{EMIm}][\text{BF}(\text{CN})_3]$  und  $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$  stellen in der jeweiligen Reihe  $[\text{EMIm}][\text{BY}_{4-x}(\text{CN})_x]$  ( $x = 0-4$ ;  $Y = \text{H}, \text{F}$ ) den besten Kompromiss aus einerseits Hydrophobie, niedrigem Schmelzpunkt, niedriger Viskosität und andererseits chemischer, thermischer sowie elektrochemischer Stabilität dar, was für den Einsatz in elektrochemischen Anwendungen ideal ist.

#### *Synthesen von Salzen mit dem Anion $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$*

Das  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion wurde erstmals Anfang dieses Jahrtausends bei der Synthese von Tetracyanoboraten NMR-spektroskopisch beobachtet.<sup>[6a, 14]</sup> Kurz darauf wurden die Kristallstrukturen in Cu(I)- und Ag(I)-Koordinationsnetzwerken der empirischen Formel  $\text{M}[\text{BF}(\text{CN})_3] \cdot \text{NCMe}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ) bestimmt, wobei genauere Synthesevorschriften fehlen.<sup>[14]</sup> Es wird lediglich davon berichtet, dass das Borat aus  $[\text{BF}_4]^-$ -Salzen mit drei Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  direkt zugänglich ist. Erst später wurden die ersten experimentellen Details publiziert, wobei die Synthesen ebenfalls von  $\text{M}[\text{BF}_4]$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{K}$ ) und  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  ausgehen (**Schema 1.1.1**).<sup>[15]</sup> Die Reaktionszeiten von – je nach Kation – einer Woche bis zu einem Monat und Erhitzen zum Rückfluss (ca. 120 °C) sind jedoch wenig praktikabel, zumal das Produkt mit ca. 5% der Zwischenstufe  $\text{M}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$  verunreinigt war. Nichtsdestotrotz wurden dadurch thermische, spektroskopische und strukturelle Untersuchungen von Salzen des  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions ermöglicht. Mehr als zehn Jahre später wurden Zweistufen-Synthesen von dessen Salzen mit Tetraalkylammonium- und Tetraalkylphosphonium-Kationen in Autoklaven ( $T = 140-200$  °C) beschrieben (**Schema 1.1.1** unten), welche umständlich über das  $\text{Ag}^+$ -Salz zum  $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$  umgesalzt werden müssen.<sup>[16]</sup> Die Kaliumsalze jedoch eignen sich sehr gut um sie in Ionische Flüssigkeiten zu überführen.<sup>[17]</sup>

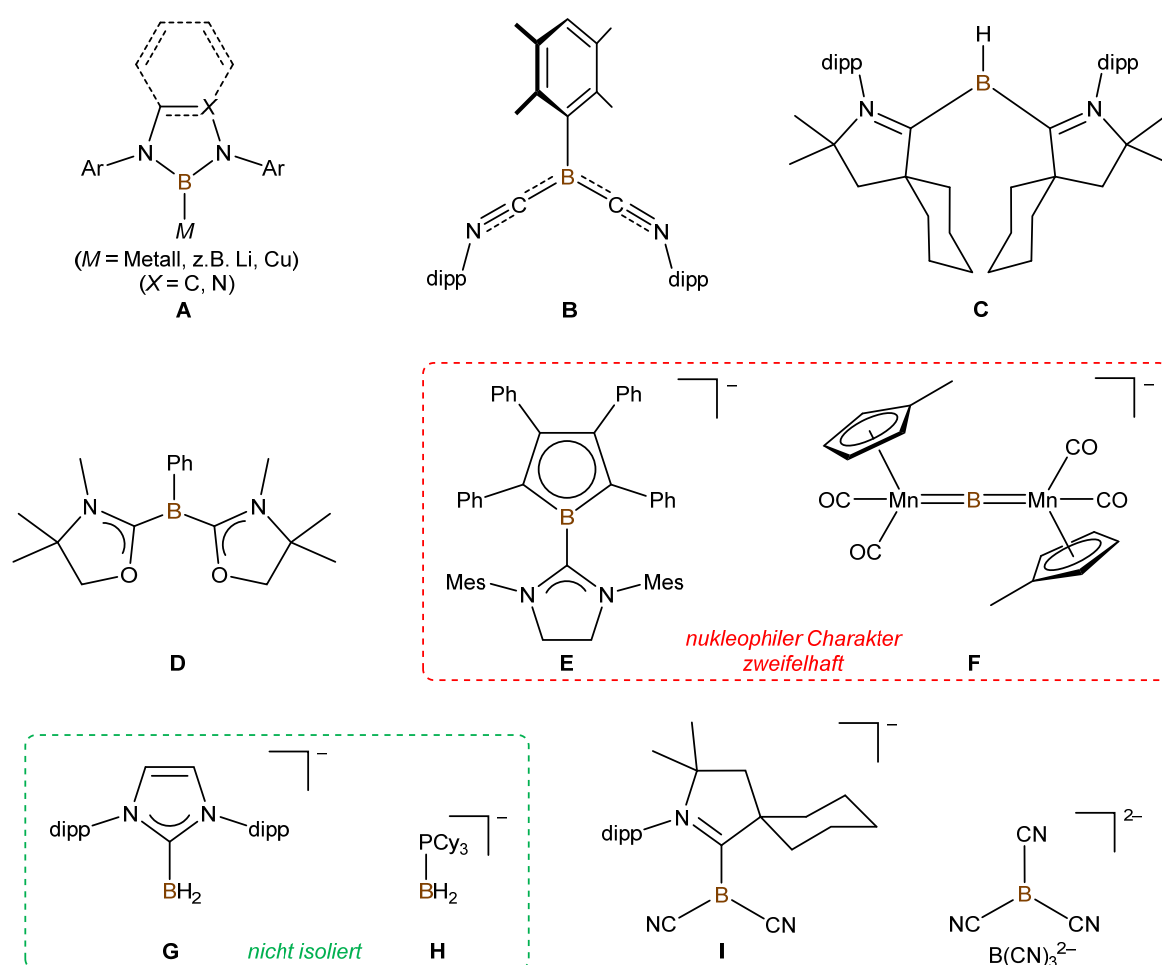
Somit erfordern die bis dato bekannten Umsetzungen zu  $\text{M}[\text{BF}(\text{CN})_3]$  ( $\text{M} = \text{Alkalimetall}$ ) entweder trotz hoher Temperaturen lange Reaktionszeiten oder umständliche Metathesen mit mäßigen Ausbeuten, weshalb nach wie vor nach einfacheren Synthesemethoden mit mildereren Bedingungen bzw. kürzeren Reaktionszeiten und somit einer leichteren Hochskalierung gesucht wurde. Eine deutlich verbesserte Synthese hierzu wird in Kapitel 2.1 vorgestellt.





## 1.2 Bor-zentrierte Nukleophile

Da Bor-Atome in Verbindungen in der Regel elektrophil bzw. Lewis-sauer reagieren, ist die Substanzklasse der Bor-zentrierten Nukleophile von grundlegendem Interesse.<sup>[30]</sup> In **Schema 1.2.1** sind wichtige Vertreter bzw. Typen von Vertretern dieser Verbindungen aufgeführt. Die Isolierung des ersten Bor-zentrierten Nukleophils (vgl. Typ **A** in **Schema 1.2.1**) gelang erst vor rund zehn Jahren und war ein wichtiger Schritt zum Erschließen dieses Typus, da dies erstmals die Untersuchung von dessen synthetischen Potential ermöglichte.<sup>[31]</sup> Hierbei handelt es sich um ein mit großen aromatischen Resten stabilisiertes lithiiertes Diazaborol-Anion, welches durch Reduktion des entsprechenden cyclischen Haloborans mit einem Überschuss Lithiumpulver in Gegenwart von katalytischen Mengen Naphthalin oder DBB (DBB = 4,4'-Ditertbutylbiphenyl) erhalten wurde, jedoch nur bis  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  in THF-Lösung stabil ist.<sup>[32]</sup>



**Schema 1.2.1** Ausgewählte Beispiele für bekannte Bor-zentrierte Nukleophile bzw. Typen dieser Verbindungsklasse (dipp = 2,6-Diisopropylphenyl; Cy = Cyclohexyl; Mes = Mesitylen).

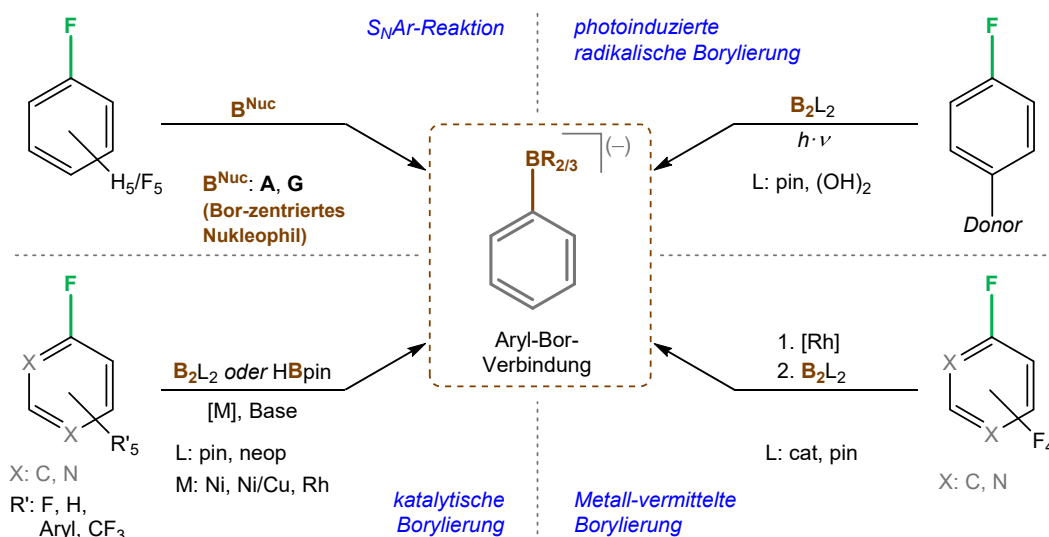
In den Folgejahren wurde über weitere mit Typ **A** verwandte Beispiele mit gesättigtem Rückgrat, anderen Substituenten und verschiedenen Metallen berichtet,<sup>[32-33]</sup> sowie über Boryl-Anionen mit einem weiteren Stickstoffatom im cyclischen Rückgrat, den Triazaborol-3-yl-Metall-Komplexen.<sup>[34]</sup> Diese mit Singulettcarbenen verwandten Verbindungen konnten ebenfalls erfolgreich auf deren nukleophiles Reaktionsvermögen hin untersucht und die Eignung zur Übertragung der Boryl-Funktion auf

verschiedene Substrate unter Beweis gestellt werden. Ein weiterer monovalenter Vertreter von Bor-zentrierten Nucleophilen stellt das mit zwei Isonitril-Liganden substituierte Molekül **B** dar.<sup>[35]</sup> Aber auch das Bis(cAAC)-stabilisierte Boryl **C** (cAAC = cyclisches (Alkyl)(amino)carben),<sup>[36]</sup> das Bis(oxazol-2-yliden)-phenylborylen **D**,<sup>[37]</sup> sowie wenige andere Beispiele<sup>[38]</sup> erweitern diese Verbindungsklasse. Das NHC-stabilisierte (NHC = *N*-heterocyclisches Carben)  $\pi$ -Boryl-Anion **E**<sup>[39]</sup> und der anionische Dimanganborylen-Komplex **F**<sup>[40]</sup> wurden zwar als weitere Vertreter der Bor-zentrierten Nucleophile diskutiert, jedoch konnte ihre Nucleophilie nicht zweifelsfrei bestätigt werden bzw. ein alternatives, nicht-nucleophiles Radikalverhalten für die beschriebenen Reaktionen wurden nachgewiesen.<sup>[35, 41]</sup> Darüber hinaus wurde von einigen Lewis-basischen Boryl-Anionen berichtet, deren nucleophiles Verhalten jedoch nur durch Abfangreaktionen bestätigt wurde und die selbst nicht isoliert werden konnten, so z.B. das Carben-stabilisierte Boryl-Anion  $\text{NHC-BH}_2^-$  (**G**, NHC = 1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden)<sup>[42]</sup> und das Phosphan-substituierte (*cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>P-BH<sub>2</sub><sup>-</sup> (**H**).<sup>[43]</sup>

Wie die genannten Beispiele zeigen, werden Boryl-Verbindungen zumeist mittels sterisch abschirmenden Carbenen stabilisiert, wobei sowohl NHC- als auch cAAC-Liganden zum Einsatz kommen. Im Falle des einfach-cAAC-substituierten Anions **I** wurden jedoch zusätzlich sterisch wesentlich weniger anspruchsvolle Cyanosubstituenten zur elektronischen Stabilisierung verwendet.<sup>[24a]</sup> Ebenfalls und ausschließlich mit CN-Gruppen substituiert ist das Tricyanoborat-Dianion  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ ,<sup>[28]</sup> welches das bislang einzig bekannte zweifach negativ geladene Boryl-Anion ist. Neuerdings wurde von weiteren sowohl CN- als auch Lewis-Basen-stabilisierten Bor-Nucleophilen berichtet, was die zunehmende Bedeutung und das wachsende Interesse dieser Verbindungsklasse nochmals unterstreicht.<sup>[24b, 44]</sup>

Wie bereits unter 1.1 erwähnt, wurde zwar die Vermutung geäußert, dass das Dianion eine reichhaltige Chemie als Bor-zentriertes Nucleophil zeigen könnte,<sup>[28]</sup> jedoch gab es hierzu noch keine systematische Untersuchung. Dagegen wurde die Nucleophilie des Bor-Atoms bei einigen anderen Verbindungen beispielsweise durch Reaktionen mit Alkyl- oder Übergangsmetallhalogeniden unter Beweis gestellt.<sup>[24a, 32, 37b]</sup> Generell muss jedoch festgehalten werden, dass die Chemie Bor-zentrierter Nucleophile erst am Anfang steht und viele für Carbanionen, d.h. Kohlenstoff-zentrierte Nucleophile, typische Reaktionen überhaupt nicht oder kaum untersucht wurden. Dementsprechend gibt es für Umsetzungen von Bor-zentrierten Nucleophilen mit fluorierten Aromaten bislang lediglich zwei Beispiele. So reagiert ein lithiiertes Boryl-Derivat des Typs **A** mit Hexa- oder Monofluorbenzol<sup>[32]</sup> und Anion **G** mit C<sub>6</sub>F<sub>6</sub><sup>[42]</sup> zur entsprechenden borylierten Benzolverbindung (**Schema 1.2.2**, links oben), jedoch in schlechten bis moderaten Ausbeuten.



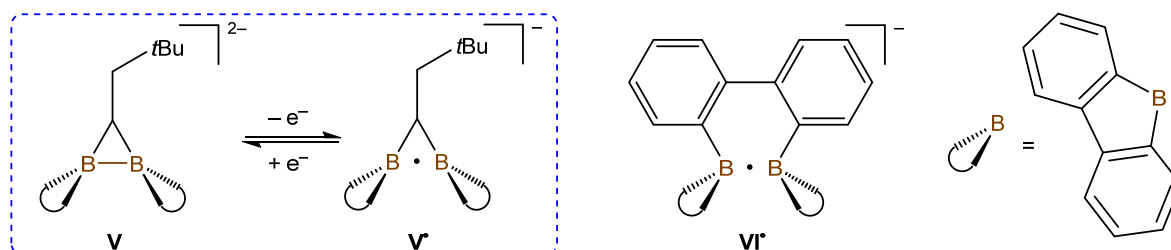


**Schema 1.2.2** Die aromatischen nukleophilen Substitution (oben links) und weitere Reaktionsarten, bei denen  $C_{Ar}-F$ - zu  $C_{Ar}-B$ -Bindungen konvertiert werden (cat = Catecholato; pin = Pinakolato; neop = Neopentylglykolato).

Das Interesse an Borylierungen durch Bor-zentrierte Nucleophile lässt sich gut anhand der Borylierung von Fluoraromaten verdeutlichen. Denn neben diesem Reaktionstyp gibt es weitere bekannte Borylierungsmethoden von Fluoraromaten, die jedoch gewisse Einschränkungen haben. Sie verlaufen beispielsweise Übergangsmetall-vermittelt bzw. -katalysiert, wobei entweder Nickel- oder Rhodium-Komplexe zum Einsatz kommen und die Substratwahl und Selektivität eingeschränkt ist (**Schema 1.2.2**, unten). Dabei wurde die Reaktivität gegenüber Benzolderivaten mit nur einem einzelnen Fluoratom<sup>[45]</sup> aber auch mit Polyfluorbenzolen intensiv untersucht.<sup>[46]</sup> Stark eingeschränkt ist die Borylierung von Polyfluorbenzolen, bei der ein Austausch ausschließlich in *ortho*-Position zu heteroaromatischen Substituenten stattfindet.<sup>[47]</sup> Daneben wurde ebenfalls bei perfluoriertem Toluol und Pyridin C–F-Borylierung beschrieben.<sup>[48]</sup>

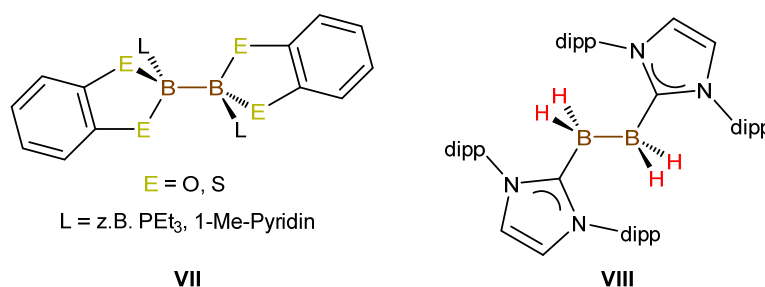


den H-Atomen hergestellt.<sup>[55]</sup> Die Verbindungen **IIIa** und **IIIb** sind durch die große sterische Abschirmung bei Raumtemperatur sowohl in Lösung als auch im Festkörper lagerfähig. Ähnlich wird das verwandte dimere 9H-9-Borafluoren-Dianion **IV** mit zwei großen bidentaten Biphenyldiyl-Liganden synthetisiert.<sup>[56]</sup> Das Dianion **V** (**Schema 1.3.2**) enthält einen stabilisierenden, verbrückenden Alkyl-Liganden und jeweils ebenfalls zwei Biphenyldiyl-Liganden.<sup>[57]</sup> Dieses wird ausgehend vom neutralen Diboran stufenweise über das Radikalanion **V<sup>•</sup>** erhalten. Letzteres Zwischenprodukt ist zusammen mit der ähnlichen Verbindung **VI<sup>•</sup>**<sup>[58]</sup> das einzig strukturell nachgewiesene Radikalanion dieser Art.



**Schema 1.3.2** Diboran(6)-Derivat **V**, sowie dessen Radikalvorstufe **V<sup>•</sup>** und dessen verwandtes System **VI<sup>•</sup>**.

Neben den genannten geladenen B–B-Systemen gibt es noch einige wenige neutrale Diboran-Derivate mit sechs Liganden. Genannt seien hier auch Lewis-Basen-Addukte von Diboran(4)-Verbindungen, wie zum Beispiel Bis(catecholato)diboran bzw. dessen Thioanalogon, welches mit zwei Phosphanen oder Pyridin-Derivaten koordiniert vorliegt (**VII**, **Schema 1.3.3**).<sup>[59]</sup> Bei der Reduktion von Carben-stabilisiertem Tribromboran NHC–BBr<sub>3</sub> mit Kaliumgraphit lässt sich neben B=B-Zweifachbindungsprodukten auch das neutrale luftstabile Diboran **VIII** isolieren.<sup>[60]</sup> Die Bildung von **VIII** lässt sich durch eine Wasserstoffabstraktion aus dem Lösemittel erklären.<sup>[61]</sup> Auch hier ist die Möglichkeit der Isolierung durch die verhältnismäßig hohe Stabilität der Substanz auf die sterische Abschirmung zurückzuführen.

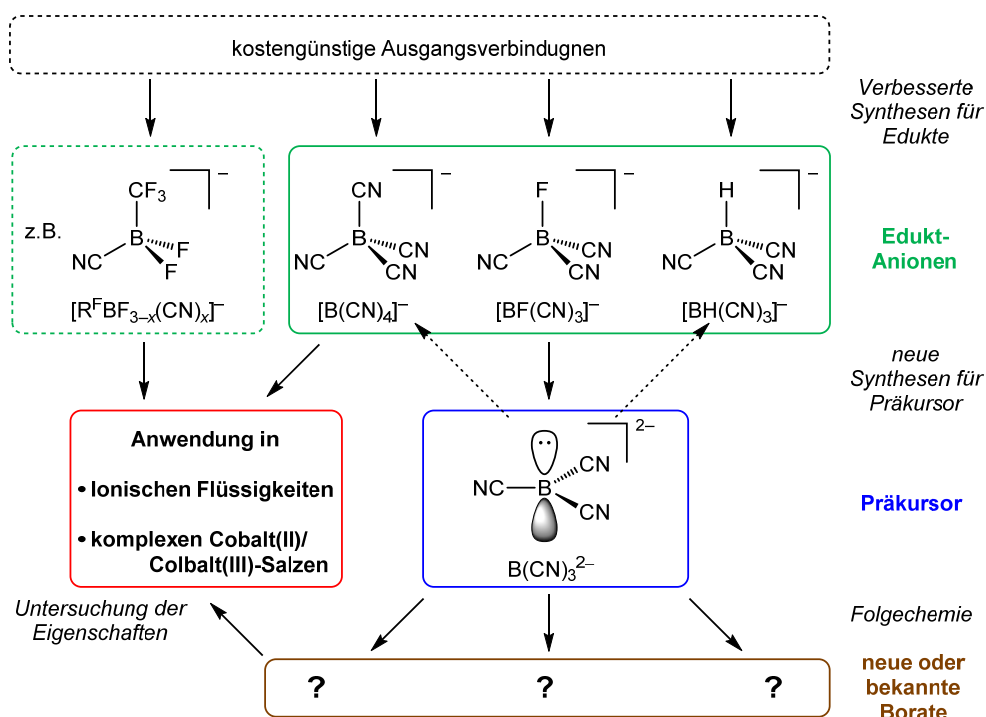


**Schema 1.3.3** Ausgewählte neutrale basenstabilisierte Diboran(4)-Derivate (*dipp* = 2,6-Diisopropylphenyl).

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass es nur sehr wenige Beispiele von Diboran(6)-Dianionen gibt, deren Liganden ausschließlich über Kohlenstoffatome an Bor gebunden sind. Diese sind dann meist sterisch überfrachtet und eine Applikationsmöglichkeit wird durch die häufige Instabilität erschwert.

## 1.4 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Wie in der Einleitung erwähnt, kommt einfachen Borat-Anionen zunehmend eine wichtige Rolle in technischen Anwendungen wie Ionischen Flüssigkeiten zu. Daher war und ist es von großem Interesse, die Synthesen von bereits bekannten Borat-Anionen, die für den Einsatz in Ionischen Flüssigkeiten geeignet sind, zu optimieren und die Reaktionsbedingungen so anzupassen, dass sie mit hoher Effizienz großtechnisch durchführbar sind. So wird der wichtigste Vertreter, das Tetracyanoborat, zwar inzwischen industriell hergestellt, allerdings ist eine kostengünstige Produktion immer noch nicht gewährleistet und alternative Synthesewege werden gesucht. Aber auch für das daraus synthetisierbare Tricyanoborat-Dianion, welches als potentieller Präkursor für die Herstellung einer Vielzahl neuer Borate angesehen wird,<sup>[28]</sup> sollten neue Synthesewege zugänglich gemacht werden. Da sich hierfür als Edukte früh Borate mit den Anionen  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  und  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  als geeignet herauskristallisiert hatten, sollten ebenfalls für Borate mit diesen Anionen hochskalierbare Synthesen entwickelt werden.



**Abbildung 1.4.1** Schematische Übersicht der Zielsetzungen dieser Arbeit.

Eine weitere Aufgabenstellung war die eingehende Untersuchung der Reaktivität des Tricyanoborat-Dianions gegenüber Elektrophilen, da es bislang nur wenige literaturbekannte Beispiele gab, die den synthetischen Einsatz von Bor-zentrierten Nucleophilen zeigen. So sollte gezeigt werden, dass das Dianion für den Einsatz als Präkursor zur Synthese neuer und auch bekannter Borate geeignet ist, die sonst nur über aufwändigere Reaktionspfade zugänglich sind.

Ferner wurden zwar bereits durch vorangegangene Arbeiten<sup>[62]</sup> teilweise Synthesen zu Perfluoralkylcyanoboraten beschrieben, jedoch fehlte bislang eine systematische Untersuchung ihrer Eigenschaften. Im Speziellen sollte die Auswirkung der Kettlänge der Perfluoralkylgruppe und der Anteil an

Cyanogruppen im Borat-Anion auf die Leitfähigkeit, die Viskosität und thermische Parameter der Ionischen Flüssigkeiten beleuchtet werden und so Schlüsse auf das Verhalten von Anionen und Kationen in den Salzen gezogen werden.

Neben der Anwendung von Cyanoborat-Anionen in Ionischen Flüssigkeiten sollten auch komplexe Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Salze hergestellt werden, die als Redox-Paar für den Einsatz in Farbstoffsolarzellen diskutiert werden.



## 2 ZUSAMMENFASSUNG UND EINORDNUNG DER ERGEBNISSE

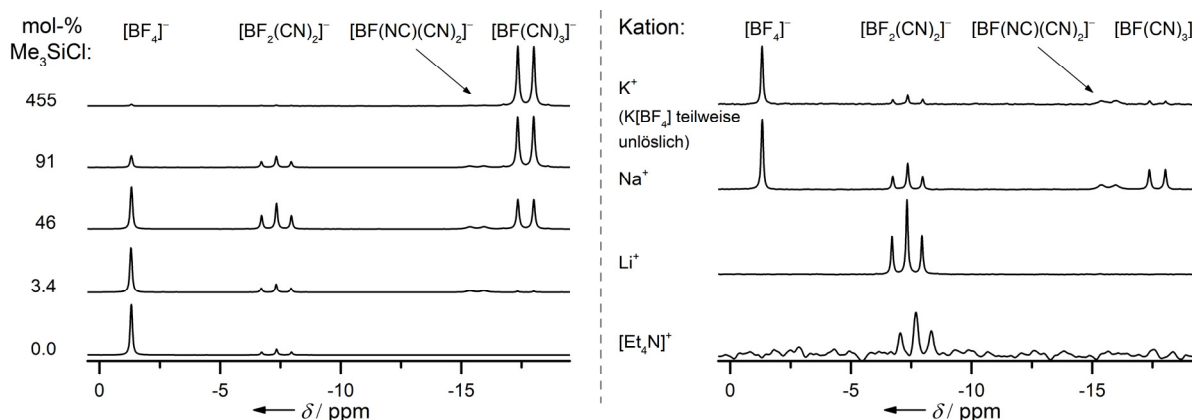
In diesem Kapitel werden die wichtigsten Aspekte aus den Publikationen zusammengefasst, die im Rahmen dieser Dissertation angefertigt wurden. Die komplette Liste der Veröffentlichungen ist in Kapitel 4 aufgeführt.

### 2.1 Verbesserte Synthese von Cyanoboraten mittels $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Katalyse

#### 2.1.1 Synthese von Tricyanofluoroboraten $M[\text{BF}(\text{CN})_3]$ ( $M = \text{Alkalimetall}$ )

Wie eingangs in Kapitel 1.1 beschrieben, weisen die bis zu unserer Publikation (Veröffentlichung I) beschriebenen Darstellungen für Salze des  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions allesamt entscheidende Nachteile auf, die deren Einsatz für skalierbare, wirtschaftlich nutzbare Synthesen verhinderten. Bei den meisten kommen  $[\text{BF}_4]^-$ -Salze als Edukt und als Cyanid-Übertragungsreagenz Trimethylsilylcyanid ( $\text{Me}_3\text{SiCN}$ ) zum Einsatz. Es hat sich gezeigt, dass sich die Reaktionsbedingungen drastisch verbessern lassen, wenn zum Reaktionsgemisch solcher Umsetzungen Lewis-Säuren wie Trimethylsilylchlorid ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ) zugegeben werden. Im Folgenden werden dessen Einfluss sowie der des Kations des eingesetzten Tetrafluoroborates auf die Reaktionsgeschwindigkeiten und den -verlauf aufgezeigt und diskutiert, sowie auftretende Zwischenprodukte beschrieben.

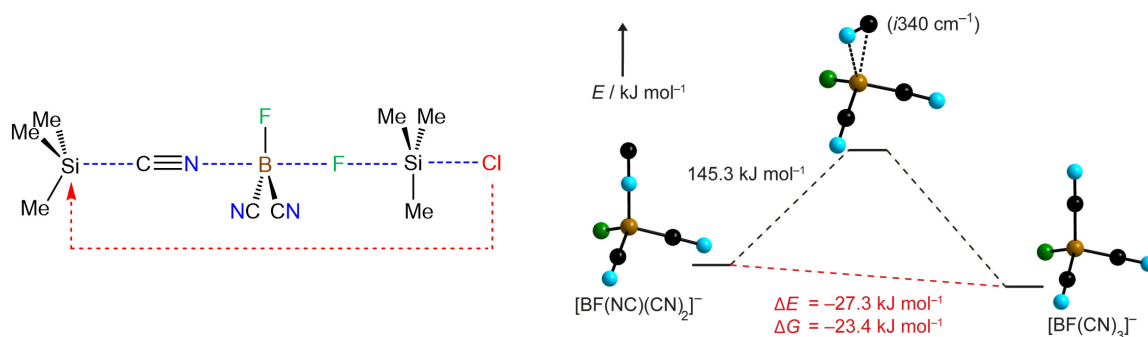
Die Geschwindigkeit des sukzessiven Austauschs von Fluoro- gegen Cyanosubstituenten nimmt bei dieser Reaktion ausgehend von  $M[\text{BF}_4]$  ( $M = \text{Alkalimetall}$ ) mit zunehmendem Cyanogehalt deutlich ab, wobei  $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$  spektroskopisch nicht beobachtet wurde. Dies geht mit der Zunahme der B–F- und B–CN-Bindungsstärke einher. Wird die Reaktion mit  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  und reinem  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  durchgeführt, ist nach einem Tag bei  $80^\circ\text{C}$  das gesamte Edukt zum Difluorborat  $\text{Na}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$  reagiert, jedoch verharrt die Reaktion weitgehend auf dieser Stufe und selbst nach drei Tagen werden  $^{19}\text{F}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch nur kleinste Mengen des Zwischenprodukts  $[\text{BF}(\text{NC})(\text{CN})_2]^-$  und keinerlei  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  beobachtet (**Abbildung 2.1.1**). Wird dagegen  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  zu Beginn der Reaktion zugesetzt, läuft die Reaktion wesentlich schneller ab und schon nach wenigen Stunden werden signifikante Mengen an  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  gebildet.



**Abbildung 2.1.1**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Reaktionsgemische der Umsetzung von  $[\text{BF}_4]^-$ -Salzen mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  nach 2h bei  $80^\circ\text{C}$ . Links:  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  in Gegenwart unterschiedlicher Mengen  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (mol-% bzgl. Anzahl zu substituierender F-Atome =  $3 \cdot n([\text{BF}_4]^-)$ ). Rechts: verschiedene Kationen und 50 mol-%  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (bei  $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ : 20 h).

So ist bei Zugabe von sehr großen Mengen die Umsetzung sogar bei Raumtemperatur nach zehn Tagen vollständig (vgl. 30 Tage unter Rückfluss ohne Zugabe von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in **Schema 1.1.1**)<sup>[15]</sup>, bei 80 °C ist sie bereits nach zwei Stunden beinahe abgeschlossen. Allerdings findet die Reaktion auch bei deutlich niedrigeren Gehalten des Trimethylsilylchlorids von unter 5 mol-% statt und durch Erhöhung der Temperatur auf 80 °C wird  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  bereits nach wenigen Stunden erhalten. In **Abbildung 2.1.1** sind links die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen mit unterschiedlichen Gehalten an  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  gezeigt.

Bei den Umsetzungen gab es keine Hinweise darauf, dass das eingesetzte  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  verbraucht wird, sondern als Katalysator wirkt und entsprechend wieder regeneriert wird. So fiel während der Reaktionen weder  $\text{NaCl}$  aus noch zeigten sich in den NMR-Spektren der Reaktionsgemische Hinweise auf chlorierte Borat-Zwischenstufen. In **Abbildung 2.1.2** ist die vorgeschlagene Wirkungsweise der Lewis-Säure Trimethylsilylchlorid auf die Fluorid-Austausch-Reaktion von  $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$  gezeigt, welcher zur Bildung des Zwischenproduktes  $[\text{BF}(\text{NC})(\text{CN})_2]^-$  führt.



**Abbildung 2.1.2** Vorgeschlagener Mechanismus der  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Katalyse des F/CN-Austauschs an  $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  (links). Berechnete Isomerisierung von  $[\text{BF}(\text{NC})(\text{CN})_2]^-$  zu  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  (rechts; B3LYP/6-311+G(d)).

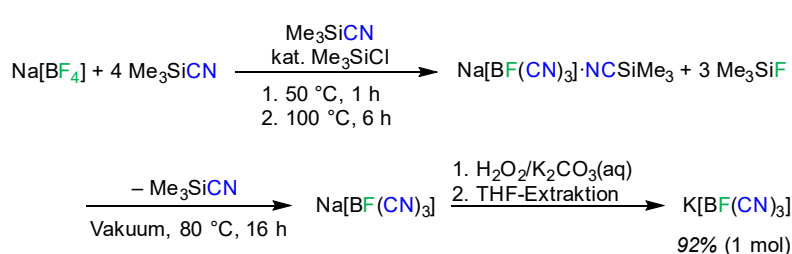
Durch die  $\text{Si}\cdots\text{F}$ -Wechselwirkung des Si-Zentrums der Lewis-Säure  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  wird die B–F-Bindung des Borat-Anions geschwächt und der nukleophile Angriff des Cyanidions von  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  an das Bor-Atom erleichtert. Der Übergangszustand stellt somit eine pentakoordinierte Silicium-Spezies dar. Da in Trimethylsilylcyanid das gezeigte Isomer weit häufiger vorliegt als die Isocyanid-Form<sup>[63]</sup> ist die Bildung von  $[\text{BF}(\text{NC})(\text{CN})_2]^-$  begünstigt und die direkte Entstehung des thermodynamisch stabileren Endproduktes  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  nur eine Nebenreaktion. In Gegenwart von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und bei leicht erhöhten Temperaturen findet dann die Isomerisierung der Isocyanid-Gruppe statt – in reinem  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  erfolgt diese bei gleicher Temperatur nicht. Dies und die hohe Aktivierungsbarriere für die Isomerisierung der Isocyanid-Gruppe in  $[\text{BF}(\text{NC})(\text{CN})_2]^-$  von  $145 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (**Abbildung 2.1.2** rechts) weisen darauf hin, dass es sich dabei um eine  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -vermittelte intermolekulare Reaktion handelt. Ein weiteres Indiz ist die Abwesenheit von  $[\text{BF}(\text{NC})(\text{CN})_2]^-$  in Reaktionen ohne  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  bei sehr hohen Temperaturen, in denen vermutlich die intramolekulare Isomerisierung überwiegt.<sup>[15]</sup> Eine Beteiligung von pentakoordinierten Spezies des Typs  $\text{Me}_3\text{SiCl}\cdots\text{SiMe}_3\text{CN}$ , wie sie in ähnlichen Reaktionen diskutiert werden,<sup>[63-64]</sup> konnte durch Raman-Experimente an  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ - $\text{Me}_3\text{SiCN}$ -Mischungen verschiedener Konzentrationen weitgehend ausgeschlossen werden, da in den Proben keine Veränderung der Schwingungsbande  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  beobachtet wurde.

Neben der Menge an zugesetztem Trimethylsilylchlorid spielt das Kation des Tetrafluoroborates eine entscheidende Rolle für die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies wurde in Vergleichsreaktionen von

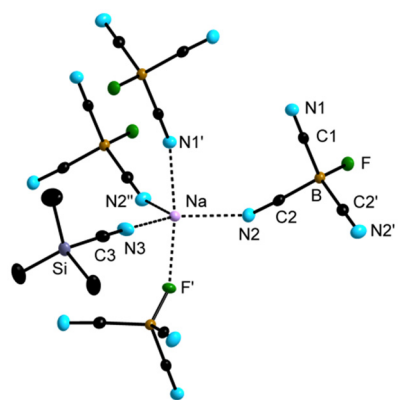


$\text{Me}_3\text{SiCN}$  mit verschiedenen Salzen  $\text{M}[\text{BF}_4]$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, [\text{Et}_4\text{N}]$ ) gezeigt (**Abbildung 2.1.1** rechts). Während die  $\text{Li}^+$ - und  $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salze bei der Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  in Gegenwart von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  bei  $80^\circ\text{C}$  in zwei Stunden vollständig und ausschließlich zum  $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$  reagieren, ergeben sich im gleichen Zeitraum mit  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  Gemische von  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{BF}(\text{NC})(\text{CN})_2]^-$  und  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ , wobei die Reaktion im Falle des  $\text{Na}^+$ -Borates am weitesten vorangeschritten ist. Dies zeigt zwei Einflussfaktoren der Kationen auf die Austauschreaktion. Zum einen startet die Reaktion der gut löslichen  $\text{Li}^+$ - und  $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salze sehr schnell, verhartet dann aber weitgehend nach Austausch zweier Fluorosubstituenten. Zum anderen liegt bei den Reaktionen ausgehend vom mäßig löslichen  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  und dem schlecht löslichen  $\text{K}[\text{BF}_4]$  immer noch nicht umgesetztes Edukt als Bodensatz vor. Beim dritten Austausch kommt ein starker Gegenion-Effekt zum Tragen. Die Wechselwirkung  $\text{B}-\text{F}\cdots\text{M}^+$  lockert die Fluoridbindung und ermöglicht den weiteren Austausch. Allerdings sollte dieser Effekt bei  $\text{Li}^+$  aufgrund der hohen Gitterenergie von  $\text{LiF}$  am höchsten sein. Vermutlich ist jedoch die Lewis-Acidität von  $\text{Li}^+$  durch die vorhandenen  $N$ -Donor-Atome der Anionen und vor allem die des Lösemittels abgeschwächt. Der beste Kompromiss aus Löslichkeit und Kationeneffekt stellt demnach der Einsatz von  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  dar.

Zusammengefasst ist die mit den erhaltenen Ergebnissen optimierte Synthese in **Schema 2.1.1** dargestellt. Der erste Aufheizprozess auf  $50^\circ\text{C}$  wird durchgeführt, um das bereits gebildete  $\text{Me}_3\text{SiF}$  ( $T_{\text{sdp}} = 16^\circ\text{C}$ )<sup>[65]</sup>, welches den Druck im geschlossenen System verursacht, aus Sicherheitsgründen über das Ventil abzulassen, und erst danach wird die Temperatur auf  $100^\circ\text{C}$  erhöht. Das nach Abkühlen aus der Reaktionsmischung ausfallende, fast farblose, kristalline Zwischenprodukt  $\text{Na}[\text{BF}(\text{CN})_3]\cdot\text{NCSiMe}_3$  (Struktur im Festkörper in **Schema 2.1.1** rechts) wird mittels Filtration abgetrennt und durch Trocknen im Vakuum wird das verbliebene koordinierende Lösemittelmolekül entfernt. Durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$  zum Rohprodukt wird die Entfärbung durch Oxidation der in geringen Mengen gebildeten polymeren Cyaniden<sup>[15]</sup> gewährleistet. Durch einen Extraktionsschritt wird farbloses  $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$  in 88%-iger Ausbeute in einer Reinheit von über 99.9% ( $^{11}\text{B}$ -/ $^{19}\text{F}$ -NMR) erhalten. Weitere 4% können aus der Mutterlauge erhalten werden. Für die Wirtschaftlichkeit des beschriebenen Prozesses ist es wichtig, dass das im Überschuss eingesetzte mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  gemischte  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  zurückgewonnen und direkt für weitere Umsetzungen verwendet werden kann. Alternativ kann durch fraktionierte Destillation über eine Vigreux-Kolonnen reines  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  erhalten werden.



- Ausbeute und Reinheit (bzgl.  $^{11}\text{B}$ -/ $^{19}\text{F}$ -NMR) ausgehend von  $\text{Na}[\text{BF}_4]$ :
1. Fraktion (aus kristallinem  $\text{Na}[\text{BF}(\text{CN})_3]\cdot\text{NCSiMe}_3$ ):  
140.6 g (0.96 mol, 88%, Reinheit: 99.9%)
  2. Fraktion (aus Mutterlauge): 6.2 g (0.04 mol, 4%, Reinheit: >99%)

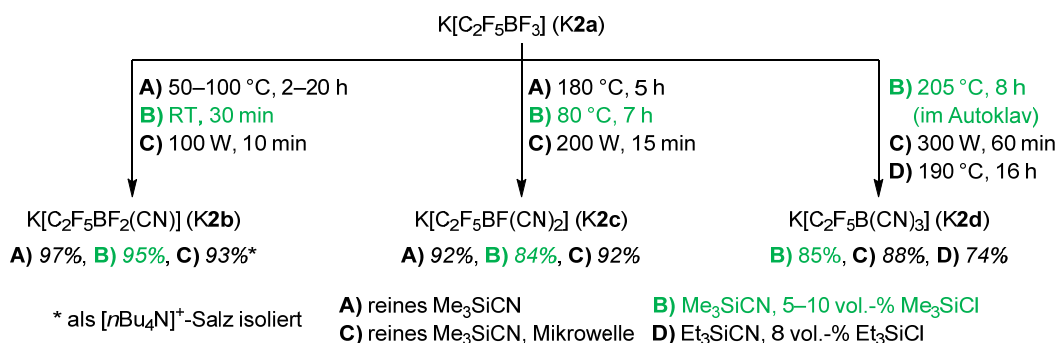


**Schema 2.1.1** Optimierte hochskalierte Eintopf-Zweistufen-Synthese von  $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$  ausgehend von  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  und Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Zwischenproduktes  $\text{Na}[\text{BF}(\text{CN})_3]\cdot\text{NCSiMe}_3$  (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome weggelassen).

### 2.1.2 Synthese von Perfluoralkylcyano(fluoro)boraten $M[C_nF_{2n+1}BF_x(CN)_{3-x}]$ ( $M = K$ , org. Kation; $n = 1-4$ ; $x = 0-3$ )

Ähnlich wie schon für  $K[BF(CN)_3]$  konnten die bereits beschriebenen Synthesen der Mono(perfluoralkyl)tricyanoborate  $K[C_nF_{2n+1}B(CN)_3]$  ( $n = 1$  (**1d**), 2 (**2d**)), -dicyanofluoroborate  $K[C_nF_{2n+1}BF(CN)_2]$  ( $n = 1$  (**1c**), 2 (**2c**)) sowie der -cyanodifluoroborate  $K[C_nF_{2n+1}BF_2(CN)]$  ( $n = 1$  (**1b**), 2 (**2b**))<sup>[62]</sup> mittels  $Me_3SiCl$ -Katalyse so verbessert werden, dass diese nun in hohen Reinheiten, Ausbeuten und Selektivitäten in Mengen bis 0.15 mol zugänglich sind. Um die Reihe zu erweitern, wurden außerdem auch einige der längerkettigen Derivate mit der  $C_3F_7$ - ( $n = 3$ ) bzw. der  $C_4F_9$ -Gruppe ( $n = 4$ ) hergestellt.

Als Edukte dienten jeweils die Kaliumtrifluoroborate  $K[C_nF_{2n+1}BF_3]$  ( $n = 1-4$  (**1-4a**)), welche aus den entsprechenden Trimethoxyboraten durch Umsetzung mit wasserfreier HF erhalten wurden.<sup>[66]</sup> Die Perfluoralkyltrimethoxyborate wiederum wurden ausgehend von  $B(OMe)_3$  mit  $CF_3SiMe_3$ ,<sup>[67]</sup>  $nBuLi$  und  $C_2F_5H$ ,<sup>[68]</sup>  $tBuLi$  und  $C_3F_7H$ ,<sup>[69]</sup> bzw.  $Mg$  und  $C_4F_9$ <sup>[70]</sup> synthetisiert. Die Cyanierung erfolgte durch  $Me_3SiCN$  als Cyanidübertragungsreagenz und Lösemittel zugleich. In **Schema 2.1.2** sind die wichtigsten Synthesestrategien am Beispiel der Pentafluorethylborate  $K[C_2F_5BF_{3-x}(CN)_x]$  ( $x = 1-3$ ) zusammengefasst.



**Schema 2.1.2** Optimierte Synthesen der Pentafluorethylcyano(fluoro)borate  $K[C_2F_5BF_{3-x}(CN)_x]$  ( $x = 1-3$ ). Angegebene Temperaturen beziehen sich auf die eingestellte Ölbad-, Mikrowellen- bzw. Autoklaventemperatur. Die Syntheseroute der Wahl ist grün markiert.

Während die selektive Umsetzung zu den Monocyanodifluoroboraten in reinem  $Me_3SiCN$  ab 50 °C abläuft, benötigt der zweite Austausch schon drastischere Bedingungen (>180 °C) und der dritte so hohe Temperaturen, dass schon deutliche Anteile an Zersetzung beobachtet werden.<sup>[62]</sup> Um die Reaktionstemperaturen abzusenken, gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen lassen sich die Reaktionszeiten mikrowellenunterstützt zwar auf einen Bruchteil senken, die Synthesen sind aber schlecht hochskalierbar (**C**).<sup>[62]</sup> Zum anderen kann  $Me_3SiCl$  als Lewis-Säure-Katalysator zugegeben werden (**B**), was die bevorzugte Synthesestrategie ist, da sich hierdurch die für den Austausch jeweils nötigen Temperaturen drastisch reduzieren lassen. So wird die erste Cyanierung bereits bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten erreicht und die zweite bei nur 80 °C statt 180 °C. Durch die Reduktion der Temperatur konnte beim zweiten Austausch das chirale Cyanofluoroisocyanoborat-Anion  $[C_2F_5BF(NC)(CN)]^-$  als Intermediat beobachtet werden. Die Isomerisierung der Isocyano- zur Cyanofunktion geschieht analog wie im  $[BF(NC)(CN)_2]^-$ -Anion (Kapitel 2.1.1) erst langsam beim Erhitzen. Die dritte Substitution dagegen benötigt trotzdem noch über 200 °C und die Verwendung eines Autoklaven wird aufgrund der hohen Eigendrücke der verwendeten Reagenzien  $Me_3SiCN$  ( $T_{sdp} = 117.2$  °C) und  $Me_3SiCl$  ( $T_{sdp} = 56-57$  °C) bzw. des entstehenden Nebenprodukts  $Me_3SiF$  ( $T_{sdp} = 16$  °C) bei diesen Bedingungen notwendig.<sup>[65]</sup>

Versuche, die Synthesen mit Rückflusskühler in offenen Systemen durchzuführen, scheiterten, da die benötigten Temperaturen aufgrund der genannten Siedepunkte nicht erreicht werden. Ein weiterer Ansatz ist daher die Verwendung der jeweiligen, deutlich höher siedenden Ethylsilane  $\text{Et}_3\text{SiCN}$  ( $T_{\text{Sdp}} = 180\text{--}182\text{ °C}$ )<sup>[71]</sup> und  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  ( $T_{\text{Sdp}} = 144\text{--}146\text{ °C}$ )<sup>[72]</sup>, wobei  $\text{Et}_3\text{SiF}$  ( $T_{\text{Sdp}} = 109\text{ °C}$ )<sup>[73]</sup> als Nebenprodukt anfällt (**D**) und die Reaktion im geschlossenen Glaskolben durchgeführt werden kann. Die außerordentlich hohe Selektivität der einzelnen Cyanierungsschritte zeigt sich schon an den  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Reaktionsgemische. Die Aufarbeitung der Gemische erfolgt analog zu der für  $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$  beschriebenen Prozedur (Kapitel 2.1.1).

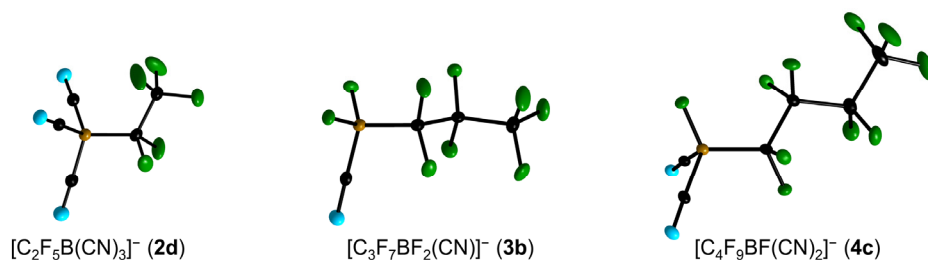
Die erhaltenen reinen Kaliumsalze wurden eingehend spektroskopisch (**Abbildung 2.1.4**), kristallographisch (**Abbildung 2.1.3**) und auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht. Aus den gesammelten Daten lassen sich Trends herauslesen, von denen hier aber nur wenige am Beispiel der Anionen  $[\text{CF}_3\text{BF}_{3-x}(\text{CN})_x]^-$  ( $x = 0\text{--}3$ ; **1a–d**) erwähnt seien (**Tabelle 2.1.1**).

**Tabelle 2.1.1** Ausgewählte experimentelle und berechnete<sup>a</sup> Bindungsparameter und spektroskopische Daten der Anionen  $[\text{CF}_3\text{BF}_{3-x}(\text{CN})_x]^-$  (**1a–d**).<sup>b</sup>

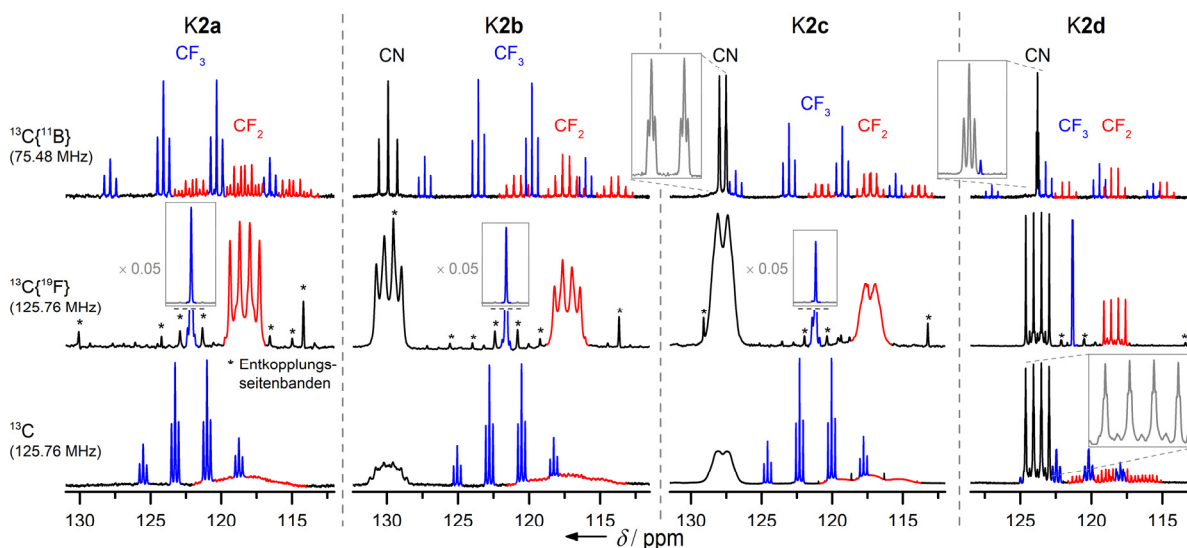
		$[\text{CF}_3\text{BF}_3]^-$ ( <b>1a</b> )		$[\text{CF}_3\text{BF}_2(\text{CN})]^-$ ( <b>1b</b> )		$[\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ ( <b>1c</b> )		$[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ ( <b>1d</b> )	
		exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
$d(\text{B–F})$	[pm]	139.1(5)	141.2	139.7(2)	141.2	139.8(3)	142.0	–	–
$d(\text{B–CN})$	[pm]	–	–	163.0(2)	162.4	161.0(3)	160.6	160.1(2)	159.1
$d(\text{B–CF}_3)$	[pm]	162.5(6)	165.7	163.0(2)	165.2	162.3(4)	164.7	163.2(2)	164.5
$d(\text{C}\equiv\text{N})$	[pm]	–	–	114.3(2)	115.7	114.2(3)	115.6	114.7(2)	115.6
$d(\text{C–F})$	[pm]	134.3(8)	137.6	135.7(2)	137.1	133.3(3)	136.8	135.3(2)	136.5
$\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$	$[\text{cm}^{-1}]$	–	–	2209	2301	2214	2306	2223	2314
$\delta^{11\text{B}}$	[ppm]	–1.3	–2.0	–3.8	–5.7	–12.8	–16.3	–32.0	–36.4
$\delta^{19\text{F}}$ BF	[ppm]	–156.6	–195.5	–169.2	–203.9	–219.9	–256.1	–	–
$\delta^{19\text{F}}$ $\text{CF}_3$	[ppm]	–76.1	–98.4	–77.5	–100.0	–74.0	–95.9	–66.4	–87.3
$\delta^{13\text{C}}$ CN	[ppm]	–	–	129.8	134.6	127.8	132.9	123.6	129.0
$\delta^{13\text{C}}$ $\text{CF}_3$	[ppm]	131.4	145.5	130.0	144.1	130.1	144.1	130.0	144.1
$^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$	[Hz]	39.6	–101.5	48.8	–108.2	49.1	–105.6	–	–
$^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ B–CN	[Hz]	–	–	75.3	82.9	71.3	77.0	69.4	72.8
$^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ B– $\text{CF}_3$	[Hz]	110.1	112.5	97.8	98.4	88.3	87.9	80.6	80.2
$^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$	[Hz]	310.8	–385.6	308.1	–382.1	305.4	–377.5	301.7	–373.0
$^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$ F–B–CN	[Hz]	–	–	48.7	45.2	35.7	32.1	–	–
$^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$ F–B– $\text{CF}_3$	[Hz]	66.7	64.4	43.3	41.0	31.8	28.6	–	–

<sup>a</sup> B3LYP/6-311++G(d); NMR-Parameter: B3LYP/6-311++G(2d) unter Verwendung der Geometrien, die auf dem B3LYP/6-311++G(d)-Niveau berechnet wurden. <sup>b</sup> NMR-Lösemittel:  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ; IR-Daten: reine  $[\text{EMIm}]^+$ -Salze; Atomabstände und NMR-Daten:  $\text{K}^+$ -Salze.

Die B–CN-Abstände werden mit steigendem CN-Gehalt kürzer, was auf eine Bindungsstärkung hindeutet. In der gleichen Reihenfolge sollten durch die Stärkung der B–CN-Bindung die C≡N-Längen abnehmen, was jedoch nur in den berechneten Daten schwach ausgeprägt ist. Deutlicher wird dies bei Betrachtung der zunehmenden Schwingungswellzahlen  $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$  von **1b** zu **1d**, was die steigende Lewis-Acidität der korrespondierenden Borane  $\text{CF}_3\text{BF}_{2-x}(\text{CN})_x$  ( $x = 0\text{--}2$ ) widerspiegelt. Die Kettenlänge hat außer auf den länger werdenden B– $\text{CF}_{2/3}$ -Abstand keinen nennenswerten Einfluss. Gleiche Trends sind in den NMR-Spektren zu erkennen. So sind die B–F-Einheiten im  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum mit höherem Cyanidgehalt zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Frequenz der CN-Gruppe sinkt. Auch die Kopplungskonstanten unterliegen deutlichen Einflüssen durch die veränderten Substituenten. Zudem zeigen die Signale der Borat-Anionen mit höherer lokaler Symmetrie am Quadrupol-Kern  $^{11}\text{B}$  teilweise schmalere Linienbreiten und weniger verzerrte Quartetts in den NMR-Spektren (**Abbildung 2.1.4**).



**Abbildung 2.1.3** Molekülstruktur ausgewählter Anionen in ihren  $\text{K}^+$ -Salzen (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für **K3b**-0.33 $\text{Me}_2\text{CO}$  bzw. 25% für **K2d**, und **K4c**- $\text{Me}_2\text{CO}$ ). Weitere Anionen in [62a].



**Abbildung 2.1.4**  $^{11}\text{B}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Perfluoroalkylcyano(fluoro)borate  $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_{3-x}(\text{CN})_x]$  ( $x = 0-3$ ) und das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$  zum Vergleich.

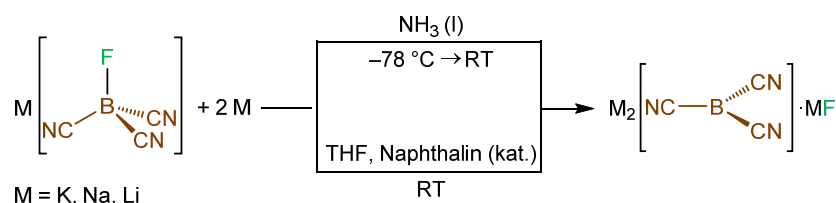
Neben der Synthese von Lanthanid-Netzwerken<sup>[74]</sup> wurden die hergestellten Kaliumsalze der Perfluoroalkylcyanoborate in Metathesen zu Salzen mit organischen Kationen eingesetzt, vor allem zu  $[\text{EMIm}]^+$ -Salzen, die Ionische Flüssigkeiten darstellen und deren Eigenschaften sich Kapitel 2.5.1 widmet.

## 2.2 Effiziente Synthesen von Salzen des Tricyanoborat-Dianions $B(CN)_3^{2-}$

Wie in Kapitel 1.1 dargelegt, wurden bereits 2011 Synthesen zu Salzen des ungewöhnlichen Tricyanoborat-Dianions  $B(CN)_3^{2-}$  veröffentlicht, jedoch gehen diese alle von den nach wie vor schlecht zugänglichen Tetracyanoborat-Salzen aus, die Ausbeuten sind aber entweder niedrig oder werden nicht angegeben und eine Aufreinigung gestaltete sich schwierig.<sup>[28]</sup> Im Folgenden werden neue Synthesen ausgehend von Tricyanofluoroboraten ( $M[BF(CN)_3]$ ,  $M$  = Alkalimetall) oder -hydridboraten ( $M[BH(CN)_3]$ ) sowie dabei auftretende Nebenreaktionen aufgeführt und diskutiert. Die Folgechemie des Tricyanoborat-Dianions wird in Kapitel 2.3 beschrieben.

### 2.2.1 Mittels Reduktion des Tricyanofluoroborat-Anions $[BF(CN)_3]^-$

Im Kapitel 2.1.1 wurde die effiziente Herstellung von reinem  $K[BF(CN)_3]$  im molaren Maßstab beschrieben. Dieses lässt sich nun auf verschiedenen Wegen reduzieren, wobei das Tricyanoborat-Dianion  $B(CN)_3^{2-}$  entsteht. Analog zu der Synthese des Dianions ausgehend von  $[B(CN)_4]^-$ <sup>[28]</sup> unter Birch-Bedingungen<sup>[75]</sup> ist auch das  $[BF(CN)_3]^-$  leicht durch elementare, in flüssigem Ammoniak gelöste Alkalimetalle reduzierbar. Die Reaktivität steigt drastisch in der Reihe  $Li < Na < K$  und es entsteht in Ammoniak relativ gut lösliches  $M_2B(CN)_3 \cdot MF$ . Die Temperatur wird von  $-78\text{ °C}$  langsam auf Raumtemperatur erhöht und das Lösemittel dabei langsam verdunstet (**Schema 2.2.1**). Das zurückbleibende hellgelbe Produkt wird im Vakuum getrocknet und in hohen Ausbeuten von bis zu 89% und hoher Reinheit erhalten.

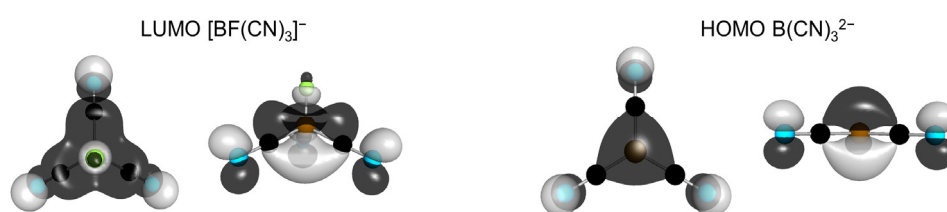


**Schema 2.2.1** Zwei-Elektronen-Reduktion von Tricyanofluoroboraten zu den Tricyanoboraten  $M_2B(CN)_3 \cdot MF$  unter verschiedenen Bedingungen.

Aufgrund der höheren Reaktivität und der Tatsache, dass das Kalium-Salz im Gegensatz zum  $Na^+$ - und  $Li^+$ -Salz solvatfrei erhalten wird, ist die Durchführung mit Kalium als Reduktionsmittel zu bevorzugen. Das entstehende Äquivalent des Alkalimetallfluorids lässt sich nicht mehr vom Produkt abtrennen, was jedoch für den Einsatz in Substitutionsreaktionen mit Elektrophilen (siehe Kapitel 2.3) kein Problem darstellt. Die Reaktionen in flüssigem Ammoniak sind zwar im Labormaßstab leicht durchführbar, jedoch erfordert die Handhabung mit flüssigen Gasen im industriellen Maßstab erheblichen, zusätzlichen Sicherheitsaufwand. Daher ist es von Vorteil, die Reaktion in THF durchzuführen und Naphthalin in katalytischen Mengen als Elektronenüberträger einzusetzen (**Schema 2.2.1**). Diese Synthese lässt sich bei Raumtemperatur durchführen und liefert ähnliche Ergebnisse in Bezug auf Reinheit und Ausbeute wie die in  $NH_3$ . Da die Tricyanoborate in THF unlöslich sind, muss das Produkt lediglich filtriert und getrocknet werden. Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte sind in einer Inertgas-Atmosphäre unbegrenzt lagerbar und können so für weitere Umsetzungen eingesetzt werden.

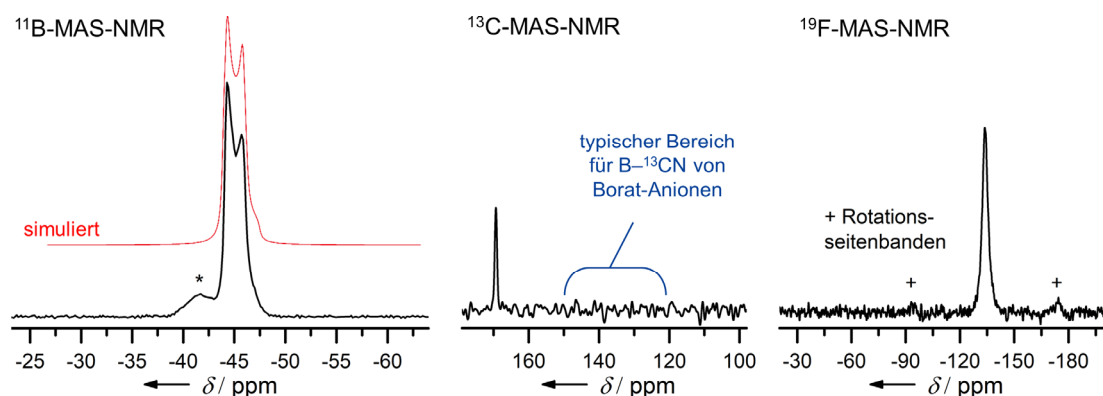
Durch die zweifache Elektronenübertragung auf das  $[BF(CN)_3]^-$ -Anion wird dessen unbesetztes, antibindendes Orbital (LUMO) populiert, welches eine Knotenebene in der B–F-Bindung aufweist

(**Abbildung 2.2.1**). Deshalb wird diese Bindung leicht gespalten, wodurch sich das Tricyanoborat-Dianion bildet und ein Fluorid-Ion freigesetzt wird. Die Ähnlichkeit zwischen dem LUMO des  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions und dem HOMO des  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ -Dianions unterstreicht dies nochmals. Der Versuch, das  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion mit dem schwach koordinierenden Kation  $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$  mittels Cyclovoltammetrie zu untersuchen und so die erforderliche Reduktionsspannung zu ermitteln, scheiterte, da die elektrochemische Stabilität von  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$  größer ist als die des verwendeten Lösemittels THF. Ein maßgeblicher Grund dürfte hierbei die Abwesenheit von Alkalimetallkationen sein, welche bei den oben beschriebenen Reaktionen vermutlich entscheidend zur Abstraktion des Fluoridions aufgrund der hohen Gitterenergie von MF bzw.  $\text{M}_2\text{B}(\text{CN})_3$  beitragen.



**Abbildung 2.2.1** Konturplots des LUMOs von  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  (links) und des HOMOs von  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  (PBE0/def2-TZVPP).

Die erhaltenden Salze wurden eingehend spektroskopisch untersucht, wobei hier nur auf die NMR-Spektroskopie eingegangen wird. Die Unlöslichkeit der Alkalimetallsalze von  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  macht eine NMR-spektroskopische Analyse in Lösung schwierig und ist bisher lediglich in  $\text{ND}_3(\text{l})$  gelungen.<sup>[28]</sup> Daher wurden ausführlichere Festkörper-NMR-Untersuchungen durchgeführt. Wie für Quadrupol-Kerne in einer trigonal-planaren Umgebung üblich, weist die Linie im  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $\text{K}_2\text{B}_2(\text{CN})_3\cdot\text{KF}$  ein Pulvermuster zweiter Ordnung auf (**Abbildung 2.2.2**). Das Muster stimmt gut mit der Simulation überein und hat verglichen mit  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  eine zu deutlich niedrigerer Frequenz verschobene isotrope Resonanz ( $\delta_{\text{iso}}$ ) von  $-43.3$  ppm, was der Verschiebung in  $\text{ND}_3$ -Lösung bei  $-40$  °C von  $-45.3$  ppm<sup>[28]</sup> sehr nahe kommt und der sehr hohen Elektronendichte am Bor-Atom geschuldet ist. Gleiches gilt für die  $^{19}\text{F}$ - ( $\delta_{\text{iso}} = -133.7$  ppm, vgl. reines KF:  $-136$  ppm<sup>[76]</sup>) und  $^{13}\text{C}$ - MAS-NMR-Verschiebung ( $\delta_{\text{iso}} = 169.4$  ppm, vgl. in  $\text{ND}_3$  ( $-40$  °C):  $158.5$  ppm<sup>[28]</sup>), die im Vergleich zu anderen Cyanoboraten außerordentlich hoch ausfällt. Der verhältnismäßig niedrige Quadrupol-Asymmetrie-Parameter ( $\eta_{\text{quad}} = 0.19$  MHz) spiegelt ebenfalls die trigonal-planare-Struktur des Dianions im Festkörper wider.

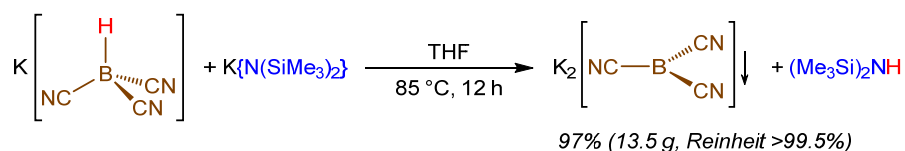


**Abbildung 2.2.2** MAS-NMR-Spektren verschiedener Kerne in  $\text{K}_2\text{B}_2(\text{CN})_3\cdot\text{KF}$  (\* unbekannte Verunreinigung, die vermutlich beim Vorbereiten der Probe entstand).

### 2.2.2 Mittels Deprotonierung des Tricyanohydridoborat-Anions $[BH(CN)_3]^-$

Der hydridische Charakter in  $[BH_2(CN)_2]^-$  wird durch die stark elektronenziehenden  $CN^-$ -Gruppen schon extrem geschwächt, was sich in der Isolierbarkeit von  $H[BH_2(CN)_2]$  zeigt (Kapitel 1.1).<sup>[23]</sup> Im Falle des  $[BH(CN)_3]^-$ -Anions hat sich gezeigt, dass sich das Wasserstoff-Atom durch starke nicht-nukleophile Basen entfernen lässt, wodurch die Bildung des Dianions  $B(CN)_3^{2-}$  resultiert. Dabei wurden verschiedene Basen getestet und auftretende Nebenreaktionen wurden näher untersucht.

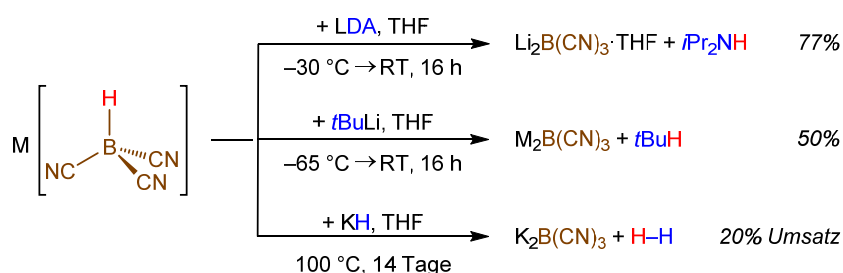
Die besten Ergebnisse wurden ausgehend von  $K[BH(CN)_3]$  mit der starken Base Kaliumhexamethyldisilazid erzielt, die durch die sterische Abschirmung der Trimethylsilyl-Gruppen nicht nukleophil am elektropositivem Kohlenstoff-Atom der Cyanogruppen angreifen kann (**Schema 2.2.2**). Bei erhöhten Temperaturen wird  $K[BH(CN)_3]$  langsam deprotoniert und das Tricyanoborat fällt quantitativ aus der THF-Lösung aus. Durch einfache Filtration und Trocknung im Vakuum wird mikrokristallines  $K_2B(CN)_3$  in hoher Reinheit erhalten, wobei das gebildete Amin bzw. das leicht im Überschuss eingesetzte Amid in Lösung verbleibt. Die Synthese kann problemlos in Größenordnungen von bis zu 30 g durchgeführt werden.



**Schema 2.2.2** Optimierte Synthese von  $K_2B(CN)_3$  mittels Deprotonierung von  $K[BH(CN)_3]$  mit Kaliumhexamethyldisilazid.

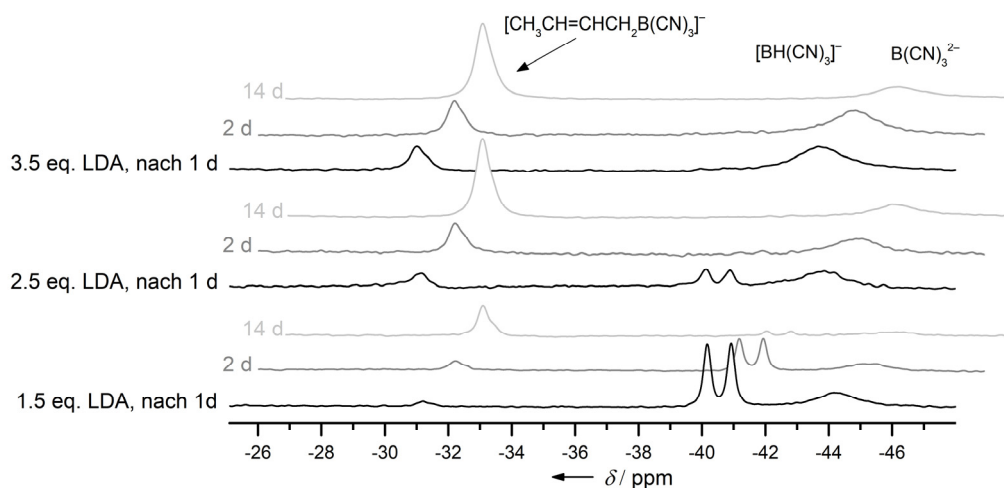
DFT-Rechnungen ergaben, dass die Reaktion nur deshalb stattfindet, da erst die hohe Gitterenergie des entstehenden Borates  $K_2B(CN)_3$  mit  $-1653.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  die Gesamtreaktion exergonisch werden lässt. Denn ohne Berücksichtigung des Kalium-Kationeneinflusses wäre sie endergonisch ( $\Delta G = +61.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Dies zeigen auch Kontrollversuche mit  $Li\{N(SiMe_3)_2\}$ , bei denen keine Deprotonierung beobachtet wurde.

Die stärkere, ebenfalls schwach-nukleophile Base Lithiumdiisopropylamid (= LDA) deprotoniert  $[BH(CN)_3]^-$  schon bei Raumtemperatur und bei Einsatz von dessen  $Li^+$ -Salz wird reines, amorphes  $Li_2B(CN)_3\cdot THF$  isoliert, wobei das Solvatmolekül nicht entfernt werden kann (**Schema 2.2.3**). Dies deckt sich auch mit DFT-Rechnungen, wonach die Reaktion ohne Kationeneinfluss mit  $iPr_2N^-$  im Gegensatz zu  $(Me_3Si)_2N^-$  (s.o.) nur noch schwach endergonisch ist ( $\Delta G = +16.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



**Schema 2.2.3** Deprotonierung von  $M[BH(CN)_3]$  ( $M = Li, K$ ) mit LDA,  $tBuLi$  und  $KH$ .

Die geringe Löslichkeit von  $\text{Li}_2\text{B}(\text{CN})_3 \cdot \text{THF}$  in THF wird mit zunehmendem Überschuss von LDA erhöht, was durch die gelbe Farbe der Reaktionslösung und NMR-spektroskopisch verdeutlicht wird ( $\delta(^{11}\text{B}) \approx -44$  ppm, **Abbildung 2.2.3**). Allerdings geht dies auch mit dem Angriff von  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  an THF einher, was dessen Ringöffnung sowie die Eliminierung von  $\text{Li}_2\text{O}$  und damit die Bildung des *E/Z*-Isomerengemisches von  $[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{B}(\text{CN})_3]^-$  zur Folge hat ( $\delta(^{11}\text{B}) \approx 31$  ppm).



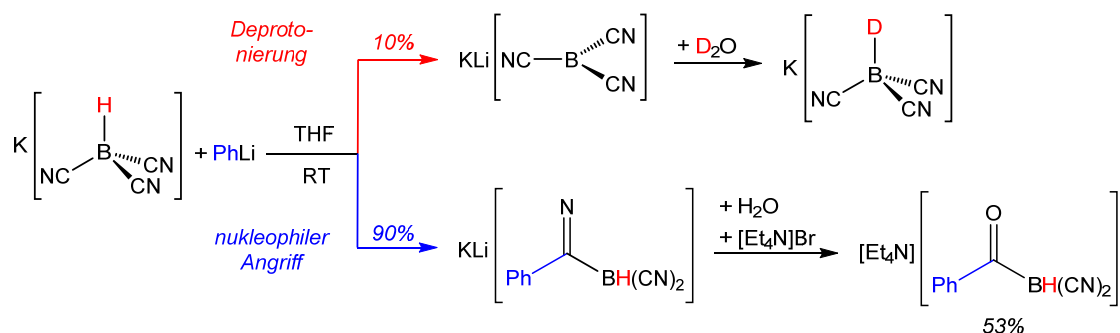
**Abbildung 2.2.3**  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von  $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$  mit Lithiumdiisopropylamid bei Raumtemperatur unter Zugabe verschiedener Mengen der Base.

Als einfachste, starke nicht-nukleophile Base bietet sich Kaliumhydrid (KH) an, welches aber aufgrund seiner Unlöslichkeit in THF auch bei hohen Temperaturen nur äußerst langsam reagiert.

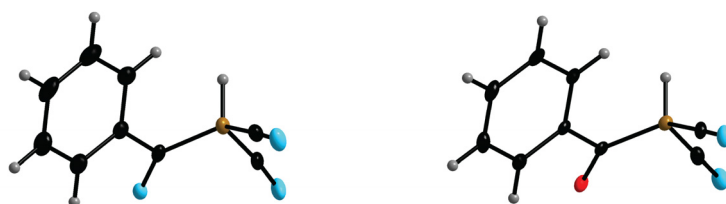
Das sterisch gehinderte *tert*-Butyllithium (*t*BuLi) wurde ebenfalls als Base eingesetzt. Jedoch ist die Nukleophilie gegenüber den anderen Basen deutlich erhöht, sodass zwar als Hauptprodukt  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ -Salze erhalten wurden, hierfür aber ein großer Überschuss der Base notwendig ist und die Ausbeute nur moderat ausfällt (max. 50%). Darüber hinaus ist es – auch bei Durchführung der Reaktion bei  $-30$  °C – leicht mit unbekanntem Bor-Spezies verunreinigt, welche sich durch den Angriff der Base am Kohlenstoffatom der CN-Gruppe bilden.

Bei Einsatz von Basen mit einer höheren Nukleophilie als LDA bzw. *t*BuLi konnten die aus dem Angriff am Kohlenstoffatom der CN-Gruppe resultierenden Produkte gezielt hergestellt werden. So greift Phenyllithium (PhLi) fast ausschließlich die Cyanogruppe an und die Deprotonierung ist nur noch eine Nebenreaktion (ca. 10%; **Schema 2.2.4**). Das dabei gebildete rotbraune Imino-Borat  $\text{KLi}[\text{PhC}(\text{N})\text{-BH}(\text{CN})_2]$  fällt in kristalliner Form aus der Lösung aus (**Abbildung 2.2.4**). Dieses Dianion kann mittels Hydrolyse selektiv zum entsprechenden stabilen Keton umgesetzt werden und als  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PhC}(\text{O})\text{-BH}(\text{CN})_2]$  isoliert werden. Beide Produkte stellen aufgrund ihrer Stabilität ungewöhnliche Bor-Verbindungen dar. Die gleiche Reaktivität zeigen die verwandten Basen Methyl- (MeLi) und *n*-Butyllithium (*n*BuLi), wobei die Produkte jedoch nicht in der gleichen Reinheit erhalten wurden.



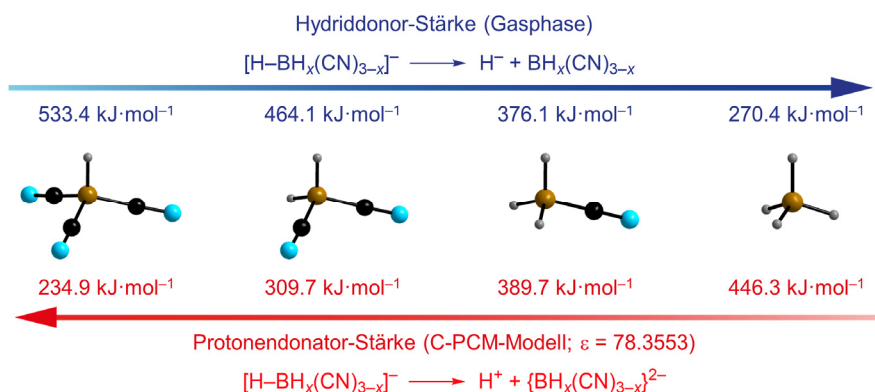


**Schema 2.2.4** Umsetzung von  $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$  mit der nukleophilen Base  $\text{PhLi}$  und anschließende Hydrolyse.



**Abbildung 2.2.4** Die Anionen  $[\text{PhC}(\text{N})\text{BH}(\text{CN})_2]^{2-}$  und  $[\text{PhC}(\text{O})\text{BH}(\text{CN})_2]^{2-}$  in ihren  $\text{K}^+/\text{Li}^+$ - bzw.  $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salzen (Schwingungsellipsoide bei 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien).

Die aufgeführten Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass das Anion  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  eine Brønsted-Azidität aufweist, die zwischen der von  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  mit einem  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert von 35.7<sup>[77]</sup> und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  mit  $\text{p}K_{\text{a}} = 25.8$ <sup>[77]</sup> liegt. Somit ist  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  eine deutlich schwächere Säure als die ungeladene protonierte Form des cAAC-stabilisierten Boryl-Anions **I** (Schema 1.2.1).<sup>[24a]</sup> Dagegen verliefen bisher alle Versuche erfolglos, das  $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion auf die gleiche Weise zu deprotonieren. Andere Arbeiten zeigen allerdings, dass dessen Protonensalz  $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$  als Schmelze (95–100 °C) oder gelöst in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$  langsam  $\text{H}_2$  freisetzt, was einen schwachen hydridischen Charakter des am Bor gebundenen H-Atoms nahelegt.<sup>[23]</sup> In Anbetracht dessen und des Vergleiches mit den Anionen  $[\text{BH}_3(\text{CN})]^-$  und  $[\text{BH}_4]^-$ , welche wie eingangs erwähnt häufig als Reduktionsmittel eingesetzt werden, wird deutlich, dass der Austausch eines H-Atoms mit einer elektronenziehenden CN-Gruppe die Azidität der verbleibenden Wasserstoffatome erheblich ansteigen lässt. Die berechneten Protonendonorstärken steigen demnach von  $[\text{BH}_4]^-$  bis  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  kontinuierlich an, während die Hydriddonorstärken sich genau entgegengesetzt verhalten (Abbildung 2.2.5).



**Abbildung 2.2.5** Berechnete Hydrid- bzw. Protonendonorstärken in der Reihe der Hydridoborat-Anionen  $[\text{BH}_n(\text{CN})_{4-n}]^-$  ( $n = 1-4$ ; B3LYP/6-311++G(d,p)).

## 2.3 $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ als Bor-zentriertes Nukleophil

Nach der ersten Synthese des Dianions wurde zwar von dessen Bor-zentrierten nukleophilen Charakter ausgegangen,<sup>[28]</sup> jedoch fehlten weitgehend Belege hierfür. In den vorangegangenen Kapiteln wurden effiziente Synthesen zu reinen Salzen des Tricyanoborat-Dianions vorgestellt, besonders zu den Kalium-Salzen  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  bzw.  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3 \cdot \text{KF}$ . Aufgrund der Verfügbarkeit größerer Mengen dieser Salze war es möglich Reaktionsstudien durchzuführen, die die Nukleophilie demonstrieren.

Nach der Reduktion von  $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$  wurde das so erhaltene  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3 \cdot \text{KF}$  meist direkt weiter umgesetzt. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen unterscheiden sich nicht von denen, die bei der Reaktion mit zuvor isoliertem  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3 \cdot \text{KF}$  erhalten wurden. Die unten angebenen Ausbeuten beziehen sich aber auf das eingesetzte  $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ .

Die Wahl des Lösemittels ist entscheidend für den Verlauf bzw. die Geschwindigkeit der Reaktionen, gestaltet sich jedoch aufgrund der hohen Reaktivität des Dianions als schwierig. Die Bisalkalimetalltricyanoborate sind in allen gängigen Lösemitteln schlecht bzw. gar nicht löslich. In flüssigem Ammoniak sind sie zwar gut löslich, allerdings steigt die Reaktivität so stark an, dass die Umsetzungen zu heftig und unkontrollierbar verlaufen. Es hat sich gezeigt, dass Reaktionen in weniger koordinierenden Lösemitteln wie Diethylether viel langsamer als in THF oder gar nicht verlaufen. Grund dafür dürfte die geringfügige wenn auch nicht messbare Löslichkeit der Salze in THF sein. Protische Lösemittel kommen aufgrund der Basizität von  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  nicht in Frage und andere koordinierende Lösemittel wie Acetonitril eignen sich wegen auftretender Nebenreaktionen ebenfalls nicht. Daher wurde für die beschriebenen Umsetzungen ausschließlich THF als Lösemittel verwendet.

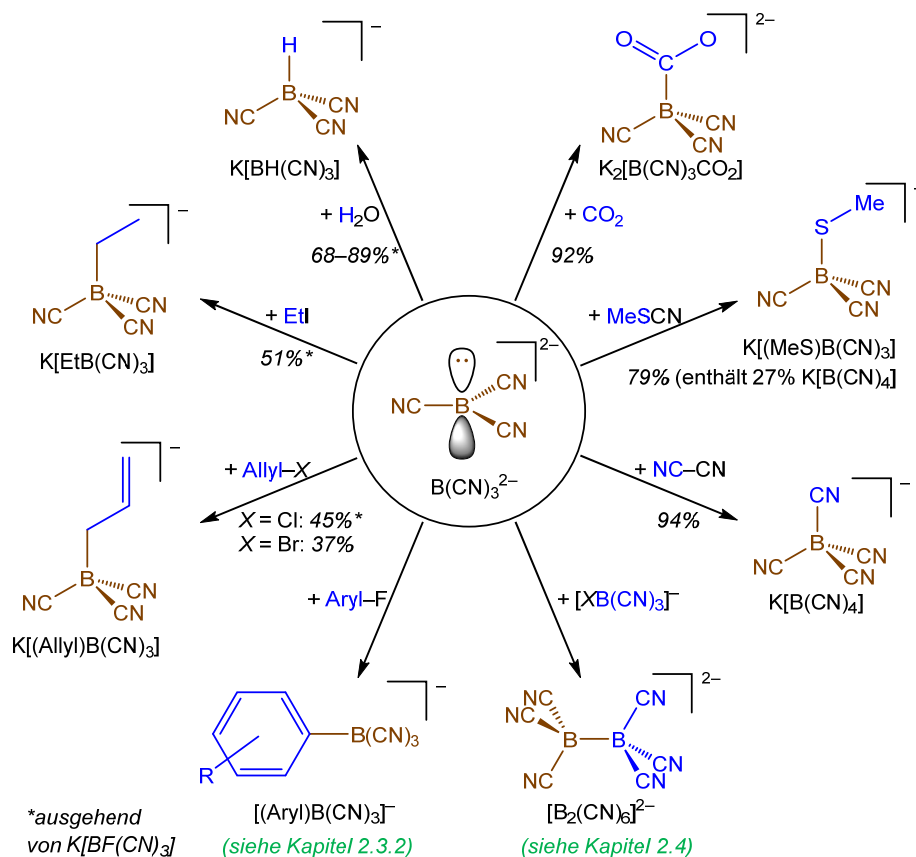
Aufgrund der etwas höheren Löslichkeit des  $\text{Li}^+$ -Salzes von  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  in THF wäre dessen direkter Einsatz in Folgereaktionen eigentlich vorzuziehen, jedoch ist dieses deutlich schwieriger herzustellen (vorherige Metathese von  $\text{K}[\text{BX}(\text{CN})_3]$  zu  $\text{Li}[\text{BX}(\text{CN})_3]$  ( $X = \text{F}, \text{H}$ ) und deutlich langsamere Reduktion mittels  $\text{Li}$  bzw. Nebenreaktionen mit  $\text{Li}^+$ -Basen). Um den positiven Einfluss der  $\text{Li}^+$ -Kationen auf die Reaktivität dennoch nutzen zu können, wurde bei Bedarf zu den Reaktionen mit Fluoraromaten  $\text{LiCl}$  zugesetzt (Kapitel 2.3.2).

### 2.3.1 Umsetzung mit kleinen Molekülen

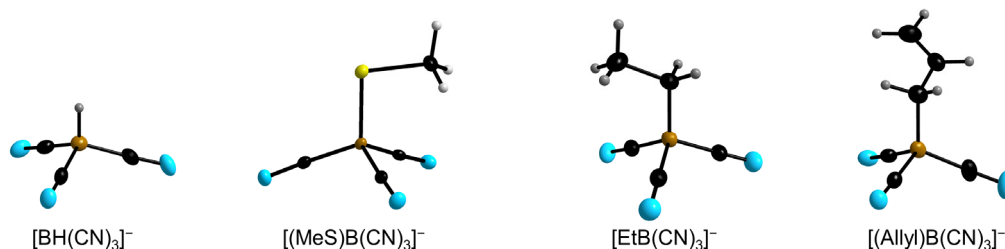
Eine ursprüngliche Motivation für die Entwicklung der Synthesen von  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ -Salzen ausgehend von den gut zugänglichen Tricyanofluoroboraten  $\text{M}[\text{BF}(\text{CN})_3]$  ( $\text{M} = \text{Alkalimetall}$ ; Kapitel 2.1.1) war die so ermöglichte Umsetzung zu  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Salzen. Die Reaktion von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3 \cdot \text{KF}$  mit Wasser liefert  $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$  in hohen Ausbeuten von bis zu 89% und hoher Reinheit (>99.5% bzgl.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie) (**Schema 2.3.1**). Diese Reaktion stellte zu Zeiten ihrer Entwicklung den besten Zugang zu  $\text{M}[\text{BH}(\text{CN})_3]$  dar und erst später, als dieses auf anderen Wegen leichter zugänglich wurde,<sup>[18a, c, d]</sup> wurde die Rückreaktion, die Deprotonierung von  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  zu  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ , entwickelt (Kapitel 2.2.2).

Neben dieser Reaktion, die nochmals die Basenstärke des Dianions belegt, wurde der nukleophile Charakter des Bor-Atoms in  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  in weiteren Substitutionsreaktionen mit Alkylhalogeniden eindeutig unter Beweis gestellt. So reagieren Ethyliodid und Allylchlorid bzw. -bromid mit  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  zu den entsprechenden Alkyltricyanoboraten (**Schema 2.3.1**). Der Grund für die nur relativ moderaten Ausbeuten von – je nach eingesetztem Halogenid – 37–51% ist auf die als Nebenreaktion stattfindende

Bildung von  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$  zurückzuführen, auf die in Kapitel 2.4 näher eingegangen wird. Die bei den Reaktionen erhaltenen Salze der Anionen  $[\text{RB}(\text{CN})_3]^-$  sind prinzipiell auch über die dreifache Cyanierung der entsprechenden Trifluorborate synthetisierbar,<sup>[78]</sup> jedoch sind diese entweder schwer zugänglich oder teuer. Verwandte Reaktionen wurden auch mit anderen Bor-Nukleophilen beschrieben, wie die von Boryllithium nach Typ **A** oder die *in-situ*-Umsetzung von Boryl-Anion **G** (**Schema 1.2.1**) zu den entsprechenden neutralen Alkylboranen bzw. Alkylboran-NHC-Addukten.<sup>[32, 42]</sup>



**Schema 2.3.1** Umsetzung von  $\text{M}_2\text{B}(\text{CN})_3$  und  $\text{M}_2\text{B}(\text{CN})_3\cdot\text{MF}$  mit ausgewählten Elektrophilen (Lösungsmittel: THF).

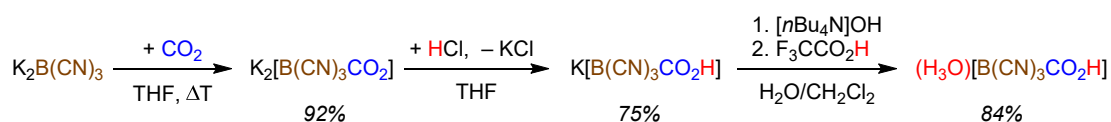


**Abbildung 2.3.1** Verschiedene Tricyanoborat-Anionen in ihren  $\text{K}^+$ -Salzen (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien).

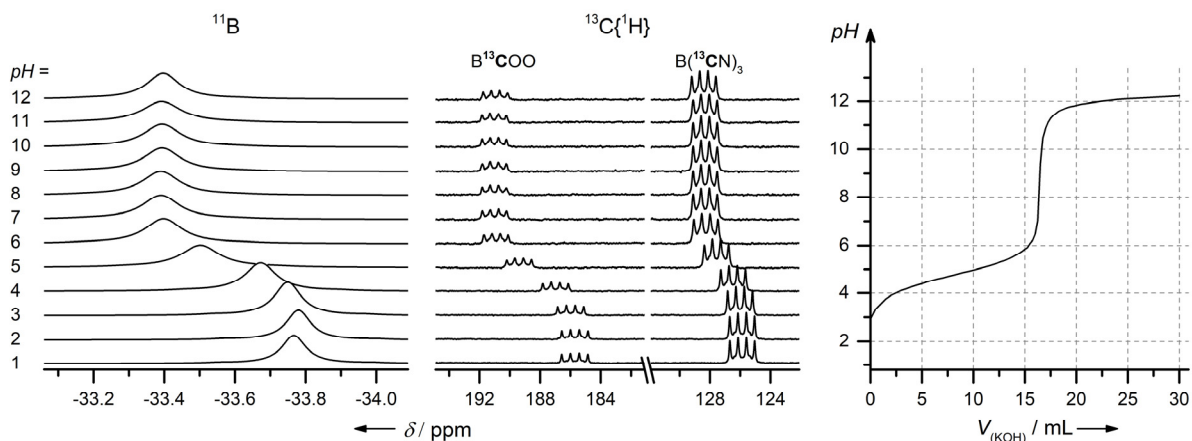
Darüber hinaus war ein potentieller synthetischer Einsatz für das Tricyanoborat-Dianion die Herstellung von Tetracyanoboraten mit  $\text{CN}^+$ -Reagenzien, da diese Salze industriellen Einsatz in Farbstoffsolarzellen finden, deren Synthesen aber noch Effizienzsteigerungen bedürfen. Deshalb wurden mehrere  $\text{CN}^+$ -Substrate für die Umsetzung mit  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  getestet. Die besten Ergebnisse wurden bei der

Reaktion mit Dicyan ((CN)<sub>2</sub>) erzielt, wobei K[B(CN)<sub>4</sub>] fast quantitativ (94%) erhalten wurde. Bei der Umsetzung von B(CN)<sub>3</sub><sup>2-</sup> mit Bromcyan (BrCN) und Chlorcyan (ClCN) konkurriert der nukleophile Angriff am Kohlenstoff-Atom des Halogenacyans mit dem Angriff am Halogenatom. Das dabei hauptsächlich gebildete entsprechende Tricyanohalogenoborat-Anion [BX(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (X = Br, Cl) reagiert im Anschluss mit B(CN)<sub>3</sub><sup>2-</sup> schnell zum Kopplungsprodukt [B<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> weiter (Kapitel 2.4). Eine ähnliche Konkurrenzreaktion zeigt sich bei der Umsetzung mit Methylthiocyanat MeSCN, wobei das als Hauptprodukt entstehende Thiomethylborat K[(MeS)B(CN)<sub>3</sub>] stabil ist und isoliert werden konnte. Weiterhin wurden bei (nicht optimierter) Durchführung der Substitutionsreaktion mit *para*-Toluolsulfonylcyanid, Phenylcyanat (PhOCN) und *N*-Cyanobenzimidazol Salze von [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> in 16, 70 bzw. 83%iger Ausbeute isoliert.

Eine besondere Reaktivität stellt die Aktivierung von Kohlendioxid durch das Tricyanoboratdianion dar. So wird bei Umsetzung von B(CN)<sub>3</sub><sup>2-</sup> mit CO<sub>2</sub> bei erhöhten Temperaturen das Carboxyborat-Dianion [B(CN)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> in hohen Ausbeuten erhalten, welches als starke Base reagiert und durch HCl zum [B(CN)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H]<sup>-</sup>-Anion protoniert wird (**Schema 2.3.2**). Dieses Anion reagiert als schwache Säure mit einem pK<sub>S</sub>-Wert von 4,8, was mittels Titration sowie <sup>11</sup>B- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch sehr gut verfolgt werden kann (**Abbildung 2.3.2**). Das K<sup>+</sup>-Salz kann zudem zu der entsprechenden zwei-protonigen Säure umgesetzt werden.

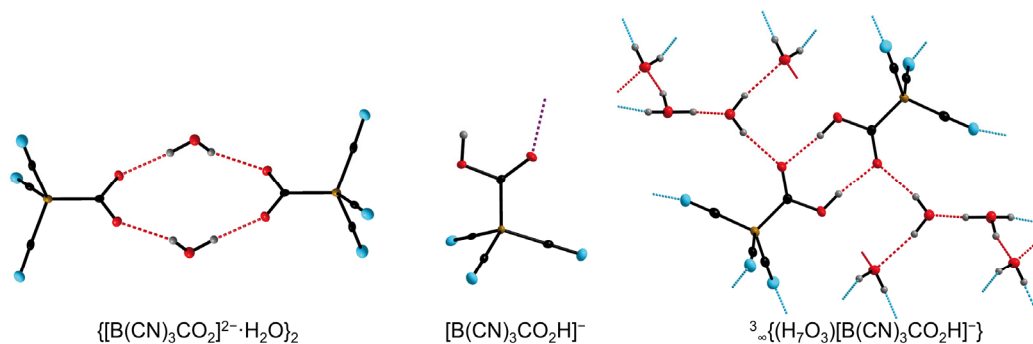


**Schema 2.3.2** Additionsreaktion von CO<sub>2</sub> an das Tricyanoborat-Dianion und anschließende Protonierungen.



**Abbildung 2.3.2** <sup>11</sup>B- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von K[B(CN)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H] in H<sub>2</sub>O bei unterschiedlichen pH-Werten (links); Titrationkurve von K[B(CN)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H] (c = 0,1 mol·L<sup>-1</sup>) gegen 0,1 M KOH (rechts).

Die drei in **Schema 2.3.2** gezeigten Carboxyborate bilden interessante Strukturmuster aus, die röntgenkristallographisch untersucht wurden (**Abbildung 2.3.3**). Aus feuchtem Ammoniak kristallisiert K<sub>2</sub>[B(CN)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] in einer Ringstruktur mit zwei [B(CN)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Dianionen und zwei Wasser-Molekülen. Das Protonensalz dagegen bildet in <sup>3</sup>∞{(H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)[B(CN)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H]} eine dimere Struktur der Anionen aus, die in einem unendlichen dreidimensionalen Netz über O–H⋯O- und O–H⋯N-Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden ist.



**Abbildung 2.3.3** Strukturen der Carboxyborat-Anionen  $[B(CN)_3CO_2]^{2-}$  und  $[B(CN)_3CO_2H]^-$  in ihren  $K^+$ -Salzen sowie ein Ausschnitt aus der Struktur im Kristall von  $^3_{\infty}\{(H_7O_3)[B(CN)_3CO_2H]^{-}\}$  (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien).

Diese Struktureigenschaften der Carboxyborate könnten für die Koordinationschemie interessante Möglichkeiten eröffnen, aber auch deren Folgechemie bietet Potential, besonders in Anbetracht der reichhaltigen Chemie verwandter Anionen wie  $[B(CO_2H)_4]^-$ ,<sup>[27]</sup>  $[(CF_3)BCO_2H]^{-[25-26]}$  und  $[H_3BCO_2H]^-$ .<sup>[79]</sup>

## 2.3.2 Umsetzung mit teil- und perfluorierten Aromaten

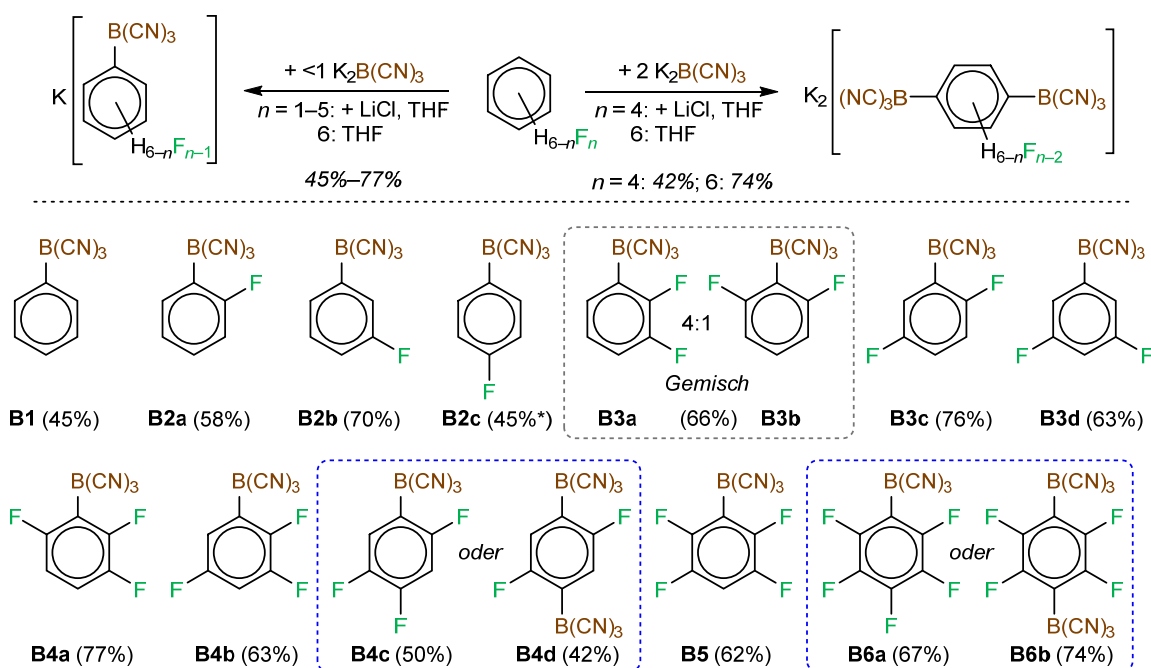
Neben den Reaktionen mit kleinen Molekülen wurde das Tricyanoborat-Dianion auch mit verschiedenen teil- und perfluorierten Aromaten umgesetzt, wobei zumeist eine sehr hohe Chemo- und Regioselektivität beobachtet wurde. Eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen und Ergebnisse gibt **Tabelle 2.3.1**. So reagiert  $K_2B(CN)_3$  mit ein Überschuss Hexafluorbenzol bei Raumtemperatur unter C–F-Bindungsspaltung mit hoher Ausbeute zum Mono(boryl)pentafluorbenzol, wie dies bei den verwandten Boryl-Verbindungen **A** und **G** (**Schema 1.2.2**) ebenfalls gezeigt wurde. Außerdem reagieren auch alle teilfluorierten Benzole  $C_6F_{6-n}H_n$  ( $n = 1–5$ ) mit dem Dianion (**Schema 2.3.3**). Erwartungsgemäß findet aber bei den elektronenärmeren hochfluorierten Derivaten auch die Deprotonierung durch die starke Brønsted-Base  $B(CN)_3^{2-}$  statt, was die Bildung von  $[BH(CN)_3]^-$  als Nebenprodukt in diesen Umsetzungen zur Folge hat. Der Anteil des gebildeten  $[BH(CN)_3]^-$  hängt direkt mit der Acidität der H-Atome der Substrate zusammen.<sup>[80]</sup> Während bei den Reaktionen mit Pentafluorbenzol und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol noch zu 48 bzw. 30% die Deprotonierung stattfindet, ist sie bei den anderen Benzolen deutlich niedriger und meist vernachlässigbar.

**Tabelle 2.3.1** Umsetzungen von  $K_2B(CN)_3$  mit ausgewählten Fluor(hetero)arenen.

Substrat	LiCl	Äq. $K_2B(CN)_3$	$T, t$	Anteil $[BH(CN)_3]^{-\sigma}$	hauptsächlich gebildete Anionen	isolierte Ausbeute
$C_6H_5$	✓	<1	80 °C, 2 d	25%	$[1-((NC)_3B)-C_6H_5]^-$ ( <b>B1</b> )	einziges Isomer 45%
1,2- $C_6F_2H_4$	✓	<1	RT, 16 h	9%	$[1-((NC)_3B)-2-F-C_6H_4]^-$ ( <b>B2a</b> )	einziges Isomer 58%
1,3- $C_6F_2H_4$	✓	<1	RT, 3 d	<5%	$[1-((NC)_3B)-3-F-C_6H_4]^-$ ( <b>B2b</b> )	einziges Isomer 70%
1,4- $C_6F_2H_4$	✓	<1	75 °C, 30 h	28%	$[1-((NC)_3B)-4-F-C_6H_4]^-$ ( <b>B2c</b> ) + <b>B2b</b> (6:4) <sup>b</sup>	45% <sup>b</sup>
1,2,3- $C_6F_3H_3$	✓	<1	RT, 3 d	<5%	$[1-((NC)_3B)-2,3-F_2-C_6H_3]^-$ ( <b>B3a</b> ) + $[1-((NC)_3B)-2,6-F_2-C_6H_3]^-$ ( <b>B3b</b> ) (4:1)	66%
1,2,4- $C_6F_3H_3$	✓	<1	RT, 2 h	<5%	$[1-((NC)_3B)-2,5-F_2-C_6H_3]^-$ ( <b>B3c</b> )	einziges Isomer 76%
1,3,5- $C_6F_3H_3$	✓	<1	RT, 16 h	<5%	$[1-((NC)_3B)-3,5-F_2-C_6H_3]^-$ ( <b>B3d</b> )	einziges Isomer 63%
1,2,3,4- $C_6F_4H_2$	✓	<1	RT, <1 h	<5%	$[1-((NC)_3B)-2,3,6-F_3-C_6H_2]^-$ ( <b>B4a</b> )	einziges Isomer 77%
1,2,3,5- $C_6F_4H_2$	✓	<1	RT, 2 h	<5%	$[1-((NC)_3B)-2,3,5-F_3-C_6H_2]^-$ ( <b>B4b</b> )	einziges Isomer 63%
1,2,3,5- $C_6F_4H_2$	x	<1	75 °C, 30 h	10%	<b>B4b</b>	8% andere Isomere 51%
1,2,4,5- $C_6F_4H_2$	✓	<1	RT, 30 min	30%	$[1-((NC)_3B)-2,4,5-F_3-C_6H_2]^-$ ( <b>B4c</b> )	einziges Isomer 50%
1,2,4,5- $C_6F_4H_2$	✓	2	RT, 16 h	n.b.	$[1,4-((NC)_3B)_2-2,5-F_2-C_6H_2]^{2-}$ ( <b>B4d</b> )	einziges Isomer 42% <sup>c</sup>
$C_6F_5H$	✓	<1	RT, 10 min	10%	$[1-((NC)_3B)-2,3,5,6-F_4-C_6H]^-$ ( <b>B5</b> )	6% anderes Isomer 62%
$C_6F_5H$	x	<1	RT, 2 d	48%	<b>B5</b>	20% andere Anionen 39%
$C_6F_6$	x	<1	0 °C	–	$[1-((NC)_3B)-C_6F_5]^-$ ( <b>B6a</b> )	einziges Isomer 67%
$C_6F_6$	x	2.2	Reflux, 20 h	–	$[1,4-((NC)_3B)_2-C_6F_4]^{2-}$ ( <b>B6b</b> )	einziges Isomer 74%
$C_5F_5N$	x	0.33	RT, 12 h	–	$[4-((NC)_3B)-C_5F_4N]^-$ ( <b>Py1</b> )	andere Isomere, <b>Py2</b> , <b>Py3</b> <sup>d</sup>
$C_5F_5N$	x	2	RT, 4 d	–	$[2,4-((NC)_3B)_2-C_5F_4N]^{2-}$ ( <b>Py2</b> )	andere Isomere, <b>Py3</b> <sup>f</sup>
$C_5F_5N$	x	3	RT, 4 d	–	$[2,4,6-((NC)_3B)_3-C_5F_4N]^{3-}$ ( <b>Py3</b> )	<10% <b>Py1</b> und <b>Py2</b>
$C_{12}F_{10}$	x	0.8	RT, 2 h	–	$[4-((NC)_3B)-C_{12}F_9]^-$ ( <b>BP1</b> )	<20% <b>BP2</b>
$C_{12}F_{10}$	x	2.2	50 °C, 1 h	–	$[4,4'-((NC)_3B)_2-C_{12}F_8]^{2-}$ ( <b>BP2</b> )	einziges Isomer 90%
$C_{10}F_8$	x	0.5	RT, 3 d	–	$[2-((NC)_3B)-C_{10}F_7]^-$ ( <b>N1</b> )	8% <b>N2</b> und <b>N3</b> <sup>h</sup>
$C_{10}F_8$	x	2	60 °C, 16 h	–	$[2,6-((NC)_3B)_2-C_{10}F_6]^{2-}$ ( <b>N2</b> )	Gemisch von <b>N1</b> , <b>N2</b> und <b>N3</b> <sup>i</sup>
$F_3C-C_6F_5$	x	<1	RT, 3 h	–	$[1-F_3C-4-((NC)_3B)-C_6F_4]^-$ ( <b>B7</b> )	einziges Isomer 68%
Me- $C_6F_5$	x	<1	90 °C, 3 d	–	$[1-Me-4-((NC)_3B)-C_6F_4]^-$ ( <b>B8a</b> ) + $[1-Me-3-((NC)_3B)-C_6F_4]^-$ ( <b>B8b</b> ) (9:1)	n.b.
1- $F_3C-4-H-C_6F_4$	x	<1	RT, 2 h	75%	nicht identifizierte Borat-Anionen	n.b.
1- $F_3C-6-H-C_6F_4$	x	<1	RT 4 d	2%	$[1-F_3C-4-((NC)_3B)-2,3,5-F_3-C_6H]^-$ ( <b>B9</b> )	7% andere Isomere 78%
MeO- $C_6F_5$	x	<1	60 °C, 16 h	–	$[1-MeO-4-((NC)_3B)-C_6F_4]^-$ ( <b>B10a</b> ) + $[1-MeO-3-((NC)_3B)-C_6F_4]^-$ ( <b>B10b</b> ) (1:1)	82%
NC- $C_6F_5$	x	<1	RT, <1 h	–	$[1-NC-4-((NC)_3B)-C_6F_4]^-$ ( <b>B11a</b> ) + $[1-NC-2-((NC)_3B)-C_6F_4]^-$ ( <b>B11b</b> ) + $[B(CN)_4]^-$ (2.5:1.5:1) <sup>j</sup>	n.b.
Cl- $C_6F_5$	x	<1	RT, <1 h	–	$[B(CN)_3]^-$ , $[B_2(CN)_6]^{2-}$ , ...	n.b.
$O_2N-C_6F_5$	x	<1	RT, 16 h	–	$[B_2(CN)_6]^{2-}$ , ...	n.b.

<sup>a</sup> Anteil an gebildetem  $[BH(CN)_3]^-$ ; wurde während der Aufarbeitung abgetrennt. <sup>b</sup> Verhältnis von **B2c**:**B2b** im Reaktionsgemisch: 6:4; im isolierten Produkt: 7:3 und zusätzlich 11%  $K[BH(CN)_3]$ . <sup>c</sup>  $[Et_3NH]^+$  Salz. <sup>d</sup> Verhältnis im Reaktionsgemisch: 75% **Py1**, 16% **Py2**, 8% andere Isomere (u.a.  $[2-((NC)_3B)-C_5F_4N]^-$ ), 1% **Py3**. <sup>e</sup> Reinheit ca. 85%; enthält 15% andere Isomere. <sup>f</sup> Verhältnis im Reaktionsgemisch: 60% **Py2**, 30% **Py3**, 10% andere Isomere. <sup>g</sup> Reinheit ca. 75%; enthält 15%  $K_3Py3$  und 10% andere Isomere. <sup>h</sup> **N3** =  $[2,7-((NC)_3B)_2-C_{10}F_6]^{2-}$ . <sup>i</sup> Verhältnis im Reaktionsgemisch: **N1**:**N2**:**N3** = 0.4:1.0:0.7; **N2** ist schwer löslich und wurde als reines  $K^+$  Salz erhalten. <sup>j</sup> das meiste  $K[B(CN)_4]$  wurde durch fraktionierte Fällung entfernt.

Durch Fällung der Triethyl- bzw. Trimethylammonium-Salze der synthetisierten Aryltricyanoborat-Anionen aus wässriger Lösung kann das gebildete  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  einfach abgetrennt werden, da  $[(\text{Alkyl})_3\text{NH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$  gut wasserlöslich ist. Die Ammoniumsalze werden anschließend mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wieder zurück in die Kaliumborate konvertiert. Bei den meisten Umsetzungen ist die Regioselektivität der C–F-Borylierung sehr hoch und nur ein einziges Isomer wird gebildet. Im Allgemeinen findet die Substitution vorzugsweise in *ortho*- und *meta*-Stellung zu einem oder zwei weiteren F-Atom(en) statt und tritt selten in *para*-Position auf, wie dies für nukleophile aromatische Substitutions( $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ )-Reaktionen typisch ist.<sup>[81]</sup> Somit stellt die Reaktion mit 1,4-Difluorbenzol eine Ausnahme zu den sonst sehr hohen Selektivitäten dar, da ein Gemisch der Anionen  $[1-\{(\text{NC})_3\text{B}\}-4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4]^-$  und  $[1-\{(\text{NC})_3\text{B}\}-3-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4]^-$  im Verhältnis 7:3 erhalten wurde, welches zusätzlich mit  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  verunreinigt war. Die Bildung des *meta*-Isomers ist auf eine Reaktion entsprechend dem Arin-Mechanismus zurückzuführen,<sup>[82]</sup> der hier neben der ansonsten vorherrschenden  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Reaktion stattfindet. Generell sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmendem Fluorgehalt des eingesetzten Fluorbenzols und der damit verbundenen höheren Elektronendichte der Aromaten. Hexafluorbenzol reagiert bei Raumtemperatur vollständig innerhalb von Minuten und Pentafluorbenzol in zwei Tagen, wohingegen die Tri-, Di- und Monofluorbenzole auch bei 80 °C keine Reaktion zeigen. Bei den Tetrafluorbenzolen hängt die Reaktivität stark vom Substitutionsmuster ab.

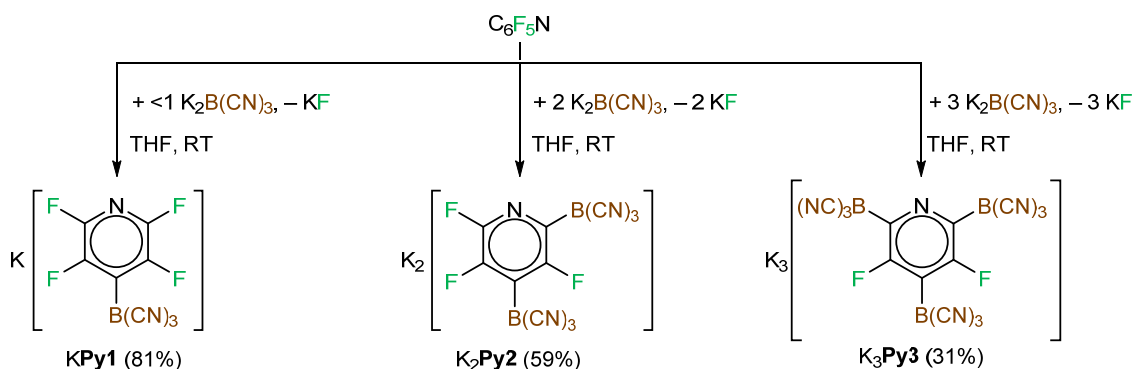


**Schema 2.3.3** Reaktion von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit allen Fluorbenzolen und die isolierten Hauptprodukte daraus (Kästen für Produkte aus jeweils einem Aren, blaue umrandet jeweils unterschiedliche Ansätze. \*enthält auch **B2b**).

Der Zusatz von LiCl zum Reaktionsgemisch (siehe Einleitung Kapitel 2.3) beschleunigt die Reaktion drastisch, sodass beispielsweise die Umsetzung mit  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  statt in zwei Tagen innerhalb von Minuten abgeschlossen ist. Zusätzlich wird die Chemoselektivität gesteigert und unterdrückt somit die Nebenreaktion zum  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ . Im Fall der Reaktion mit  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  wird statt 48% nur 10%  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  gebildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit mit den niedriger fluorierten Benzolen wird durch LiCl-Zugabe ebenfalls deutlich erhöht bzw. ermöglicht die Umsetzung mit Mono-, Di- und Trifluorbenzolen. Dieser Effekt ist

vermutlich primär auf die Löslichkeitserhöhung des Dianions als  $\text{Li}^+$ -Salz in THF zurückzuführen, aber auch die hohe Fluoridionenaffinität von  $\text{Li}^+$  und die damit verbundene Schwächung der C–F-Bindung erleichtern den nukleophilen Angriff  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  am Aromaten zusätzlich.

Die bisher beschriebenen Reaktionen wurden mit einem Überschuss an Fluoraromaten durchgeführt. Werden sie jedoch im Unterschuss eingesetzt, lassen sich auch regioselektiv zwei nukleophile Angriffe erzielen. So reagieren  $\text{C}_6\text{F}_6$  und 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  zu den disubstituierten Produkten mit den  $\{\text{B}(\text{CN})_3\}$ -Einheiten in *para*-Stellung zueinander. Die analoge Reaktivität wurde bei Einsatz von perfluoriertem Biphenyl und Naphthalin gefunden. Während ein leichter Überschuss des Aromaten primär zum monosubstituierten Anion  $[\text{4-}\{(\text{NC}_3)\text{B}\}\text{-C}_{12}\text{F}_9]^-$  bzw.  $[\text{2-}\{(\text{NC}_3)\text{B}\}\text{-C}_{10}\text{F}_7]^-$  führt, lässt sich durch den Einsatz eines halben Äquivalents ein zweiter Angriff in 4'- bzw. 6-Position erreichen. Letztere Reaktion ist weniger regioselektiv als die mit Biphenyl, jedoch lässt sich das schwer lösliche Dianion  $[\text{2,6-}\{(\text{NC}_3)\text{B}\}\text{-C}_{10}\text{F}_6]^{2-}$  gut von Nebenprodukten abtrennen. Wird hingegen das sehr elektronenarme Perfluorpyridin verwendet, wird bei entsprechenden stöchiometrischen Mengen neben dem einfachen Angriff in 4-Position und dem zweifachen in 2-Position zusätzlich sogar ein dritter C–F/C–B-Austausch erreicht (**Schema 2.3.4**). Diese schrittweise Substitution von ein, zwei und drei Fluor-Atomen in  $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$  wurde bereits in verwandten Reaktion beim Fluorid-Austausch gegen Aryloxy-Gruppen mit dem gleichen Substitutionsmuster dokumentiert.<sup>[83]</sup> Das ungewöhnliche Trianion ist schwerlöslich und kann somit leicht von den niedriger geladenen Anionen getrennt werden.

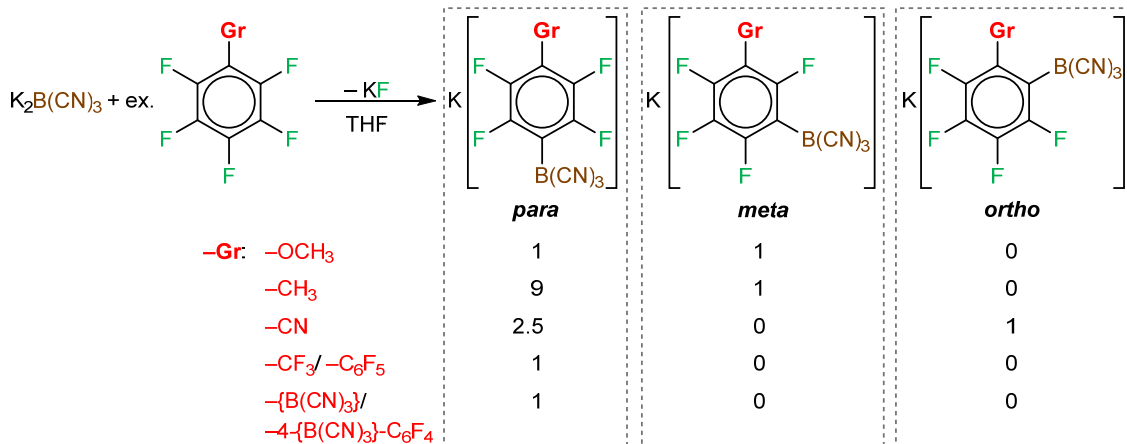


**Schema 2.3.4** Umsetzung von Perfluorpyridin mit unterschiedlichen Mengen  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  (Details in **Tabelle 2.3.1**).

Darüber hinaus wurde der Einfluss von funktionellen Gruppen auf die C–F-Borylierung von ausgewählten Pentafluorbenzolen untersucht (**Schema 2.3.5**). Bei der stark elektronenziehenden Trifluormethyl-Gruppe wird der Angriff ausschließlich in *para*-Stellung dirigiert. Dagegen findet die Substitution beim Me- $\text{C}_6\text{F}_5$  zusätzlich zu ca. 10% in *meta*-Position statt und durch die elektronenschiebende Gruppe im Pentafluoranisol werden beide Produktisomere im gleichen Verhältnis erhalten. Somit wird die niedriger werdende Regioselektivität durch die elektronischen Eigenschaften der Gruppen in der Reihe  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{Me}$  und  $-\text{OMe}$  bestimmt. Üblicherweise dirigieren elektronenziehende Gruppen wie  $-\text{CF}_3$  bei  $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ -Reaktionen in *para*- und in *ortho*-Position, wobei letzteres aus sterischen Gründen vermutlich hier nicht möglich ist. Dies wird durch die Reaktion mit Perfluorbenzonnitril verdeutlicht, da die linear angeordnete ebenfalls stark elektronenziehende Cyanid-Gruppe den zusätzlichen Angriff in *ortho*-Stellung sterisch zulässt. Hierbei tritt allerdings ebenfalls das Tetracyanoborat-Anion im Produktgemisch auf, welches auf den nukleophilen Angriff am Kohlenstoffatom der CN-Gruppe zurückzuführen ist

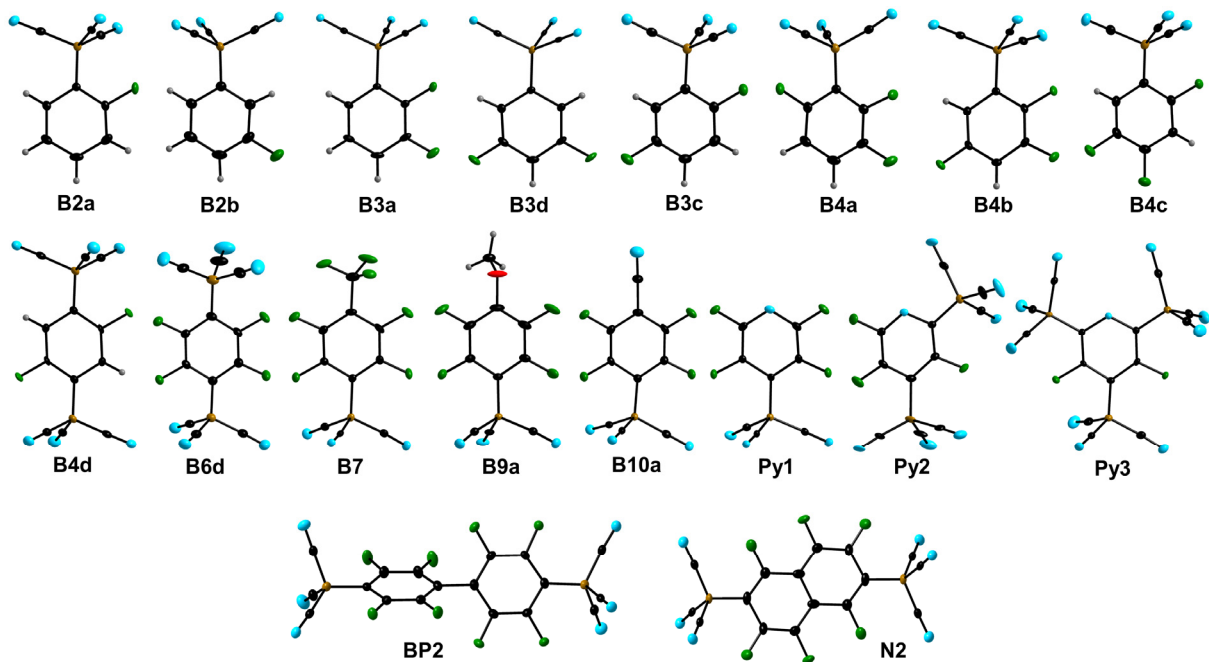


(siehe Kapitel 2.3.1). Andere Substituenten am Pentafluorbenzol wie  $-Cl$  und  $-NO_2$  führen dagegen zu komplexen Produktgemischen, welche unter anderem  $[B_2(CN)_6]^{2-}$  enthalten und schwierig zu trennen und untersuchen sind.



**Schema 2.3.5** Regioselektivität der Reaktionen von  $K_2B(CN)_3$  mit funktionalisierten Pentafluorbenzolderivaten.

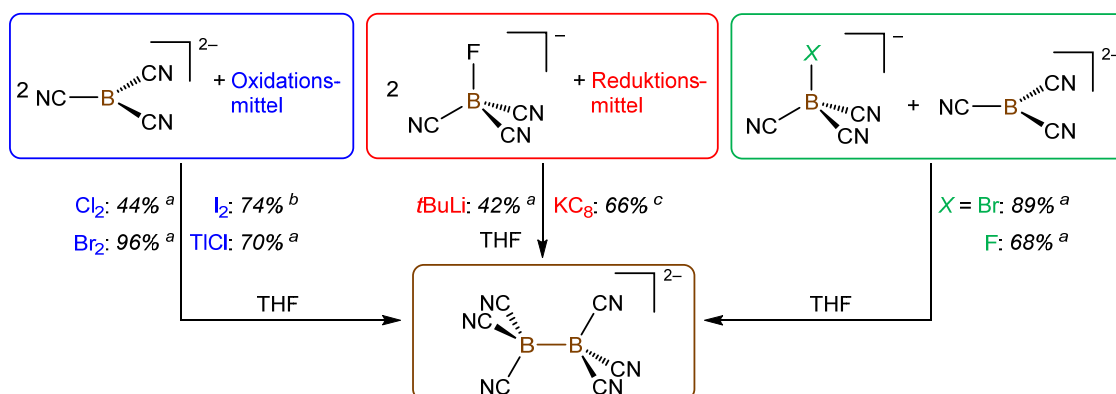
Die erhaltenen Salze der Mono-, Di- und Triborat-Anionen wurden anschließend eingehend spektroskopisch und kristallografisch (**Abbildung 2.3.4**) untersucht, worauf hier aber nicht weiter eingegangen wird.



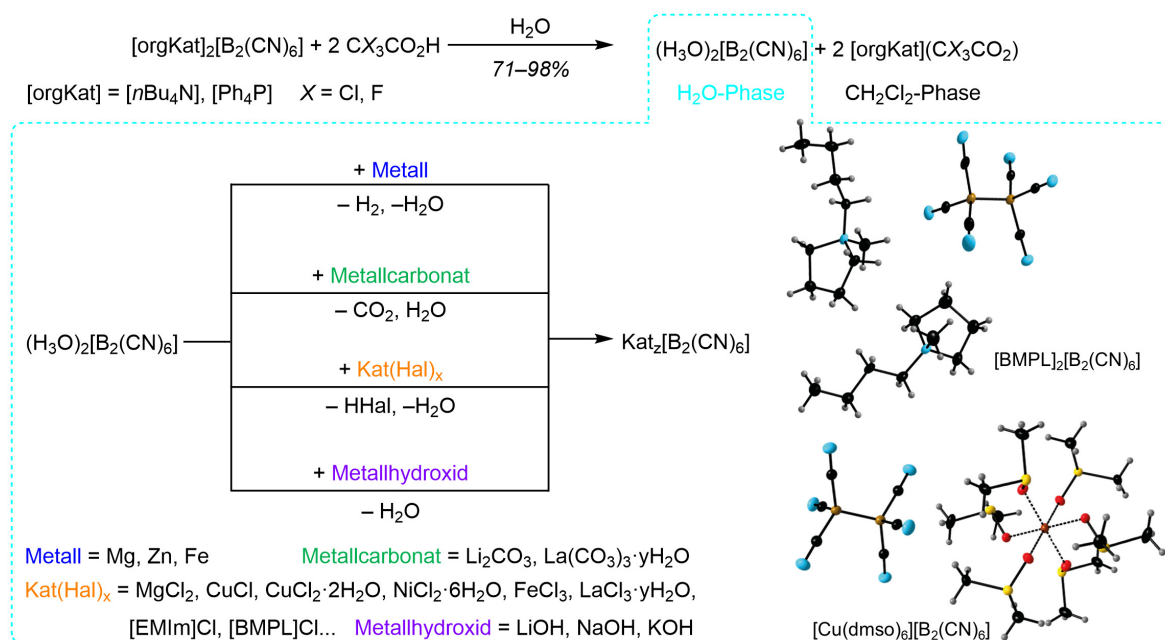
**Abbildung 2.3.4** Strukturen diverser Aryltricyanoborat-Anionen in ihren  $K^+$ -,  $[Et_4N]^+$ - (**B6b**),  $[Et_3NH]^+$ - (**B4d**) bzw.  $[Me_3NH]^+$ -Salzen (**B4c**) (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, außer bei **B3a**, **Py1**, **Py2**, **B7** und **B9a** mit 25%; H-Atome mit willkürlichen Radien).

## 2.4 Kopplungsreaktion zum Hexacyanodiboran(6)-Dianion $[B_2(CN)_6]^{2-}$

Während der Arbeiten zum Tricyanoborat-Dianion  $B(CN)_3^{2-}$  wurde des Öfteren die Bildung des neuen homoleptischen Diborat-Dianions  $[B_2(CN)_6]^{2-}$  beobachtet. Daraufhin wurden gezielt Syntheserouten zu diesem Dianion entwickelt. Dafür wurde entweder  $B(CN)_3^{2-}$  in THF mit elementarem Chlor, Brom, Iod bzw. Thalliumchlorid als Oxidationsmittel behandelt oder  $[BF(CN)_3]^-$  mit den Reduktionsmitteln *tert*-Butyllithium und Kaliumgraphit ( $KC_8$ ) umgesetzt (**Schema 2.4.1**). Die Alkalimetallsalze von  $[B_2(CN)_6]^{2-}$  fallen aus der THF-Lösung aus und können entweder durch Filtration oder durch Metathese aus wässriger Lösung isoliert werden. Das Dianion wurde so als  $K^+$ -,  $[nBu_4N]^+$ - oder  $[Ph_4P]^+$ -Salz in guten bis exzellenten Ausbeuten isoliert (42–96%). Ein weiterer synthetischer Ansatz geht von Salzen der Tricyanohalogenoborat-Anionen ( $[BX(CN)_3]^-$ ,  $X = F, Br$ ) aus, welche mit einem Äquivalent  $B(CN)_3^{2-}$  als Alkalimetallsalz umgesetzt wurden und das Produkt zu 68 bzw. 89% erhalten wurde. Die erhaltenen Salze mit  $[nBu_4N]^+$ - und  $[Ph_4P]^+$ -Kationen ließen sich einfach in das Oxoniumsalz  $(H_3O)_2[B_2(CN)_6]$  umwandeln (**Schema 2.4.2**). Aus dieser Säure sind durch Reaktion entweder mit elementaren unedlen Metallen (Mg, Zn, Fe) oder den Metallhalogeniden, -hydroxiden bzw. -carbonaten leicht die entsprechenden Borate zugänglich. Auf die gleiche Weise wurden auch Salze mit diversen organischen Kationen erhalten.

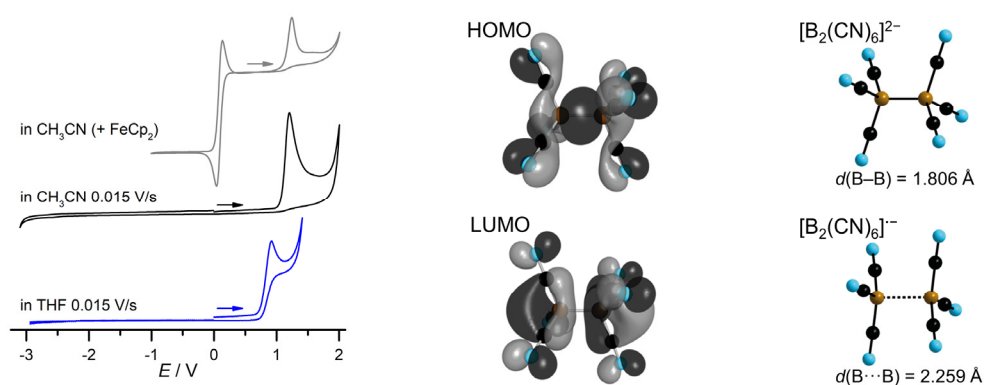


**Schema 2.4.1** Gezielte Synthesen für Salze des Hexacyanodiborat-Dianions auf unterschiedlichen Wegen. Isolation mit den Kationen <sup>a</sup>  $[nBu_4N]^+$ , <sup>b</sup>  $K^+$  und <sup>c</sup>  $[Ph_4P]^+$ .



**Schema 2.4.2** Umsalzung zum (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>] und anschließende vielfältige Möglichkeit für weitere Metathesen sowie Ausschnitte aus den Kristallstrukturen ausgewählter Salze mit [B<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>.

Die erhaltenen Hexacyanodiborate sind chemisch und thermisch ungewöhnlich robust, besonders im Vergleich zu den verwandten zweifach negativ geladenen Systemen I–V (Kapitel 1.3), die überwiegend sehr hydrolyse- oder oxidationslabil sind. Die Zersetzungstemperatur des Oxonium-Salzes (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>] von über 200 °C stellt dies eindrucksvoll unter Beweis. K<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>] zeigt auch nach einem Tag in kochendem Wasser an Luft oder in wasserfreiem Fluorwasserstoff (aHF) bei Raumtemperatur keinerlei Zersetzung. Außerdem ist das Dianion verhältnismäßig redoxstabil, eine irreversible Oxidation wird cyclovoltammetrisch erst bei 1.21 V in CH<sub>3</sub>CN bzw. 0.92 V in THF beobachtet (**Abbildung 2.4.1**), was durch DFT- und MP2-Rechnungen bestätigt wird. Auch mit vielfach höherer Scangeschwindigkeit (bis 500 V·s<sup>-1</sup>, nicht abgebildet) bleibt die Oxidation irreversibel.



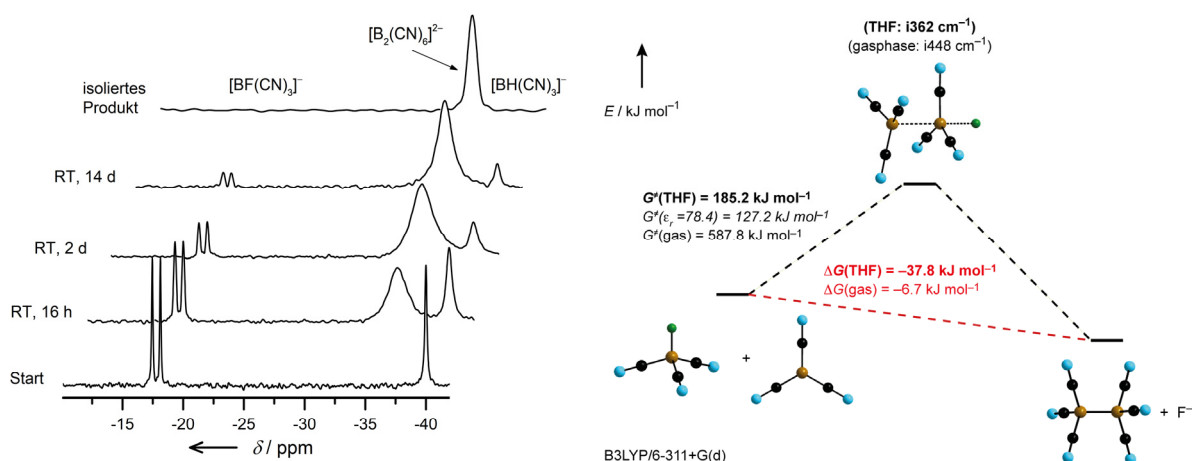
**Abbildung 2.4.1** Cyclovoltammogramme von [nBu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>] gegen FeCp<sub>2</sub>/FeCp<sub>2</sub><sup>+</sup> (0.015 V·s<sup>-1</sup>); berechnetes HOMO und LUMO von [B<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> und Strukturen von [B<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> und [B<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (PBE0/def2-TZVPP).

Dianion **V** dagegen wird schon bei  $E_{1/2} = -1.76$  V zum Radikal **V**<sup>•</sup> oxidiert, welches aber aufgrund der Alkylbrücke nicht gespalten wird.<sup>[57]</sup> Durch die Entfernung eines Elektrons aus dem HOMO des [B<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Dianions weitet sich die berechnete B–B-Bindung von 1.806 Å auf 2.259 Å, sodass das

formal gebildete Radikalanion  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^-$  dissoziiert. Das aus der folgenden Bindungsspaltung resultierende Radikalanion  $\text{B}(\text{CN})_3^-$  konnte auch mittels ESI-Massenspektrometrie von  $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]$  in der Gasphase detektiert werden, die Anionen  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^-$  und  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$  jedoch nicht. Bestätigt wird dies durch Rechnungen auf CCSD(T)/aug-cc-pvtz-Niveau, nach denen das Diborat-Dianion in der Gasphase homolytisch zerfallen sollte ( $\Delta G = +54.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). In Lösungen ist  $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]$  aber stabil und  $\text{B}(\text{CN})_3^-$  konnte durch EPR-Spektroskopie nicht beobachtet werden.

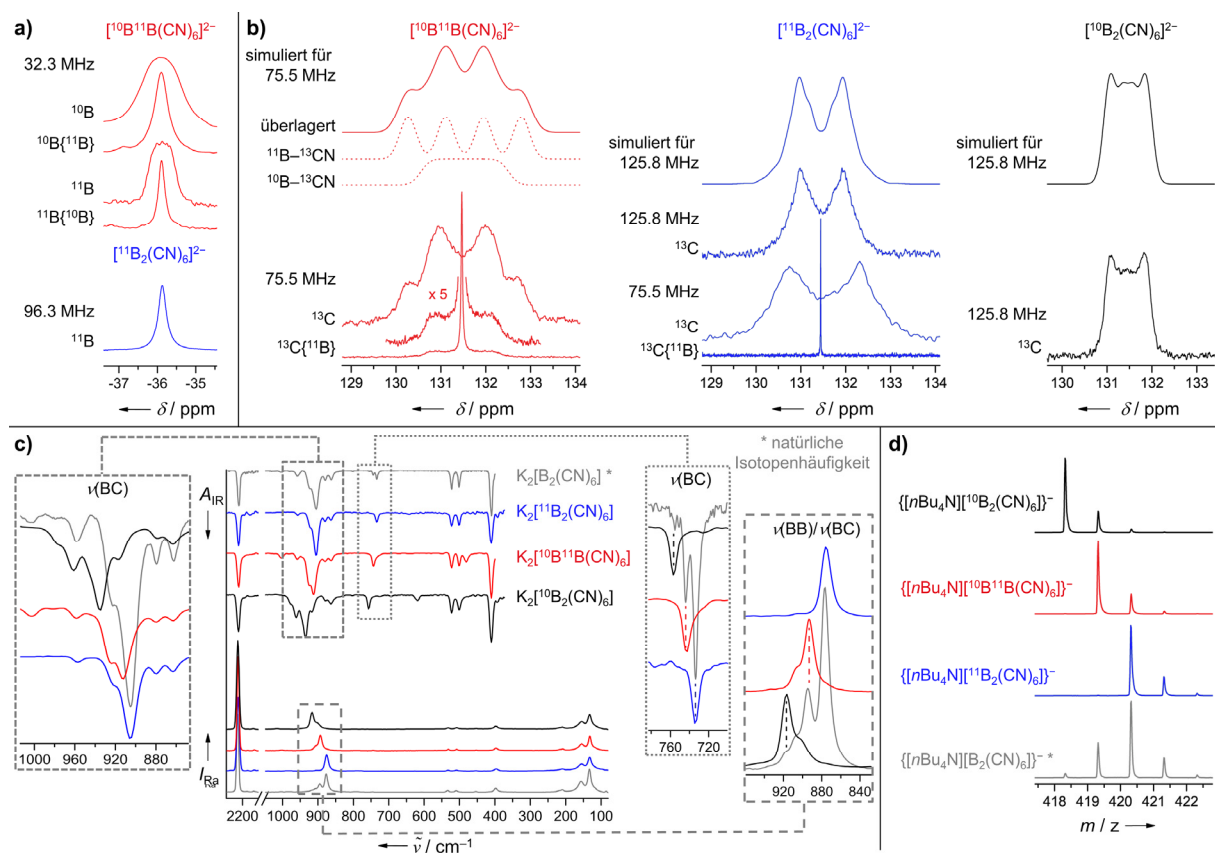
Der experimentell bestimmte B–B-Abstand ist mit ca.  $1.78 \text{ \AA}$  (im  $[\text{Cu}(\text{dmsO})_6]$ -Salz; s. **Schema 2.4.2**) verglichen mit dem bekannter dianionischer Diboran(6)-Verbindungen sehr kurz (z.B. **IIIa**:  $1.92 \text{ \AA}$ ,<sup>[55a]</sup> **IV**:  $1.83 \text{ \AA}$ ,<sup>[56]</sup> **V**:  $1.91 \text{ \AA}$ <sup>[57]</sup>). Dies unterstreicht nochmals die hohe Bindungsstärke und die damit verbundene außerordentlich hohe thermische, chemische wie auch elektrochemische Stabilität. Im Gegensatz zum Tricyanoboratdianion  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ , in dem die negative Ladung durch das trigonal-planare  $\pi$ -Orbitalgerüst delokalisiert ist,<sup>[28]</sup> sind die B–C- $\pi$ -Bindungsbeiträge im  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ -Dianion wie auch im  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion<sup>[28]</sup> eher zu vernachlässigen. In einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Bryce wurden mehrere Diborate mittels zweidimensionaler  $^{11}\text{B}$ -Festkörper-NMR-Experimente untersucht.<sup>[84]</sup> Dabei wurde die  $^1J(^{11}\text{B}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstante abhängig vom Kation zu  $29.4\text{--}35.7 \text{ Hz}$  bestimmt, welche wesentlich niedriger ist als dies bei Diboran(4)-Verbindungen ( $98\text{--}136 \text{ Hz}$ )<sup>[85]</sup> und Bor–Bor-Systemen mit noch höherer Bindungsordnung ( $75\text{--}187 \text{ Hz}$ )<sup>[86]</sup> beschrieben wurde. Während in letzteren wenig Bor-p-Orbital-Anteil ( $\text{sp}^1$ - bis  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung) vorliegt, ist der p-Orbital-Hybridisierungs-Index der B–B-Bindung in  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$  entsprechend deutlich höher ( $2.99\text{--}2.76$ ). Dies bestätigt das Vorliegen einer echten 2-Zentren-2-Elektronen- bzw.  $\text{B}(\text{sp}^3)\text{--B}(\text{sp}^3)$ -Bindung im Hexacyanodiborat-Dianion.

Die beschriebene Umsetzung von  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  mit  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  verläuft trotz der hohen Coulomb-Abstoßung über einen konzertierten nukleophilen Substitutionsmechanismus ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) ab, was durch DFT-Studien bestätigt wird (**Abbildung 2.4.2** rechts). Die berechnete freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  beträgt  $127.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und der dreifach geladene Übergangszustand wird nicht nur durch das Lösemittel THF sondern auch durch die Gegenionen stabilisiert.



**Abbildung 2.4.2**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von  $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$  mit  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3\cdot\text{KF}$  in THF (links; Reaktionsgemische jeweils mit  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, wodurch  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  protoniert und als  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  spektroskopisch zugänglich ist); berechneter Übergangszustand der  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion von  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  mit  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  (rechts).

Ein prinzipiell möglicher  $S_N1$ -Mechanismus mit einer vorangehenden Dissoziation von  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  in das Boran  $\text{B}(\text{CN})_3$  und  $\text{F}^-$  kann weitgehend ausgeschlossen werden, da das Tricyanoboran eine so starke Lewis-Säure ist,<sup>[29]</sup> dass es nur als polymeres  $\{\text{B}(\text{CN})_3\}_n$  bekannt ist.<sup>[1b]</sup> Die berechnete sowie experimentell nachgewiesene Stärke der B–F-Bindung in  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  spricht ebenfalls dagegen.<sup>[15]</sup> Da die Bildung des Hexacyanodiborat-Dianions anstatt über einen konzertierten Mechanismus theoretisch auch über radikalische Zwischenstufen verlaufen könnte, wurden Isotopenmarkierungsexperimente durchgeführt. So entsteht jedoch bei der Umsetzung von isotopenreinem  $\text{K}_2^{11}\text{B}(\text{CN})_3$  mit  $\text{K}^{[10}\text{BF}(\text{CN})_3]$  ausschließlich das gemischte  $^{[11}\text{B}^{10}\text{B}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Dianion. Würde die Reaktion über die Kombination aus zwei zunächst gebildeten  $\text{B}(\text{CN})_3^{\cdot -}$ -Radikalen verlaufen, würden entsprechend neben dem gemischten auch die beiden Isotopologen  $^{[11}\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$  bzw.  $^{[10}\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$  entstehen, die jedoch weder NMR- und IR-spektroskopisch noch ESI-massenspektrometrisch beobachtet wurden (**Abbildung 2.4.3**). Die abgebildeten Kontrollspektren stammen von den reinen Isotopologen aus der Reduktion der markierten Borate  $\text{K}^{[10}\text{BF}(\text{CN})_3]$  bzw.  $\text{K}^{[11}\text{BF}(\text{CN})_3]$ . Damit ist dies die erste bekannte Reaktion, bei der eine Diboran(6)-Verbindung nach einem  $S_N2$ -Mechanismus gebildet wird. Die oben beschriebene Oxidation von  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  mit Halogenen (**Schema 2.4.1**) kann ebenfalls damit erklärt werden, dass das zunächst gebildete  $[\text{BX}(\text{CN})_3]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit einem weiteren Äquivalent  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  in einer  $S_N2$ -Reaktion kuppelt. Gleiches gilt für Synthesen ausgehend von  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ , bei den zuerst durch eine Zweielektronen-Reduktion  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  entsteht (siehe dazu Kapitel 2.2.1) und dieses anschließend zum Hexacyanodiborat-Dianion reagiert.



**Abbildung 2.4.3** Spektroskopische und massenspektrometrische Eigenschaften von  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$  ohne und mit  $^{11}\text{B}$ - bzw.  $^{10}\text{B}$ -Isotopenanreicherung. **a)**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren, **b)**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, **c)** IR- und Raman-Spektren, **d)** (-)ESI-Massenspektren.

## 2.5 Einsatz der Borat-Anionen in Materialien

### 2.5.1 Ionische Flüssigkeiten

Mit den in Kapitel 2.1.2 diskutierten Synthesen wurden selektiv die Edukte für Ionische Flüssigkeiten (ILs) mit Perfluoralkylcyano(fluoro)borat-Anionen im Multigrammmaßstab erhalten, sodass daran weitere Untersuchungen hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften durchgeführt werden konnten. Die hydrophoben Ionischen Flüssigkeiten wurden durch Metathesen ausgehend von den Kaliumsalzen in wässriger Lösung erhalten. Da Verunreinigungen mit H<sub>2</sub>O und Halogeniden die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften erheblich verfälschen würden, musste sie sorgfältig gereinigt werden. Der Wassergehalt wurde mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt und lag immer deutlich unter 50 ppm. Von einigen der im Folgenden diskutierten physikalischen Daten der Trifluormethyl- und Pentafluor-ethylcyanofluoroborate wurde bereits berichtet, allerdings waren die Tricyanoborate nicht in ausreichenden Mengen sowie die Borate mit länger-kettigen Perfluoralkylgruppen gar nicht verfügbar, um so eine systematische und vergleichende Studie der Daten durchzuführen.<sup>[62]</sup>

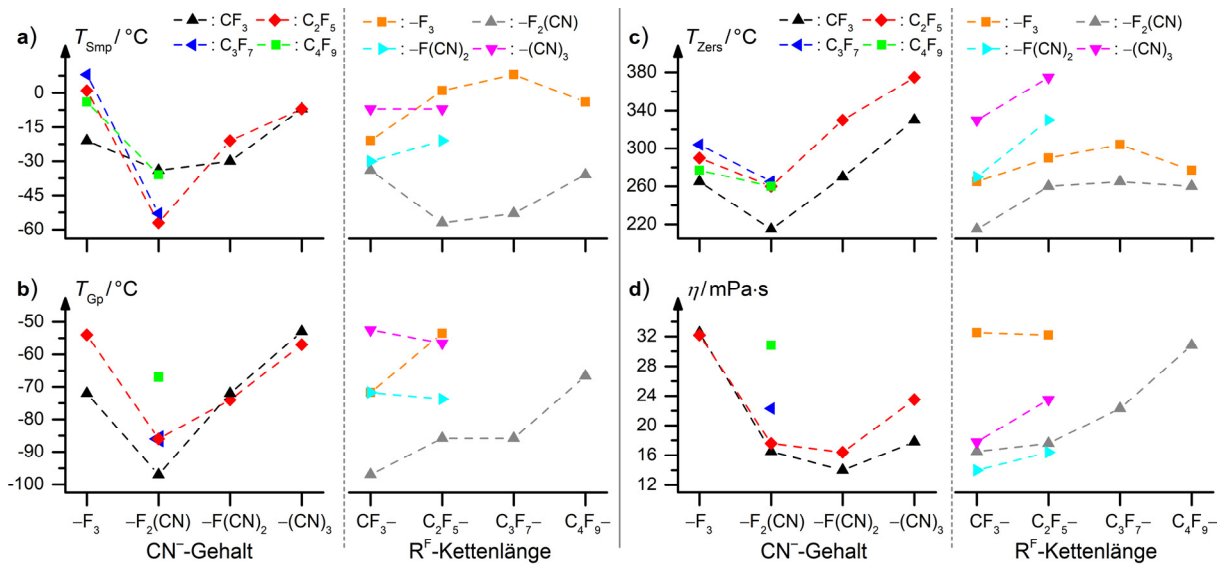
In **Tabelle 2.5.1** sind alle thermischen Parameter der Ionischen Flüssigkeiten mit Mono(perfluoralkyl)borat-Anionen zusammengefasst und in **Abbildung 2.5.1** sind diese gegen den Cyanidgehalt der Anionen bzw. die Kettenlänge der Perfluoralkylgruppe aufgetragen, woraus sich einige Trends ableiten lassen.

**Tabelle 2.5.1** Wichtige physikalische und elektrochemische Eigenschaften<sup>a</sup> der Salze [EMIm][R<sup>F</sup>BF<sub>3-x</sub>(CN)<sub>x</sub>] (x = 0–3; R<sup>F</sup> = Perfluoralkyl), [EMIm][BF<sub>4</sub>] und [EMIm][B(CN)<sub>4</sub>] bei 20 °C (*kursiv*: Literatur-Werte bei 25 °C).

Anion	<i>T</i> <sub>Gp</sub> [°C]	<i>T</i> <sub>Smp</sub> [°C]	<i>T</i> <sub>Zers</sub> [°C]	<i>η</i> [mPa·s]	<i>ρ</i> [g·cm <sup>-3</sup> ]	<i>c</i> [mol·L <sup>-1</sup> ]	<i>σ</i> [mS·cm <sup>-1</sup> ]	<i>A</i> <sub>NMR</sub> [cm <sup>2</sup> ·S·mol <sup>-1</sup> ]	<i>A</i> <sub>imp</sub> [cm <sup>2</sup> ·S·mol <sup>-1</sup> ]	<i>I</i> [-]	<i>ΔE</i> [V]
[CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>1a</b> )	-72	-21	265	32.5	1.34	5.42	13.1	3.59	2.42	0.67	4.6
[CF <sub>3</sub> BF <sub>2</sub> (CN)] <sup>-</sup> ( <b>1b</b> )	-97	-34	215	16.5	1.26	4.95	16	6.42	3.23	0.50	5.1
[CF <sub>3</sub> BF(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>1c</b> )	-72	-30	270	14	1.2	4.58	17.6	7.01	3.84	0.55	4.8
[CF <sub>3</sub> B(CN) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>1d</b> )	-53	-7	330	17.8	1.15	4.27	11.5	5.34	2.69	0.50	4.8
[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>2a</b> )	-54	1	290	32.2	1.42	4.75	10.4	3.47	2.19	0.63	4.6
[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>2</sub> (CN)] <sup>-</sup> ( <b>2b</b> )	-86	-57	260	17.6	1.34	4.39	15.3	5.89	3.48	0.59	5.8
[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>2c</b> )	-74	-21	330	16.4	1.28	4.11	13.1	5.37	3.19	0.59	4.8
[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> B(CN) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>2b</b> )	-57	-7	375	21.8	1.24	3.87	9.8	4.47	2.53	0.57	4.5
[C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> BF <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>3a</b> ) <sup>[87]</sup>	-	8	304	32	1.49	4.28	8.6	n.b.	n.b.	n.b.	4.7
[C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> BF <sub>2</sub> (CN)] <sup>-</sup> ( <b>3b</b> )	-86	-53	265	22.2	1.4	3.95	10.4	4.48	2.63	0.59	5.3
[C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> BF <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>4a</b> ) <sup>[87]</sup>	-	-4	277	38	1.55	3.89	5.2	n.b.	n.b.	n.b.	4.7
[C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> BF <sub>2</sub> (CN)] <sup>-</sup> ( <b>4b</b> )	-67	-36	260	30.8	1.46	3.59	7.1	3.26	1.98	0.61	5.5
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <sup>[87]</sup>	-60	15	420	42	1.28	6.46	13.6	n.b.	n.b.	n.b.	4.5
[B(CN) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-55	8 <sup>[3]</sup>	420	21.8	1.04	4.6	12.1	4.47	2.64	0.59	4.4 <sup>[3]</sup>

<sup>a</sup> Gefrierpunkt *T*<sub>Gp</sub>; Schmelzpunkt *T*<sub>Smp</sub>; Zersetzungstemperatur *T*<sub>Zers</sub>; dynamische Viskosität *η*; Dichte *ρ*; Konzentration *c*; spezifische Leitfähigkeit *σ*; molare Leitfähigkeiten berechnet über *A*<sub>NMR</sub> = (*D*<sup>+</sup>+*D*<sup>-</sup>)·*N*<sub>A</sub>·e<sup>2</sup>·k<sup>-1</sup>·T<sup>-1</sup> bzw. *A*<sub>imp</sub> = *σM*·*ρ*<sup>-1</sup>; Ionizität *I* = *A*<sub>imp</sub>·*A*<sub>NMR</sub><sup>-1</sup>; elektrochemisches Fenster *ΔE*.

Alle ILs sind bei Raumtemperatur flüssig und daher RTILs (room temperature ionic liquids), wobei der Schmelzpunkt der Perfluoralkylcyanoborate [EMIm][R<sup>F</sup>BF<sub>3-x</sub>(CN)<sub>x</sub>] (x = 1–3) erheblich niedriger ist als bei den entsprechenden Trifluoroboraten [EMIm][R<sup>F</sup>BF<sub>3</sub>] und den bekannten ILs [EMIm][B(CN)<sub>4</sub>] (*T*<sub>Smp</sub> = 8 °C)<sup>[3]</sup> oder [EMIm][BF<sub>4</sub>] (*T*<sub>Smp</sub> = 15 °C)<sup>[87]</sup>. Außerdem bilden sie unterkühlte Schmelzen mit noch niedrigerem Gefrierpunkt mit einem Minimum bei [EMIm]**1b** (*T*<sub>Gp</sub> = -97 °C), woraus sich zusammen mit dem nicht messbaren Dampfdruck bzw. der hohen Zersetzungstemperaturen (s. u.) ein sehr großer Flüssigkeitsbereich von über 300 °C ergibt. Die ILs mit unsymmetrischen Anionen weisen jeweils die niedrigsten Schmelzpunkte auf, wobei die Kettenlänge keinem eindeutigen Trend folgt.



**Abbildung 2.5.1** Thermische Daten von  $[EMIm][C_nF_{2n+1}BF_{3-x}(CN)_x]$  ( $n = 1-4$ ;  $x = 0-3$ ) jeweils gegen den Cyanidgehalt bzw. die Perfluoralkylkettenlänge aufgetragen. **a)** Schmelzpunkte  $T_{Smp}$ , **b)** Gefrierpunkte  $T_{Gp}$ , **c)** Zersetzungstemperaturen  $T_{Zers}$  und **d)** dynamische Viskositäten  $\eta$ .

Aus DSC-Messungen geht hervor, dass alle  $[EMIm]^+$ -Borate thermisch sehr stabil sind, und es lassen sich hier ähnliche Abhängigkeiten vom Substitutionsmuster erkennen wie schon für die Schmelz- und Gefrierpunkte. So haben die einfach cyanidierten Borate  $[EMIm][R^F BF_2(CN)]$  in der jeweiligen Reihe die niedrigste Stabilität, welche mit jeder zusätzlichen CN-Gruppe steigt, sodass die Tricyanoborate die stabilsten sind. Diese zersetzen sich erst oberhalb von 300 °C und sind damit ähnlich stabil wie das verwandte Perfluoralkylborat  $[EMIm][(CF_3)_4B]$  ( $T_{Zers} = 325$  °C) aber etwas weniger robust als das homoleptische  $[EMIm][B(CN)_4]$  ( $T_{Zers} = 420$  °C). Bei der Zersetzung aller cyanidhaltigen ILs wird HCN und Fluorid frei, was mittels Infrarotspektroskopie bzw. Massenspektrometrie detektiert wurde. Außerdem wurde gezeigt, dass in den gasförmigen Zersetzungsprodukten aller Borate außer bei  $[EMIm]1c$  und  $[EMIm]1d$  Tetrafluorethen ( $CF_3$ - und  $C_2F_5$ -Borate) bzw. Hexafluorpropen ( $[EMIm]3b$ ) enthalten ist. Aus den berechneten Cyanid- bzw. Fluoridionen-Affinitäten der korrespondierenden Lewis-sauren Borane  $R^F BF_{2-x}(CN)_x$  ( $x = 1-2$ ) lässt sich der Trend der thermischen Stabilitäten nachvollziehen. Daraus geht auch hervor, dass bei den gemischten Boraten jeweils die B–CN- instabiler als die B–F-Bindung(-en) ist (sind). Außerdem ist die Abspaltung eines Fluoridions am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, wodurch Di- bzw. Monofluorcarben-Boran-Komplexe entstünden, thermodynamisch der ungünstigste Weg für die Zersetzung der Anionen. Dieser Zerfallsprozess ist für Trifluoroborate mit Perfluoralkylgruppen bereits ausführlich diskutiert worden.<sup>[88]</sup> Die Kettenlänge der Perfluoralkylgruppe hat keinen nennenswerten Einfluss auf die Stabilität des Borates mit der Ausnahme der  $CF_3$ -Borate, die in der jeweiligen Reihe mit gleichem Substitutionsmuster signifikant instabiler sind. Dies ist auf die leichtere Bildung des Difluorcarbens im Vergleich zu den Monofluorcarbemen zurückzuführen. Auch schon leicht unterhalb der mittels DSC bestimmten Werte für  $T_{Zers}$  zeigen die gemischten Cyanofluoroborate langsame Dismutationsreaktionen, sodass z.B.  $[EMIm]2b$  ab 245 °C zu  $[EMIm]2a$  und  $[EMIm]2c$  reagiert.

Eine für die Anwendung in elektrochemischen Bauteilen wie Farbstoffsolarzellen sehr wichtige Eigenschaft ist die dynamische Viskosität, von der auch andere physikalische Parameter abhängig sind. Die  $[EMIm]^+$ -ILs mit Perfluoralkylcyanoborat-Anionen sind alle sehr niedrig-viskos und das Minimum liegt für  $[EMIm]1c$  bei 14.0 mPa·s (20°C), was weit niedriger ist als die Viskosität von  $[EMIm][BF_4]$

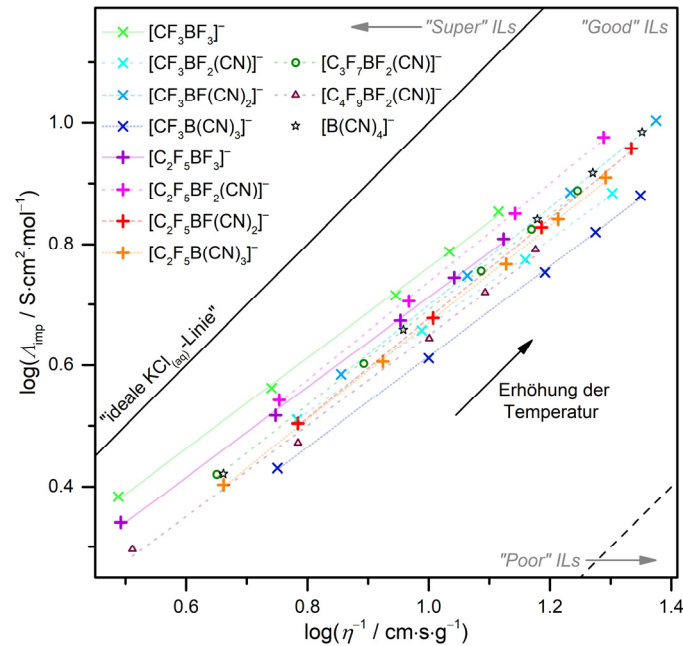
(67 mPa·s) oder auch [EMIm][B(CN)<sub>4</sub>] (21.8 mPa·s) bei gleicher Temperatur.<sup>[3]</sup> Wie schon bei den anderen thermischen Daten liegen auch die Viskositäten für die unsymmetrischen Cyanofluor-Borate [EMIm][R<sup>F</sup>BF<sub>3-x</sub>(CN)<sub>x</sub>] (x = 1–2) jeweils am niedrigsten. Aber auch die Tricyanoborate weisen deutlich niedrigere Viskositäten als die eigentlich leichteren Trifluoroborate auf, weshalb neben der Masse der Anionen<sup>[89]</sup> auch der Cyanidgehalt eine wichtige Rolle spielt. Dieser viskositätserniedrigende Effekt der elektronenziehenden CN-Gruppen ist auf die bessere Ladungsverteilung über das Anion und damit die schlechtere Aggregationsmöglichkeit der Ionenpaare zurückzuführen. Durch die Kettenverlängerung wird zwar ebenfalls eine bessere Ladungsverteilung ermöglicht, allerdings steigt auch die Masse und der Anteil von van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ketten wird erhöht. Somit ist der Unterschied der Viskosität  $\eta$  zwischen CF<sub>3</sub>- und C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-Boraten noch gering und bei längeren Ketten überwiegen die beiden letztgenannten Faktoren. Der Trend zeigt sich in der Reihe [EMIm][C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>BF<sub>2</sub>(CN)] (n = 1–4) und wurde bereits für die entsprechenden Trifluoroborate<sup>[87]</sup> und auch für die Alkyltricyanoborate [EMIm][C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>B(CN)<sub>3</sub>] (n = 1, 2, 4)<sup>[78c]</sup> beschrieben. Die thermische Abhängigkeit der Viskositäten lässt sich mit der Vogel-Fulcher-Tammann(VFT)-Gleichung<sup>[90]</sup> sehr gut beschreiben, was typisch für glasbildende Flüssigkeiten ist. So sinkt die Viskosität jeweils exponentiell mit steigender Temperatur.

Die Dichten der ionischen Flüssigkeiten mit den Anionen [C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>BF<sub>3-x</sub>(CN)<sub>x</sub>]<sup>-</sup> (n = 1–4; x = 0–3) sind höher als die von [EMIm][BF(CN)<sub>3</sub>] (1.07 g·cm<sup>-3</sup>)<sup>[3]</sup> und [EMIm][B(CN)<sub>4</sub>] (1.04 g·cm<sup>-3</sup>) aber im gleichen Bereich wie [EMIm][BF<sub>4</sub>] (1.28 g·cm<sup>-3</sup>).<sup>[87]</sup> Erwartungsgemäß steigen die Dichten mit längeren Perfluoralkyl-Ketten und sinken jedoch mit zunehmendem Cyanidgehalt, was den bekannten Trends der Trifluoroborate [EMIm][C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>BF<sub>3</sub>] (n = 1–4)<sup>[87]</sup> bzw. der Reihe der Cyanofluoroborate [EMIm][BF<sub>4-x</sub>(CN)<sub>x</sub>] (x = 0–4)<sup>[3]</sup> folgt. Aus der Dichte und der molaren Masse der Borate lässt sich die Konzentration c berechnen, die ein Maß für die Anzahl an Ladungsträgern pro Volumen ist.

Aus dem Zusammenspiel der Konzentration und der oben beschriebenen Viskosität – ein Maß für die Beweglichkeit der Partikel – wird die spezifische Leitfähigkeit der ILs bestimmt,<sup>[91]</sup> welche mittels Impedanzspektroskopie ermittelt wurde. Durch die unterschiedlichen Einflussfaktoren gibt es keinen linearen Trend der Leitfähigkeit. Mit steigendem Cyanidgehalt sinken c und  $\eta$ , die beide einen gegenläufigen Effekt auf die Leitfähigkeit haben. Dadurch weisen die gemischten niedrigviskosen und zugleich relativ dichten Borate [C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>BF<sub>3-x</sub>(CN)<sub>x</sub>]<sup>-</sup> (n = 1–2; x = 1–2) eine extrem hohe Leitfähigkeit mit bis zu 17.6 mS·cm<sup>-1</sup> bei 20 °C auf ([EMIm]1c), die für die weniger dichten Tricyanoborate mit um die 10 mS·cm<sup>-1</sup> deutlich niedriger aber immer noch sehr hoch liegen. Die maximalen spezifischen Leitfähigkeiten liegen damit deutlich über denen anderer bekannter nicht-protischer ionischer Flüssigkeiten, die in der Regel Werte von weit unter 10 mS·cm<sup>-1</sup> haben.<sup>[92]</sup> Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit lässt sich mit der VFT-,<sup>[90]</sup> Arrhenius-<sup>[93]</sup> und der Litovitz-Beziehung<sup>[94]</sup> beschreiben und aus den gefitteten Daten geht hervor, dass sich die ILs mit steigendem Cyanidgehalt leicht von nicht-assoziierendem zu eher assoziierendem Verhalten verändern.

Mit der spezifischen Leitfähigkeit wird die molare Leitfähigkeit  $\Lambda_{\text{imp}}$  berechnet, welche für die Erstellung des Walden-Plots benötigt wird (**Abbildung 2.5.2**).<sup>[95]</sup> Darin wird der lineare Zusammenhang zwischen  $\log(\Lambda_{\text{imp}})$  und  $\log(\eta^{-1})$  deutlich und daneben ist ersichtlich, dass alle [EMIm]<sup>+</sup>-Salze mit den Anionen [C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>BF<sub>3-x</sub>(CN)<sub>x</sub>]<sup>-</sup> (n = 1–4; x = 0–3) nach Angell *et al.* als „gute“ ILs klassifiziert werden können.





**Abbildung 2.5.2** Walden-Plot für die  $[EMIm]^+$ -Salze mit den angegebenen Anionen und Klassifizierung der Ionischen Flüssigkeiten nach Angell *et al.*<sup>[95]</sup>

Darüber hinaus wurden an den reinen Ionischen Flüssigkeiten DOSY (= *diffusion ordered spectroscopy*)-NMR-Experimente bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Mit den erhaltenen Diffusionskoeffizienten der Anionen ( $D^-$ ) und Kationen ( $D^+$ ) wurde über die Nernst-Einstein-Gleichung die molare Leitfähigkeit  $\Lambda_{NMR}$  berechnet. Diese liegt generell deutlich höher als die mittels Impedanzspektroskopie bestimmte Leitfähigkeit  $\Lambda_{imp}$ , weil bei den NMR-Experimenten die gesamte Beweglichkeit der Ionenpaare ohne den Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes gemessen wird. Der Quotient  $\Lambda_{imp} \cdot \Lambda_{NMR}^{-1}$  wird nach Watanabe *et al.* häufig als Ionizität  $I$  einer Ionischen Flüssigkeit bezeichnet und ist ein Maß für den Anteil an Ionenpaar-Bildung in der IL.<sup>[96]</sup> Die errechneten Werte für  $I$  liegen mit 0.50–0.67 im typischen Bereich, folgen allerdings keinem eindeutigen Trend.

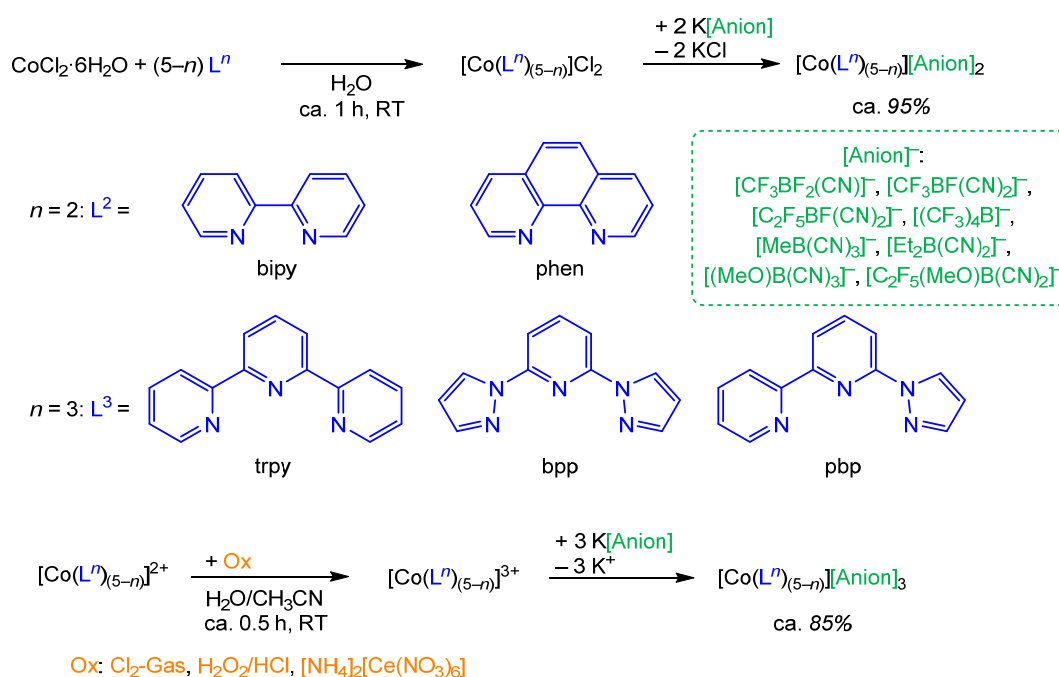
Da neben einer hohen elektrischen Leitfähigkeit auch die Stabilität in elektrischen Feldern wichtig für den Einsatz in elektrochemischen Anwendungen ist, wurden über cyclovoltammetrische Messungen die Spannungsfenster bestimmt, in denen die unverdünnten ILs stabil sind. Die Stabilität gegenüber Reduktion ( $E_{pc}$ ) wird vor allem durch das Kation bestimmt und liegt daher bei allen ILs bei ca. –2.4 V. Das anodische Limit ( $E_{pa}$ ) dagegen ist stark Anionen-abhängig, sodass die größten elektrochemischen Fenster die Dicyanoborate  $[EMIm][R^fBF_{3-x}(CN)_x]$  ( $x = 0-3$ ) mit bis zu 5.8 V für  $[EMIm]2b$  besitzen. Aber auch die ILs mit den anderen Perfluoralkylborat-Anionen sind elektrochemisch über einen sehr großen Potentialbereich von  $\geq 4.5$  V stabil.

Erste Untersuchungen an Farbstoffsolarzellen (DSSCs) mit den Ionischen Flüssigkeiten  $[EMIm]-[C_nF_{2n+1}BF_{3-x}(CN)_x]$  ( $n = 1-2$ ;  $x = 1-2$ ) als Elektrolyt zeigen, dass die Effizienz der Zellen mit sinkender Viskosität der IL steigt.<sup>[17c]</sup> Folglich wurden für alle getesteten ILs höhere Werte gefunden als für das unter gleichen Bedingungen als Referenz getestete  $[EMIm][B(CN)_4]$ . Die höchste Effizienz beträgt dabei  $6.0 \pm 0.8\%$  für  $[EMIm]1c$ .<sup>[17c]</sup>

### 2.5.2 Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Komplexe

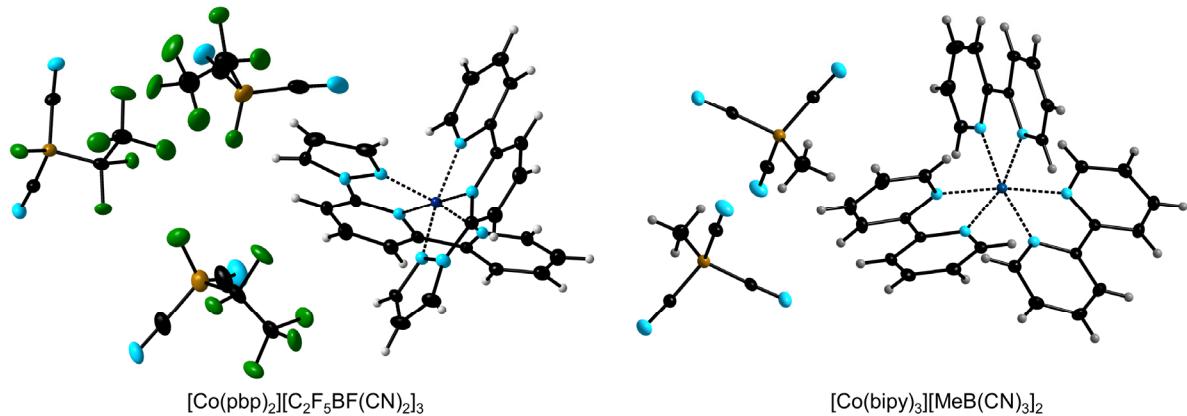
In den oben erwähnten Farbstoffsolarzellen (DSSCs) kommen im Elektrolyt ionische Flüssigkeiten auf Basis der neuen Perfluoralkylcyanoborat-Anionen zum Einsatz. Neben anderen Additiven und dem lichtabsorbierenden Farbstoff sind auch Iodide und elementares Iod enthalten, sodass als eigentlicher Elektronenüberträger das Iodid-Triiodid-Redoxpaar fungiert. Da dieses aber unbeständig und korrosiv gegenüber den verbauten Metallleitern ist, werden in letzter Zeit vermehrt Cobalt(II)/Cobalt(III)-Redoxpaare als Elektronenüberträger mit vielversprechenden Ergebnissen erprobt, die aber meist das Hexafluorophosphat-Anion ( $[\text{PF}_6]^-$ ) als Gegenion enthalten.<sup>[97]</sup> Um nach dem Lösen dieser Salze in den ionischen Flüssigkeiten einen Anionentausch, was einen viskositätserhöhenden Effekt und damit eine Verschlechterung der Performance zur Folge hätte, zu vermeiden, ist es von Vorteil, direkt die Cobalt-Salze mit den Anionen der ionischen Flüssigkeit einzusetzen.

Daher wurde eine Reihe von Cobalt(II)-Boraten mit sowohl zwei- als auch thermodynamisch stabileren dreizähligen Liganden mit Stickstoff-Donorfunktionen synthetisiert (**Schema 2.5.1, Abbildung 2.5.3**). Einige erste Versuche wurden zuvor mit dem Bipyridyl-Liganden durchgeführt,<sup>[78c]</sup> aber durch die Variation der Ligandensphäre können die Eigenschaften der erhaltenen Systeme angepasst werden.



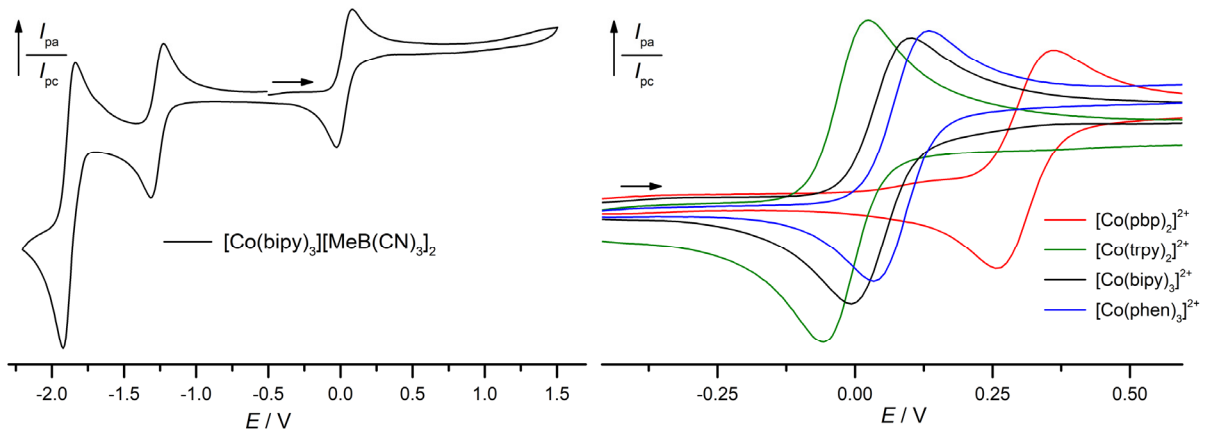
**Schema 2.5.1** Herstellung der Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Salze mit verschiedenen Liganden und Anionen.

Als Anionen kamen sowohl die oben diskutierten Perfluoralkylcyanoborate zum Einsatz als auch solche mit Alkyl- und Alkoxy-Gruppen. Die Cobalt-Borate wurden aus wässriger Lösung der Cobaltchloride durch Zugabe der Kaliumborate gefällt. Um die dreiwertigen Salze zu erhalten, wurden zuerst die jeweiligen Cobalt-Salze mit verschiedenen Oxidationsmitteln versetzt (**Schema 2.5.1** unten). Besonders einfach und effektiv ist der Einsatz von Chlor-Gas, welches in die Lösung bis zum (meist deutlichen) Farbumschlag eingeleitet wird. Aber auch *in situ* erzeugtes  $\text{Cl}_2$  durch Mischung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{HCl}$  oder Ammoniumcer(IV)-nitrat dienen als Oxidationsmittel.



**Abbildung 2.5.3** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen ausgewählter Cobaltkomplexe mit unterschiedlicher Oxidationsstufe, Liganden und Anionen (Schwingungsellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien).

Die erhaltenen Salze wurden anschließend spektroskopisch und teilweise strukturell (**Abbildung 2.5.3**) charakterisiert sowie cyclovoltammetrisch untersucht und dabei die Spannung ermittelt, bei welcher die Oxidation von  $\text{Co}^{2+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$  stattfindet. Es hat sich gezeigt, dass die Wahl der Anionen zwar keinen erkennbaren Einfluss auf das Halbstufenpotential der reversiblen Oxidation hat, auf das elektrochemische Fenster hingegen schon. Die Auswirkung der unterschiedlichen Ligandensphäre ist deutlich erkennbar, sodass die Oxidationsspannung von  $-0.02$  V bis  $0.32$  V variiert (**Abbildung 2.5.4**).



**Abbildung 2.5.4** Gesamtes Cyclovoltammogramm eines ausgewählten Cobalt-Borates (links) und Ausschnitte der reversiblen Oxidation von  $\text{Co}^{2+/3+}$  von Boraten mit unterschiedlichen Liganden (rechts; jeweils gegen  $\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+$ ,  $0.015 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , Glassy-Carbon-Arbeits Elektrode).

In ersten Tests von DSSCs mit Elektrolytmischungen, die  $[\text{Co}(\text{bipy})_2]^{2+/3+}$ -Salze mit Perfluoralkylcyanoborat-Anionen enthalten, wurde ein größerer Kurzschlussstrom ( $I_{\text{SC}}$ ) und ein höherer Wirkungsgrad ( $\eta$ ) von bis zu 4.9% mit  $[\text{CF}_3\text{BF}_2(\text{CN})]^-$  gemessen als mit solchen basierend auf  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ .



### 3 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560–568; b) D. J. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7735–7741.
- [2] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1229–1234.
- [3] N. V. Ignat'ev, M. Finze, J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, E. Bernhardt, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *177*, 46–54.
- [4] T. Küppers, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1666–1672.
- [5] M. Finze, E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, J. Hung, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2005**, *24*, 5103–5109.
- [6] a) E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696–4705; b) E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10268–10273; c) M. Schmidt, A. Kühner, H. Willner, E. Bernhardt (Merck Patent GmbH), EP1205480A2, **2002**.
- [7] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142.
- [8] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789.
- [9] a) R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *792*, 792–793; b) N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *37*, 123–150; c) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [10] a) A. Lewandowski, A. Świdarska-Mocek, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601–609; b) M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629; c) M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652–657; d) J. Kalhoff, G. G. Eshetu, D. Bresser, S. Passerini, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2154–2175
- [11] a) A. Eftekhari, *Energy Storage Materials* **2017**, *9*, 47–69; b) K. L. Van Aken, M. Beidaghi, Y. Gogotsi, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4888–4891; c) A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci, S. Passerini, *MRS Bulletin* **2013**, *38*, 554–559.
- [12] a) M. Gorlov, L. Kloo, *Dalton Trans.* **2008**, 2655–2666; b) J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2136–2173.
- [13] a) D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732–7733; b) D. Kuang, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel (Ecole Polytechnique Federale de Lausanne), WO2007093961, **2007**; c) M. Marszalek, Z. Fei, D.-R. Zhu, R. Scopelliti, P. J. Dyson, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11561–11567.
- [14] B. H. Hamilton, C. J. Ziegler, *Chem. Commun.* **2002**, 842–843.
- [15] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 677–685.
- [16] a) S. Ellinger, K. Sievert, J. Harloff, A. Schulz, C. Rijksen, L. Ott (Lonza Ltd.), EP2772495A1, **2014**; b) C. Rijksen, L. Ott, K. Sievert, J. Harloff, A. Schulz, S. Ellinger (Lonza Ltd.), WO2014029833A1, **2014**.
- [17] a) U. Welz-Biermann, N. Ignatyev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner (Merck Patent GmbH), WO2004072089, **2004**; b) N. V. Ignatyev, U. Welz-Biermann, G. Bissky, H. Willner, A. Kucheryna (Merck Patent GmbH), WO2005105815A1, **2005**; c) K. Kawata, H. Yoshizaki, H. Shinohara, P. Kirsch, N. Ignatyev, M. Schulte, J. Sprenger, M. Finze, W. Frank (Merck Patent GmbH), WO2011085965, **2011**.
- [18] a) M. Drisch, L. A. Bischoff, L. Herkert, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignatyev, R. van Hal (Merck Patent GmbH), WO2016074760, **2016**; b) M. Drisch, *Beiträge zur Chemie schwach koordinierender Cyanoborat- und Fluorophosphat-Anionen*, Dissertation, Universität Würzburg, **2017**; c) J. A. P. Sprenger, M. Finze, L. A. Bischoff, J. Landmann, N. Ignatyev (Merck Patent GmbH), WO2015185183, **2015**; d) J. A. P. Sprenger, L. A. Bischoff, M. Finze, N. Ignatyev, M. Schulte (Merck Patent GmbH), WO2016015811, **2016**.
- [19] H. C. Brown, P. V. Ramachandran, in *Reductions in Organic Synthesis. Recent Advances and Practical Applications* (Hrsg.: A. F. Abdel-Magid), *ACS Symposium Series, Vol. 641*, American Chemical Society, Washington DC, **1996**, S. 1–33.
- [20] a) R. O. Hutchins, N. R. Natale, *Org. Prep. Proced. Int.* **1979**, *11*, 201–246; b) C. F. Lane, *Synthesis* **1975**, 135–146.

- [21] J. Seyden-Penne, *Reductions by the Alumino- and Borohydrides in Organic Synthesis*, 2nd ed., Wiley-VHC, New York, **1997**.
- [22] Z. M. Heiden, A. P. Lathem, *Organometallics* **2015**, *34*, 1818–1827.
- [23] C. Kerpen, J. A. P. Sprenger, L. Herkert, M. Schäfer, L. A. Bischoff, P. Zeides, M. Grüne, R. Bertermann, F. A. Brede, K. Müller-Buschbaum, N. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2844–2848.
- [24] a) D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7739–7742; b) M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, M. A. Celik, J. Erdmannsdörfer, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2017**, DOI: 10.1002/ange.201705561.
- [25] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9340–9357.
- [26] a) M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385–15398; b) A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 823–825.
- [27] E. Bernhardt, D. J. Brauer, M. Finze, H. Willner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6532–6534.
- [28] E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. V. Ignatiev, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12291–12294.
- [29] H. Böhler, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489–7499.
- [30] M. Yamashita, K. Nozaki, in *Topics in Organometallic Chemistry: Synthesis and Application of Organoboron Compounds* (Eds.: E. Fernández, A. Whiting), Springer, Cham, Switzerland, **2015**, S. 1–37.
- [31] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [32] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069–16079.
- [33] a) Y. Okuno, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 950–953; b) M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 983–999; c) M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570–9571.
- [34] W. Lu, H. Hu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6650–6661.
- [35] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 447–451.
- [36] R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [37] a) L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9434–9437; b) L. Kong, R. Ganguly, Y. Li, R. Kinjo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2893–2902.
- [38] a) B. Wang, Y. Li, R. Ganguly, H. Hirao, R. Kinjo, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11871; b) D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837–7839; c) D. Wu, L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7340.
- [39] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044.
- [40] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5732–5735.
- [41] R. Bertermann, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5557–5561.
- [42] J. Monot, A. Solovyev, H. Bonin-Dubarle, É. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9352–9355.
- [43] T. Imamoto, T. Hikosaka, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6753–6759.
- [44] R. Böser, L. C. Haufe, M. Freytag, P. G. Jones, G. Hörner, R. Frank, *Chem. Sci.* **2017**, DOI: 10.1039/C1037SC02238G.
- [45] a) T. Niwa, H. Ochiai, Y. Watanabe, T. Hosoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14313–14318; b) X.-W. Liu, J. Echavarren, C. Zarate, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12470–12473.
- [46] J. Zhou, M. W. Kuntze-Fechner, R. Bertermann, U. S. D. Paul, J. H. J. Berthel, A. Friedrich, Z. Du, T. B. Marder, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5250–5253.
- [47] W.-H. Guo, Q.-Q. Min, J.-W. Gu, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9203–9206.
- [48] a) S. I. Källäne, M. Teltewskoi, T. Braun, B. Braun, *Organometallics* **2015**, *34*, 1156–1169; b) M. Teltewskoi, J. A. Panetier, S. A. Macgregor, T. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3947–3951; c) R. J. Lindup, T. B. Marder, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, *Chem. Commun.* **2007**, 3664–3666.
- [49] a) A. Stock, W. Sütterlin, F. Kurzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, *225*, 225–242; b) A. Stock, H. Laudenklos, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, *228*, 178–192.

- [50] a) J. S. Kasper, L. V. McCarty, A. E. Newkirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2583–2583; b) W. V. Hough, L. J. Edwards, A. D. McElroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 689.
- [51] R. A. Godfroid, T. G. Hill, T. P. Onak, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12107–12108.
- [52] W. Preetz, B. Steuer, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51*, 551–556.
- [53] R. A. Bowie, O. C. Musgrave, H. R. Goldschmid, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 2228–2229.
- [54] N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 837–839.
- [55] a) Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, M. J. Gutmann, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11058–11061; b) Y. Shoji, S. Kaneda, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1587–1589.
- [56] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988.
- [57] A. Hübner, T. Kaese, M. Diefenbach, B. Endeward, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3705–3714.
- [58] A. Hübner, A. M. Diehl, M. Diefenbach, B. Endeward, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4932–4935.
- [59] W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, W. P. Power, A. J. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 839–846.
- [60] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, B. R. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [61] V. Malatesta, K. U. J. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 609–614.
- [62] a) J. A. P. Sprenger, *Neue Boratanionen mit Cyano-, Oxalato- und Perfluoralkyl-Gruppen für Ionische Flüssigkeiten*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2010**; b) N. Ignatyev, M. Schulte, J. Sprenger, M. Finze, W. Frank (Merck Patent GmbH), WO2011085966, **2011**.
- [63] J. K. Rasmussen, S. M. Heilmann, L. R. Krepski, *Advances in Silicon Chemistry* **1991**, *1*, 65–187.
- [64] E. D. Soli, A. S. Manoso, M. C. Patterson, P. DeShong, A. D. Favor, R. Hirschmann, A. B. Smith III, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3171–3177.
- [65] M. G. Voronkov, V. K. Roman, E. A. Maletina, *Synthesis* **1982**, 277–280.
- [66] N. V. Ignatiev, U. Welz-Biermann, G. Bissky, H. Willner, A. Kucheryna (Merck Patent GmbH), WO2005105815, **2005**.
- [67] A. A. Kolomeitsev, A. A. Kadyrov, J. Szczepkoska-Sztolcman, M. Milewska, H. Koroniak, G. Bissky, J. A. Barten, G.-V. Röschenhaler, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8273–8277.
- [68] H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 15–16.
- [69] N. Y. Adonin, V. V. Bardin, H.-J. Frohn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 647–652.
- [70] J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignatyev (Merck Patent GmbH), WO2016074756, **2016**.
- [71] K. Mai, G. Patil, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3545–3548.
- [72] M. R. Detty, M. D. Seidler, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1283–1292.
- [73] J. A. Gierut, F. J. Sow, J. A. Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 897–898.
- [74] T. Ribbeck, S. H. Zottnick, C. Kerpen, J. Landmann, N. Ignat'ev, K. Müller-Buschbaum, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2278–2286.
- [75] A. J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1944**, 430–436.
- [76] U. Groß, S. Rüdiger, A.-R. Grimmer, E. Kemnitz, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *115*, 193–199.
- [77] R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3232–3234.
- [78] a) N. Ignatyev, M. Schulte, K. Kawata, T. Goto, J. Sprenger, M. Finze, W. Frank (Merck Patent GmbH), WO2013010641, **2013**; b) J. Landmann, J. Sprenger, M. Finze, N. V. Ignatiev, *unveröffentlichte Ergebnisse*; c) J. Landmann, *Einfache Borat-Anionen für niedrigviskose Ionische Flüssigkeiten*, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2012**.
- [79] a) R. Alberto, K. Ortner, N. Wheatley, R. Schibli, A. P. Schubinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3135–3126; b) L. J. Malone, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 817–822.
- [80] a) M. Schlosser, E. Marzi, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3449–3454; b) H. H. Büker, N. M. M. Nibbering, D. Espinosa, F. Mongin, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8519–8522.
- [81] a) R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave, J. S. Waterhouse, D. L. H. Williams, J. Burdon, W. B. Hollyhead, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 239–240; b) G. M. Brooke, *J. Fluorine Chem.* **1997**, *86*, 1–76.
- [82] C. Wu, F. Shi, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 116–125.

- [83] V. V. Aksenov, V. M. Vlasov, G. G. Yakobson, *J. Fluorine Chem.* **1982**, *20*, 439–458.
- [84] Y.-T. A. Wong, J. Landmann, M. Finze, D. L. Bryce, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8200–8211.
- [85] F. A. Perras, D. L. Bryce, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2428–2437.
- [86] F. A. Perras, W. C. Ewing, T. Dellermann, J. Böhnke, S. Ullrich, T. Schäfer, H. Braunschweig, D. L. Bryce, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3378–3382.
- [87] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6581–6591.
- [88] M. Finze, E. Bernhardt, M. Zähres, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 490–505.
- [89] P. Barthen, W. Frank, N. Ignatiev, *Ionics* **2015**, *21*, 149–159.
- [90] a) H. Vogel, *Phys. Z.* **1921**, *22*, 645–646; b) G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 339–355; c) G. Tammann, W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*, 245–257.
- [91] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
- [92] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
- [93] J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern electrochemistry Vol. 1*, Macdonald, **1970**.
- [94] T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1088–1089.
- [95] a) W. Xu, E. I. Cooper, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6170–6178; b) C. A. Angell, N. Byrne, J.-P. Belieres, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1228–1236.
- [96] a) A. Noda, M. A. B. H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4024–4033; b) O. Hollóczki, F. Malberg, T. Welton, B. Kirchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 16880–16890; c) D. R. MacFarlane, M. Forsyth, E. I. Izgorodina, A. P. Abbott, G. Annat, K. Fraser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4962–4967.
- [97] a) A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629–634; b) M. Nazeeruddin, M. Grätzel, E. Baranoff, F. Kessler, J.-H. Yum, A. Yella, H. N. Tsao (Ecole Polytechnique Federale de Lausanne), WO2012114315A1, **2012**; c) S. A. Sapp, C. M. Elliott, C. Contado, S. Caramori, C. A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11215–11222; d) B. M. Klahr, T. W. Hamann, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14040–14045; e) S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16714–16724; f) E. Mosconi, J.-H. Yum, F. Kessler, C. J. Gómez García, C. Zuccaccia, A. Cinti, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, F. De Angelis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9438–9453.



## 4 VERÖFFENTLICHUNGEN

Die in Kapitel 2 zusammengefassten und diskutierten Ergebnisse wurden in folgenden Publikationen veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht. Zusätzlich zu den in den Manuskripten behandelten Ergebnissen finden sich weitere Informationen, v.a. zu den präparativen und analytischen Details, in der jeweiligen „*Supporting Information*“. Sowohl die Manuskripte als auch die zugehörige „*Supporting Information*“ sind über die unten angegebenen Hyperlinks zugänglich.

### 4.1 Artikel in Fachzeitschriften

[I] „*Syntheses of Tricyanofluoroborates  $M[BF(CN)_3]$  ( $M = Na, K$ ):  $(CH_3)_3SiCl$  Catalysis, Countercation Effect, and Reaction Intermediates*“

J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3403–3412.

[II] „*Convenient access to the tricyanoborate dianion  $B(CN)_3^{2-}$  and selected reactions as a boron-centred nucleophile*“

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, N. Ignat'ev, V. Bernhardt-Pitchougina, E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4989–4992.

[III] „*The Hexacyanodiborane(6) Dianion  $[B_2(CN)_6]^{2-}$* “

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11259–11264.

„*Das Hexacyanodiboran(6)-Dianion  $[B_2(CN)_6]^{2-}$* “

*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11411–11416.

[IV] „*Deprotonation of a Hydridoborate Anion*“

J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zottnick, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2795–2799.

„*Deprotonierung eines Hydridoborat-Anions*“

*Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2839–2843.

[V] „*Borylation of fluorinated arenes using the boron-centred nucleophile  $B(CN)_3^{2-}$  – a unique entry to aryltricyanoborates*“

J. Landmann, P. T. Hennig, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5962–5968.

[VI] „*Perfluoroalkyltricyanoborate and Perfluoroalkylcyanofluoroborate Anions: Building Blocks for Low-viscosity Ionic Liquids*“

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, R. Bertermann, M. Grüne, F. Würthner, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2017**, DOI: 10.1002/chem.201703685.

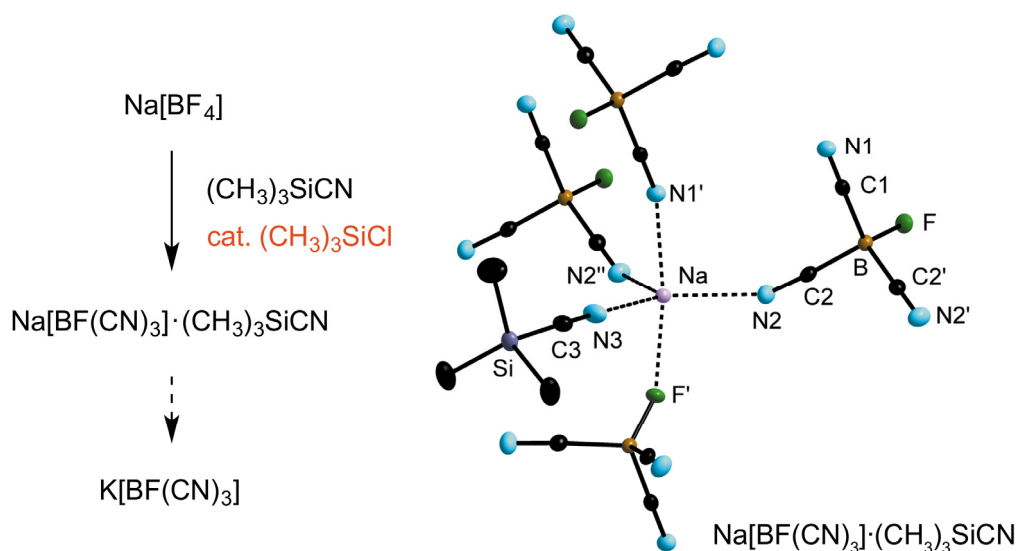


## 4.1.1 Veröffentlichung I

*Syntheses of Tricyanofluoroborates  $M[\text{BF}(\text{CN})_3]$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ):  
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  Catalysis, Countercation Effect,  
 and Reaction Intermediates*

J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze

*Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3403–3412.



*Syntheses of Tricyanofluoroborates  $M[BF(CN)_3]$  ( $M = Na, K$ ):  
 $(CH_3)_3SiCl$  Catalysis, Counteraction Effect,  
and Reaction Intermediates*

J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze

*Inorganic Chemistry*

Journal Impact Factor: 4.857 (inCites Journal Citation Reports, Thomson Reuters, 2016)

Eigener Anteil an der Veröffentlichung: 45%

1. Autor

**DOI: 10.1021/ic503077c**

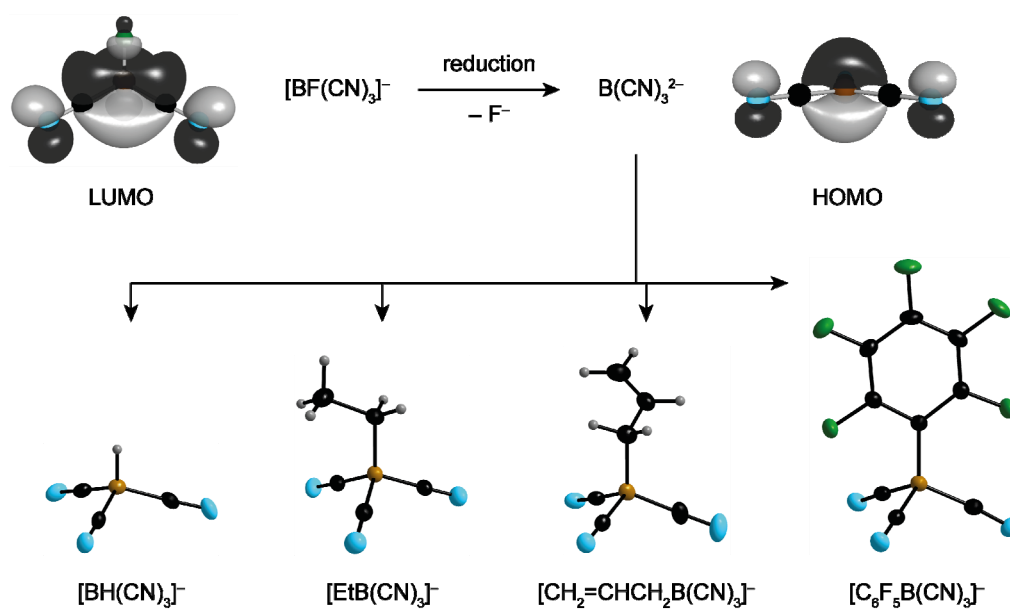
**Hyperlink:** <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic503077c>

## 4.1.2 Veröffentlichung II

*Convenient access to the tricyanoborate dianion  $B(CN)_3^{2-}$  and  
selected reactions as a boron-centred nucleophile*

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, N. Ignat'ev, V. Bernhardt-Pitchougina,  
E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze

*Chem. Commun.* **2015**, 51, 4989–4992.



*Convenient access to the tricyanoborate dianion  $B(CN)_3^{2-}$  and selected reactions as a boron-centred nucleophile*

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, N. Ignat'ev, V. Bernhardt-Pitchougina,  
E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze

*Chemical Communications*

Journal Impact Factor: 6.319 (inCites Journal Citation Reports, Thomson Reuters, 2016)

Eigener Anteil an der Veröffentlichung: 75%

1. Autor

**DOI: 10.1039/c5cc00555h**

**Hyperlink:** <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cc/c5cc00555h>

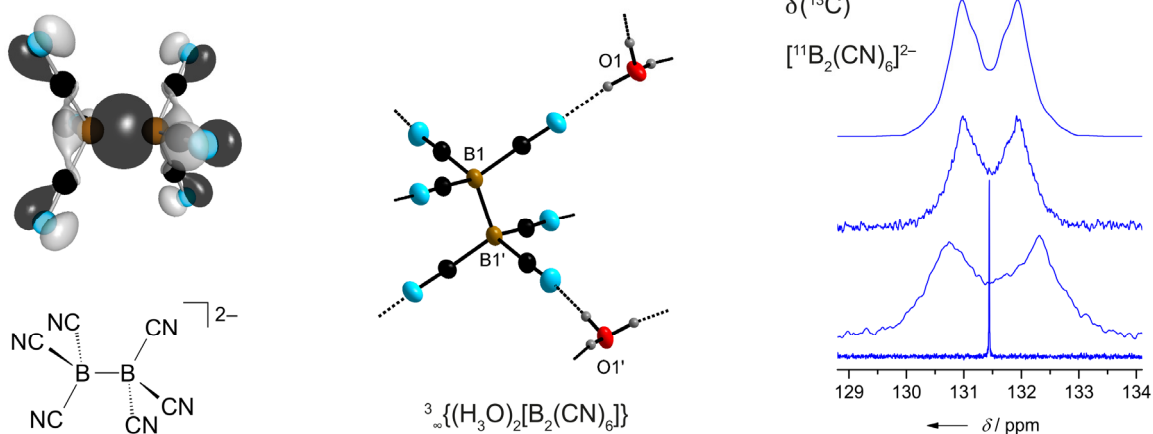
## 4.1.3 Veröffentlichung III

*The Hexacyanodiborane(6) Dianion  $[B_2(CN)_6]^{2-}$* 

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11259–11264.

(*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11411–11416)



*The Hexacyanodiborane(6) Dianion  $[B_2(CN)_6]^{2-}$*

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze

*Angewandte Chemie International Edition*

Journal Impact Factor: 11.994 (inCites Journal Citation Reports, Thomson Reuters, 2016)

Eigener Anteil an der Veröffentlichung: 70%

1. Autor

**DOI: 10.1002/anie.201504579**

**Hyperlink:** <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201504579/full>

Deutsche Ausgabe:

**DOI: 10.1002/ange.201504579**

**Hyperlink:** <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.201504579/full>



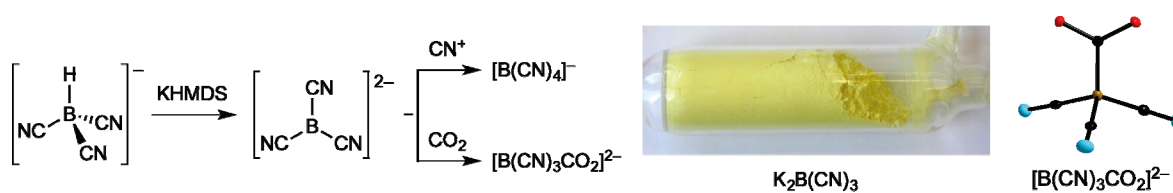
## 4.1.4 Veröffentlichung IV

*Deprotonation of a Hydridoborate Anion*

J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zottnick,  
K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2795–2799.

(*Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2839–2843)



## *Deprotonation of a Hydridoborate Anion*

J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zottnick,  
K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze

*Angewandte Chemie International Edition*

Journal Impact Factor: 11.994 (inCites Journal Citation Reports, Thomson Reuters, 2016)

Eigener Anteil an der Veröffentlichung: 80%

1. Autor

**Hyperlink:** <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201611899/full>

**DOI:** 10.1002/anie.201611899

Deutsche Ausgabe:

**Hyperlink:** <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.201611899/full>

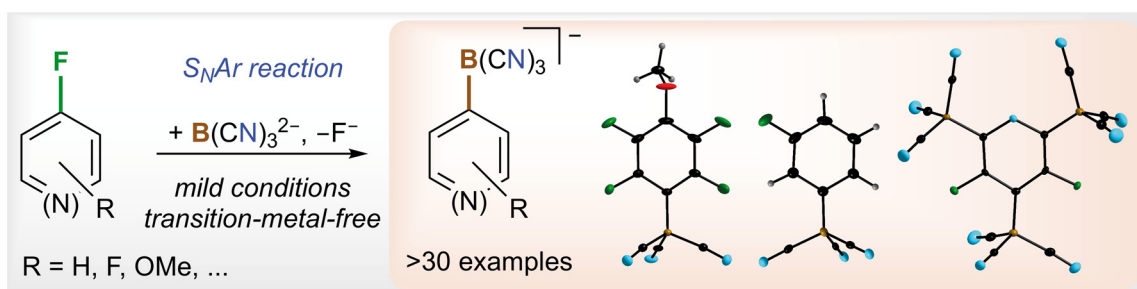
**DOI:** 10.1002/ange.201611899

## 4.1.5 Veröffentlichung V

*Borylation of fluorinated arenes using the boron-centred nucleophile  $B(CN)_3^{2-}$  – a unique entry to aryltricyanoborates*

J. Landmann, P. T. Hennig, N. V. Ignat'ev, M. Finze

*Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5962–5968.



*Borylation of fluorinated arenes using the boron-centred nucleophile  $B(CN)_3^{2-}$  – a unique entry to aryltricyanoborates*

J. Landmann, P. T. Hennig, N. V. Ignat'ev, M. Finze

*Chemical Science*

Journal Impact Factor: 8.668 (inCites Journal Citation Reports, Thomson Reuters, 2016)

Eigener Anteil an der Veröffentlichung: 85%

1. Autor

**DOI: 10.1039/c7sc02249b**

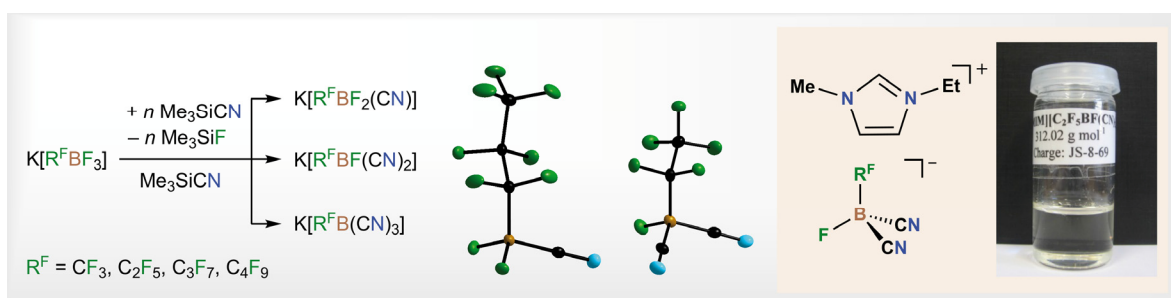
**Hyperlink:** <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/sc/c7sc02249b>

## 4.1.6 Veröffentlichung VI

*Perfluoroalkyltricyanoborate and Perfluoroalkylcyanofluoro-borate Anions: Building Blocks for Low-viscosity Ionic Liquids*

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, R. Bertermann, M. Grüne,  
F. Würthner, N. V. Ignat'ev, M. Finze

*Chem. Eur. J.* **2017**, DOI: 10.1002/chem.201703685.



*Perfluoroalkyltricyanoborate and Perfluoroalkylcyanofluoro-borate  
Anions: Building Blocks for Low-viscosity Ionic Liquids*

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, R. Bertermann, M. Grüne,  
F. Würthner, N. V. Ignat'ev, M. Finze

*Chemistry – A European Journal*

Journal Impact Factor: 5.317 (inCites Journal Citation Reports, Thomson Reuters, 2016)

Eigener Anteil an der Veröffentlichung: 60%

1. Autor

**DOI: 10.1002/chem.201703685**

**Hyperlink:** <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201703685/full>

## 4.2 Patentanmeldungen

Ein Teil der Ergebnisse dieser Dissertation wurde ebenfalls in Patentanmeldungen veröffentlicht. Mit Ausnahme der Patentanmeldung PIII („Kobaltkomplexe“) wurden die Inhalte größtenteils in den oben genannten Fachartikeln publiziert. Im Folgenden sind die einzelnen Patentanmeldungen aufgeführt.

[PI] „*Verfahren zur Herstellung von Salzen mit Hydridocyanoborat-Anionen*“

N. Ignatyev, J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze (Merck Patent GmbH), DE102013009959A1, **2014**.

[PII] „*Hexacyanodiborate*“

J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze, V. Bernhardt-Pitchougina, N. Ignatyev, E. Bernhardt, H. Willner (Merck Patent GmbH), DE102013013502A1, **2015**.

[PIII] „*Kobaltkomplexsalze*“

J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze, N. Ignatyev, M. Schulte, K. Kawata, T. Goto (Merck Patent GmbH), DE102013021029A1, **2015**.

[PIV] „*Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit Tricyanoborat-Dianionen*“

J. Landmann, F. Keppner, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignatyev (Merck Patent GmbH), DE102014018103A1, **2016**.





#### 4.2.1 Veröffentlichung PI

### *Verfahren zur Herstellung von Salzen mit Hydridocyanoborat-Anionen*

N. Ignatyev, J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze

Merck Patent GmbH, DE102013009959A1, **2014**.

**Hyperlink:** <https://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=pdf&docid=DE102013009959A1>

**Anmerkung:**

In der Patentanmeldung sind die durchgeführten Synthesen zur Herstellung von Salzen mit dem Anion  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ , dessen Reduktion und Aufarbeitung zu  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Salzen, sowie deren Charakterisierung beschrieben.

Im Folgenden wird auf den Abdruck der gesamten Offenlegungsschrift mit sämtlichen Erfindungsansprüchen verzichtet. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in den Kapiteln 2.1.1, 2.2.1 und 2.3.1 zu finden und die Schrift als Ganzes ist unter dem oben angegebenen Link abrufbar. Teile der Ergebnisse wurden ebenfalls in Veröffentlichung I und II beschrieben und publiziert.



#### 4.2.2 Veröffentlichung PII

### *Hexacyanodiborate*

J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze, V. Bernhardt-Pitchougina,  
N. Ignatyev, E. Bernhardt, H. Willner

Merck Patent GmbH, DE102013013502A1, **2015**

**Hyperlink:** <https://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=pdf&docid=DE102013013502A1>

**Anmerkung:**

In der Patentanmeldung sind die durchgeführten Synthesen zur Herstellung von Salzen mit dem Dianion  $[B_2(CN)_6]^{2-}$  sowie deren Charakterisierung beschrieben.

Im Folgenden wird auf den Abdruck der gesamten Offenlegungsschrift mit sämtlichen Erfindungsansprüchen verzichtet. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Kapitel 2.4 zu finden und die Schrift als Ganzes ist unter dem oben angegebenen Link abrufbar. Teile der Ergebnisse wurden ebenfalls in Veröffentlichung III aufgeführt und publiziert.



### 4.2.3 Veröffentlichung PIII

## *Kobaltkomplexsalze*

J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze, N. Ignatyev, M. Schulte, K. Kawata, T. Goto

Merck Patent GmbH, DE102013021029A1, **2015**.

**Hyperlink:** <https://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=pdf&docid=DE102013021029A1>

**Anmerkung:**

In der Patentanmeldung sind die durchgeführten Synthesen der Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Komplexe mit ausgewählten Anionen, deren Charakterisierung, elektrochemischen Untersuchung und die Ergebnisse der Tests in Farbstoffsolarzellen beschrieben.

Im Folgenden wird auf den Abdruck der gesamten Offenlegungsschrift mit sämtlichen Erfindungsansprüchen verzichtet. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Kapitel 2.5.2 zu finden und die Schrift als Ganzes ist unter dem oben angegebenen Link abrufbar.



#### 4.2.4 Veröffentlichung PIV

### *Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit Tricyanoborat-Dianionen*

J. Landmann, F. Keppner, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignatyev

Merck Patent GmbH, DE102014018103A1, **2016**.

**Hyperlink:** <https://depatisnet.dpma.de/DepatisNet/depatisnet?action=pdf&docid=DE102014018103A1>

**Anmerkung:**

In der Patentanmeldung sind die durchgeführten Synthesen zur Herstellung von Salzen mit dem Dianion  $B(CN)_3^{2-}$ , deren Charakterisierung sowie Folgereaktionen beschrieben.

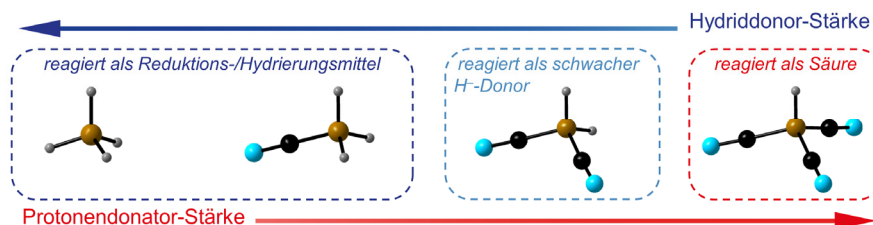
Im Folgenden wird auf den Abdruck der gesamten Offenlegungsschrift mit sämtlichen Erfindungsansprüchen verzichtet. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Kapitel 2.2.2 und 2.3.1 zu finden und die Schrift als Ganzes ist unter dem oben angegebenen Link abrufbar. Teile der Ergebnisse wurden ebenfalls in Veröffentlichung IV aufgeführt und publiziert.





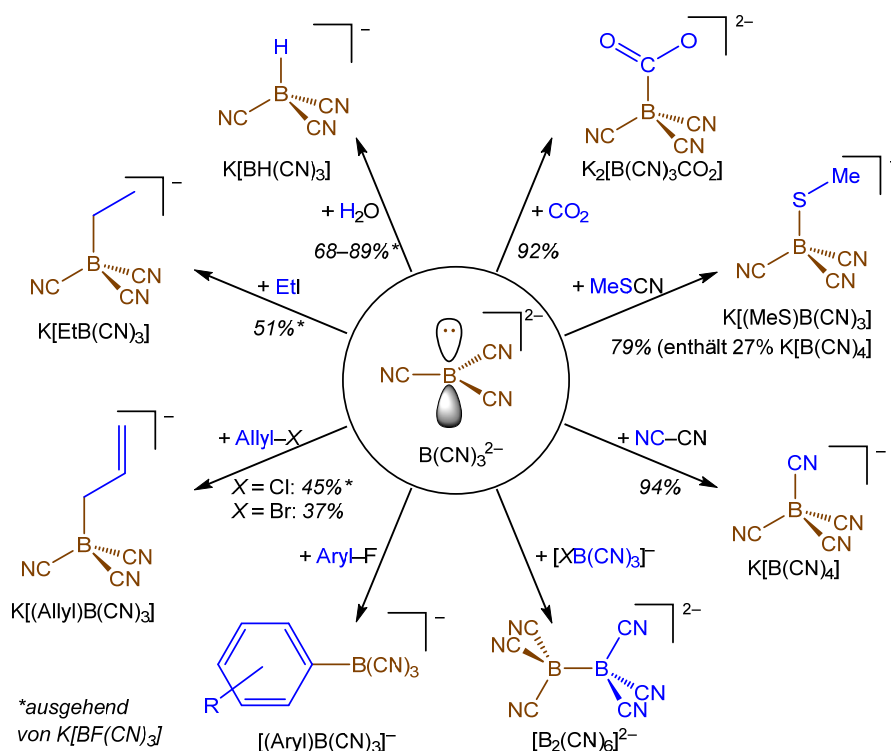


Reihe der (Cyano)hydridoborat-Anionen  $[\text{BH}_x(\text{CN})_{4-x}]^-$  ( $x = 1-4$ ) vom gängigen Reduktionsmittel  $[\text{BH}_4]^-$  mit zunehmendem CN-Gehalt abnimmt (**Abbildung 3**). Entsprechend umgekehrt verhalten sich die Protonendonator-Stärken, was durch Rechnungen bestätigt werden konnte. Bei Verwendung von weniger sterisch abgeschirmten, nukleophileren Basen wird auch das elektropositive Kohlenstoff-Atom einer CN-Gruppe von  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  angegriffen. Beispielsweise wurde mit PhLi das stabile Produkt  $\text{KLi}[\text{PhC}(\text{N})\text{BH}(\text{CN})_2]$  und dessen Hydrolyseprodukt  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PhC}(\text{O})\text{BH}(\text{CN})_2]$  isoliert und charakterisiert.



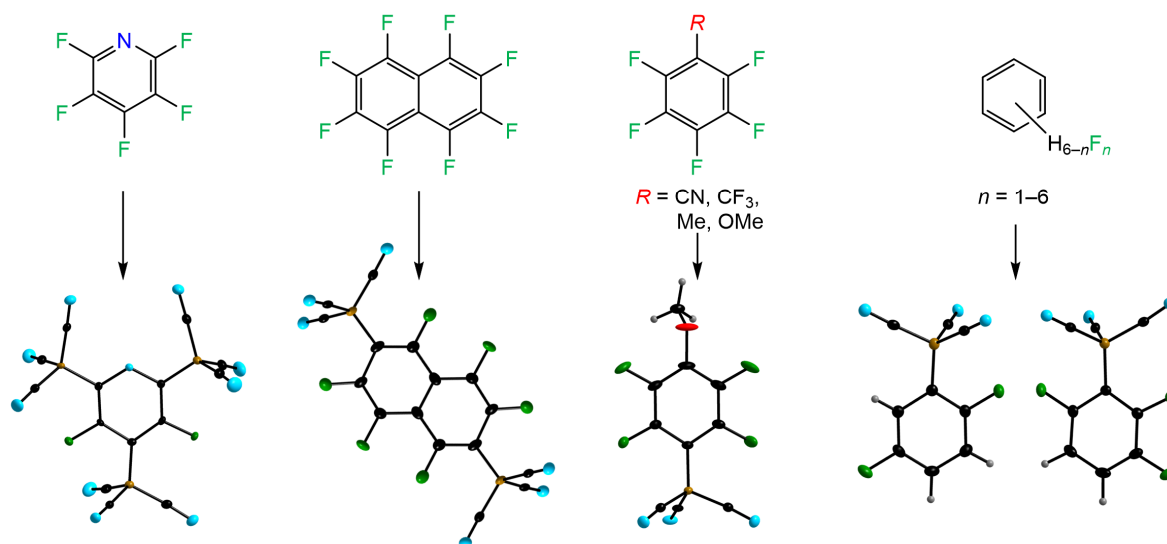
**Abbildung 3:** Hydrid- bzw. Protonendonatorstärken in der Reihe der Hydridoborat-Anionen  $[\text{BH}_n(\text{CN})_{4-n}]^-$  ( $n = 1-4$ ).

Aufgrund der Verfügbarkeit größerer Mengen reiner  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ -Salze waren umfangreiche Reaktivitätsstudien mit Elektrophilen möglich, die den nukleophilen Charakter des zentralen Bor-Atoms beweisen. In **Abbildung 4** ist eine Übersicht über die untersuchten Synthesen aufgeführt. Beispielsweise werden durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden die entsprechenden Alkyltricyanoborate erhalten. Hervorzuheben ist die Aktivierung von  $\text{CO}_2$  und die anschließende ein- bzw. zweifache Protonierung, was zu interessanten Strukturmotiven in den erhaltenden Carboxyboraten  $\text{K}_2[\text{B}(\text{CN})_3\text{CO}_2]$ ,  $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_3\text{CO}_2\text{H}]$  und  ${}^3\infty\{(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{B}(\text{CN})_3\text{CO}_2\text{H}]\}$  führt. Darüber hinaus sind ausgehend von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  auch Tetracyanoborate in hohen Ausbeuten zugänglich.



**Abbildung 4:** Ausgewählte Reaktionen von  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  als Bor-zentriertes Nukleophil.

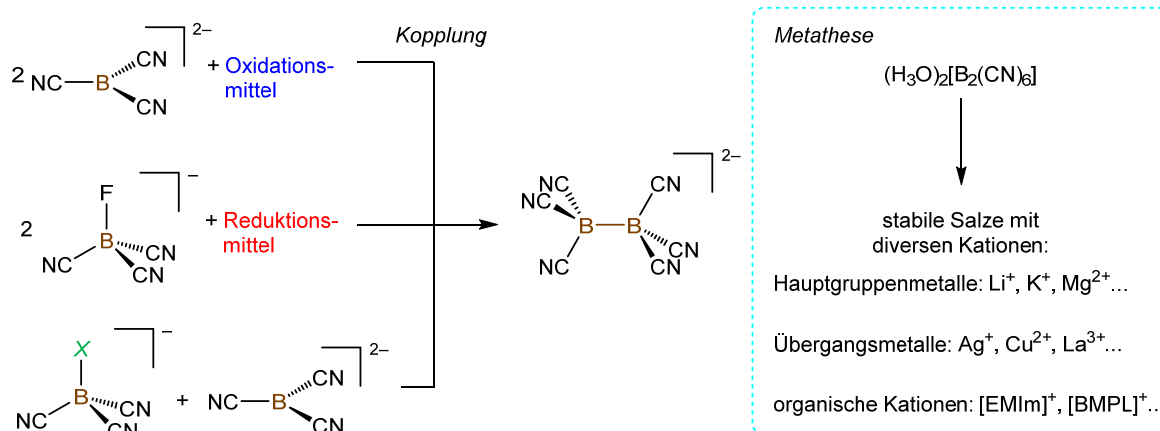
Die Reaktivität des  $B(CN)_3^{2-}$ -Dianions gegenüber fluorierten aromatischen Verbindungen wurde im Rahmen dieser Arbeit detailliert untersucht (**Abbildung 5**). Je nach Stöchiometrie führt die Umsetzung von  $K_2B(CN)_3$  mit perfluorierten Aromaten wie Perfluorbenzol, -biphenyl, -naphthalin und -pyridin zur Reaktion von ein, zwei oder sogar drei C–F-Einheiten unter der Bildung der entsprechenden borylierten Mono-, Di- bzw. Trianionen. Außerdem reagieren alle Fluorbenzole  $C_6F_{6-n}H_n$  ( $n = 1-5$ ) mit dem Dianion mit hoher Chemo- und Regioselektivität zu den korrespondierenden Aryltricyanoborat-anionen. Dabei wird meistens nur ein Isomer erhalten, welches die  $\{B(CN)_3\}$ -Einheit vorzugsweise in *ortho*- und *meta*-Stellung zu einem oder zwei Fluor-Atom(en) trägt, was typisch für  $S_NAr$ -Reaktionen ist. Wird der Austausch in *para*-Position erzwungen, finden auch Nebenreaktionen statt, wofür ein Arin-Mechanismus angenommen wird. Je niedriger der Fluoridgehalt im Aromaten ist, desto langsamer verläuft die Reaktion. Bei vier oder weniger Fluoratomen ist die Zugabe von LiCl zum Reaktionsgemisch vorteilhaft bzw. notwendig. Einerseits wird dadurch die Löslichkeit des Dianions erhöht und andererseits schwächt die hohe Fluoridionenaffinität von  $Li^+$  die  $C_{Ar}-F$ -Bindung, sodass LiCl zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten und Chemo- und Regioselektivitäten führt. Darüber hinaus reagiert das Dianion auch mit den Pentafluorbenzolen  $F_5C_6-R$  ( $-R = -CN, -CF_3, -Me$  oder  $-OMe$ ), wobei das Substitutionsmuster von den elektronischen Eigenschaften von  $R$  abhängt. Stark elektronenziehende Substituenten führen hauptsächlich zum *para*-Produkt und im Falle der sterisch weniger anspruchsvollen Cyano-Gruppe auch zum *ortho*-Borat. Elektronenschiebende Substituenten dagegen ermöglichen den Angriff sowohl in *para*- als auch in *meta*-Stellung. Die synthetisierten neuen Borate wurden umfassend charakterisiert, wobei Multi-NMR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie eingesetzt wurde.



**Abbildung 5:** Ausgewählte Beispiele für Umsetzungen von  $K_2B(CN)_3$  mit Fluoraromaten unter C–F-Bindungsspaltung und exemplarische Strukturen der erhaltenen Produkte im Kristall.

Darüber hinaus wurde durch die Reaktion von  $B(CN)_3^{2-}$  mit Halogenotricyanoborat-Anionen  $[BX(CN)_3]^-$  ( $X = F, Br$ ) das Kupplungsprodukt, das homoleptische Hexacyanodiboratdianion ( $[B_2(CN)_6]^{2-}$ ), erhalten (**Abbildung 6**). Dieses ist auch durch Umsetzung von  $[BF(CN)_3]^-$  mit Reduktionsmitteln wie  $tBuLi$  und  $KC_8$  in geeigneter Stöchiometrie oder von  $B(CN)_3^{2-}$  mit Oxidationsmitteln wie elementaren Halogenen zugänglich. Für alle drei Routen wird ein  $S_N2$ -Mechanismus über einen dreifach negativ geladenen Übergangszustand postuliert und für die Umsetzung von  $[BF(CN)_3]^-$  mit  $B(CN)_3^{2-}$  wurde dies

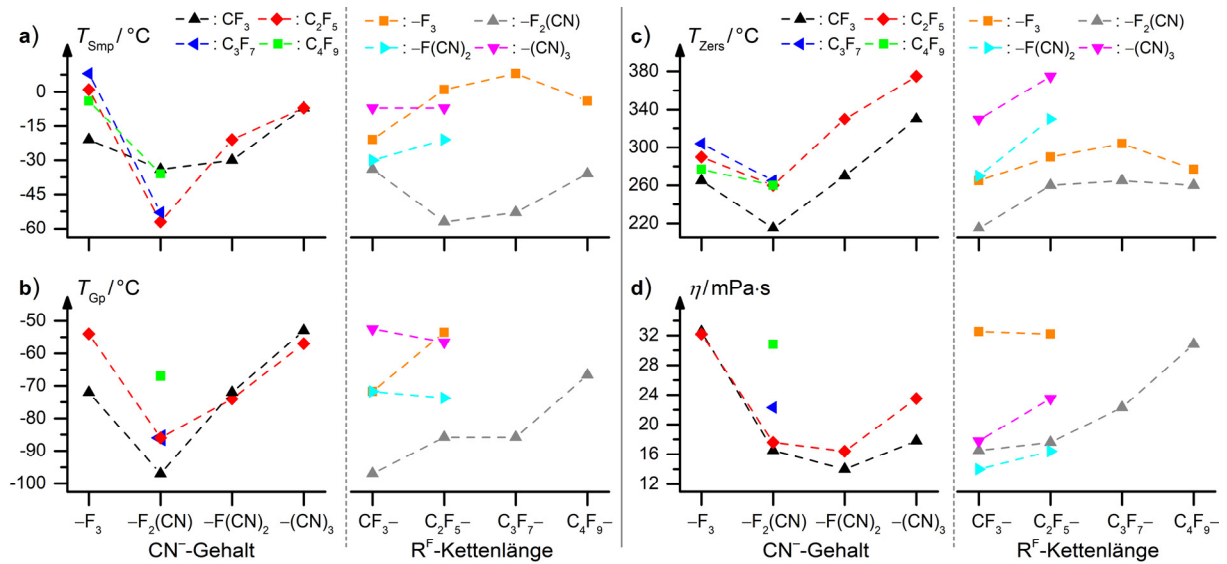
mittels DFT-Rechnungen und durch Isotopenmarkierungsexperimente IR- und NMR-spektroskopisch sowie ESI-massenspektrometrisch bestätigt.



**Abbildung 6:** Kopplungsreaktion zum Hexacyanodiborat-Dianion und anschließende Metathese.

Durch die Metathese des Oxoniumsalzes  $(H_3O)_2[B_2(CN)_6]$  wurden diverse weitere Salze erhalten, welche chemisch und thermisch ungewöhnlich stabil sind. Sie sind luftstabil, reagieren weder mit siedendem Wasser noch mit wasserfreiem Fluorwasserstoff und z.B. zersetzt sich das Oxoniumsalz erst ab 200 °C. Der experimentell bestimmt B–B-Abstand ist mit ca. 1.78 Å verglichen mit verwandten dianionischen Diboran(6)-Derivaten verhältnismäßig kurz, was die hohe Stabilität und Bindungsstärke im  $[B_2(CN)_6]^{2-}$ -Dianion betont. In Kooperation mit Prof. Dr. Bryce wurde das Dianion mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht, womit bestätigt werden konnte, dass es sich um eine elektronenpräzise B–B- $\sigma$ -Bindung, also eine echte 2-Zentren-2-Elektronen-Bindung handelt.

Weiterhin konnten auf die gleiche Weise wie bei  $K[BF(CN)_3]$  auch die Synthesen für die Perfluoralkylcyano(fluoro)borate  $K[C_nF_{2n+1}BF_x(CN)_{3-x}]$  ( $n = 1-4$ ;  $x = 0-3$ ) durch  $Me_3SiCl$ -Katalyse entscheidend verbessert werden, sodass diese nun selektiv und in großen Mengen zugänglich sind. Diese wurden ausführlich spektroskopisch und röntgendiffraktometrisch studiert. Außerdem sind sie Ausgangsverbindungen für die Synthese der entsprechenden  $[EMIm]^+$ -Salze (EMIm = 1-Ethyl-3-methylimidazolium), welche hydrophobe ionische Flüssigkeiten (ILs) sind. Diese weisen hervorragende thermische, chemische sowie elektrochemische Eigenschaften auf, die vom Substitutionsmuster und der Perfluoralkylkettenlänge abhängig sind (**Abbildung 7**). Durch die niedrigen Schmelzpunkte von  $-57$  bis  $-7$  °C bzw. Gefrierpunkte von  $-97$  bis  $-53$  °C bei gleichzeitig sehr hohen Zersetzungstemperaturen im Bereich von  $215-375$  °C haben die ILs sehr hohe Flüssigkeitsbereiche. Die Viskosität stellt für elektrochemische Anwendungen eine wichtige Größe dar und ist in allen Salzen sehr niedrig. Daraus folgt auch eine extrem hohe elektrische Leitfähigkeit von bis zu  $17.6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei 20°C, was für bekannte aprotische ILs beispiellos ist. Darüber hinaus haben sie auch ein großes elektrochemisches Fenster von 4.5 bis 5.8 V. Die Kombination all dieser exzellenten Eigenschaften macht diese ionischen Flüssigkeiten zu vielversprechenden Verbindungen für den Einsatz als Elektrolyte in elektrochemischen Bauteilen wie Farbstoffsolarzellen. Ausgewählte ILs wurden bereits in solchen Zellen getestet. Da die Effizienz mit sinkender Viskosität steigt sind die erreichten Werte der Zellen mit den neuen ILs über denen mit etablierten ILs.



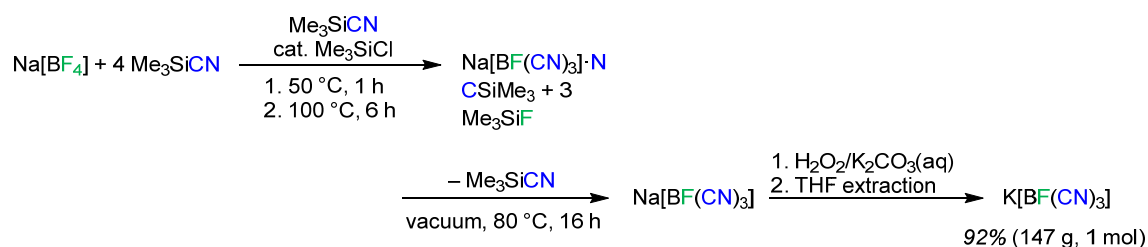
**Abbildung 7:** Abhängigkeiten verschiedener physikalischer Daten vom Substitutionsmuster bzw. der Perfluoralkylkettenlänge. **a)** Schmelzpunkt  $T_{Smp}$ , **b)** Gefrierpunkt  $T_{Gp}$ , **c)** Zersetzungstemperatur  $T_{Zers}$  und **d)** Viskosität  $\eta$ .

Ebenfalls für den Einsatz in Farbstoffsolarzellen interessant sind Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Komplexe mit den gleichen Anionen, die auch in den Ionischen Flüssigkeiten verwendet werden. Diese werden als Ersatz für die gängigen aber korrosiven Iodid/Triiodid-Redoxsysteme in solchen Zellen diskutiert. Daher wurde eine Vielzahl von den Salzen  $[Co_{L_{2/3}}][Anion]_{2/3}$  mit unterschiedlichen zwei- und dreizähligen Liganden und diversen Boratanionen synthetisiert und untersucht.



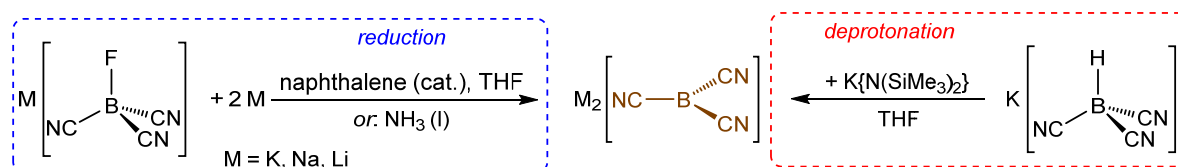
## 6 SUMMARY

This work outlines both the optimization of the syntheses of cyanoborate anions and their application in ionic liquids in order to study their properties. The [EMIm]<sup>+</sup> salt (EMIm = 1-ethyl-3-methylimidazolium) of the tricyanofluoroborate anion ([BF(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>) is an ionic liquid of interest for a range of applications including in dye-sensitized solar cells (DSSCs, Grätzel cells). The synthesis of its precursor K[BF(CN)<sub>3</sub>] was optimized, and this salt was obtained on a molar scale in high yields and with a purity of 99.9% starting from the inexpensive salt Na[BF<sub>4</sub>] (**Figure 1**). The key, beside the employment of trimethylsilyl cyanide as the CN<sup>-</sup> transfer reagent, is the use of the Lewis acid trimethylsilyl chloride, which lowers the energy barrier of the substitution of fluoride by cyanide. Furthermore, it was demonstrated that the countercation of [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>) has a strong influence on the reaction, whereby the best results were achieved with Na<sup>+</sup>.



**Figure 1:** Optimized synthesis of K[BF(CN)<sub>3</sub>] on a molar scale starting from Na[BF<sub>4</sub>].

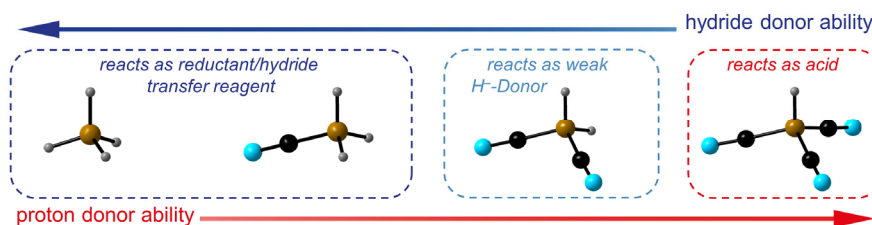
After improving the synthesis of K[BF(CN)<sub>3</sub>], its subsequent chemistry was also studied. By reducing the anion, new and convenient syntheses of salts of the unusual tricyanoborate dianion B(CN)<sub>3</sub><sup>2-</sup> were made accessible (**Figure 2**). This was achieved by the use of alkali metals either dissolved in liquid ammonia or in THF with catalytic amounts of naphthalene at room temperature.



**Figure 2:** New, efficient syntheses of the salts of B(CN)<sub>3</sub><sup>2-</sup> starting from [BF(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> and [BH(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, respectively.

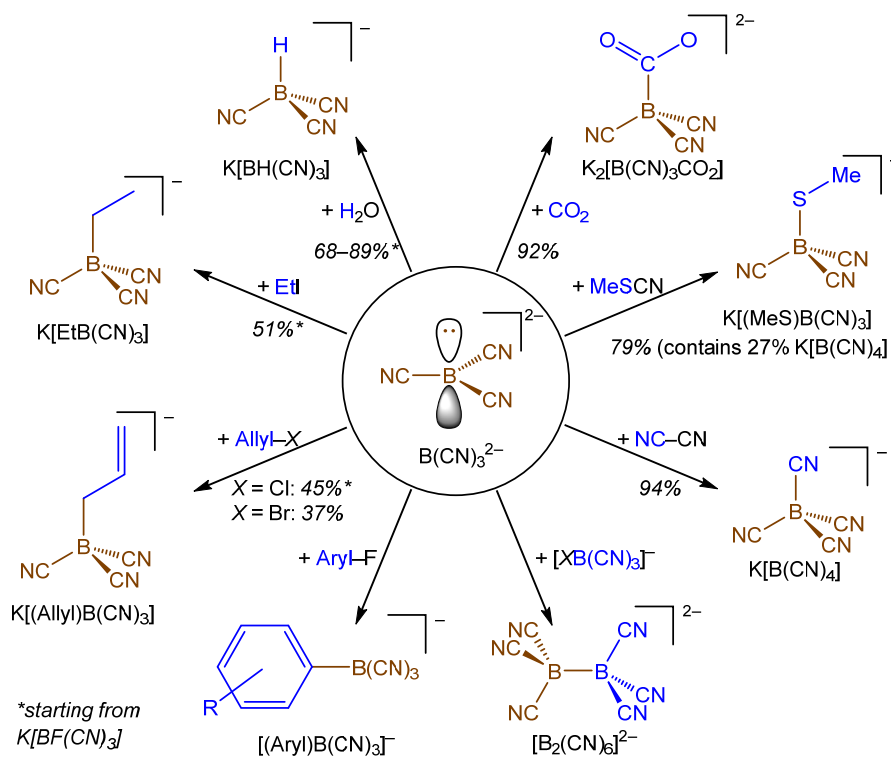
Alternatively, the salts of B(CN)<sub>3</sub><sup>2-</sup> were obtained by deprotonation of the easily accessible salts of the tricyanohydridoborate anion ([BH(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>) with strong non-nucleophilic bases. The deprotonation with K{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} in THF at 85 °C resulted in the formation of pure, microcrystalline K<sub>2</sub>B(CN)<sub>3</sub> in 97% yield (**Figure 2**). The abstraction of the proton in [BH(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> is the first example of a deprotonation of a hydridoborate anion. Moreover, only very few examples of the deprotonation of neutral electron-precise B–H compounds are currently known as hydrogen bound to boron usually reacts not in a protic but hydridic manner. Such species thus generally act as hydride transfer reagents or reductants, respectively. The reason for this is the hydride donor ability, which decreases in the series of the (cyano)hydridoborate anions [BH<sub>x</sub>(CN)<sub>4-x</sub>]<sup>-</sup> (x = 1–4) with increasing number of cyano groups, starting from the commonly-used reducing agent [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (**Figure 3**). Accordingly, the proton donor abilities show

the reverse trend, which was supported by calculations. The electropositive carbon atom of one of the CN groups in  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  is also attacked when using less sterically shielded, more nucleophilic bases. For example, the use of PhLi leads to the stable compound  $\text{KLi}[\text{PhC}(\text{N})\text{BH}(\text{CN})_2]$  and its hydrolysis product  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PhC}(\text{O})\text{BH}(\text{CN})_2]$ , both of which were isolated and characterized.



**Figure 3:** Hydride and proton donor abilities, respectively, in the series of hydridoborate anions  $[\text{BH}_n(\text{CN})_{4-n}]^-$  ( $n = 1-4$ ).

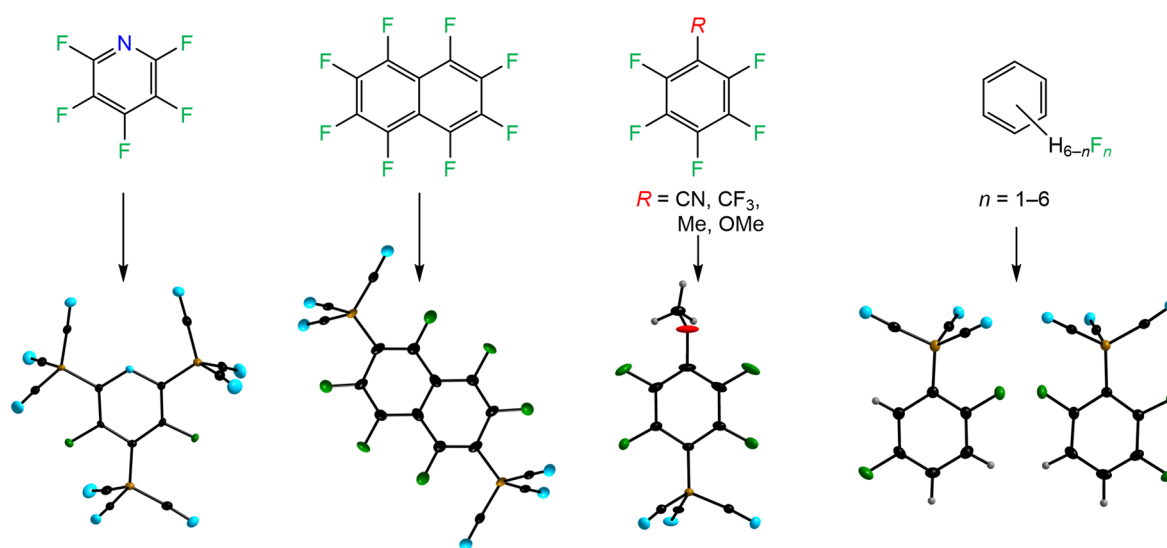
The availability of very pure salts of  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  enabled the extensive study of further reactions with electrophiles, which substantiate the nucleophilic character of its boron center. **Figure 4** gives an overview of the investigated syntheses. For example, treatment with alkyl halides gave the respective alkyltricyanoborate anions. The addition of  $\text{CO}_2$  to  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  is an fascinating reaction and the following single and double protonation leads to interesting structural motifs in the obtained carboxyborates  $\text{K}_2[\text{B}(\text{CN})_3\text{CO}_2]$ ,  $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_3\text{CO}_2\text{H}]$  and  ${}^3\infty\{(\text{H}_7\text{O}_3)[\text{B}(\text{CN})_3\text{CO}_2\text{H}]\}$ . Furthermore, tetracyanoborates are accessible in high yields starting from  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$ .



**Figure 4:** Selected reactions of  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  as a boron-centered nucleophile.

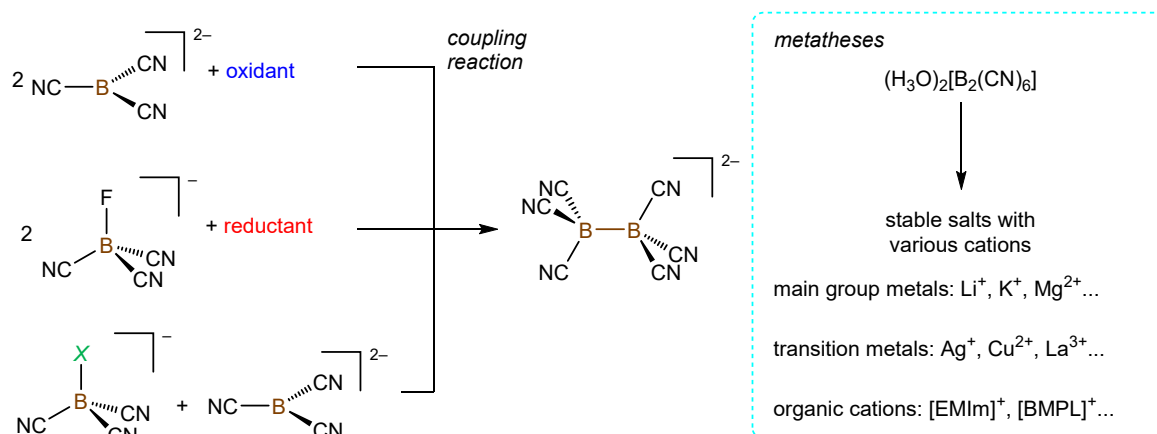


Within the scope of this work, the reactivity of the  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  dianion towards fluorinated aromatic compounds was studied in detail (**Figure 5**). The conversion of  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  with perfluorinated arenes such as perfluorobenzene, -biphenyl, -naphthalene and -pyridine leads depending on the stoichiometry to the reaction of one, two or even three C–F groups, which is accompanied by the formation of the corresponding mono-, di- and trianions. Moreover, all partly fluorinated benzenes  $\text{C}_6\text{F}_{6-n}\text{H}_n$  ( $n = 1-5$ ) react with the  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  dianion with high chemo- and regioselectivity, yielding the respective aryltricyanoborate anions. Usually only one isomer is obtained, with the  $\{\text{B}(\text{CN})_3\}$  moiety preferably located in *ortho* and *meta* position to one or two other fluorine atom(s), as is typical for  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  reactions. If only the *para*-substitution is possible, side reactions occur presumably due to an aryne mechanism. The reaction rate decreases with fewer fluorine substituents on the arene. With four or fewer fluorine atoms, the addition of  $\text{LiCl}$  to the reaction mixture is advantageous or even necessary. The reason is the increasing solubility of the dianion. Additionally, the high fluoride ion affinity of  $\text{Li}^+$  weakens the  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--F}$  bond so that  $\text{LiCl}$  leads to higher reaction rates and chemoselectivities. Furthermore, the dianion readily reacts with the pentafluorobenzenes  $\text{F}_5\text{C}_6\text{--R}$  ( $\text{--R} = \text{--CN}$ ,  $\text{--CF}_3$ ,  $\text{--Me}$  or  $\text{--OMe}$ ) while the substitution pattern depends on the electronic nature of  $\text{R}$ . With strongly electron withdrawing groups, the *para* product is predominantly obtained and in the case of the less sterically demanding  $\text{CN}$  group also the *ortho*-substituted borate anion is formed. In contrast, electron donating substituents are *para*- and additionally *meta*-directing. The newly-prepared borates were characterized in detail using multi-NMR spectroscopy as well as, single-crystal X-ray diffraction analysis.



**Figure 5:** Selected examples of the reaction of  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  with fluoroarenes accompanied by C–F bond cleavage, and solid-state structures of the obtained product anions.

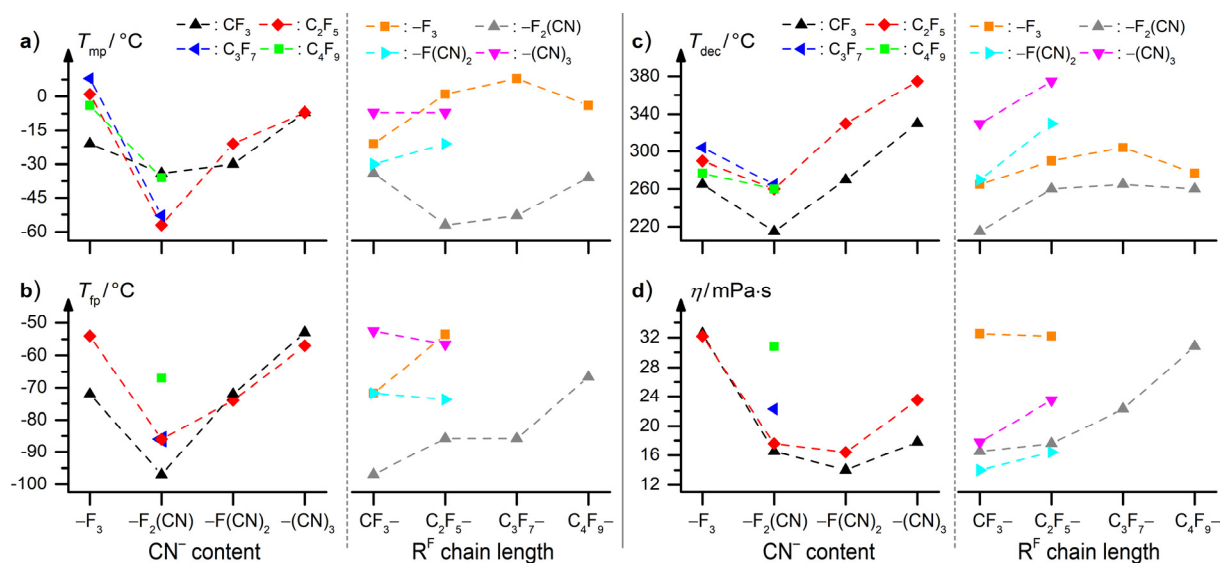
In addition, the reaction of  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  with halidotricyanoborate anions  $[\text{BX}(\text{CN})_3]^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Br}$ ) gave the B–B coupling product, the homoleptic hexacyanodiborate dianion ( $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ ; **Figure 6**). This is also accessible either by the reaction of  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  with reducing agents such as  $t\text{BuLi}$  and  $\text{KC}_8$  in appropriate stoichiometry, or with  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  using oxidizing agents such as elemental halides. A  $\text{S}_{\text{N}}2$  mechanism via a trianionic transition state is proposed for all three synthetic routes, and in the case of the reaction of  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  with  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  this was supported by DFT calculations, IR, NMR spectroscopy as well as ESI mass spectrometry on isotopically-labeled borates.



**Figure 6:** Coupling reactions forming the hexacyanoborate dianion and subsequent metatheses.

The metathesis of the oxonium salt  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]$  provided access to a plethora of further salts that are extraordinarily chemically and thermally robust. They are air stable, react neither with boiling water nor with anhydrous hydrogen fluoride, and the oxonium salt decomposes above 200 °C. The experimentally determined B–B bond distance of about 1.78 Å is rather short compared to related diborane(6) derivatives, which underlines the high stability and strength of the B–B bond of the  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$  dianion. In cooperation with Prof. Dr. Bryce the dianion was investigated by solid state NMR spectroscopy, which confirmed the existence of an electron-precise B–B  $\sigma$ -bond, or in other words a definitive two-center two-electron bond.

Furthermore, the syntheses of the perfluoroalkylcyano(fluoro)borates  $\text{K}[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{BF}_x(\text{CN})_{3-x}]$  ( $n = 1-4$ ;  $x = 0-3$ ) were significantly optimized in the same way as shown for  $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$  via  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  catalysis making these compounds accessible in large quantities. They were studied in detail spectroscopically and via single-crystal X-ray diffraction. In addition, they served as starting materials for the synthesis of the respective  $[\text{EMIm}]^+$  salts (EMIm = 1-ethyl-3-methylimidazolium), which are hydrophobic ionic liquids (IL). These ILs exhibit excellent thermal, chemical and electrochemical properties, which are dependent on the substitution pattern and the chain length of the perfluoroalkyl group (**Figure 7**). Their low melting points (–57 to –7 °C) and freezing points (–97 to –53 °C), combined with high decomposition temperatures in the range of 215–375 °C provide very high liquid ranges of the ILs. Viscosity is an important property for electrochemical applications, and this was found to be very low for all salts. As a consequence the electrical conductivities, with a maximum of  $17.6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  at 20 °C, are extraordinarily high compared to known aprotic ILs. In addition, they exhibit high electrochemical windows in the range of 4.5 to 5.8 V. The combination of these excellent properties makes these ionic liquids promising materials for application as electrolytes in electrochemical devices such as dye-sensitized solar cells. Selected ILs have already been applied in such cells. Because their efficiency increases with decreasing viscosity, the studied cells with the new ILs are more efficient than those using established ILs.



**Figure 7:** Dependence of various physical properties on the substitution pattern and the chain length of perfluoroalkyl group, respectively. **a)** melting point  $T_{mp}$ , **b)** freezing point  $T_{fp}$ , **c)** decomposition temperature  $T_{dec}$  and **d)** viscosity  $\eta$ .

Additionally, cobalt(II) and cobalt(III) complexes with the same anions used in the ionic liquid are also interesting for the construction of dye-sensitized solar cells. They are currently being considered to replace the commonly-used but corrosive iodide/triiodide redox couples in such cells. Therefore, a range of salts  $[\text{CoL}_{2/3}][\text{anion}]_{2/3}$  with di- and tridentate ligands and several borate anions were synthesized and investigated.



## 7 ANHANG

### 7.1 Abdruckgenehmigungen

#### ACS Publikationen

Das Manuskript der folgenden Publikation:

*„Syntheses of Tricyanofluoroborates  $M[BF(CN)_3]$  ( $M = Na, K$ ):  $(CH_3)_3SiCl$  Catalysis, Countercation Effect, and Reaction Intermediates“*

J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3403–3412.

DOI: 10.1021/ic503077c

wurde mit Genehmigung der American Chemical Society abgedruckt. Die bibliographischen Daten und der zugehörige Hyperlink sind in Kapitel 4 aufgeführt.

#### RCS Publikationen

Die Manuskripte der folgenden Publikationen:

*„Convenient access to the tricyanoborate dianion  $B(CN)_3^{2-}$  and selected reactions as a boron-centred nucleophile“*

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, N. Ignat'ev, V. Bernhardt-Pitchougina, E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4989–4992.

DOI: 10.1039/c5cc00555h

*„Borylation of fluorinated arenes using the boron-centred nucleophile  $B(CN)_3^{2-}$  – a unique entry to aryltricyanoborates“*

J. Landmann, P. T. Hennig, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5962–5968.

DOI: 10.1039/c7sc02249b.

wurden mit Genehmigung der Royal Chemical Society abgedruckt. Die bibliographischen Daten und die zugehörigen Hyperlinks sind in Kapitel 4 aufgeführt.

## Wiley Publikationen

Die Manuskripte der folgenden Publikationen:

„*The Hexacyanodiborane(6) Dianion  $[B_2(CN)_6]^{2-}$* “

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11259–11264.

DOI: 10.1002/anie.201504579

**Lizenznummer: 4161891090627**

„*Deprotonation of a Hydridoborate Anion*“

J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zottnick, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2795–2799.

DOI: 10.1002/anie.201611899

**Lizenznummer: 4161900419987**

„*Perfluoroalkyltricyanoborate and Perfluoroalkylcyanofluoroborate Anions: Building Blocks for Low-viscosity Ionic Liquids*“

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, R. Bertermann, M. Grüne, F. Würthner, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2017**, angenommen.

DOI: 10.1002/chem.201703685

**Lizenznummer: 4241870102487**

wurden mit Genehmigung von John Wiley and Sons gemäß der jeweils vereinbarten Lizenzbestimmungen abgedruckt. Die bibliographischen Daten und die zugehörigen Hyperlinks sind in Kapitel 4 aufgeführt.

## 7.2 Liste der Veröffentlichungen

### Fachartikel

#### 2017:

„Perfluoroalkyltricyanoborate and Perfluoroalkylcyanofluoroborate Anions: Building Blocks for Low-viscosity Ionic Liquids“

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, R. Bertermann, M. Grüne, F. Würthner, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2017**, DOI: 10.1002/chem.201703685.

„Borylation of fluorinated arenes using the boron-centred nucleophile  $B(CN)_3^{2-}$  – a unique entry to aryltricyanoborates“

J. Landmann, P. T. Hennig, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 5962–5968.

„Deprotonierung eines Hydridoborat-Anions“

J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zottnick, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 2839–2843.

„Deprotonation of a Hydridoborate Anion“

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 2795–2799.

„Dynamic Disorder and Electronic Structures of Electron-Precise Dianionic Diboranes: Insights from Solid-State Multinuclear Magnetic Resonance Spectroscopy“

Y.-T. A. Wong, J. Landmann, M. Finze, D. L. Bryce, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 8200–8211.

„Anhydrous, Homoleptic Lanthanide Frameworks with the Pentafluoroethyltricyanoborate Anion“

T. Ribbeck, S. H. Zottnick, C. Kerpen, J. Landmann, N. V. Ignat'ev, K. Müller-Buschbaum, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 2278–2286.

#### 2016:

„Synthesis of the fluorohydridoborate anions  $[BHF_3]^-$  and  $[1-HF_2B-9,12-X_2-closo-1,2-C_2B_{10}H_9]^-$  ( $X = H, I$ ): deboration of 1,2- and 1,7-dicarba-closo-dodecaboranes with anhydrous  $[Me_4N]F$ “

K. Duda, A. Himmelspach, J. Landmann, F. Kraus, M. Finze, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 13241–13244.

#### 2015:

„Das Hexacyanodiboran(6)-Dianion  $[B_2(CN)_6]^{2-}$ “

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 11411–11416.

„The Hexacyanodiborane(6) Dianion  $[B_2(CN)_6]^{2-}$ “

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 11259–11264.

„Syntheses of Tricyanofluoroborates  $M[BF(CN)_3]$  ( $M = Na, K$ ):  $(CH_3)_3SiCl$  Catalysis, Countercation Effect, and Reaction Intermediates“

J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3403–3412.

„Convenient access to the tricyanoborate dianion  $B(CN)_3^{2-}$  and selected reactions as a boron-centred nucleophile“

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, N. Ignat'ev, V. Bernhardt-Pitchougina, E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4989–4992.

## Patentanmeldungen

### 2016:

*„Polymere enthaltend polymerisierte Ionische Flüssigkeiten und deren Anwendung in Membranen“*

J. A. P. Sprenger, M. Finze, J. Landmann, A. Lennert, U. Schmid-Grossmann, J. Eichhorn (Merck Patent GmbH), DE102015006493A1, **2016**.

*„Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit Tricyanoborat-Dianionen“*

J. Landmann, F. Keppner, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignatyev (Merck Patent GmbH), DE102014018103A1, **2016**.

### 2015:

*„Hexacyanodiborate“*

J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze, V. Bernhardt-Pitchougina, N. Ignatyev, E. Bernhardt, H. Willner (Merck Patent GmbH), DE102013013502A1, **2015**.

*„Hexacyanodiborates“*

WO2015022048A1, **2015**.

*„Kobaltkomplexsalze“*

J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze, N. Ignatyev, M. Schulte, K. Kawata, T. Goto (Merck Patent GmbH), DE102013021029A1, **2015**.

*„Verfahren zur Herstellung von Salzen mit Monohydridocyanoborat-Anionen“*

J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze, L. A. Bischoff, N. Ignatyev (Merck Patent GmbH), DE102014008131A1, **2015**.

*„Method for preparing salts containing monohydrido-cyano-borat anions“*

WO2015185183A1, **2015**.

### 2014:

*„Verfahren zur Herstellung von Salzen mit Hydridocyanoborat-Anionen“*

N. Ignatyev, J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze (Merck Patent GmbH), DE102013009959A1, **2014**.

*„Method for producing salts having hydridocyanoborate anions“*

WO2014198402A1, **2014**.

*„Method for producing salts having monofluoro-Tricyanoborate anions“*

WO2014198401A1, **2014**.



## Poster-Präsentationen

„*Synthesis and Characterization of Salts of the Highly Unusual Dianion  $[B_2(CN)_6]^{2-}$* “

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze, Summer School on Molecular Boron Chemistry 2016, Würzburg, **25.–29.07.2016**.

„*Synthesis of Salts of the Novel Dianion  $[B_2(CN)_6]^{2-}$  Via a  $S_N2$  Reaction of the Monoanion  $[BF(CN)_3]^-$  and the Dianion  $B(CN)_3^{2-}$* “

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, H. Willner, 21<sup>st</sup> International Symposium on Fluorine Chemistry (21stISFC) & 6<sup>th</sup> International Symposium on Fluorous Technologies (ISoFT'15), Como (Italien), **23.–28.08.2015**.

„*Alkyl- and Perfluoroalkylcyanoborates: Building Blocks for Low-viscous Ionic Liquids*“

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. V. Ignatiev, M. Schulte, 17. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung 2014, Saarbrücken, **24.–26.09.2014**.

„*Alkyl- and Perfluoroalkylcyanoborates: Building Blocks for Low-viscous Ionic Liquids*“

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. V. Ignatiev, M. Schulte, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2013, Darmstadt, **01.–04.09.2013**.

„*Niedrigviskose Ionische Flüssigkeiten mit Cyanoperfluoralkylborat-Anionen*“

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, N. V. Ignatiev, M. Finze, Chemie-Symposium der Studierenden Mainfrankens 2012 (Chem-SyStM), Würzburg, **04.12.2012**.

## Vorträge

„*Deprotonierung eines Hydridoborats – Effiziente Synthese von  $B(CN)_3^{2-}$* “

J. Landmann, F. Keppner, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignat'ev, Borchemikertreffen 2016, Hirschberg-Großsachsen, **07.–09.10.2016**.

„*New Syntheses of the Tetracyanoborate Anion (TCB)*“

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, F. Keppner, M. Finze, N. Ignat'ev, 6. Merck-Doktoranden/PostDoc-Seminar, Darmstadt, **23.09.2015**.

„*Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen*“

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, T. Ribbeck, L. Herkert, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, H. Willner, Workshop „Analytische Methoden“ im Schwerpunktprogramm 1708 „Materialsynthese nahe Raumtemperatur“, Karlsruhe, **07.–08.07.2015**.

„*Ionische Flüssigkeiten mit Alkyl- und Perfluoralkylcyanoborat-Anionen*“

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignat'ev, M. Schulte, 16. Deutscher Fluortag, Schmitten (Hochtaunus), **22.–24.09.2014**.

„*Chemistry of Salts of Cyanoborate Anions*“

J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, N. Ignatiev, 6. Merck-Doktoranden/PostDoc-Seminar, **13.02.2014**.

„*Niedrigviskose Ionische Flüssigkeiten mit Alkylcyanoborat-Anionen und Cobalt-Salze mit Cyanoborat-Anionen*“

J. Landmann, J. Sprenger, M. Finze, N. V. Ignat'ev, 5. Merck-Doktoranden/PostDoc-Seminar New Performance Materials, Darmstadt, **14.02.2013**.



# Danksagung

Zuallererst danke ich besonders Herrn Prof. Dr. Maik Finze für die Möglichkeit nicht nur die Diplomarbeit, sondern anschließend auch die Doktorarbeit in seinem noch jungen Arbeitskreis anfertigen zu können. Danke Maik für die gute Kommunikation und das entgegengebrachte große Vertrauen in meine Fähigkeiten! Natürlich auch für die vielen Hilfestellungen und die Unterstützung, so z.B. beim Lösen der Kristallstrukturen, Erstellen der Manuskripte und die ständig neuen Ideen, aber auch gerade in der Anfangszeit für die wertvollen präparativen Tipps. Außerdem auch für die Möglichkeit, die Ergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen zu präsentieren.

Als nächstes gilt mein Dank selbstverständlich Dr. Jan Sprenger für seine andauernde und große Hilfsbereitschaft. Anfangs zu Diplomarbeitungszeiten besonders für das Beibringen der neuen Arbeitsweisen wie die Young-Technik und das Arbeiten mit reaktiven Gasen. Aber auch später warst du Anlaufstelle Nummer Eins, wenn es z.B. irgendwelche Probleme bei präparativen Dingen oder Fragen beim Auswerten von NMR-Spektren gab. Außerdem, dank deiner im Vergleich zu meiner noch ausgeprägteren Korinthenkackerei bei sprachlichen Dingen, warst du immer ein brauchbarer Korrekturleser von unzähligen Texten wie auch bei dieser Arbeit. Und nebenbei kann ich jetzt Hieroglyphen lesen! ;-)  
Danke, Jan!

Da diese Arbeit im Rahmen einer Kooperation mit der Firma Merck KGaA entstanden ist, möchte ich zunächst für deren Finanzierung danken. Aber auch den beteiligten Personen bei dieser Kooperation sei gedankt, besonders Herrn Dr. Nikolai Ignatiev für seine vielen Anregungen, Ideen und Hilfestellung vor allem bei der Verfassung der Patentschriften. Daneben auch den Partnern der Universität Wuppertal im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Helge Willner für die Beiträge zu den Publikationen. Auch allen anderen, die man bei den diversen Doktorandentreffen und Weihnachtsfeiern kennenlernen durfte.

Selbstverständlich haben auch viele weitere am Institut angestellte Personen durch ihre „Service-Arbeit“ zu den Ergebnissen beigetragen, direkt und indirekt. Danke an Dr. Krzysztof Radacki für die Einführung in die Kristallmesserei sowie Hilfestellungen bei jeglichen X-Ray-Problemchen. Insbesondere auch danke an die NMR-Abteilung, also Dr. Rüdiger Bertermann und Marie-Luise Schäfer, die nicht zählbare Proben rauf und runter messen „durften“, mit und ohne Entkopplung von diversen Kernen, verdünnt und unverdünnt...etc. pp. Des Weiteren seien hier die zuständigen Personen für die Elementanalysen (Liselotte Michels, Sabine Timmroth), Massenspektrometrie (Christoph Mahler) und alle anderen Mitarbeiter des Instituts in den Werkstätten und der Verwaltung genannt. Auch Thomas Schäfer sowie Sven Zotnick aus dem Arbeitskreis Müller-Buschbaum danke ich für die noch so sinnbefreite Messung von Pulverdiffraktogrammen.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei meinen fähigen Bacheloranden Fabian Keppner und Daniel Hofmann, die durch ihre engagierte Mitarbeit auch zu einigen Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen haben.

Auch bei den Korrekturlesern dieser Arbeit möchte ich mich herzlich bedanken: Jan Sprenger, Theresa Dellermann, Philipp Hennig und Rian Dewhurst. Ja, auch ich mache Rechtschreibfehler ;-)

Sooooo allerdings wird so eine Doktorarbeit nichts, wenn die Rahmenbedingungen dafür nicht stimmen. Daher fettes Danke an alle, die mich irgendwo irgendwie auf dem Weg dahin begleitet haben! Vor allen Dingen natürlich meinen Laborplatzkollegen Jan Sprenger, Michael Drisch und Philipp Hennig, die nicht nur all meine Launen ertragen haben, sondern auch außerhalb des Labors zu gebrauchen waren. Aber selbstverständlich auch bei allen anderen ehemaligen und aktuellen AK-Mitgliedern: Jimbo, Michel (danke für diverse schöne Diskussionen u.a. über physikalische Probleme), Mad Matti, Shorty (aka Mitarbeiter des Jahrhunderts), Lisa, Katha, Taddel, Raffi (danke für die kulinarischen Highlights), Leon, Fabian und und und... Aaaaber natürlich auch einen großen Dank an die Mitglieder unseres „Schwester“-AKs Radius für die schöne Zeit im Computer- bzw. Kaffeeraum oder allen anderen Gelegenheiten. Danke für die angenehme Zeit, die auch über chemische Dinge hinausging und die ein oder andere Freundschaft ermöglicht hat.

Nicht zu vergessen natürlich vielen Dank an die Resi für ihre immerwährende Unterstützung. Auch wenn du dich auf die abtrünnige Insel begeben musstest, warst du ja doch irgendwie immer bei mir und für mich da!

Schließlich möchte ich mich auch bei allen anderen, „nicht-chemischen“ Freunden und selbstverständlich bei meiner ganzen Familie und Verwandtschaft bedanken. Besonders bei meinen Eltern, Brüdern und deren Familien für den tollen Zusammenhalt und die Unterstützung in all den Jahren. Vielen Dank!