

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG



— **CYANOBORATE** —
SALZE REAKTIVER KATIONEN
SOWIE
ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNGEN

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Christoph Kerpen

aus Neuwied

Würzburg 2018



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

.....

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze
2. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
2. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius
3. Prüfer:

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

.....

Doktorurkunde ausgehändigt am

.....

Die vorliegende Arbeit wurden im Zeitraum von November 2013 bis April 2018 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Maik Finze durchgeführt.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung.....	1
1.1 Schwach koordinierende Anionen: Eigenschaften und Anwendungen.....	1
1.2 Cyanoborat-Anionen: Synthesen, Eigenschaften und Anwendungen.....	3
1.3 Zielsetzung.....	6
2. Oxonium- und Protonen-Salze von Cyanoborat-Anionen	7
2.1 Einführung	7
2.2 Synthesen	8
2.3 Protonen- versus Oxonium-Salz-Bildung.....	10
2.4 Einkristallstrukturanalysen	12
2.5 NMR-Spektroskopische	15
2.6 Eigenschaften von Lösungen von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ in der Ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$	17
2.7 Reaktivität der Oxonium- und Protonensalze von Cyanoborat-Anionen gegenüber Stickstoffbasen	24
3. Münzmetall- und weitere Übergangsmetall-Salze von Cyanoborat-Anionen	35
3.1 Einführung	35
3.2 Synthesen	36
3.3 NMR-Spektroskopie.....	39
3.4 Einkristallstrukturanalysen	44
3.5 Schwingungsspektroskopie	70
3.6 Elektrochemische Eigenschaften.....	72
4. Anorganisch-organische Hybridmaterialien basierend auf Cyanoborat-Anionen.....	75
4.1 Einführung	75
4.2 Synthesen	76
4.3 NMR-Spektroskopie.....	79
4.4 Schwingungsspektroskopie	80
4.5 Einkristallstrukturanalysen	84

4.6	Röntgenpulverdiffraktometrie	100
4.7	Photolumineszenz-Spektroskopie	104
5. Phosphan-stabilisierte Münzmetall-Komplexe		
von Cyanoborat-Anionen		109
5.1	Einführung	109
5.2	Bis(triphenylphosphan)kupfer(I)-Komplexe von Cyanoborat-Anionen	110
5.2.1	<i>Synthesen</i>	110
5.2.2	<i>NMR-Spektroskopie</i>	111
5.2.3	<i>Einkristallstrukturanalysen</i>	114
5.2.4	<i>Schwingungsspektroskopie</i>	119
5.2.5	<i>Photolumineszenz-Spektroskopie</i>	120
5.2.6	<i>Elektrochemische Eigenschaften</i>	122
5.3	(Triphenylphosphan)gold(I)-Komplexe von Cyanoborat-Anionen	123
5.3.1	<i>Synthesen</i>	123
5.3.2	<i>NMR-Spektroskopie</i>	124
5.3.3	<i>Einkristallstrukturanalysen</i>	126
5.3.4	<i>Schwingungsspektroskopie</i>	128
5.4	Mono- und Bis(triphenylphosphan)silber(I)-Komplexe	
	von Cyanoborat-Anionen	130
5.4.1	<i>Synthesen</i>	130
5.4.2	<i>NMR-Spektroskopie</i>	131
5.4.3	<i>Einkristallstrukturanalysen</i>	135
5.4.4	<i>Schwingungsspektroskopie</i>	140
6. Silber(I)-Komplexe mit mono- und bidentaten Stickstoff-Liganden		
von Cyanoborat-Anionen		141
6.1	Einführung	141
6.2	Synthesen	142
6.3	NMR-Spektroskopie	145
6.4	Einkristallstrukturanalysen	146
6.5	Schwingungsspektroskopie	167

7. Kupfer(I/II)-Komplexe von Borat-Anionen mit bi- und tridentaten	
N-Donor-Liganden.....	169
7.1 Einführung	169
7.2 Synthesen	170
7.2.1 <i>Synthesen von Kupfer(I)-Komplexen</i>	170
7.2.2 <i>Synthesen von Kupfer(II)-Komplexen</i>	170
7.2.3 <i>Synthesen heteroleptischer Kupfer(II)-Komplexe</i>	175
7.3 Einkristallstrukturanalysen	176
7.3.1 <i>Einkristallstrukturen von Kupfer(I)-Komplexen</i>	176
7.3.2 <i>Einkristallstrukturen von Kupfer(II)-Komplexen</i>	182
7.3.3 <i>Einkristallstrukturen von heteroleptischen Kupfer(II)-Komplexen</i>	209
7.4 NMR-Spektroskopie.....	215
7.5 Elektrochemische Eigenschaften.....	220
7.6 Erste Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften der Kupfer(I)-Komplexe am Beispiel der Ullmann-artigen Kreuzkupplung.....	231
8. Eisen(II/III)-Komplexe von Borat-Anionen mit bi- und tridentaten	
N-Donor-Liganden	235
8.1 Einführung	235
8.2 Synthesen	236
8.3 NMR-Spektroskopie.....	239
8.4 Einkristallstrukturanalysen	246
8.5 Elektrochemische Eigenschaften.....	260
9. Zusammenfassung und Ausblick.....	265
10. Summary	273
11. Experimenteller Teil	281
11.1 Allgemeine Anmerkungen	281
11.2 Analytische Methoden.....	282
11.3 Synthesen zu dem Kapitel: Protonen- und Oxonium-Salze von Cyanoborat-Anionen	288
11.4 Synthesen zu dem Kapitel: Münzmetall- und Übergangsmetall-Salze von Cyanoborat-Anionen	307

11.5 Synthesen zu dem Kapitel: Anorganisch-organische Hybridmaterialien basierend auf Cyanoborat-Anion	320
11.6 Synthesen zu dem Kapitel: Phosphan-stabilisierte Münzmetall-Komplexe von Cyanoborat-Anionen	329
11.7 Synthesen zu dem Kapitel: Silber(I)-Komplexe mit mono- und bidentaten Stickstoff-Liganden	340
11.8 Synthesen zu dem Kapitel: Kupfer(I/II)-Komplexe von Borat-Anionen mit bi- und tridentaten <i>N</i> -Donor-Liganden	352
11.9 Synthesen zu dem Kapitel: Eisen(II/III)-Komplexe von Borat-Anionen mit bi- und tridentaten <i>N</i> -Donor-Liganden	387
12. Anhang	419
12.1 Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Cyanoborat-Anionen	419
12.2 Abkürzungsverzeichnis	420
12.3 Hintergrundinformationen zu dem Kapitel: Oxonium- und Protonen-Salze von Cyanoborat-Anionen	423
12.4 Hintergrundinformationen zu dem Kapitel: Münzmetall- und weitere Übergangsmetall-Salze von Borat-Anionen	431
12.5 Einkristallstrukturanalysen	433
13. Literatur	483

1. EINLEITUNG

1.1 Schwach koordinierende Anionen: Eigenschaften und Anwendungen

Schwach koordinierende Anionen (WCAs = weakly coordinating anions) gewinnen aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten seit etwa 30 Jahren zunehmend an Bedeutung. Ihre Vielseitigkeit macht sie attraktiv für Anwendungen in elektrochemischen, photochemischen und katalytischen Prozessen sowie in der Grundlagenforschung.^[1-5]

Vor der Einführung der Bezeichnung „schwach koordinierende Anionen“ wurden Anionen wie ClO_4^- , CF_3SO_3^- , $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) oder $[\text{AlX}_4]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) als „nicht-koordinierende Anionen“ bezeichnet. Im Zuge der strukturellen Charakterisierung von Metallkomplexen mit „nicht-koordinierenden Anionen“ zeigte sich, dass diese sehr wohl an Metallzentren binden. So sind zahlreiche Molekülstrukturen bekannt, in denen die Anionen $[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{PF}_6]^-$ über die Fluoratome an die Metallzentren unter Ausbildung von Fragmenten wie $[\text{M}]-\text{F}-\text{BF}_3$ bzw. $[\text{M}]-\text{F}-\text{PF}_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Re}$) koordinieren.^[1] Um zu verdeutlichen, dass eine Nichtkoordination praktisch unmöglich ist, wurde der Ausdruck „schwach koordinierende Anionen“ eingeführt.^[1, 3] Die Koordinationsfähigkeit dieser Anionen hängt maßgeblich von der basisch räumlich zugänglichen Position im Systems ab.^[3] Ferner hängt die Stärke der Wechselwirkung zwischen einem schwach koordinierenden Anion und einem Kation von einer Reihe weiterer Faktoren ab, so dass es kein ideales WCA gibt, sondern die Wahl des Anions in Abhängigkeit von dem zu stabilisierenden Kation zu erfolgen hat.

Dementsprechend werden schwach koordinierende Anionen oft mit speziell auf das geforderte Anwendungsprofil abgestimmten Eigenschaften synthetisiert. Allgemein gilt, dass WCAs eine geringe Koordinationsfähigkeit und eine hohe Stabilität gegenüber starken Elektrophilen sowie reduktiven und oxidativen Bedingungen aufweisen. Um WCAs mit Eigenschaften herzustellen, die einen möglichst breiten Einsatz erlauben, sollten folgende Kriterien beachtet werden:^[4]

- Die Ladung des WCA sollte möglichst klein und im besten Fall -1 sein. Dies minimiert die elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen.
- Das WCA sollte groß sein, damit die negative Ladung über ein großes Volumen delokalisiert ist.
- Die Polarisierbarkeit des Anions, insbesondere der Atome und Gruppen an dessen Oberfläche, sollte möglichst gering sein.

- Das WCA sollte aus nicht nucleophilen und chemisch robusten funktionellen Gruppen aufgebaut sein. Dies erhöht die Stabilität gegenüber starken Elektrophilen, sowie harschen Oxidations- und Reduktionsbedingungen.

Klassische Beispiele für solche WCAs sind Borat-Anionen mit fluorierten Alkyl- oder Aryl-Gruppen, wie z. B. $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,^[6] $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(R}^{\text{F}})_2\text{-C}_6\text{H}_3$; $\text{R}^{\text{F}} = \text{CF}_3$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$, $2\text{-C}_3\text{F}_7$)^[7-9] und $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$,^[10] sowie Phosphat-Anionen mit Fluor- und Perfluoralkyl-Substituenten ($[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$),^[11-12] Teflat-Anionen ($[\text{M}(\text{OTeF}_5)_6]^-$; $\text{M} = \text{As, Sb, Bi, Nb, Ta}$)^[13-15] und fluorierte Alkoxy- oder Aryloxyaluminat-Anionen ($[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)_4]^-$).^[16-21] Desweiteren sind halogenierte und perfluorierte *closo*-Carborat-Anionen ($[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{X}_6]^-$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$),^[22-25] $[\text{1-R-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$)^[26-27], $[\text{CB}_{11}\text{F}_{12}]^{2-}$ ^[28]) und aus Lewis-Säuren zugängliche Anionen, wie z. B. $[\text{As}_2\text{F}_{11}]^-$ ^[29-32] und $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ ^[33-34] in die Klasse der „schwach koordinierenden Anionen“ einzuordnen (Abbildung 1.1.1).

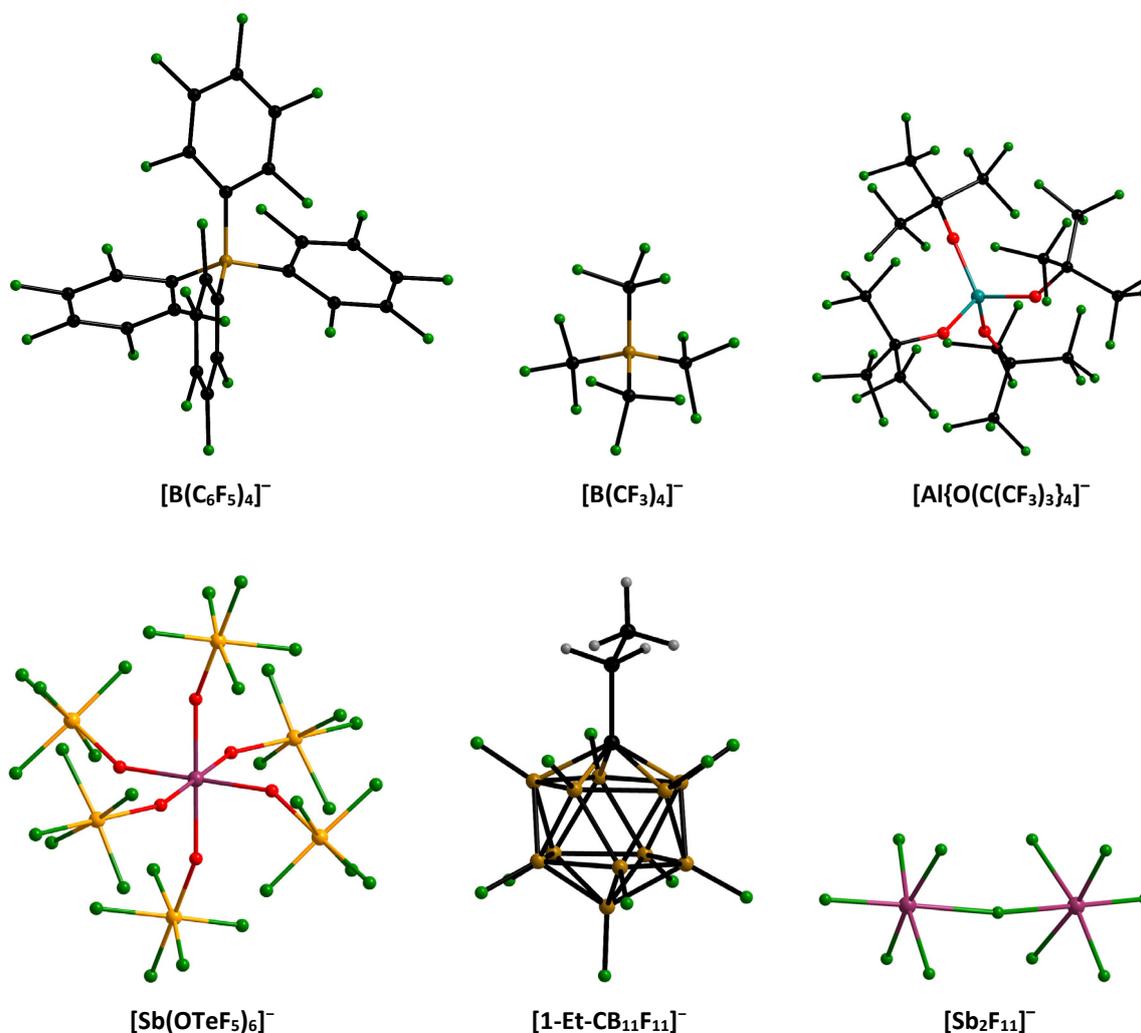


Abbildung 1.1.1 Ausgewählte schwach koordinierende Anionen.^[13, 21, 27, 34-35]

Um Aussagen über die Koordinationsfähigkeit und Stabilität von schwach koordinierenden Anionen zu treffen und diese untereinander zu vergleichen, gibt es unterschiedliche

Methoden. Die Bestimmung der Stabilität von WCAs mit Lewis-sauren Zentralatomen, wie z. B. Bor oder Aluminium, erfolgt über die Lewis-Acidität der korrespondierenden Lewis-Säure und kann über die Fluoridionenaffinität berechnet werden. Dabei gilt, je höher die Fluoridionenaffinität, desto stabiler ist das schwach koordinierende Anion gegenüber Zersetzung durch F^- -Abspaltung.^[3, 36] Die Koordinationsfähigkeit kann zum einen über den Gleichgewichtsdampfdruck von CO über Ag^+ -Salzen der Form $Ag^+[A]^-$ ($[A]^- = WCA$) und zum anderen über die Frequenz der NH-Streckschwingung der Tri-*n*-octylammonium-Salze ($[nOct_3NH]^+[A]^-$) bestimmt werden.^[37-38]

Wie bereits erwähnt, finden schwach koordinierende Anionen und ihre Verbindungen in zahlreichen technischen Prozessen Anwendung, sei es als Katalysatoren in Diels-Alder-Reaktionen^[8] und in der Olefin-Polymerisation^[39-41] (Ziegler-Natta-Katalysatoren), in Applikationen im Bereich der Elektrochemie, wie z. B. in Lithium-Ionen-Batterien^[8, 11, 42-43] oder in Ionischen Flüssigkeiten^[44-46] und in der Gewinnung von Selten-Erd-Metallen.^[47] Darüber hinaus nehmen sie durch ihre chemische Robustheit eine bedeutende Rolle in der Grundlagenforschung für die Stabilisierung und Charakterisierung von intermediär gebildeten Zwischenstufen und reaktiven Kationen, wie z. B. Silylium-,^[48] Trityl-,^[49] Benzonium-,^[22, 24] stabilen Fulleren-Kationen (C_{60}^{+} , HC_{60}^{+})^[23] und Metallcarbonyl-Kationen ein.^[5, 33-34] Zudem eignen sich viele schwach koordinierende Anionen zur Synthese von starken Brønsted-Säuren des Typs $[H(OEt_2)_2][A]$ ($[A] = [BAr^F_4]^-$ ($Ar^F = C_6F_5$,^[50] 3,5-(CF_3)₂- C_6H_3 ^[51]), $[B(CF_3)_4]^-$,^[49] $[H_2N\{B(C_6F_5)_3\}_2]^-$,^[52] $[C_3H_3N_2\{B(C_6F_5)_3\}_2]^-$,^[53] $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ ^[54-55]) und $[H(THF)_2][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$.^[55] Brønsted-Säuren mit H^+ - und H_3O^+ -Ionen sind von polyhalogenierten Borclustern und für das Bis(oxalato)borat-Anion $[B(C_2O_4)_2]^-$ bekannt und werden für Alkoxyaluminat-Anionen postuliert.^[56-61]

1.2 Cyanoborat-Anionen: Synthesen, Eigenschaften und Anwendungen

Zu den schwach koordinierenden Anionen zählen ebenfalls die Cyanoborat-Anionen. Das Tetracyanoborat-Anion $[B(CN)_4]^-$, welches seit mehr als 15 Jahren bekannt ist und intensiv untersucht wird, ist der wichtigste Vertreter dieser Verbindungsklasse.^[62-63] Die elektronenziehenden Cyanogruppen sorgen für eine effiziente Delokalisierung der negativen Ladung über das gesamte Anion, wodurch es zum einen besonders stabil ist und zum anderen die Coulomb-Wechselwirkung und dadurch die Koordinationsfähigkeit herabgesetzt wird. In den letzten Jahren sind effektive Synthesen zur Herstellung des Tetracyanoborat-Anions

entwickelt worden, wodurch dieses im großen Maßstab zur Verfügung steht. Eine besonders effiziente Herstellungsmethode ist der Sinterprozess, in dem Kaliumtetrafluoroborat mit einem Überschuss an Kaliumcyanid und Lithiumchlorid bei Temperaturen von 280–340 °C umgesetzt wird (Schema 1.2.1).^[63]



Schema 1.2.1 Synthese von $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$ über den Sinterprozess.^[63]

Salze des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions mit Alkali- (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+), Übergangsmetall- (Cu^+ , Ag^+) und organischen Kationen ($[\text{Et}_4\text{N}]^+$, $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$, $[\text{EMIm}]^+$) zeichnen sich durch eine besonders hohe thermische und elektrochemische Stabilität aus.^[62-65] Die chemische Stabilität und Robustheit des Tetracyanoborat-Anions ermöglicht die Stabilisierung und Isolierung besonders reaktiver Kationen, wie z. B. Ph_3C^+ , H^+ und H_3O^+ .^[49, 66] Zudem sind Salze des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions wichtige Ausgangsverbindungen für die Synthese von Salzen des besonders stabilen und schwach koordinierenden Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anions ($[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$).^[10]

Aufgrund des immer weiter steigenden Interesses an Verbindungen und Materialien mit Cyanoborat-Anionen, wurde in den letzten Jahren eine große Reihe an unterschiedlich funktionalisierten Borat-Anionen synthetisiert. Diese reicht von Cyanoborat-Anionen mit Hydrid- und Fluorid-Substituenten bis hin zu Vertretern mit Perfluoralkyl-, Alkyl- und Alkoxy-Gruppen (Abbildung 1.2.1).^[67-74]

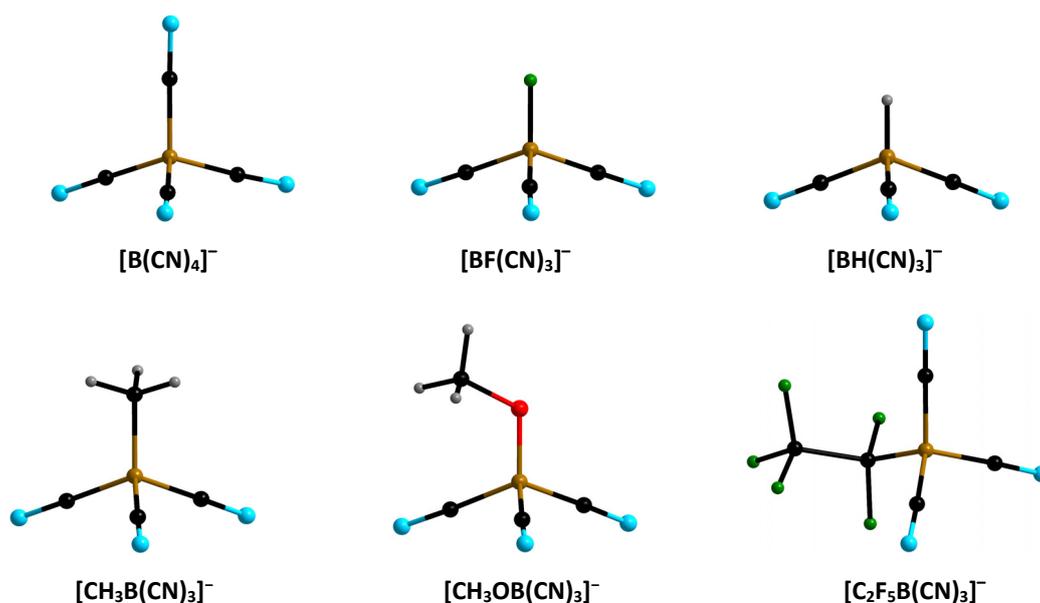


Abbildung 1.2.1 Beispiele für unterschiedlich funktionalisierte Cyanoborat-Anionen.

Diese Cyanoborat-Anionen werden für die Synthese neuartiger besonders niedrig viskoser ionischer Flüssigkeiten (ILs) eingesetzt und sind aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeit und

elektrochemischen Stabilität für viele Anwendungsbereiche in der Industrie interessant.^[65, 71] Im Fokus stehen dabei die Verwendung als Lösemittel in der Synthesechemie^[45, 75-76] und der Einsatz als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien,^[42-43] Superkondensatoren^[77] und Farbstoffsolarzellen.^[78-81]

Das Hydridotricyanoborat-Anion ($[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$) nimmt in der Reihe der Cyanoborat-Anionen eine Sonderstellung ein, da durch seine Deprotonierung das borzentrierte Nucleophil $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ zugänglich ist, welches ein zentraler Baustein für die Synthese weiterer Cyanoborate und Element-Bor-Verbindungen ist.^[82-84]

Obwohl Cyanoborat-Anionen formal zu den schwach koordinierenden Anionen zählen, sind sie in der Lage, über ihre Cyanogruppen an Metallzentren zu koordinieren und können somit als „mittelstark wechselwirkende Anionen“ bezeichnet werden. Dies macht sie zu vielversprechenden Liganden in der Koordinationschemie. Erste Koordinationsverbindungen mit dem Tetracyanoborat-Anion ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$), wie z. B. $\text{Hg}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $\text{Hg}_2[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) wurden ausgehend von dessen Kalium-Salz hergestellt.^[63, 85] Mit der Synthese der Tetracyanoborsäuren $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$) im Jahr 2007 eröffnete sich ein weiterer Syntheseweg zur Herstellung neuer Verbindungen mit Tetracyanoborat-Anionen.^[66] Diese erwiesen sich, neben dem Kalium-Salz, als äußerst effektives Startmaterial für die Synthese von Koordinationsverbindungen mit Erdalkali-,^[86] Übergangsmetall-^[87-89] bzw. Seltenerdmetall-Kationen.^[90-91] Da neben der Tetracyanoborsäure bis dato keine weiteren Brønsted-Säuren basierend auf Cyanoborat-Anionen bekannt waren, wurde in vorangegangenen Studien im Arbeitskreis erstmals eine einfache sowie effektive Synthesemethode für die Herstellung der Brønsted-Säuren $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$, $(\text{H}_3\text{O})[\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]$ entwickelt.^[92-93] Diese konnten ebenfalls erfolgreich als Startmaterialien für die Synthese neuer Lanthanoid-Salze^[92, 94-95] und Übergangsmetall-Salze^[93] eingesetzt werden. Durch ihre vielversprechenden photophysikalischen Eigenschaften werden Lanthanoid-Salze und ihre Koordinationspolymere für Anwendungen im Bereich der Sensorik diskutiert.^[94, 96] Darüber hinaus rücken Übergangsmetallkomplexe basierend auf Cyanoborat-Anionen immer mehr in den Fokus der Forschung und Entwicklung von Farbstoffsolarzellen (DSSCs). Grätzel *et. al.* konnten zeigen, dass das Redox-Paar $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2/[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ hervorragend für den Elektronentransfer in Farbstoffsolarzellen geeignet ist.^[79, 97] Mit einem Wirkungsgrad von bis zu 14% sind diese Solarzellen deutlich effizienter als DSSCs mit dem bisher eingesetzten Iodid-Triiodid-Redox-

Paar.^[79, 97-98] Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde in vorangegangenen Arbeiten im Arbeitskreis eine Vielzahl an Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Komplexen mit zwei- und dreizähligen *N*-Donor-Liganden von Cyanoborat-Anionen synthetisiert und diese als Komponenten in Elektrolyten von Farbstoffsolarzellen getestet, wobei vielversprechende Ergebnisse erzielt wurden.^[84, 99-100]

1.3 Zielsetzung

Durch ihre einzigartigen Eigenschaften rücken Cyanoborat-Anionen und ihre Verbindungen immer stärker in den Fokus der aktuellen Forschung und sind für eine ganze Reihe von Anwendungsbereichen interessant. Vor allem im Bereich der elektrochemischen Industrie haben sich ionische Flüssigkeiten basierend auf Borat-Anionen mit Cyano- und Perfluoralkyl-Gruppen als besonders geeignet herausgestellt. Im Zuge dessen wurde eine große Vielfalt an neuen Borat-Anionen und deren Synthesen veröffentlicht. Zudem stellten sich Brønsted-Säuren wie die Tetracyanoborsäuren $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$) und das Oxonium-Salz des $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^-$ -Anions als effektive Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Übergangs- und Lanthanoid-Salzen heraus. Daher liegt ein besonderes Augenmerk der vorliegenden Arbeit auf der Optimierung der im Arbeitskreis entwickelten Synthesen der Brønsted-Säuren $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $(\text{H}_3\text{O})[\text{BF}(\text{CN})_3]$, sowie die Untersuchung ihrer elektro- und physikochemischen Eigenschaften. Desweiteren steht die Entwicklung von Syntheserouten für die Herstellung von neuen Übergangsmetall-Salzen mit Borat-Anionen im Vordergrund. Dabei sollen zum einen Brønsted-Säuren und die Kalium-Salze unterschiedlicher Cyanoborat-Anionen zum Einsatz kommen. Von Interesse ist dabei auch die strukturelle Charakterisierung dieser Salze, um das Koordinationsverhalten und die Koordinationschemie der unterschiedlichen Cyanoborat-Anionen zu studieren. Ferner sollen, ausgehend von den Übergangsmetall-Salzen durch Umsetzung mit einer Reihe von Liganden, auf Cyanoborat-Anionen basierende Metallkomplexe synthetisiert werden, welche potentiell für Anwendungsbereiche, wie z. B. homogene Katalyse, Photochemie, Sensorik und Elektrochemie, von Interesse sind. Ein weiteres Themengebiet dieser Arbeit ist, aufbauend auf den Resultaten zu Kobalt(II/III)-Komplexen mit Cyanoborat-Anionen als Redox-Paare in Farbstoffsolarzellen, die Synthese analoger Eisen(II/III)- und Kupfer(I/II)-Komplexe, welche auf ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden sollen.

2. OXONIUM- UND PROTONEN-SALZE VON CYANOBORAT-ANIONEN

2.1 Einführung

Brønsted-Säuren von schwach koordinierenden Borat-Anionen wie $[\text{H}(\text{OEt})_2][\text{A}]$ ($[\text{A}]^- = [\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$,^[50] 3,5-(CF_3) $_2$ - C_6H_3 ^[51]), $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$,^[49] $[\text{H}_2\text{N}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$,^[52] $[\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$ ^[53]), $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**H1**), $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**(H₃O)1**), $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**(H₅O₂)1**)^[66] und $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]$,^[93] eignen sich hervorragend als Startmaterialien für unterschiedlichste Salze der entsprechenden Borat-Anionen. Diese Säuren sind aufgrund der schwach bis lediglich mittelstark koordinierenden Borat-Anionen relativ stark. So ist das Protonen-Salz des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions in 1,2-Dichlorethan eine sehr starke Säure und der $\text{p}K_{\text{s}}(\text{DCE})$ von -13.3 kleiner als von HClO_4 (-13.0), Tf_2NH (-11.9), $\text{H}[\text{BF}_4]$ (-10.3) und des verwandten Cyanoborats $\text{H}[(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{CN})]$ (-9.3).^[101]

Brønsted-Säuren und protonierte Cyanoborate ähneln protonierten Übergangsmetallcyano-Komplexen^[102] und protonierten Nitrilen.^[103-104] Letztere sind wichtige Intermediate in der organischen Chemie. Umso erstaunlicher ist es, dass die erste Kristallstruktur eines protonierten Nitrils erst im Jahr 2016 beschrieben wurde, da die Protonierung von HCN und Nitrilen wie CH_3CN mit Supersäuren bereits seit den 1960er Jahren mit unterschiedlichen spektroskopischen Methoden intensiv untersucht wurde.^[103-104] Weniger ist dagegen über Intermediate oder Verbindungen des Typs $[\text{R}-\text{CN}-\text{H}\cdots\text{NC}-\text{R}]^+$ (R = beliebiger Rest) bekannt. Eine theoretische Studie zu der protonierten Blausäure $[\text{HCN}-\text{H}\cdots\text{NCH}]^+$, welche bei Prozessen im interstellaren Raum vorkommen soll, ist eine der wenigen Ausnahmen.^[105]

Da Cyanoborat-Anionen wertvolle Bausteine für unterhalb Raumtemperatur flüssige und damit sehr niedrig schmelzende Ionische Flüssigkeiten (RTILs) sind, sind Lösungen von Cyanoboraten mit reaktiven Kationen wie H^+ in Cyanoborat-RTILs aufgrund des allgemeinen Anwendungspotentials dieser Substanzklasse von fundamentalem Interesse.^[65]

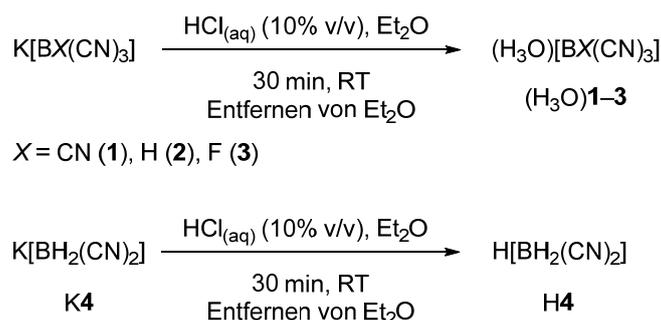
Die Ergebnisse des Kapitels „Oxonium- und Protonen-Salze von Cyanoborat-Anionen“ wurden auszugsweise veröffentlicht in:

[92] „Lanthanoidsalze von Boratanionen“ L. Herkert, Masterarbeit, Universität Würzburg, Würzburg, **2014**.

[106] „Protonierung kontra Oxoniumsalz-Bildung: Abstimmung der Basizität und Stabilität von Cyanoborat-Anionen“ 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. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2844–2848; *Angew. Chem. Int.Ed.* **2017**, *56*, 2800–2804. (Mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags, Lizenznummer: 4331950895845)

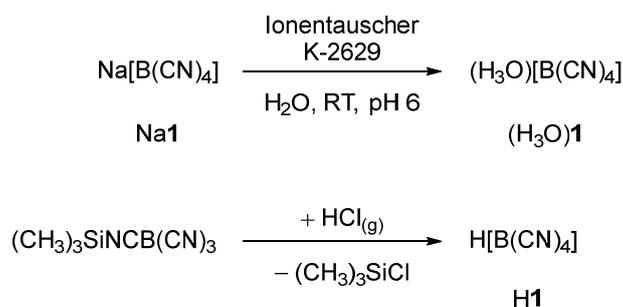
2.2 Synthesen

In vorangegangenen Arbeiten im Arbeitskreis konnte Lorena Herkert im Zuge ihrer Masterarbeit eine einfache Synthese für Oxonium- und Protonen-Salze der Borat-Anionen $[\text{BX}(\text{CN})_3]^-$ ($X = \text{H}$ (**2**), F (**3**)) und $[\text{BX}_2(\text{CN})_2]^-$ ($X = \text{H}$ (**4**)) in kleinem Maßstab entwickeln und deren Molekülstrukturen mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse aufklären.^[92] Diese Synthesen wurden im Rahmen dieser Arbeit optimiert und hochskaliert, um die Eigenschaften dieser Verbindungsklasse eingehender zu untersuchen. Die H_3O^+ -Salze der Anionen **1–3** sind aus Salzsäure durch Extraktion mit Diethylether in Ausbeuten von 86–91% zugänglich (Schema 2.2.1).^[106] Diese Synthese ist einfacher als die literaturbekannte Methode für $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{CN})_4]$, bei der ein saurer Ionentauscher eingesetzt wurde (Schema 2.2.2).^[66] Ausgehend von $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ wurde in saurer wässriger Lösung das protonierte Dicyanodihydridoborat-Anion **H4** und nicht, wie erwartet, das Oxonium-Derivat $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{4}$ erhalten.^[69, 92]



Schema 2.2.1 Synthese der H_3O^+ -Salze von **1–3** und des Protonensalzes **H4**.

Im Vergleich hierzu konnte die Arbeitsgruppe um Willner das H^+ -Salz des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions (**H1**) durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ mit gasförmiger HCl synthetisieren (Schema 2.2.2). Versuche der Entwässerung von $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{CN})_4]$ führten dagegen zur Zersetzung des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions.^[66]

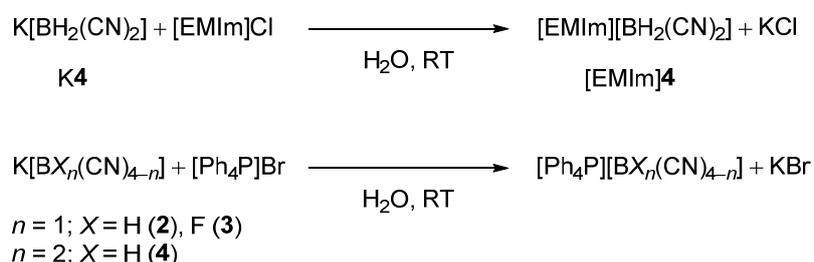


Schema 2.2.2 Literatursynthesen von $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{CN})_4]$ und $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$.

Bei den Oxonium-Salzen der Anionen **1–3** und **H4** handelt es sich um hygroskopische Verbindungen, was eine Lagerung unter inerten Bedingungen erforderlich macht. Sie sind wasserlöslich, im wässrigen Milieu über einen Zeitraum von mehreren Wochen stabil und aus der wässrigen Lösung durch Entfernen von Wasser im Vakuum oder erneuter Extraktion mit Diethylether quantitativ isolierbar. Versuche ausgehend vom Kalium-Salz des Dicyanodifluorborat-Anions ($[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$, **5**) zeigten im Unterschied zu den Cyanoborat-Anionen **1–4**, dass dieses weder als H^+ - noch H_3O^+ -Salz aus Diethylether oder saurer wässriger Lösung isoliert werden kann, sondern lediglich Zersetzungsprodukte beobachtet werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass das $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion zu Borsäure und $[\text{BF}_4]^-$ zersetzt wird. Jedoch sind verdünnte Lösungen von $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{5}$ in Diethylether und Wasser ($c < 0.04 \text{ mol L}^{-1}$) über mehrere Wochen stabil und können als Startmaterial für weitere Synthesen eingesetzt werden.

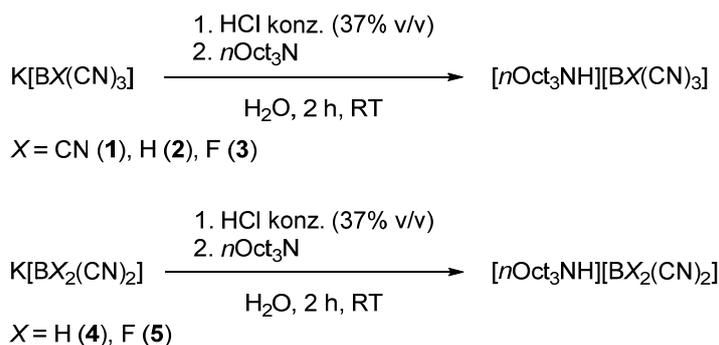
Durch Umsetzung der Kalium-Salze der Cyanoborat-Anionen **1–4** unter gleichen Reaktionsbedingungen in deuteriertem Wasser wurden sowohl die D_3O^+ -Salze, als auch das D^+ -Salz hergestellt.

Für weitere Untersuchungen und für Vergleichszwecke wurden Salze mit Ammonium- und organischen Kationen synthetisiert. So wurde die ionische Flüssigkeit $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($[\text{EMIm}]\mathbf{4}$) mittels Metathese von $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ und anschließender Extraktion mit Dichlormethan erhalten. Die Tetraphenylphosphonium-Salze der Borat-Anionen $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ wurden ausgehend von den Kalium-Salzen der Anionen **2–4** durch Umsetzung mit Tetraphenylphosphoniumbromid synthetisiert (Schema 2.2.3).



Schema 2.2.3 Synthese von $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und der $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Salze der Anionen **2–4**.

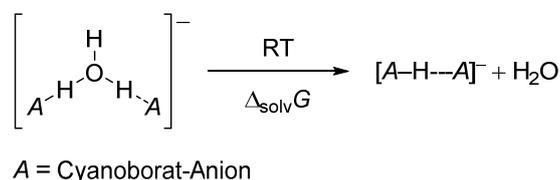
Um die Koordinationsfähigkeit der Cyanoborat-Anionen zu untersuchen, wurden die Tri-*n*-octylammonium-Salze der Borate **1–5** hergestellt (Schema 2.2.4). Diese wurden durch Umsetzung der Kalium-Salze mit konzentrierter Salzsäure und Tri-*n*-octylamin und anschließender Extraktion mit Dichlormethan erhalten.



Schema 2.2.4 Synthese der $[n\text{Oct}_3\text{NH}]^+$ -Salze der Anionen 1–5.

2.3 Protonen- versus Oxonium-Salz-Bildung

Mittels quantenchemischer Rechnungen wurde untersucht, weshalb im Falle des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions die Bildung des H^+ -Salzes bevorzugt wird und ob es möglich ist, die Protonen-Salze von Hydridocyanoboraten und Fluorocyanoboraten mit unterschiedlichem Cyanierungsgrad zu bilden. Hierfür wurden für die Modellverbindungen $[(\text{H}_3\text{O})\text{A}_2]^-$ die freien Enthalpien für den Verlust eines Wassermoleküls berechnet (Schema 2.3.1). Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen sind in Tabelle 2.3.1 und im Anhang in der Tabelle 12.3.1 zusammengefasst.



Schema 2.3.1 Modell für die DFT-Rechnungen zur Bildung der Protonen-Salze verschiedener Borat-Anionen.

Die DFT-Rechnungen für das $[(\text{H}_3\text{O})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]^-$ -Anion zeigen, dass der Verlust eines H_2O -Moleküls unter Bildung des $[\text{H}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]^-$ -Anions mit $-14.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ exergonisch ist, was zu der Bildung des H^+ -Salzes von $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ passt (Abbildung 2.3.1). Im Vergleich dazu ist die Bildung von $[\text{H}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]^-$, ausgehend von $[(\text{H}_3\text{O})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]^-$ mit 3.4 kJ mol^{-1} leicht endergonisch. Der Prozess der Wasserabspaltung ist für das $[(\text{H}_3\text{O})\mathbf{2}_3]^{2-}$ -Anion, das ein gutes Modell für das in der Kristallstruktur von ${}^2_\infty\{(\text{H}_3\text{O})\mathbf{2}\}$ gefundene Wasserstoffbrückenbindungs-Motiv ist, noch stärker endergonisch (Abbildung 2.3.1). Dies bestätigen auch die experimentellen Befunde, da die Bildung des Oxonium-Salzes des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions bevorzugt wird. Weitere Ergebnisse von DFT-Rechnungen zeigen, dass mit einer größeren Anzahl von Cyanogruppen in den Borat-Anionen des Typs $[\text{BX}_{4-n}(\text{CN})_n]^-$ ($X = \text{H, F}; n = 0-3$) die

Bildung der H_3O^+ -Salze bevorzugt ist, was auf die höhere Stabilität der Oxonium-Derivate im Vergleich zu den protonierten Spezies zurückzuführen ist (Tabelle 2.3.1).

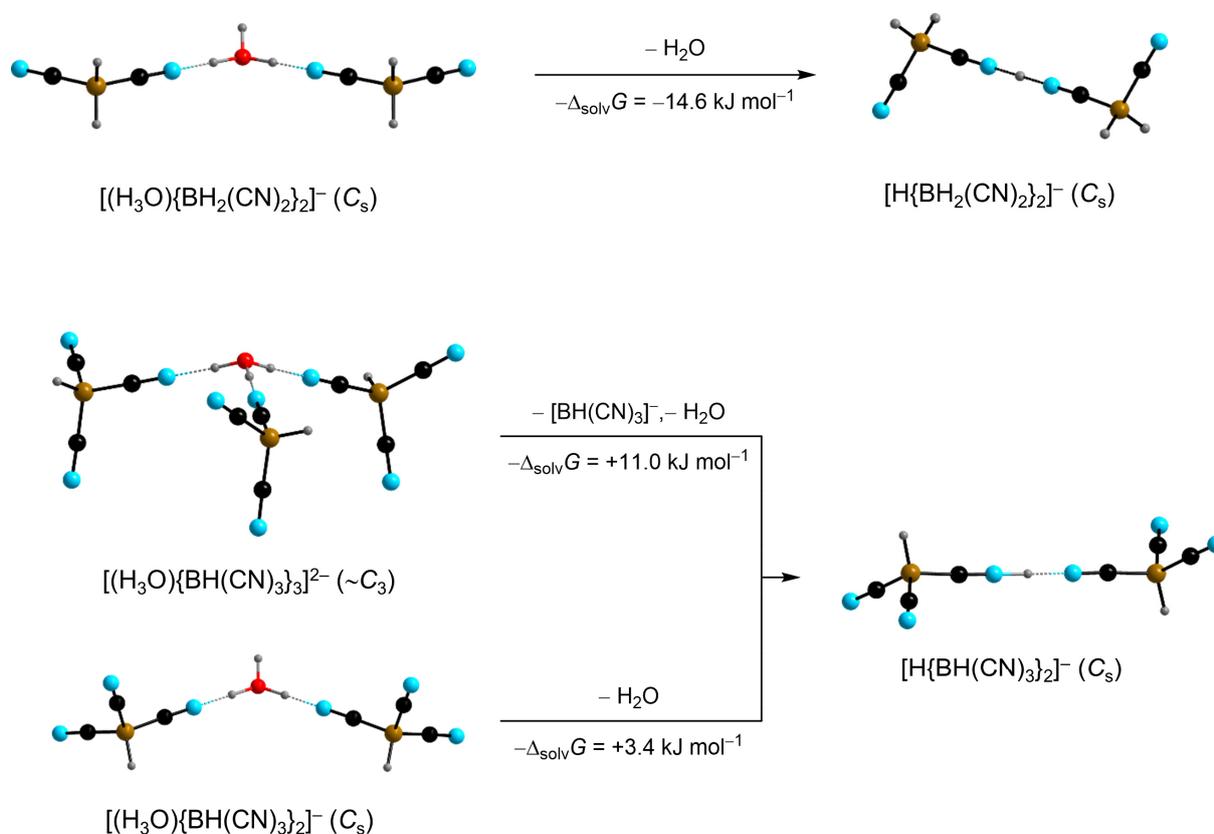


Abbildung 2.3.1 Bildung der Protonen-Salze $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und $\text{H}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ aus den postulierten Oxonium-Salzen der Anionen $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ (B3LYP/6-311++G(d,p), Korrektur C-PCM für des Lösemittel Wasser).

Um Rückschlüsse auf die Basizität bzw. das Koordinationsvermögen der Borat-Anionen zu ziehen, wurde die N–H-Schwingungsfrequenz der Kontaktionenpaare $[n\text{Oct}_3\text{NH}]A$ ($A = \text{Cyanoborat-Anion}$) bestimmt. Je geringer die Basizität (Koordinationsvermögen) des Anions A ist, umso schwächer ist die N–H \cdots A Wasserstoffbrückenbindung und umso höher die N–H-Schwingungsfrequenz.^[38, 107] Das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion besitzt die geringste Basizität und ist somit das am schwächsten koordinierende Anion der hier aufgeführten Cyanoborat-Anionen. Die Fluorocyanoborate $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ sind im Vergleich zu den Hydrido-Analoga die schwächer koordinierenden Anionen. Dieser Trend wird mit der sinkenden Protonenaffinität (PA) der Cyanoborat-Anionen bestätigt (Tabelle 2.3.1).

Tabelle 2.3.1 Berechnete relative Stabilitäten der Oxonium-Salze von Cyanoborat-Anionen und der entsprechenden Protonen-verbrückten Anionen, NH-Streckschwingungen von $[n\text{Oct}_3\text{NH}]A$ und Protonenaffinitäten verschiedener Cyanoborat-Anionen.

Anion A	$\Delta_{\text{solv}}G^{[a]}$	$\tilde{\nu}(\text{NH})^{[b]}$	$PA^{[c]}$	Anion A	$\Delta_{\text{solv}}G^{[a]}$	$\tilde{\nu}(\text{NH})^{[b]}$	$PA^{[c]}$
$[\text{BH}_3(\text{CN})]^-$	-40.2	n.b. ^[d]	1297.3	$[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$	-9.6	n.b. ^[d]	1207.8
$[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$	-14.6	3027	1222.6	$[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$	+0.3	3053	1170.5
$[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$	+3.4	3051	1161.0	$[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$	+10.6	3067	1137.9
$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$	+12.1	3080	1111.3				

[a] C-PCM/B3LYP/6-311++G(d,p); Lösemittel: Wasser; [b] $\tilde{\nu}(\text{NH})$ des Ionenpaares $[n\text{Oct}_3\text{NH}]^+A^-$ in cm^{-1} ; [c] Protonenaffinität PA (B3LYP/6-311++G(d,p)): $PA = \Delta H_{\text{g}}^0(\text{Base}) + \Delta H_{\text{g}}^0(\text{H}^+) - \Delta H_{\text{g}}^0(\text{Säure})$; $\Delta H_{\text{g}}^0(\text{H}^+) = 2.5 \text{ RT}$; [d] n.b. = nicht beobachtet.

2.4 Einkristallstrukturanalysen

In ihrer Masterarbeit konnte Lorena Herkert die Molekülstrukturen von $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$ ($(\text{H}_3\text{O})\mathbf{2}$), $(\text{H}_3\text{O})[\text{BF}(\text{CN})_3]$ ($(\text{H}_3\text{O})\mathbf{3}$) und $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($\mathbf{H4}$) im Kristall mittels Röntgenstrukturanalyse aufklären.^[92] Geeignete Einkristalle von $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{2}$, $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{3}$ und $\mathbf{H4}$ wurden aus wässrigen Lösungen, die in Exsikkatoren über konzentrierter H_2SO_4 gelagert wurden, erhalten.^[92] Kristalle der Phosphonium-Salze $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ ($[\text{Ph}_4\text{P}]\mathbf{2}$) und $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($[\text{Ph}_4\text{P}]\mathbf{4}$), welche für Strukturuntersuchungen durch Röntgenbeugung geeignet sind, wurden durch langsames Abdampfen einer Aceton- bzw. Acetonitril-Lösung erhalten. Details der Beugungsexperimente sind im Anhang in 12.5.1.1 zusammengestellt und ausgewählte Bindungsparameter in Tabelle 2.4.1 aufgeführt. Die H_3O^+ -Kationen und die Anionen $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ ($\mathbf{2}$) und $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ ($\mathbf{3}$) sind in den Kristallen von $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{2}$ und $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{3}$ über Wasserstoffbrücken vernetzt. Die Stickstoffatome der Cyanogruppen fungieren als Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptoren, wodurch für $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$ eine Schichtstruktur resultiert. $(\text{H}_3\text{O})[\text{BF}(\text{CN})_3]$ liegt als dreidimensionales Netzwerk vor, das durch zusätzliche $\text{H}\cdots\text{F}$ -Wechselwirkungen zustande kommt (Abbildung 2.4.1).^[92, 106]

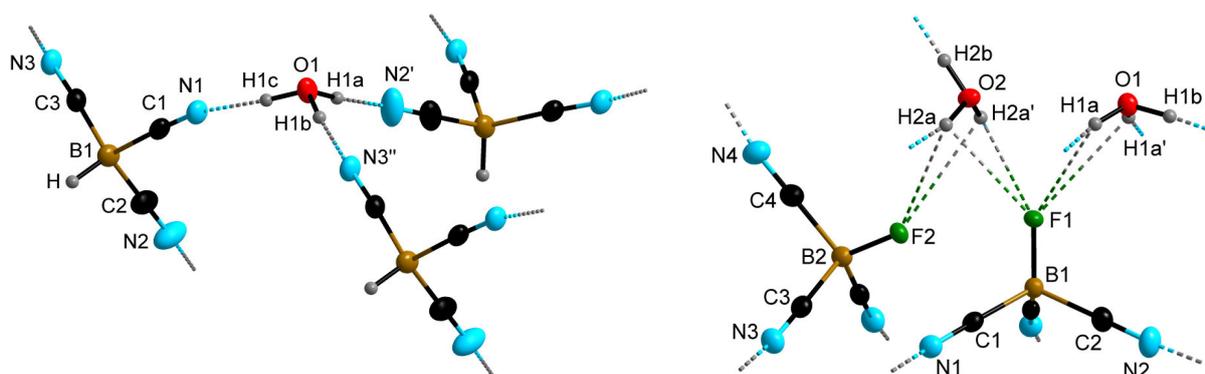


Abbildung 2.4.1 Die Wasserstoffbrückenbindungs-Motive von $2_{\infty}\{(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]\}$ (links) und $3_{\infty}\{(\text{H}_3\text{O})[\text{BF}(\text{CN})_3]\}$ (rechts) in den Kristallen (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

$\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (**H4**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2/c$.^[92] **H4** liegt im Kristall als eindimensionale Kettenstruktur vor, in denen die Protonen die Anionen über Wasserstoffbrücken verbinden (Abbildung 2.4.2). Das Wasserstoffatom, das im festen $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ von den Cyanogruppen koordiniert wird, liegt auf einem Inversionszentrum, wodurch eine symmetrische $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Bindung mit einem $d(\text{N}\cdots\text{H})$ von 127.82(9) pm resultiert. Für quantenchemische Rechnungen wurde als Modellspezies das $[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}\text{--}\text{H}\cdots\text{NCBH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion ($[\text{H4}_2]^-$), das C_s -Symmetrie aufweist, verwendet. Im Gegensatz zu **H4** liegt im $[\text{H4}_2]^-$ -Anion eine unsymmetrische Wasserstoffbrücke vor. Quantenchemische Rechnungen des $[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}\text{--}\text{H}\cdots\text{NCBH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions mit C_{2v} -Symmetrie und einer symmetrischen $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Bindung liefern eine imaginäre Frequenz von -158 cm^{-1} . Dieser Befund macht deutlich, dass es sich bei der symmetrischen $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Bindung um einen Übergangszustand handelt, welcher ähnlich zu der Modellspezies $[\text{HCN}\text{--}\text{H}\cdots\text{NCH}]^+$ ist.^[105] Folglich kann davon ausgegangen werden, dass auch in den Ketten von **H4** unsymmetrische Wasserstoffbrücken vorliegen und die bestimmte Struktur lediglich ein gemittelt symmetrisches Bild wiedergibt.

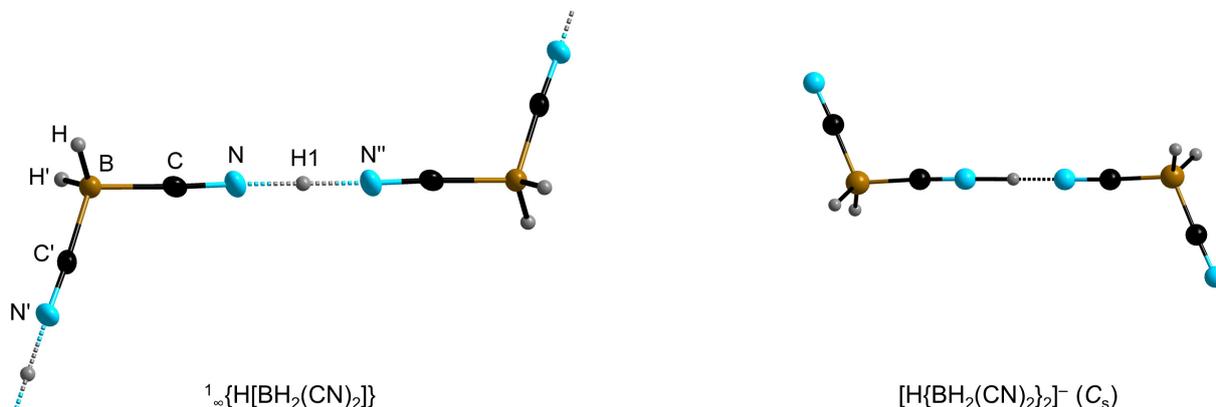


Abbildung 2.4.2 Ausschnitt aus der Kette von ${}^1_{\infty}\{\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]\}$ (${}^1_{\infty}\{\text{H4}\}$, links, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und die berechneten Geometrien des Anions $[\text{H}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]^-$ ($[\text{H4}_2]^-$, rechts, C_s -Symmetrie, B3LYP/6-311++G(d,p)).

Der kurze $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abstand von 255.64(13) pm in ${}^1_{\infty}\{\text{H4}\}$ liegt in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten für $[\text{H4}_2]^-$ (252.7 pm) und $[\text{HCN}\text{--}\text{H}\cdots\text{NCH}]^+$ (253.8 pm;^[105] CCSD(T)/aug-cc-pV5Z).

Tabelle 2.4.1 Ausgewählte Bindungsparameter in den Molekülstrukturen der Verbindungen ${}^2_{\infty}\{(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]\}^{[92]}$ (${}^2_{\infty}\{(\text{H}_3\text{O})\mathbf{2}\}$), $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ ($[\text{Ph}_4\text{P}]\mathbf{2}$), ${}^1_{\infty}\{[\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]]^{[92]}$ (${}^1_{\infty}\mathbf{H4}$), $[\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]]^-$ ($[\mathbf{H4}_2]^-$), $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($[\text{Ph}_4\text{P}]\mathbf{4}$) und $[\text{BH}_2(\text{CN})_4]^-$ ($\mathbf{4}$).^[a]

Bindungsparameter	${}^2_{\infty}\{(\text{H}_3\text{O})\mathbf{2}\}^{[b]}$	$[\text{Ph}_4\text{P}]\mathbf{2}^{[b]}$	${}^1_{\infty}\{\mathbf{H4}\}^{[b]}$	$[\mathbf{H4}_2]^{-[c]}$	$[\text{Ph}_4\text{P}]\mathbf{4}^{[b]}$	$\mathbf{4}^{[c]}$
	exp.	exp.	exp.	ber. $[\text{C}_s]$	exp.	ber. $[\text{C}_{2v}]$
$d(\text{B}-\text{C})$	158.9(2)	159.3(3)	157.89	158.0 [158.0] ^[d]	158.6(4)	158.9
$d(\text{C}-\text{N})$	114.3(2)	114.5(3)	113.64(13)	115.8 [115.5] ^[d]	114.1(4)	116.0
$d(\text{B}-\text{H})$	108(2)	107(2)	109.3(13)	120.9	109(3)	121.5
$d(\text{N}-\text{H})$	164(3)	–	127.82(9)	122.1	–	–
$d(\text{N}\cdots\text{H})$	–	–	127.82(9)	130.6	–	–
$d(\text{N}\cdots\text{N})$	–	–	155.64(13)	252.7	–	–
$\angle(\text{B}-\text{C}-\text{N})$	177.87(14)	178.6(2)	177.13(10)	178.0 [177.2] ^[d]	177.2(3)	177.5
$\angle(\text{C}-\text{B}-\text{C})$	109.53(13)	109.4(2)	109.81(6)	110.9	108.8(2)	111.9

[a] d in pm, \angle in $^\circ$; [b] Gegebenenfalls Mittelwerte; [c] B3LYP/6-311++G(d,p); [d] Werte der terminalen Gruppen.

Die Tetraphenylphosphonium-Salze $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ ($[\text{Ph}_4\text{P}]\mathbf{2}$) und $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($[\text{Ph}_4\text{P}]\mathbf{4}$) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ bzw. der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}$. Formeleinheiten aus den Molekülstrukturen von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ sind in Abbildung 2.4.3 dargestellt und ausgewählte Bindungsparameter in Tabelle 2.4.1 gegenübergestellt. In den beiden Salzen $[\text{Ph}_4\text{P}]\mathbf{2}$ und $[\text{Ph}_4\text{P}]\mathbf{4}$ sind die Boratome mit Winkeln von $107.1(2)^\circ$ bis $112.0(14)^\circ$ verzerrt tetraedrisch von Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen umgeben und weichen vom idealen Tetraederwinkel von 109.47° ab.

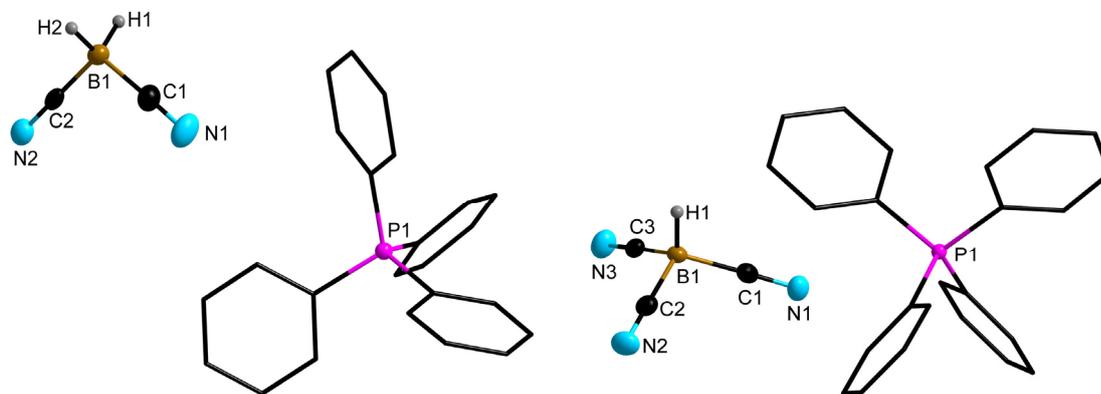


Abbildung 2.4.3 Molekülstrukturen von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (links) und $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ (rechts) im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Kationen sind nicht dargestellt).

Zudem zeigt sich, dass die mittleren B–C- (159.3(3) und 158.6(4) pm) und C–N-Bindungslängen (114.5(3) und 114.1(4) pm) keine signifikanten Unterschiede zu denen in den Tetracyanoboraten $\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4]^{[62]}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{K}$), $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]^{[108]}$ bzw. $\text{K}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^{[108]}$ und den Säuren $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{2}$ und $\mathbf{H4}$ aufweisen. Die B–H-Bindungslängen der Hydrido-Gruppe betragen für das $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion 107(2) pm und für das $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion 109(3) pm und stimmen mit

den Bindungslängen für das Kalium-Salz des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions^[109] und den Säuren der korrespondierenden Anionen überein (vgl. Tabelle 2.4.1).

2.5 NMR-Spektroskopische

Die beschriebenen Säuren, Tri-*n*-Octylammonium- und Tetraphenylphosphonium-Salze der Cyanoborat-Anionen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ (**1**), $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ (**2**), $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ (**3**), $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ (**4**) und $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ (**5**) wurden umfassend NMR-spektroskopisch untersucht. In Tabelle 2.5.1 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten zusammengestellt.

Das Signal des H^+ -Kations der Säure des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions ist bei einer chemischen Verschiebung von 14.29 ppm zu detektieren, während die Signale der H_3O^+ -Kationen der Cyanoborat-Anionen bei tieferen Resonanzfrequenzen in einem Bereich von 7.20 bis 7.50 ppm zu beobachten sind (Abbildung 2.5.1). Dies zeigt, dass das H^+ -Kation im Vergleich zu den H_3O^+ -Kationen deutlich azider ist. Dieser Trend wird durch die ^2H -NMR-Spektren der deuterierten Säuren bestätigt.

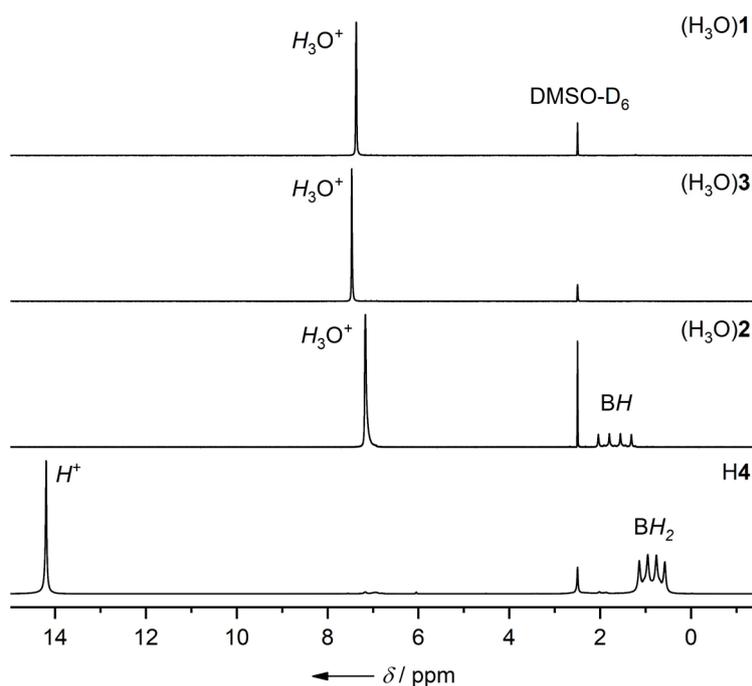


Abbildung 2.5.1 ^1H -NMR-Spektren von $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{CN})_4]$ (H_3O 1), $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (H_3O 2), $(\text{H}_3\text{O})[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (H_3O 3) und $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (**H4**) in DMSO-D_6 (400.1 MHz für H_3O 1, 500.1 MHz für H_3O 3, H_3O 2 und **H4**).

Tabelle 2.5.1 Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von (H₃O)[B(CN)₃], [rOct₃NH][B(CN)₃], (H₃O)[BH(CN)₃], [Ph₄P][BH(CN)₃], [rOct₃NH][BH(CN)₃], (H₃O)[BF(CN)₃], (D₃O)[BF(CN)₃], [Ph₄P][BF(CN)₃], [rOct₃NH][BF(CN)₃], H[BH₂(CN)₂], D[BH₂(CN)₂], [EMim][BH₂(CN)₂], [Ph₄P][BH₂(CN)₂], [rOct₃NH][BH₂(CN)₂], [Ph₄P][BH₂(CN)₂], [EMim][BH₂(CN)₂], [Ph₄P][BH₂(CN)₂], [rOct₃NH][BH₂(CN)₂], [BF₂(CN)₂]⁻ und [rOct₃NH][BF₂(CN)₂]⁻ ([B(CN)₃]⁻ (**1**), [BH(CN)₃]⁻ (**2**), [BF(CN)₃]⁻ (**3**), [BH₂(CN)₂]⁻ (**4**), [BF₂(CN)₂]⁻ (**5**)).^[a]

Verbindung	$\delta^{(1H)}$ H ⁺ / H ₃ O ⁺ / N-H	$\delta^{(1H)}$ B-H	$\delta^{(11B)}$	$\delta^{(13C)}$	$\delta^{(15N)}$	$\delta^{(19F)}$	$\delta^{(31P)}$	$^1J^{(11B, 1H)}$	$^1J^{(19F, 11B)}$	$^1J^{(13C, 11B)}$
(H ₃ O) 1 ^[b]	7.37	-	-40.2	121.9	-	-	-	-	-	70.8
[rOct ₃ NH] 1 ^[d]	8.85	-	-38.6	121.7	-	-	-	-	-	70.8
(H ₃ O) 2 ^[b]	7.17 (11.4) ^[b]	1.68 (2.0) ^[b]	-39.9 (-38.8) ^[b]	127.0 (122.5) ^[b]	-130.5 ^[b]	-	-	97.0	-	65.8
(D ₃ O) 2 ^[b]	-	1.67	-39.9	127.3	-	-	-	97.0	-	65.8
[Ph ₄ P] 2 ^[c]	-	1.80 (1.5) ^[b]	-39.9 (-40.0) ^[b]	127.8	-106.1	-	23.0 (23.6) ^[b]	97.0	-	65.9
[rOct ₃ NH] 2 ^[e]	8.03	1.92	-39.8	128.0	-	-	-	98.9	-	53.7
(H ₃ O) 3 ^[b]	7.47 (11.5) ^[b]	-	-17.9 (-17.2) ^[b]	126.7 (120.8) ^[b]	-129.9 ^[b]	-210.8 (-210.7 / -214.9) ^[b]	-	-	44.7	74.7
(D ₃ O) 3 ^[b]	-	-	-17.9	126.7	-	-210.8	-	-	44.7	74.5
[Ph ₄ P] 3 ^[c]	-	-	-17.7	-	-107.4	-211.5	23.0	-	44.6	-
[rOct ₃ NH] 3 ^[d]	6.73	-	-17.9	127.8	-	-211.8	-	-	44.3	74.6
H 4 ^[b]	14.29 (16.4) ^[b]	0.86 (2.6) ^[b]	-41.4 (-40.2) ^[b]	134.5 (124.2) ^[b]	-164.6 ^[b]	-	-	93.3	-	58.5
D 4 ^[b]	[15.80] ^[d]	[1.91] ^[d]	[-42.9] ^[d]	[126.0] ^[d]	[-170.5] ^[d]	-	-	-	-	-
[EMim] 4 ^[c]	-	1.06 [0.62] ^[d]	-41.7 [-42.2] ^[d]	134.7 [133.6] ^[d]	[-112.5] ^[d]	-	-	94.0 [94.6] ^[d]	-	58.1 [53.4] ^[d]
[Ph ₄ P] 4 ^[c]	-	1.16 (1.2) ^[b]	-40.2 (-41.3) ^[b]	134.4 (134.3) ^[b]	-111.1 (-104.0) ^[b]	-	22.9 (23.7) ^[b]	93.7	-	59.9
[rOct ₃ NH] 4 ^[e]	8.78	1.10	-42.1	134.9	-	-	-	95.0	-	59.2
4 ^[f]	-	-	-48.4	139.1	-90.6	-	-	+85.9	-	+64.0
[H ₄] 4 ^[f]	16.9	-	-49.3	129.9 [127.5] ^[d]	-151.7 (-77.0) ^[d]	-	-	+90.5	-	+56.8 [+69.6] ^[d]
5 ^[g]	-	-	-7.2	-	-	-154.4	-	-	39.8	-
[rOct ₃ NH] 5 ^[e]	8.02	-	-7.2	130.6	-	-154.5	-	-	40.4	80.7

[a] δ in ppm und J in Hz; [b] Lösemittel DMSO-D₆; [c] Lösemittel Aceton-D₆; [d] Lösemittel CD₃CN; [e] Lösemittel CD₂Cl₂; [f] berechnete Werte: B3LYP/6-311++G(d,p); [g] Lösemittel H₂O; [h] Festkörper-NMR; [i] flüssiges H₄ bei 80 °C bzw. pures flüssiges [EMim]**4** bei RT mit DMSO-D₆ Kapillare; [j] Werte der terminalen Gruppen.

Für $D[BH_2(CN)_2]$ (**D4**) ist das Signal des D^+ -Kations bei einer Verschiebung von 12.15 ppm zu beobachten. Die D_3O^+ -Kationen von **2** und **3** sind bei Resonanzfrequenzen von 7.30 bzw. 6.94 ppm zu detektieren.

Die Signale der ^{11}B -Kerne der Anionen $[B(CN)_4]^-$, $[BH(CN)_3]^-$, $[BF(CN)_3]^-$, $[BH_2(CN)_2]^-$ und $[BF_2(CN)_2]^-$ aller hergestellten Verbindungen liegen in den ^{11}B -NMR-Spektren in dem zu erwartenden Bereich und mit den typischen Aufspaltungsmustern der jeweiligen Cyanoborat-Anionen (Tabelle 2.5.1).^[62, 67, 108-109] Abbildung 2.5.2 zeigt exemplarisch die ^{11}B -NMR-Spektren der $[nOct_3NH]^+$ -Salze von **1–5**.

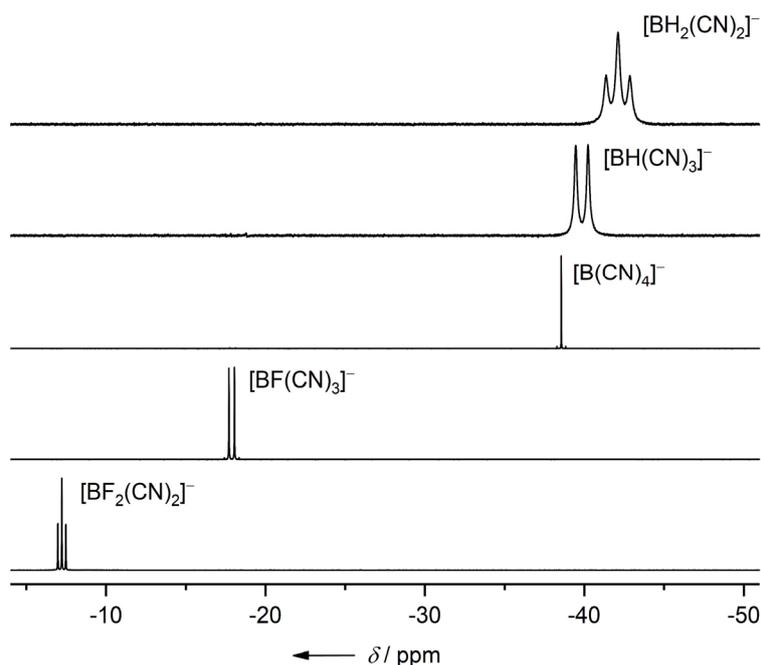


Abbildung 2.5.2 ^{11}B -NMR-Spektren der $[nOct_3NH]^+$ -Salze in CD_2Cl_2 bzw. CD_3CN .

Die ^{13}C -Signale der Kohlenstoffatome der Cyanogruppen werden für das $[B(CN)_4]^-$ -Anion bei ca. 122 ppm, für $[BF(CN)_3]^-$ und $[BH(CN)_3]^-$ bei ca. 127 ppm und für das $[BH_2(CN)_2]^-$ -Anion bei ca. 134 ppm detektiert.

2.6 Eigenschaften von Lösungen von $H[BH_2(CN)_2]$ in der Ionischen Flüssigkeit $[EMIm][BH_2(CN)_2]$

In Lösungen von Brønsted-Säuren in Ionischen Flüssigkeiten (ILs) bilden sich Dimere des Typs $[A \cdots H \cdots A]^-$ ($A = \text{Anion}$) oder größere Aggregate.^[110-111] Dies wurde vor allem an Mischungen von NTf_2 -basierten ILs mit $HNTf_2$, die Anionen des Typs $[H(NTf_2)_x]^-$ enthalten,^[112-117] und ILs mit $[F(HF)_x]^-$ -Anionen gezeigt.^[118]

Daher wurden verschiedene Eigenschaften der Lösungen von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (**H4**) in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($[\text{EMIm}]\mathbf{4}$) untersucht. Hierfür wurden Mischungen von $[\text{EMIm}]\mathbf{4}$ und **H4** in Verhältnissen von 4 zu 1, 2 zu 1 und 1 zu 1 angefertigt. Bei Raumtemperatur ist das Protonensalz **H4** in flüssigem $[\text{EMIm}]\mathbf{4}$ bis zu einem äquimolaren Verhältnis löslich, dabei reagieren $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ zum EMIm-Salz des $[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}-\text{H}\cdots\text{NCBH}_2(\text{CN})]^-$ -Anions ($[\text{H4}_2]^-$). Untersuchungen der Mischungen mittels Infrarotspektroskopie zeigten, dass $\nu(\text{BH})$ und $\nu(\text{CN})$ mit Zunahme des $[\text{H4}_2]^-$ -Anteils zu höheren Wellenzahlen verschoben werden. Zudem sinkt die Intensität der $\nu(\text{CN})$ -Bande der terminalen Cyanogruppe, während die der $\nu(\text{CN})$ -Bande von $\text{CN}-\text{H}\cdots\text{N}$ steigt (Abbildung 2.6.1).

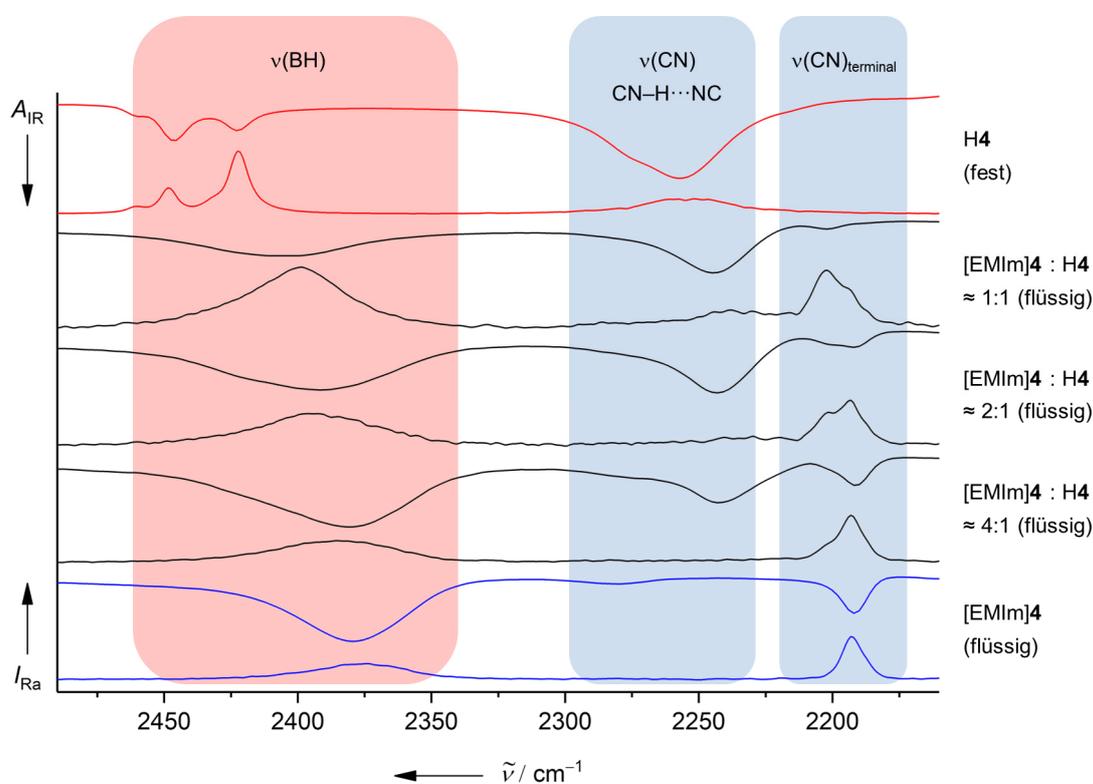


Abbildung 2.6.1 IR- und Raman-Spektren von festem $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (**H4**), flüssigem $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($[\text{EMIm}]\mathbf{4}$) und ihren Mischungen.

Festes und geschmolzenes $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (**H4**) sowie die entsprechenden Lösungen von **H4** in $[\text{EMIm}]\mathbf{4}$ wurden ausführlich mittels NMR-Spektroskopie in Lösung als auch Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 2.6.2). Mit steigendem Gehalt an **H4** in $[\text{EMIm}]\mathbf{4}$ werden die Wechselwirkungen von **H4** mit dem $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion stärker und die spektroskopischen Eigenschaften der Lösungen werden denen von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ähnlicher. Dies wird durch die Zunahme von $\delta(^1\text{H})$ von $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ und BH_2 sowie anhand abnehmender chemischer Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$ und $\delta(^{15}\text{N})$ bestätigt. Die Verschiebung von $\delta(^1\text{H})$ von $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ zu höheren Resonanzfrequenzen geht einher mit der ansteigenden Azidität.

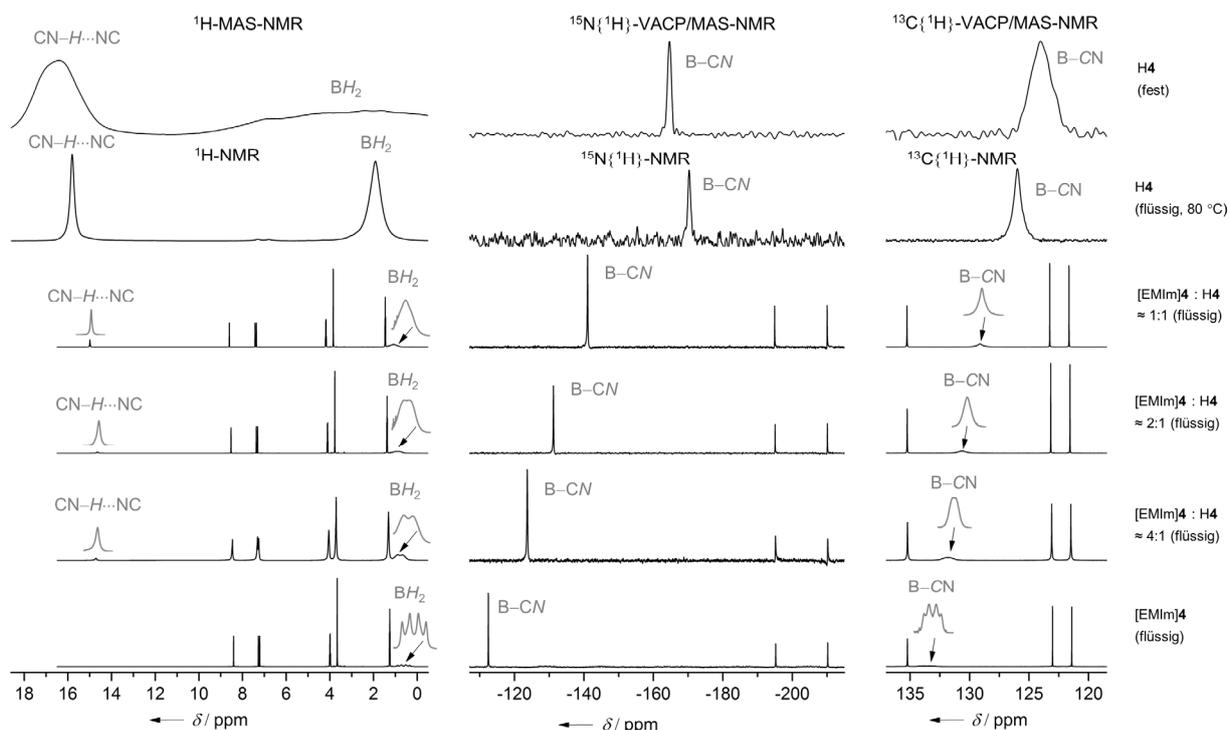


Abbildung 2.6.2 Ausschnitte der ^1H -, $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (von links nach rechts) von festem und flüssigem $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (**H4**) und die entsprechenden NMR-Spektren von flüssigem $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($[\text{EMIm}]\mathbf{4}$) und den flüssigen Mischungen von $[\text{EMIm}]\mathbf{4}$ mit **H4**. (Die Signale des $[\text{EMIm}]^+$ -Kations sind nur gezeigt, wenn sie im Bereich der Signale von $\mathbf{4}/[\text{H}_4]^-$ liegen; Rotationsfrequenzen ν_{rot} : ^1H -MAS: $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -VACP/MAS: $\nu_{\text{rot}} = 10$ kHz, $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -VACP/MAS: $\nu_{\text{rot}} = 8$ kHz).

Lösungen von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ sind bei Raumtemperatur flüssig. Thermoanalytische Untersuchungen mittels DSC-Messungen zeigen, dass ihre Glastemperaturen unter -100 °C liegen (siehe Anhang Abbildung 12.3.1). Diese Eigenschaften unterscheiden sich von $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, welches bei -79 °C kristallisiert und bei -40 °C schmilzt (siehe Anhang Abbildung 12.3.2). Das H^+ -Salz des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions ist bei Raumtemperatur fest und schmilzt bei 54 °C. Flüssiges **H4** zersetzt sich bei 95 bis 100 °C unter sichtbarer Bildung von Wasserstoff und geringen Mengen an HCN, welches mittels Gasphasen-IR-Spektroskopie nachgewiesen wurde (siehe Anhang Abbildungen 12.3.3, 12.3.7 und 12.3.8). Viskositätsmessungen zeigen, dass die Viskositäten der Mischungen von $[\text{EMIm}]\mathbf{4}/\text{H4}$ mit zunehmendem Anteil von **H4** steigen, während die Dichten geringer werden. Die Viskositäten sinken mit steigender Temperatur. Die Mischungen zeigen aufgrund der Aggregation von $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ und $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ scherverdünnendes Verhalten, was auch von verdünnten Polymerlösungen bekannt ist.^[119] Die pure Ionische Flüssigkeit $[\text{EMIm}]\mathbf{4}$ weist ein annähernd Newtonsches Verhalten auf (siehe Anhang Tabelle 12.3.2). Die Bildung der Aggregate $[\text{H}_4\mathbf{2}]^-$ und $[\text{H}_4\mathbf{3}]^-$ in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ konnte mittels ESI-Massenspektrometrie belegt werden (siehe Anhang 12.3 Hintergrundinformationen). ^1H -DOSY-NMR-Untersuchungen bei 20 °C

belegen höhere Viskositäten mit steigenden Gehalt an $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ durch abnehmende Diffusionskonstanten. Dieser Effekt ist für das $[\text{EMIm}]^+$ -Kation kleiner als für H^+ und das $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion, was die Bildung des $[\text{H}_4]^-$ -Aggregats bestätigt (Tabelle 2.6.1).

Tabelle 2.6.1 Dynamische Viskosität (η), Dichte (ρ) und Diffusionskonstanten von $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($[\text{EMIm}]\mathbf{4}$) und dessen Mischungen mit $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($\mathbf{H4}$) bei 20 °C.^[a]

Eigenschaft	[EMIm]4	[EMIm]4 : H4		
	pur	4 : 1	2 : 1	1 : 1
η	10.34	11.34	12.29	14.80
ρ	0.98	0.97	0.96	0.94
$D(\text{H}^+)$	–	9.99	9.23	7.48
$D(\mathbf{4})$	12.57	9.36	8.46	7.23
$D([\text{EMIm}]^+)$	13.10	11.98	11.34	10.04

[a] η in mPa s, ρ in g cm^{-3} , D in $10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Dies wird durch die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen der Mischungen von $[\text{EMIm}]\mathbf{4}$ und $\mathbf{H4}$ bekräftigt. Mit zunehmenden Gehalt an $\mathbf{H4}$ in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ sinkt die Leitfähigkeit. Dies ist auf eine geringere Mobilität der Ionen durch die höhere Viskosität der $\text{EMIm}\mathbf{4}/\mathbf{H4}$ -Mischungen und der Aggregatbildung von $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ und $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ zurückzuführen. So ist die Leitfähigkeit von $[\text{EMIm}]\mathbf{4}$ doppelt so groß wie die der 1 : 1-Mischung von $\text{EMIm}\mathbf{4}/\mathbf{H4}$ (Tabelle 2.6.2). Dies stimmt mit den erhaltenen Daten der ^1H -DOSY-Studie überein.

Tabelle 2.6.2 Leitfähigkeiten (σ) von $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($[\text{EMIm}]\mathbf{4}$) und den Mischungen von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($\mathbf{H4}$) in $[\text{EMIm}]\mathbf{4}$ bei verschiedenen Temperaturen.^[a]

[EMIm]4 : H4	σ (20 °C)	σ (25 °C)	σ (30 °C)	σ (35 °C)	σ (40 °C)
$[\text{EMIm}]\mathbf{4}$	31.5	34.3	37.5	40.7	44.0
4 : 1	26.1	28.7	31.6	34.6	37.7
2 : 1	22.5	24.8	27.4	29.9	32.8
1 : 1	16.9	18.8	20.9	23.1	25.4

[a] σ in mS cm^{-1} .

Mit ansteigender Temperatur steigt die Ionenmobilität, was mit den höheren Leitfähigkeiten, sowohl für die Mischungen als auch für die pure Ionische Flüssigkeit $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ einhergeht (Abbildung 2.6.3).

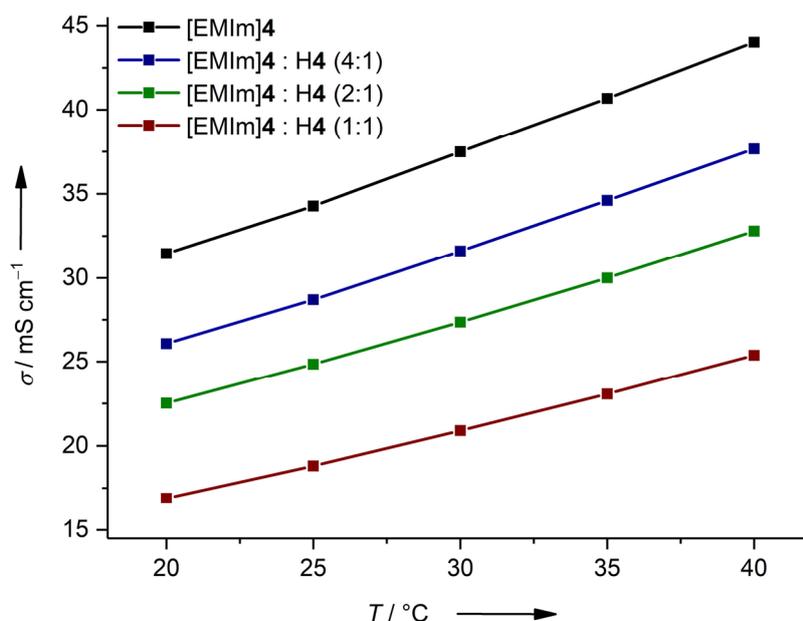


Abbildung 2.6.3 Leitfähigkeiten von [EMIm][BH₂(CN)₂] ([EMIm]4) und den Mischungen von H[BH₂(CN)₂] (H4) mit [EMIm]4 bei verschiedenen Temperaturen.

Desweiteren wurden weitere elektrochemische Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie von H[BH₂(CN)₂] (H4) untersucht. Hierfür wurden Messungen in den Ionischen Flüssigkeiten [EMIm][BH₂(CN)₂] ([EMIm]4) und [EMIm]NTf₂ durchgeführt (Tabelle 2.6.3).

Tabelle 2.6.3 Anodische und kathodische Spitzenpotenziale von H[BH₂(CN)₂] und HNTf₂ in [EMIm][BH₂(CN)₂] und [EMIm]NTf₂.

Säure	Lösemittel	c [mmol L ⁻¹]	E _{pa} [V] ^[a]	E _{pc} [V] ^[a]	E _{1/2} [mV] ^[a]
HNTf ₂	[EMIm]NTf ₂	29.6	0.03	-0.16	-65
H[BH ₂ (CN) ₂]	[EMIm]NTf ₂	40.5	0.55	-0.59	-20
HNTf ₂	[EMIm][BH ₂ (CN) ₂]	118.0	–	-1.00	–
H[BH ₂ (CN) ₂]	[EMIm][BH ₂ (CN) ₂]	60.7	–	-1.07	–

[a] Versus Fc/Fc⁺; Vorschubgeschwindigkeit $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$; Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode und Ag/Ag⁺-Referenzelektrode mit einer Lösung bestehend aus $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ und $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6] 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ in Acetonitril.

Die pure Ionische Flüssigkeit [EMIm]4 zeigt eine irreversible Oxidation bei einem Potenzial von 1.20 V an einer GC-Elektrode (GC = Glassy-Carbon). Für eine Lösung von H4 in [EMIm]4 ist das anodische Peakpotenzial dagegen um 0.50 V zu 0.79 V verschoben (Abbildung 2.6.4). Der Prozess der irreversiblen Reduktion von H4 in [EMIm]4 ist bei einem kathodischen Peakpotenzial von -1.58 V an einer GC-Elektrode und -1.07 V an einer Pt-Elektrode zu beobachten. Das kathodische Peakpotenzial von HNTf₂ in [EMIm][BH₂(CN)₂] ist mit -1.00 V ähnlich zu dem Verhalten von H4 in [EMIm]4. Dies ist auf die Protonierung des [BH₂(CN)₂]⁻-Anions durch HNTf₂ unter Bildung von [H4₂]⁻ zurückzuführen. Für eine Lösung von HNTf₂ in [EMIm]NTf₂, wobei formal das Anion [H(NTf₂)_x]⁻ gebildet wird,^[112-117, 120] wird ein

quasireversibler Prozess bei einem Halbstufenpotenzial von $E_{1/2} = -0.065$ V beobachtet, ähnlich dem Literaturwert von -0.026 V.^[120]

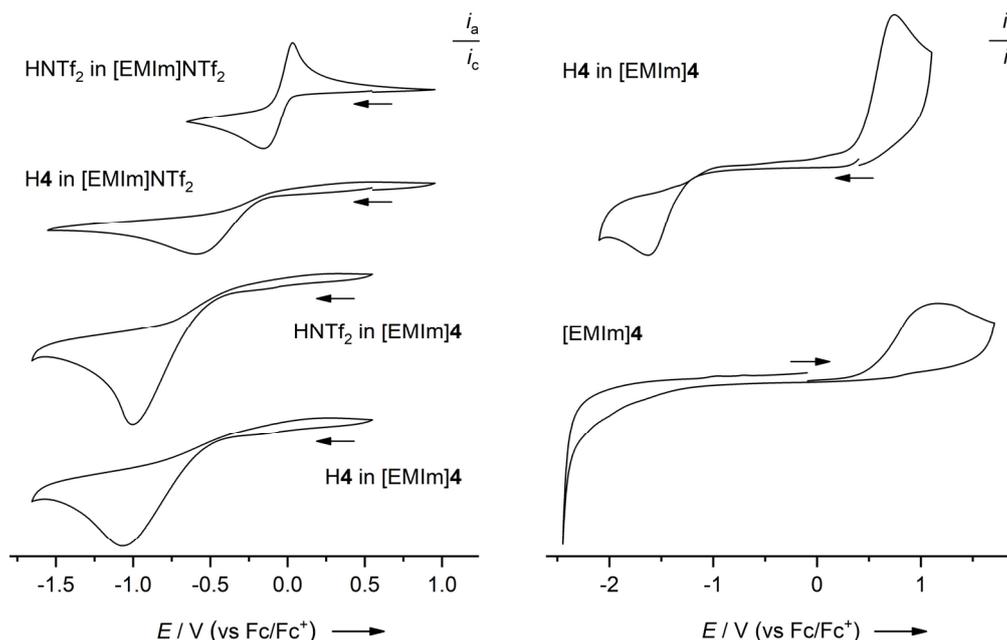
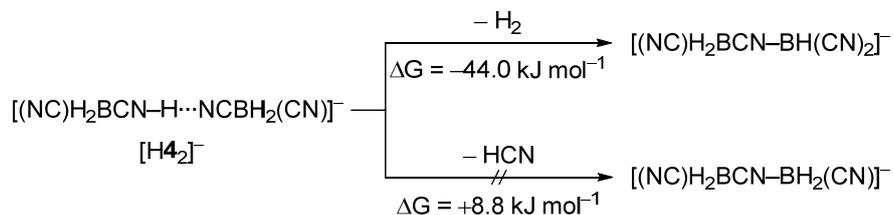


Abbildung 2.6.4 Cyclovoltammogramme von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (**H4**) in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($[\text{EMIm}]\mathbf{4}$, $c = 20.3 \text{ mmol L}^{-1}$) und von $[\text{EMIm}]\mathbf{4}$ (GC-Elektrode, Vorschubgeschwindigkeit $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, rechts) und Cyclovoltammogramme von **H4** und **HNTf₂** in $[\text{EMIm}]\mathbf{4}$ und $[\text{EMIm}]\text{NTf}_2$ ($c = 30\text{--}118 \text{ mmol L}^{-1}$, Pt-Elektrode, Vorschubgeschwindigkeit $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, links).

Die irreversible Reduktion von **H4** in $[\text{EMIm}]\text{NTf}_2$ liegt mit einem kathodischen Peakpotenzial von -0.56 V zwischen der von **H4** und **HNTf₂** in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und **HNTf₂** in $[\text{EMIm}]\text{NTf}_2$ (Abbildung 2.6.4). Vermutlich bildet sich in einer Lösung von **H4** in $[\text{EMIm}]\text{NTf}_2$ nur wenig des Aggregats $[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}\text{--H}\cdots(\text{NTf}_2)_x]^-$, da dieses schlechter stabilisiert wird und deshalb azider als $[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}\text{--H}\cdots\text{NCBH}_2(\text{CN})]^-$ ($[\mathbf{H4}_2]^-$) ist.

Lösungen von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ sind bei $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ über mehrere Wochen stabil. Bei Raumtemperatur findet langsame Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung statt, die bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ nach zwei Stunden vollständig ist. Produkt dieser Reaktion ist neben H_2 das Boran-Addukt $[\text{EMIm}][(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}\text{--BH}(\text{CN})_2]$, welches neben dem überschüssigen $[\text{EMIm}]\mathbf{4}$ vorliegt. Bei dem hierbei gebildeten $[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}\text{--BH}(\text{CN})_2]^-$ -Anion handelt es sich um das Aggregat des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions und der gebildeten freien Lewis-Säure $\text{BH}(\text{CN})_2$. Dieses wurde mittels NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie sowie durch ESI-Massenspektroskopie charakterisiert (siehe Anhang Abbildung 12.3.9 und Tabelle 12.3.3). Von der Synthese des Lithiumsalzes des $[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}\text{--BH}(\text{CN})_2]^-$ -Anions ausgehend von $\text{Li}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und Pyridinperbromid wurde schon im Jahr 1983 berichtet.^[121] Eine Bildung des $[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}\text{--BH}_2(\text{CN})]^-$ -Anions unter Freiwerden von HCN als Abbauprodukt konnte mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie, sowie IR-

Spektroskopie in der Gasphase ausgeschlossen werden. Dies wird durch DFT-Rechnungen zu der Freien Enthalpie bestätigt (Schema 2.6.1).



Schema 2.6.1 Berechnete Freie Enthalpie für die Zersetzung des [(NC)H₂BCN-H⋯NCBH₂(CN)]⁻-Anions ([H₄]⁻, B3LYP/6-311++G(d,p)).

[EMIm][(NC)H₂BCN-BH(CN)₂] ist eine Quelle für die freie Lewis-Säure BH(CN)₂, welche mit Fluorid-Quellen oder Stickstoffbasen wie Pyridin umgesetzt werden kann, was anhand der Bildung von [BFH(CN)₂]⁻ und des Boran-Adduktes BH(CN)₂·Py (Py = Pyridin) nachgewiesen wurde (Abbildung 2.6.5).

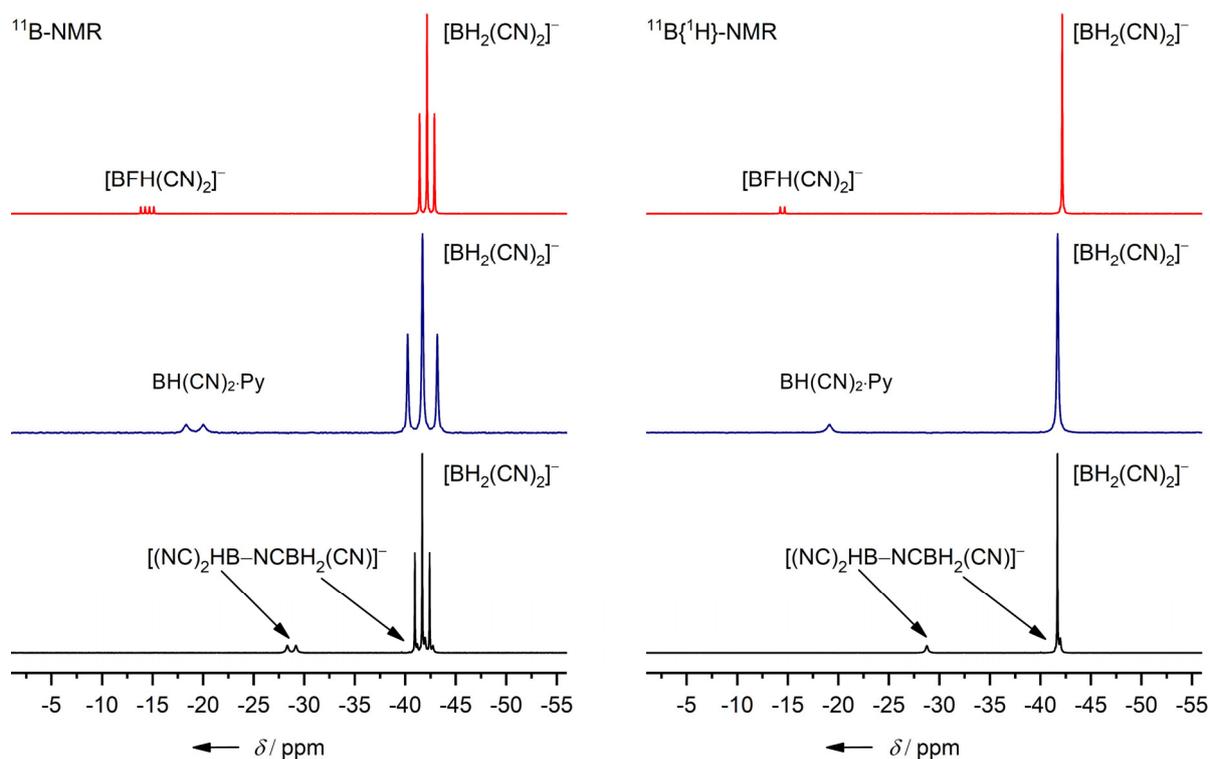


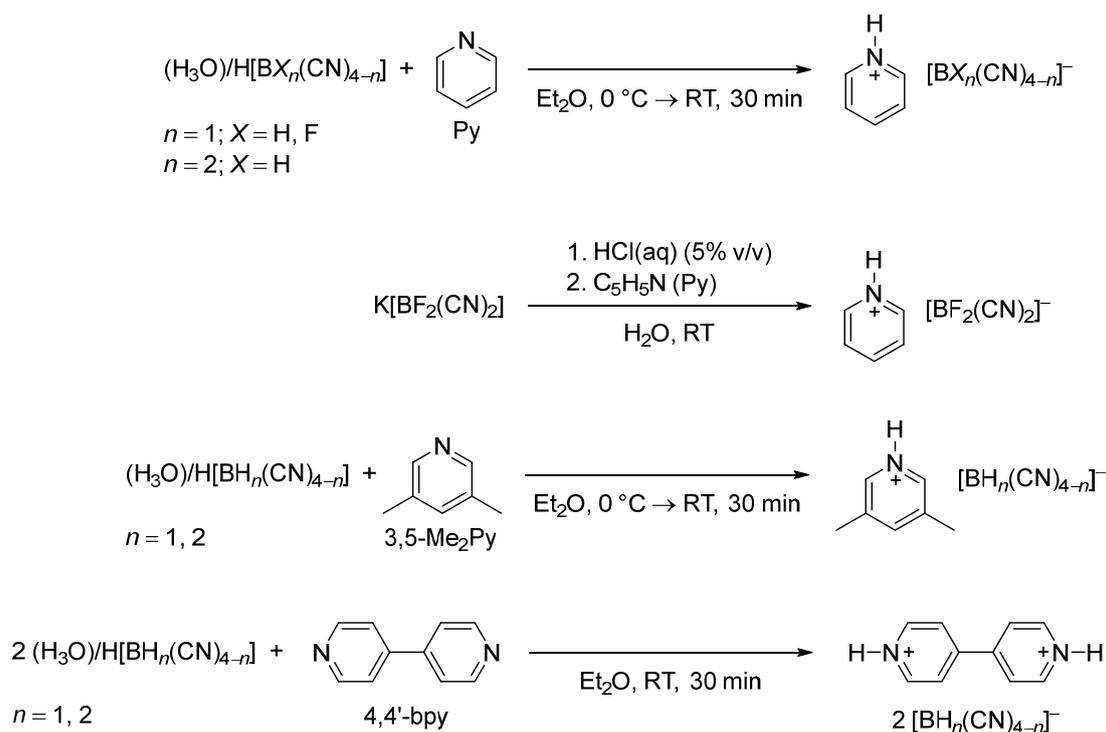
Abbildung 2.6.5 ¹¹B- und ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren der Reaktionsmischungen mit [BFH(CN)₂]⁻ in [EMIm]**4** (rot, 128.4 MHz, in CD₃CN), BH(CN)₂·Py in [EMIm]**4** (blau, 64.1 MHz, in Aceton-D₆) und [(NC)₂HB-NCBH₂(CN)]⁻ in [EMIm]**4** (schwarz, 128.4 MHz, in Aceton-D₆).

Durch diese Untersuchungen der Lösungen von H[BH₂(CN)₂] in [EMIm][BH₂(CN)₂] konnte gezeigt werden, dass diese Beispiele für saure bzw. protische ionische Flüssigkeiten sind.^[122-123] Zudem dienen sie als Quelle für das bisher unbekannte freie Boran BH(CN)₂, welches ein potenzieller Ausgangsstoff für neue gemischte Cyanohydridoborat-Anionen ist.

2.7 Reaktivität der Oxonium- und Protonensalze von Cyanoborat-Anionen gegenüber Stickstoffbasen

Die Brønsted-Säuren $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$, $(\text{H}_3\text{O})[\text{BF}(\text{CN})_3]$, $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und die saure wässrige Lösung des $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions wurden mit den Stickstoffbasen Pyridin, 3,5-Lutidin und 4,4'-Bipyridin umgesetzt, um die entsprechenden protonierten Stickstoffbasen zu erhalten.

Die Synthese der Salze mit Pyridinium-Kationen ($[\text{PyH}]^+$) von Cyanoborat-Anionen erfolgte durch Umsetzung von einem Äquivalent Pyridin mit einem Äquivalent der Säuren $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$, $(\text{H}_3\text{O})[\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ in Diethylether bei 0 °C. Die Produkte wurden als farblose kristalline Feststoffe nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck in Ausbeuten um die 90% erhalten. Da das H_3O^+ - bzw. H^+ -Salz des $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions nicht isoliert werden kann, wurde das Pyridinium-Salz ausgehend vom Kalium-Salz synthetisiert. Dazu wurde $\text{K}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Pyridin umgesetzt. Das erhaltene Salz wurde mit Diethylether extrahiert und nach Entfernen des Lösemittels wurde lediglich das Zersetzungsprodukt $[\text{BF}_4]^-$ NMR-spektroskopisch beobachtet. Aus einer analogen Synthese, bei der anstatt Diethylether Dichlormethan als Extraktionsmittel verwendet wurde, konnte $[\text{PyH}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ in 3% Ausbeute isoliert werden. Die Herstellung der 3,5-Lutidinium-Salze $[\text{3,5-Me}_2\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $[\text{3,5-Me}_2\text{PyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ erfolgte unter gleichen Reaktionsbedingungen wie für die Synthese der Pyridinium-Derivate. Weiterhin wurde 4,4'-Bipyridin mit 2 Äquivalenten der Säuren $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ umgesetzt, um das zweifach protonierte 4,4'-Bipyridinium-Kation ($[\text{4,4'-bpyH}_2]^{2+}$) zu erhalten (Schema 2.7.1). Für $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ wurde zusätzlich eine Reaktion mit nur einem Äquivalent der Säure und 4,4'-Bipyridinium durchgeführt.



Schema 2.7.1 Umsetzungen verschiedener Stickstoffbasen mit Säuren von Cyanoborat-Anionen.

Die $[\text{PyH}]^+$, $[\text{3,5-Me}_2\text{PyH}]^+$, $[\text{4,4'-bpyH}_2]^{2+}$ und $[\text{4,4'-bpyH}]^+$ -Salze von Cyanoborat-Anionen wurden ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. In Tabelle 2.7.1 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten dieser Verbindungen zusammengefasst.

Die Signale der ^{11}B -Kerne der Cyanoborat-Anionen liegen im erwarteten Bereich mit ihren jeweiligen Aufspaltungsmustern und Kopplungskonstanten (Tabelle 2.7.1). Für die Cyanogruppen werden die Signale in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für das $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion bei 128 ppm und für das $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion bei ca. 134 ppm beobachtet. In den ^1H -NMR-Spektren wird für die Salze des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions, das am Boratom gebundene Wasserstoffatom, bei 1.77 ppm mit einer $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von ca. 98 Hz beobachtet. Für das $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion werden diese bei Resonanzfrequenzen in einem Bereich von 0.92 bis 1.02 ppm mit einer $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von ca. 94 Hz detektiert (Tabelle 2.7.1). In Abbildung 2.7.1 sind die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen $[\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$, $[\text{4,4'-bpyH}_2][\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$, $[\text{4,4'-bpyH}_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{4,4'-bpyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ dargestellt. Die am Stickstoff-Atom gebundenen Wasserstoffatome werden für die $[\text{PyH}]^+$ -Kationen bei 9.69 ppm und für das $[\text{3,5-Me}_2\text{PyH}]^+$ -Kation bei Resonanzfrequenzen in einem Bereich von 11.86 bis 13.00 ppm beobachtet.

Tabelle 2.7.1 Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von [PyH]⁺, [3,5-Me₂PyH]⁺, [4,4'-bpyH₂]²⁺- und [4,4'-bpyH]⁺-Boraten.^[a]

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ N-H	$\delta(^1\text{H})$ B-H	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{19}\text{F})$	$^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$	$^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$	$^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$
[PyH][BF ₂ (CN) ₂] ^[b]	9.69	-	-7.2	-	-154.3	-	40.3	-
[PyH][BF(CN) ₃] ^[c]	n.b.	-	-18.0	-	-210.9	-	44.7	-
[PyH][BH(CN) ₃] ^[d]	9.69	1.77	-40.2	128.2	-	97.7	-	66.4
[3,5-Me ₂ PyH][BH(CN) ₃] ^[d]	11.86	1.77	-40.2	128.2	-	97.7	-	65.8
[4,4'-bpyH ₂][BH(CN) ₃] ₂ ^[d]	13.44	1.76	-40.2	-	-	97.9	-	-
[pyH][BH ₂ (CN) ₂] ^[c]	n.b.	0.92	-41.4	133.5	-	93.8	-	58.7
[3,5-Me ₂ PyH][BH ₂ (CN) ₂] ^[d]	13.00	1.01	-41.4	134.8	-	94.6	-	57.9
[4,4'-bpyH ₂][BH ₂ (CN) ₂] ₂ ^[d]	13.84	1.02	-42.1	134.9	-	94.8	-	57.9
[4,4'-bpyH][BH ₂ (CN) ₂] ^[d]	11.31	1.02	-42.0	134.9	-	94.7	-	59.1

[a] δ in ppm und J in Hz; [b] Lösemittel CD₂Cl₂; [c] Lösemittel DMSO-*d*₆; [d] Lösemittel CD₃CN; n.b. = nicht beobachtet.

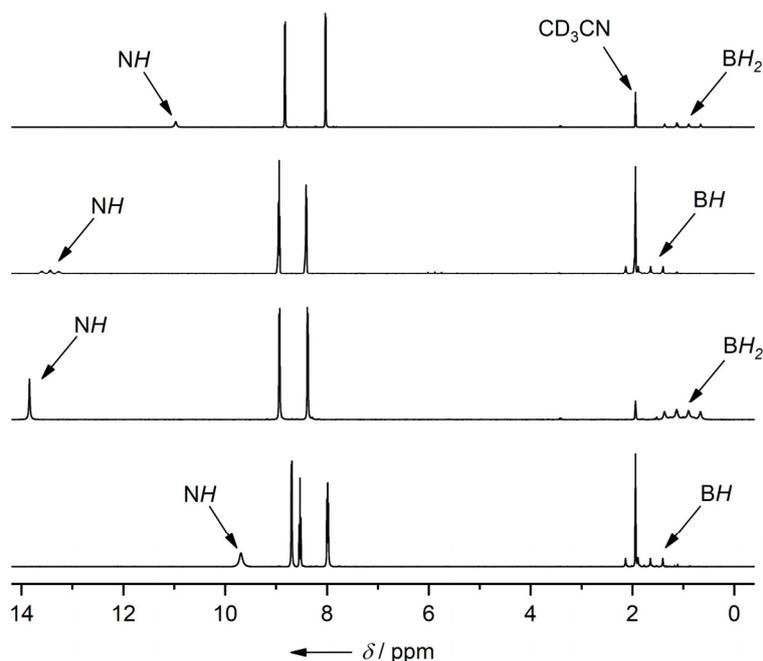


Abbildung 2.7.1 ¹H-NMR-Spektren von $[\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$, $[4,4'\text{-bpyH}_2][\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$, $[4,4'\text{-bpyH}_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ und $[4,4'\text{-bpyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ in CD_3CN (von unten nach oben, 400.1 MHz).

Die am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome der Kationen $[4,4'\text{-bpyH}_2]^{2+}$ und $[4,4'\text{-bpyH}]^+$ werden bei Resonanzfrequenzen in einem Bereich von 11.31 bis 13.84 ppm detektiert.

Geeignete Kristalle für Strukturuntersuchungen durch Röntgenstrahlbeugung von $[\text{PyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, $[\text{PyH}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$, $[\text{PyH}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ wurden durch Abdampfen einer Acetonitril-, Pyridin- oder Diethylether-Lösung erhalten. Kristalle der Verbindungen $[4,4'\text{-bpyH}_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$, $[4,4'\text{-bpyH}_2][\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ und $[4,4'\text{-bpyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ wurden durch Diffusion von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung erhalten. Die Verbindungen $[\text{PyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, $[\text{PyH}][\text{BF}(\text{CN})_3]$, $[\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$, $[4,4'\text{-bpyH}_2][\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $[4,4'\text{-bpyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, während $[\text{PyH}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ und $[4,4'\text{-bpyH}_2][\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisiert. Einzelheiten der Messungen sind im Anhang in den Tabellen 12.5.1.1, 12.5.1.2 und 12.5.1.3 zusammengestellt. Abbildung 2.7.2 zeigt die dimeren Struktur motive im Kristall der Pyridinium-Salze $\{[\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]_2\}$ und $\{[\text{PyH}][\text{BF}(\text{CN})_3]_2\}$, sowie Ausschnitte aus den Ketten der eindimensionalen Koordinationspolymere der zweifach protonierten 4,4'-Bipyridinium-Salze $^1_\infty\{[4,4'\text{-bpyH}_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2\}$ und $^1_\infty\{[4,4'\text{-bpyH}_2][\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2\}$. In diesen vier Struktur motiven fungieren die Cyanoborat-Anionen als Brückenliganden, wobei jeweils zwei Anionen über das Stickstoffatom der Cyanogruppe an ein Wasserstoffatom am Stickstoffatom des Pyridins bzw. des 4,4'-Bipyridins

koordinieren, wodurch die Pyridinium-Salze Dimere und 4,4'-Bipyridinium-Salze Kettenstrukturen bilden (Abbildung 2.7.2).

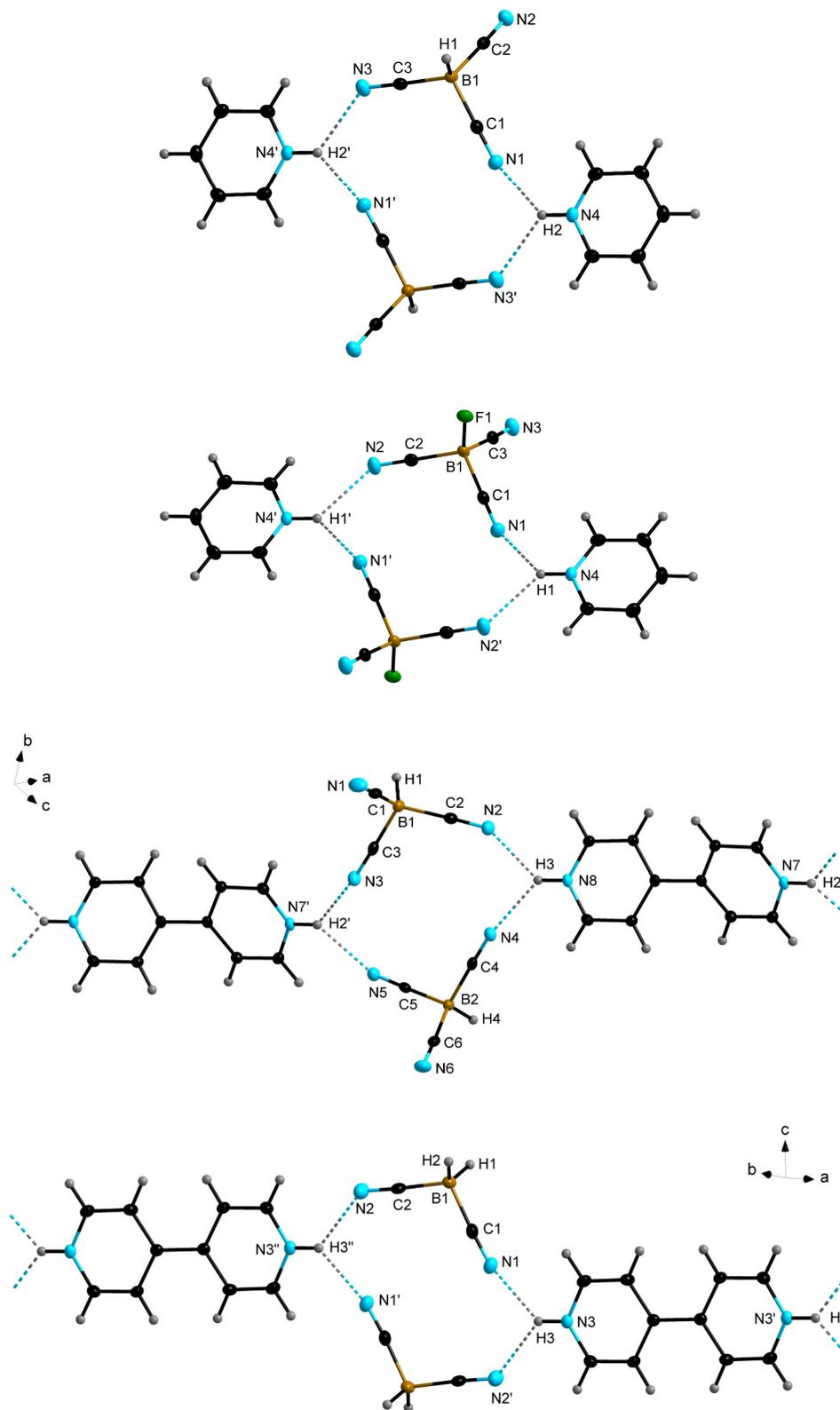


Abbildung 2.7.2 Molekülstrukturen von $\{[\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]\}_2$ und $\{[\text{PyH}][\text{BF}(\text{CN})_3]\}_2$ im Kristall, sowie Ausschnitte aus den Ketten von ${}^1_{\infty}\{[4,4'\text{-bpyH}_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2\}$ und ${}^1_{\infty}\{[4,4'\text{-bpyH}_2][\text{BF}_2(\text{CN})_2]_2\}$ (von oben nach unten, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 2.7.2 Ausgewählte Bindungsparameter der Cyanoborat-Anionen in den Molekülstrukturen von $\{[\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]\}_2$, $\{[\text{PyH}][\text{BF}(\text{CN})_3]\}_2$, $1_{\infty}\{[\text{PyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]\}_2$, $1_{\infty}\{[\text{PyH}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]\}_2$, $1_{\infty}\{[\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]\}_2$, $1_{\infty}\{[\text{PyH}][\text{BF}(\text{CN})_3]\}_2$, $1_{\infty}\{[\text{4,4'-bpyH}_2][\text{BH}_2(\text{CN})_2]\}_2$ und $1_{\infty}\{[\text{4,4'-bpyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]\}_2$.^[a]

Parameter ^[b]	$\{[\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]\}_2$	$\{[\text{PyH}][\text{BF}(\text{CN})_3]\}_2$	$1_{\infty}\{[\text{PyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]\}_2$	$1_{\infty}\{[\text{PyH}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]\}_2$	$1_{\infty}\{[\text{4,4'-bpyH}_2][\text{BH}_2(\text{CN})_2]\}_2$	$1_{\infty}\{[\text{4,4'-bpyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]\}_2$
d(B–C)	159.30(15)	161.21(16)	158.80(19)	162.9(2)	159.33(17)	158.72(16)
d(C–N)	114.57(14)	114.52(15)	114.79(17)	114.7(2)	114.54(16)	114.72(15)
d(B–H)	111.5(13)	–	109.5(19)	–	111.0(14)	111.2(14)
d(B–F)	–	139.66(14)	–	138.89(11)	–	–
∠(B–C–N)	177.66(11)	178.03(12)	177.48(13)	178.75(15)	178.71(12)	177.03(11)
∠(C–B–C)	110.26(8)	108.68(9)	110.87(11)	108.81(12)	109.34(9)	110.79(9)
∠(C–B–H)	108.7(6)	–	108.0(9)	–	109.6(7)	108.7(7)
∠(C–B–F)	–	110.25(9)	–	109.24(8)	–	–

[a] d in pm, ∠ in °; [b] Gegebenenfalls Mittelwerte.

Tabelle 2.7.3 Bindungsparameter in den Stickstoff-Wasserstoffbrückenbindungen.^[a]

Parameter ^[b]	$\{[\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]\}_2$	$\{[\text{PyH}][\text{BF}(\text{CN})_3]\}_2$	$1_{\infty}\{[\text{PyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]\}_2$	$1_{\infty}\{[\text{PyH}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]\}_2$	$1_{\infty}\{[\text{4,4'-bpyH}_2][\text{BH}_2(\text{CN})_2]\}_2$	$1_{\infty}\{[\text{4,4'-bpyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]\}_2$
d(N–H)	92.4(15)	91.2(16)	90.2(17)	88.0(0)	90.4(16)	91.3(16)
d(N···H)	226.1(19)	226.5(16)	229.05(16)	201.74(13)	219.9(16)	220.8(15)
d(N···N)	296.12(18)	296.08(15)	296.68(16)	283.91(18)	290.3(14)	290.32(14)
∠(N···H–N)	132.15(13)	133.04(13)	131.44(13)	155.4(9)	134.16(13)	132.26(12)
d(N···H)	–	–	–	253.65(14)	–	–
d(N···C)	–	–	–	335.2(2)	–	–
∠(N···H–C)	–	–	–	144.37(9)	–	–

[a] d in pm, ∠ in °; [b] Gegebenenfalls Mittelwerte.

In Abbildung 2.7.3 sind Ausschnitte aus den Ketten der eindimensionalen Koordinationspolymere ${}^1_{\infty}\{\text{PyH}\}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und ${}^1_{\infty}\{\text{PyH}\}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ gezeigt. Während in ${}^1_{\infty}\{\text{PyH}\}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ das Koordinationspolymer nur auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Cyanogruppen und dem Wasserstoffatom am Stickstoffatom des Pyridins basiert, bildet in ${}^1_{\infty}\{\text{PyH}\}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ das $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wasserstoffatomen in *para*- und *ortho*-Position aus, wodurch ein Doppelstrang gebildet wird. Bei den C–H \cdots N Wasserstoffbrücken handelt es sich um schwache elektrostatische Wechselwirkungen (Tabelle 2.7.3).^[124]

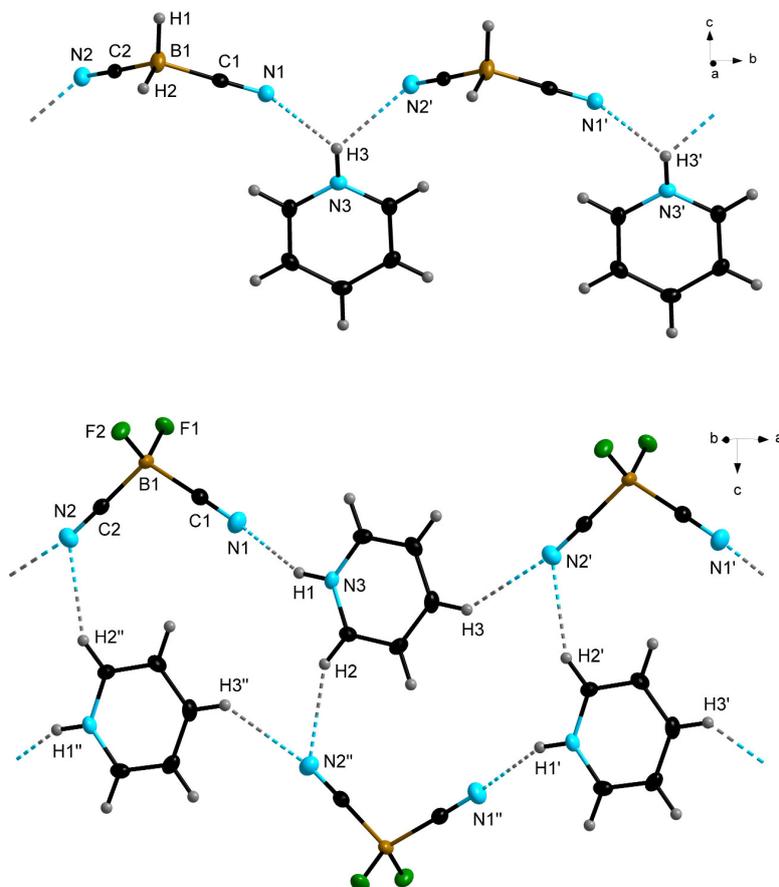


Abbildung 2.7.3 Ausschnitte aus den Ketten von ${}^1_{\infty}\{\text{PyH}\}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (oben) und ${}^1_{\infty}\{\text{PyH}\}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ (unten, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die N–H-Bindungslängen in den $[\text{PyH}]^+$ - bzw. $[4,4'\text{-bpyH}_2]^+$ -Kationen liegen zwischen 88.0(0) und 92.4(15) pm und sind ähnlich zu bereits literaturbekannten Verbindungen.^[125-127] In allen Strukturmotiven liegen N \cdots H–N Wasserstoffbrückenbindungen vor. Die N–H-Gruppen der Pyridinium- bzw. 4,4'-Bipyridinium-Kationen bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Cyanogruppe der Borat-Anionen aus. Die N \cdots H-Bindungslängen liegen für die Anionen $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ zwischen 218 und 224 pm. Für das $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion ist $d(\text{N}\cdots\text{H})$ mit 201.74(13) pm und auch $d(\text{N}\cdots\text{N})$ 283.91(13) pm viel kürzer als für die anderen

Cyanoborat-Anionen. In allen Verbindungen liegen moderate elektrostatische Wasserstoffbrückenbindungen vor.^[124] Während die Pyridinringe des $[4,4'\text{-bpyH}_2]^{2+}$ -Kations in $^1\infty\{[4,4'\text{-bpyH}_2][\text{BH}_2(\text{CN})_2]\}$ planar in einer Ebene liegen, sind die Pyridinringe in $^1\infty\{[4,4'\text{-bpyH}_2][\text{BH}(\text{CN})_3]\}$ verdreht und weisen einen Diederwinkel von $32.28(4)^\circ$ auf.

Abbildung 2.7.4 zeigt einen Ausschnitt aus der Kette von $^1\infty\{[4,4'\text{-bpyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]\}$ entlang der a -Achse. Die $[4,4'\text{-bpyH}]^+$ -Kationen sind untereinander durch starke fast lineare N–H \cdots N-Bindungen verknüpft, wodurch eine Kettenstruktur gebildet wird (Tabelle 2.7.3). Die N–H-Bindungslänge des am Stickstoff gebundenen Wasserstoff-Atoms ist mit $114.6(3)$ pm stark aufgeweitet, was auf die Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff-Atom des $[4,4'\text{-bpyH}]^+$ -Kations unter Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung mit einer N \cdots H-Bindungslänge von $151.7(3)$ pm zurückzuführen ist. Wie in der Struktur von $[4,4'\text{-bpyH}_2][\text{BH}(\text{CN})_3]$ sind die Pyridinringe des $[4,4'\text{-bpyH}]^{2+}$ -Kations verdreht und weisen einen Diederwinkel von $22.87(5)^\circ$ auf.

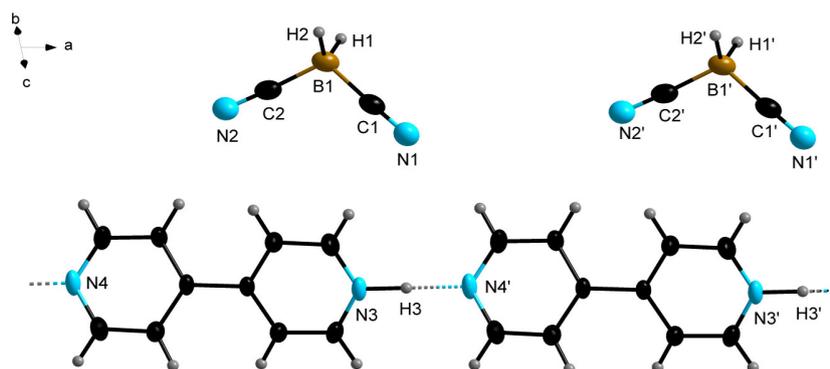


Abbildung 2.7.4 Ausschnitt aus der Kette von $^1\infty\{[4,4'\text{-bpyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]\}$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Boratome der Cyanoborat-Anionen werden verzerrt tetraedrisch von Cyanogruppen und Wasserstoff- oder Fluoratomen koordiniert. Die B–C-Bindungslängen liegen zwischen 159 und 163 pm. Im Vergleich zu den Hydridocyanoborat-Anionen sind die B–C-Bindungslängen von den Fluorocyanoborat-Anionen $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ ($161.21(16)$ pm) und $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ ($162.9(2)$ pm) leicht aufgeweitet. Die C–N-Bindungslängen liegen mit Werten zwischen 114 und 115 pm im üblichen Bereich, wie sie für Cyanoborat-Anionen^[67, 108-109] beobachtet werden und für $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ bestimmt wurden. Auch die B–F- bzw. B–H-Bindungslängen sind ähnlich zu denen wie sie für Fluorocyanoborat-^[67, 108] und Hydridocyanoborat-Anionen^[109, 128] beobachtet werden (Tabelle 2.7.2).

Ausgewählte experimentelle Bandenpositionen in den Schwingungsspektren der $[\text{PyH}]^+$ -, $[3,5\text{-Me}_2\text{PyH}]^+$ -, $[4,4'\text{-bpyH}_2]^{2+}$ - und $[4,4'\text{-bpyH}]^+$ -Salze im festen Zustand sind in Tabelle 2.7.4

zusammengestellt und Abbildung 2.7.5 zeigt exemplarisch die IR-Spektren von $[\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$, $[\text{3,5-Me}_2\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$, $[\text{4,4}'\text{-bpyH}_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{4,4}'\text{-bpyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$.

Tabelle 2.7.4 Schwingungsspektroskopische Daten für die $[\text{pyH}]^+$, $[\text{3,5-Me}_2\text{PyH}]^+$, $[\text{4,4}'\text{-bpyH}_2]^+$ - und $[\text{4,4}'\text{-bpyH}]^+$ -Salze.^[a]

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{NH})/\tilde{\nu}(\text{CH})$	$\tilde{\nu}(\text{BH})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$
$[\text{PyH}][\text{BF}(\text{CN})_3]$	3229, 3183, 3142, 3118, 3079	–	2218
$[\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$	3207, 3158, 3136, 3105, 3075	2404	2221
$[\text{PyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$	3205, 3149, 3136, 3108, 3071	2384, 2376	2194
$[\text{3,5-Me}_2\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$	3233, 3189, 3130, 3064	2414	2219
$[\text{3,5-Me}_2\text{PyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$	3261, 3209, 3070	2378	2274, 2204
$[\text{4,4}'\text{-bpyH}_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$	3183, 3100, 3077	2429, 2412	2253, 2221
$[\text{4,4}'\text{-bpyH}_2][\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$	3188, 3104, 3081, 3055	2380	2292, 2200
$[\text{4,4}'\text{-bpyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$	3187, 3103, 3081, 3048	2372	2200, 2188

[a] Bandenposition in cm^{-1} .

Für die NH- und CH-Schwingungen werden für die $[\text{PyH}]^+$, $[\text{3,5-Me}_2\text{PyH}]^+$, $[\text{4,4}'\text{-bpyH}_2]^{2+}$ - und $[\text{4,4}'\text{-bpyH}]^+$ -Salze mehrere Schwingungsbanden in einem Bereich von 3000 bis 3300 cm^{-1} beobachtet, ähnlich zu denen von Verbindung $[\text{4,4}'\text{-bpyH}_2][\text{Cu}(\text{mnt})_2]$ (mnt = Maleonitrildithiolat-Anion).^[126] Eine eindeutige Zuordnung der Schwingungsbanden ist aufgrund teilweiser Überlagerung nicht möglich. Für die Verbindung $[\text{4,4}'\text{-bpyH}_2]\text{Cl}_2$ wurde von einer NH-Schwingung bei einer Wellenzahl von 3054 cm^{-1} berichtet.^[126] Im Gegensatz dazu sollte $\tilde{\nu}(\text{NH})$ der protonierten Pyridinderivate zu höheren Frequenzen verschoben sein, da die $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{4,4}'\text{-bpyH}_2]\text{Cl}_2$ stärker sind als die $\text{N-H}\cdots\text{N}$ Wasserstoffbrückenbindungen der schwachkoordinierenden Cyanoborat-Anionen.^[126] Für die $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen werden $\tilde{\nu}(\text{BH})$ und $\tilde{\nu}(\text{CN})$ im typischen Bandenbereich für Cyanoborat-Anionen^[62, 106, 108-109] detektiert und sind ähnlich zu denen der $[\text{nOct}_3\text{NH}]^+$ -Salze (siehe Experimenteller Teil 11.3.2).

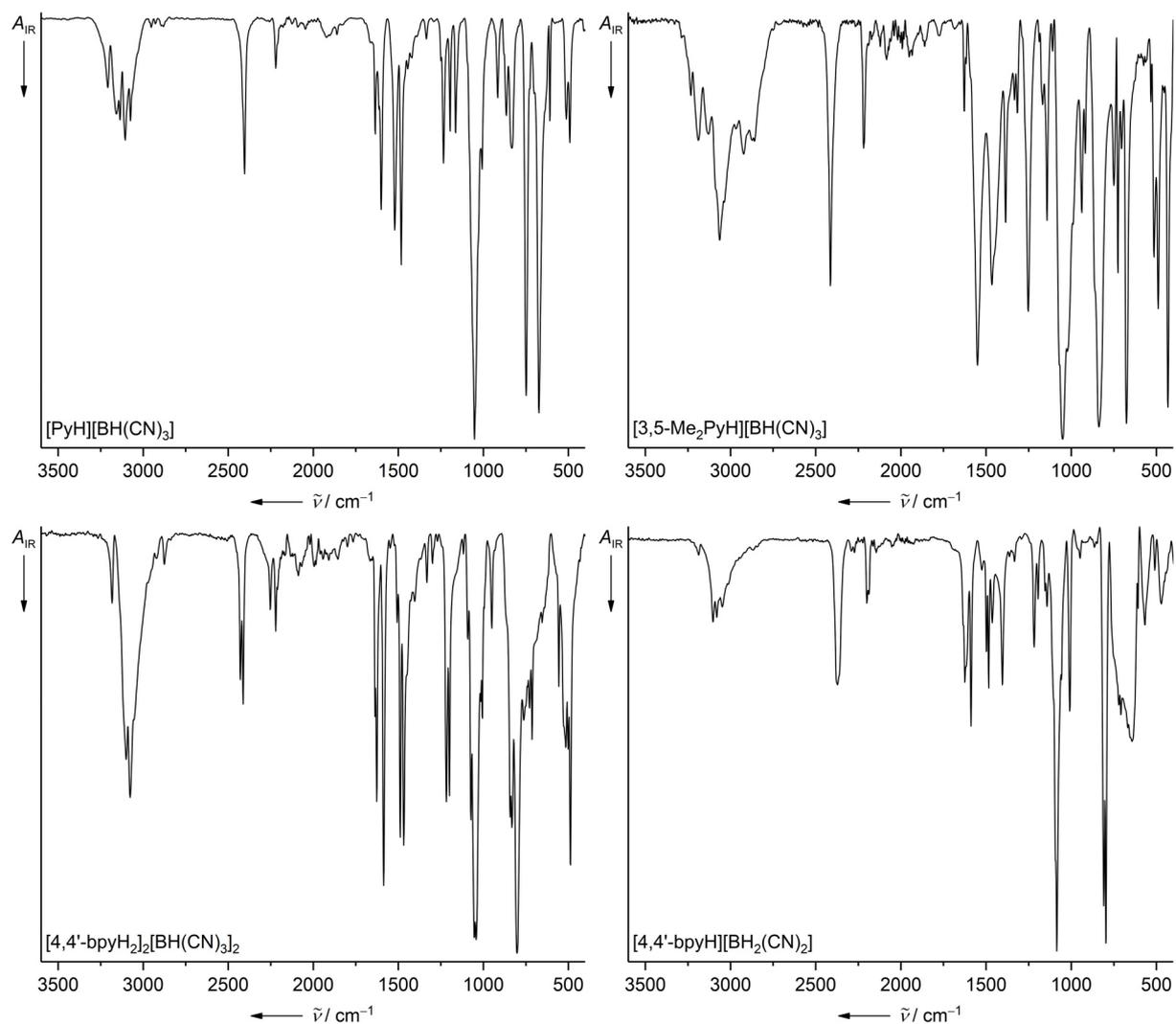


Abbildung 2.7.5 IR-Spektren von $[\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$, $[\text{3,5-Me}_2\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$, $[\text{4,4'-bpyH}_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{4,4'-bpyH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$.

3. MÜNZMETALL- UND WEITERE ÜBERGANGSMETALL-SALZE VON CYANOBORAT-ANIONEN

3.1 Einführung

Cyanoborat-Anionen sind neben ihrer Verwendung in niedrigviskosen, hydrophoben ionischen Flüssigkeiten^[65] vielversprechende Bausteine für den Aufbau neuer Koordinationspolymere, sowie in der Komplex- und Übergangsmetallchemie, in der sie als Gegenionen oder Liganden eingesetzt werden.^[62, 129-132]

Seit der ersten effektiven Synthese des Tetracyanoborat-Anions hat das Interesse an Cyanoborat-Anionen und deren Einsatz in der Koordinationschemie stetig zugenommen.^[62-63]

Bei den meisten Koordinationsverbindungen mit Cyanoborat-Anionen handelt es sich um Verbindungen des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions. Diese reichen von Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen^[62, 64, 86, 133] bis hin zu Übergangsmetall- und Seltenerdmetall-Salzen und deren Koordinationspolymere wie z. B. $\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$),^[63, 134-136] $\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Hg}$),^[85, 87] $\text{Co}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,^[88] $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}_2]$,^[89] $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_7\{\text{B}(\text{CN})_4\}][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)^[90] und $[\text{La}(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3]$.^[91] Für die Synthese dieser Verbindungen wurden Metallhydroxide, -oxide und -halogenide mit dem Oxonium- bzw. Protonen-Salz oder dem Kaliumsalz des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions umgesetzt.

Im Gegensatz zu dem homoleptischen Tetracyanoborat-Anion sind Übergangsmetallkomplexe und Koordinationspolymere mit funktionalisierten Cyanoborat-Anionen des Typs $[\text{BX}_n(\text{CN})_{4-n}]^-$ ($n = 1, 2, 3$; $X = \text{H}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$) bis heute wenig erforscht, was auf die bislang schwere Zugänglichkeit solcher funktionalisierten Cyanoborat-Anionen zurückzuführen ist. So sind die Verbindungen $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $\text{Ag}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ von Hamilton und Ziegler die bisher einzigen strukturell aufgeklärten Übergangsmetallsalze des $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions.^[130] Gleiches gilt auch für die Hydridocyanoborat-Anionen, welche kaum Verwendung in der Koordinationschemie fanden.^[94, 121, 137-138]

Von Perfluoralkylcyanoboraten sind einige Beispiele von Übergangsmetallkomplexen und Koordinationspolymeren bekannt. Wasserfreie homoleptische dreidimensionale Netzwerke von Seltenerdmetallen, wie z. B. ${}^3_\infty[\text{Ln}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$) können durch Umsetzung von Seltenerdmetallhalogeniden aus dem Oxonium-Salz $(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ erhalten werden.^[96] Das ausführlich untersuchte Tris(trifluormethyl)cyanoborat-Anion $([(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{CN})]^-)$ ^[5, 139-140] wird als Ligand in Übergangsmetallkomplexen, wie z. B. $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}\{(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{CN})\}]$ ^[131] und $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3\{(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{CN})\}]$,^[49] oder zur Stabilisierung von

reaktiven Metallkationen, wie z. B. $[\text{Au}(\text{NCCH}_3)_2][\text{Au}\{(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{CN})\}_2]^{[21]}$ eingesetzt. Neben Metallkomplexen von Perfluoralkylcyanoborat-Anionen sind zudem nur Beispiele von Organotricyanoboraten von Kupfer(I)-Derivaten bekannt, die als Bausteine für das Design neuer molekularer Käfigverbindungen von Interesse sind.^[141]

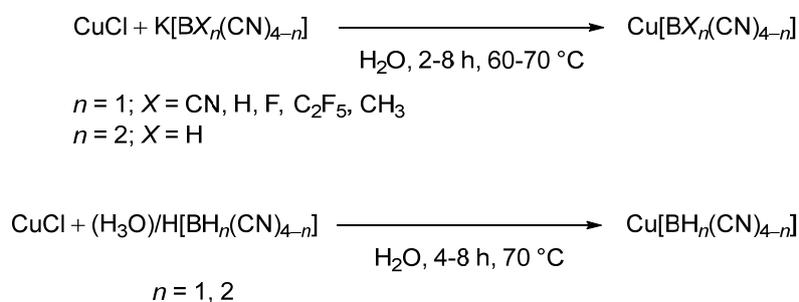
Eine Vielzahl an Metallboraten ist außerdem von dem außergewöhnlichen Hexacyanodiboran(6)-Dianion ($[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$) bekannt.^[93]

Metallborate und ihre Koordinationspolymere sind molekulare Komponenten mit gut definierten geometrischen Anordnungen und offenen Stellen an Metallzentren, wodurch die elektronische Struktur im Kristall gesteuert werden kann. Dies macht sie für die Herstellung von funktionellen Materialien, welche in der Katalyse, nichtlinearen Optik und Sensorik Anwendung finden können, interessant.^[142-146]

Desweiteren eignen sich die in diesem Kapitel vorgestellten Metallborate als Ausgangsverbindungen für die Synthese weiterer neuer Metallkomplexe und Koordinationsverbindungen basierend auf Cyanoborat-Anionen.

3.2 Synthesen

Die Synthese der Kupfer(I)-Salze der Cyanoborat-Anionen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift für die Synthese von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]^{[63]}$ der Arbeitsgruppe Willner durchgeführt. Hierfür wurde Kupfer(I)-chlorid mit dem Kalium-Salz des entsprechenden Cyanoborat-Anions in Wasser bei 60 bis 70 °C umgesetzt. In einer alternativen Syntheseroute wurden die Kupfer(I)-Salze $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ausgehend von den Säuren der Hydridocyanoborat-Anionen $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ durch Umsetzung mit Kupfer(I)-chlorid hergestellt (Schema 3.2.1).

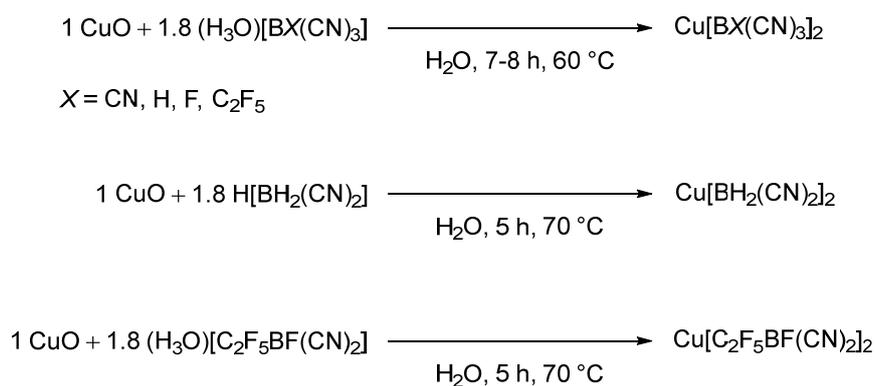


Schema 3.2.1 Synthesewege zur Herstellung von Kupfer(I)-Salzen verschiedener Cyanoborat-Anionen.

Kupfer(I)-Salze weiterer Cyanoborat-Anionen, wie $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$, $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2(\text{CN})]^-$ konnten unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht synthetisiert werden, da

diese sich entweder während der Reaktion oder bei der Aufarbeitung zu $[\text{BF}_4]^-$ zersetzen und teilweise Kupfer(I)-cyanid gebildet wurde. Zusätzlich wurde an dem Bulkmaterial der Verbindung $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ Pulverdiffraktometrie mittels Röntgenstrahlbeugung durchgeführt. Das Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ im Anhang in Abbildung 12.4.1 dargestellt.

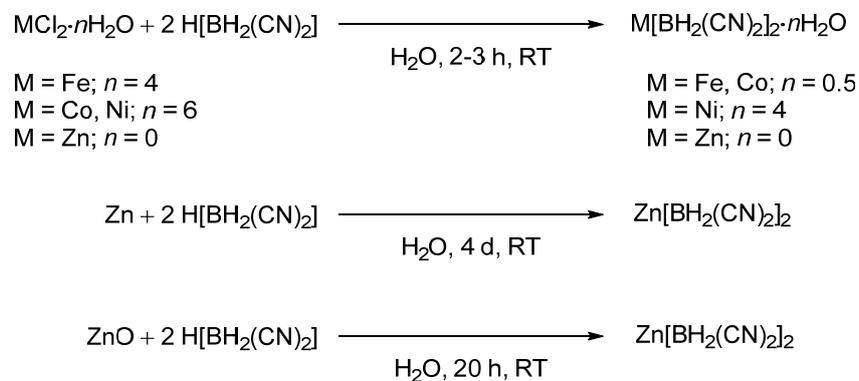
Die Arbeitsgruppe um Willner berichtete erstmals 2006 über die Synthese von Tetracyanoboraten mit zweiwertigen Kupfer- und Zink-Kationen, welche ausgehend von den Metalloxiden und dem Oxonium-Salz des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions hergestellt wurden.^[87] Diese Syntheseroute wurde modifiziert, um weitere Kupfer(II)-Borate zu synthetisieren. So wurden, neben dem bereits bekannten $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$, die Kupfer(II)-Salze der Cyanoborat-Anionen $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$, $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ hergestellt. Hierfür wurde ebenfalls Kupfer(II)-oxid mit wässrigen Lösungen der Oxonium- bzw. Protonen-Salze der entsprechenden Borat-Anionen bei 60 bis 70 °C umgesetzt (Schema 3.2.2). Die jeweiligen Reaktionen wurden beendet, wenn die Reaktionslösung einen pH-Wert zwischen 6 und 7 erreicht hatte.



Schema 3.2.2 Synthese von Kupfer(II)-Boraten.

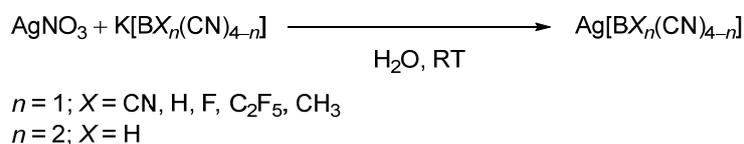
Weitere zweiwertige Übergangsmetall-Borate mit dem Dihydridodicyanoborat-Anion von Eisen, Cobalt, Nickel und Zink wurden im Gegensatz zu den Kupfer(II)-Boraten nicht aus den jeweiligen Metalloxiden, sondern durch Umsetzung der Metallchloride mit der Säure $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ im wässrigen Milieu hergestellt (Schema 3.2.3). Für das Zink-Salz $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ wurden alternative Herstellungsmethoden untersucht und durchgeführt. So wurde das Protonensalz des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions neben Zink(II)-chlorid sowohl mit Zinkpulver, als auch mit Zink(II)-oxid umgesetzt (Schema 3.2.3). Bei der Reaktion von ZnCl_2 mit $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ wurde das Produkt $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ nur in einer moderaten Ausbeute von 45% erhalten, während bei den Reaktionen mit Zink(II)oxid und elementarem Zink das Produkt mit Ausbeuten von 89% bzw. 98% nahezu quantitativ erhalten wurde. Der Nachteil der Umsetzung von elementarem Zink

mit dem Protonen-Salz des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions ist die Reaktionszeit von vier Tagen. Daher ist die Reaktion mit Zink(II)oxid die deutlich bessere Variante, da die Reaktionszeit nur 20 Stunden beträgt und das Produkt in ähnlich hoher Ausbeute isoliert werden kann.



Schema 3.2.3 Synthese der Eisen(II)-, Cobalt(II)-, Nickel(II)- und Zink(II)-Salze des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions.

Die Herstellung verschiedener Silber(I)-Borate erfolgte analog zu der Literaturvorschrift für $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ von Willner und Mitarbeitern.^[62] So wurden die Verbindungen $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$, $\text{Ag}[\text{BF}(\text{CN})_3]$, $\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$, $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, $\text{Ag}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ und $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ aus wässrigen Lösungen der Kalium-Salze durch Fällung mit AgNO_3 hergestellt (Schema 3.2.4).



Schema 3.2.4 Synthese der Silber(I)-Salze verschiedener Cyanoborat-Anionen.

Die Verbindung $\text{Ag}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$ konnte nach selbiger Synthesemethode nicht synthetisiert werden, da nach unvollständiger Fällung lediglich ein 1 : 1 Gemisch der Kalium- und Silber-Salze des $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ -Anions isoliert wurde, was auch die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen.

Silber(I)-Borate weiterer Cyanoborat-Anionen, wie $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$, $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2(\text{CN})]^-$ konnten unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht synthetisiert werden, da bei der Zugabe von AgNO_3 Silber(I)-cyanid gebildet wurde. Dieses Verhalten wurde zuvor schon bei den Umsetzungen von Kupfer(I)-chlorid mit den Kalium-Salzen von ähnlichen Cyanoborat-Anionen beobachtet.

3.3 NMR-Spektroskopie

Die Kupfer(I)-, Kupfer(II)- und Silber(I)-Salze von Cyanoborat-Anionen, sowie weitere Übergangsmetall-Salze des Dihydridodicyanoborat-Anions ($M[BH_2(CN)_2]_2$, $M = Fe, Co, Ni, Zn$) wurden 1H -, $^1H\{^{11}B\}$ -, $^{13}C\{^1H\}$ -, ^{11}B -, $^{11}B\{^1H\}$ - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. In Tabelle 3.3.1 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Metallborate zusammengefasst.

In den ^{11}B -NMR-Spektren der Verbindungen $Cu[B(CN)_4]$, $Cu[B(CN)_4]_2$ und $Ag[B(CN)_4]$ wird für das Tetracyanoborat-Anion ein scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von ca. -39 ppm beobachtet. Die ^{13}C -NMR-Signale des $[B(CN)_4]^-$ -Anions werden für die Verbindungen $Cu[B(CN)_4]$ und $Ag[B(CN)_4]$ bei 121.5 bzw. 123.2 ppm als Quartett mit einer $^1J(^{13}C,^{11}B)$ -Kopplungskonstanten von ca. 71 Hz detektiert und liegen im typischen Bereich für Salze des Tetracyanoborat-Anions.^[62] Für $Cu[B(CN)_4]_2$ ist das Signal zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben und wird bei 108.9 ppm beobachtet, weist mit 70.7 Hz jedoch die gleiche $^1J(^{13}C,^{11}B)$ -Kopplungskonstante auf (Abbildung 3.3.1).

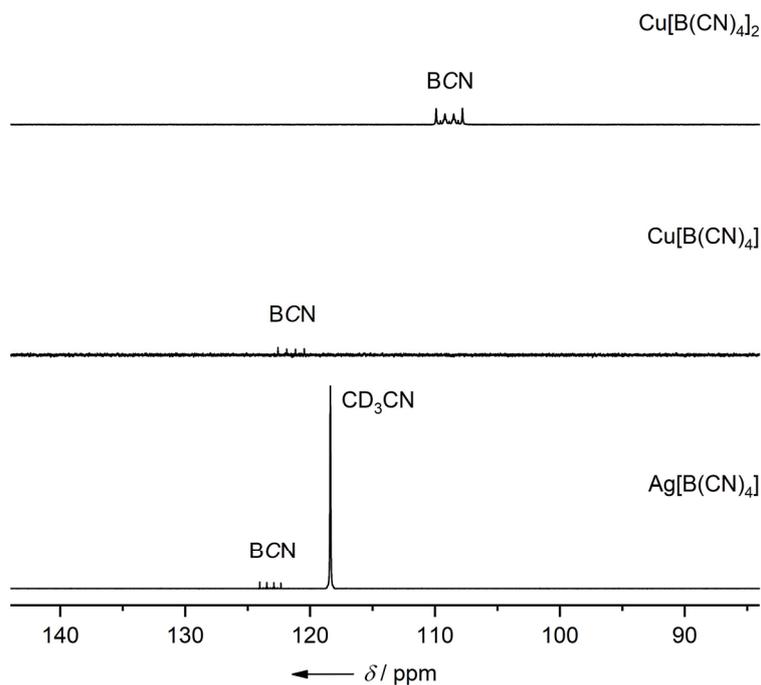


Abbildung 3.3.1 $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von $Ag[B(CN)_4]$ (CD_3CN , 125.8 MHz), $Cu[B(CN)_4]$ ($DMSO-D_6$, 100.6 MHz) und $Cu[B(CN)_4]_2$ ($DMSO-D_6$, 100.6 MHz).

Tabelle 3.3.1 Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von Kupfer(I/II)-, Silber(I)- und weiteren Metall-Salzen von Cyanoborat-Anionen.^[a]

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$	$^1J(^1\text{B}, ^1\text{H})$	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$	$^2J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$	$\delta(^{19}\text{F})$	$^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$	$^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$
Cu[B(CN) ₄] ^[b]	-	-	-38.6	121.5	70.8	-	-	-	-
Cu[B(CN) ₄] ₂ ^[b]	-	-	-38.6	108.9	70.7	-	-	-	-
Ag[B(CN) ₄] ^[c]	-	-	-38.6	123.2	71.0	-	-	-	-
Cu[BH(CN) ₃] ^[b]	1.66	96.6	-39.9	126.3	64.9	64.9	-	-	-
Cu[BH(CN) ₃] ₂ ^[b]	0.85	91.0	-40.1	106.9	n.b.	-	-	-	-
Ag[BH(CN) ₃] ^[c]	1.80	98.0	-40.1	128.2	65.2	-	-	-	-
Cu[BF(CN) ₃] ^[b]	-	-	-18.0	124.1	75.4	38.3	-210.9	44.5	-
Cu[BF(CN) ₃] ₂ ^[b]	-	-	-17.0	124.1	75.8	37.2	-211.0	44.4	-
Ag[BF(CN) ₃] ^[c]	-	-	-17.8	127.7	74.9	37.4	-212.1	44.1	-
Cu[BH ₂ (CN) ₂] ^[b]	1.02	-	-41.1	-	-	-	-	-	-
Cu[BH ₂ (CN) ₂] ₂ ^[b]	0.86	-	-37.2	-	-	-	-	-	-
Ag[BH ₂ (CN) ₂] ^[c]	1.10	95.7	-42.1	135.8	51.0	-	-	-	-
Fe[BH ₂ (CN) ₂] ₂ ·0.5H ₂ O ^[b]	1.20	93.3	-39.5	-	-	-	-	-	-
Co[BH ₂ (CN) ₂] ₂ ·0.5H ₂ O ^[d]	n.b.	-	-14.3	-	-	-	-	-	-
Ni[BH ₂ (CN) ₂] ₂ ·4H ₂ O ^[d]	1.17	-	-42.2	-	-	-	-	-	-
Zn[BH ₂ (CN) ₂] ₂ ^[b]	0.93	94.0	-41.4	133.5	59.2	-	-	-	-
Cu[C ₂ F ₃ B(CN) ₃] ^[c]	-	-	-31.4	-	-	-	-80.5, -122.4	-	25.0
Cu[C ₂ F ₃ B(CN) ₃] ₂ ^[c, d]	-	-	-31.4	-	-	-	-81.4, -122.8	-	25.5
Ag[C ₂ F ₃ B(CN) ₃] ^[c]	-	-	-32.0	124.1	69.2	-	-82.5, -124.1	-	25.3
Cu[C ₂ F ₃ B(CN) ₃] ₂ ^[b]	-	-	-12.3	122.5	72.9	35.4	-83.3, -131.0, -221.6	50.5	21.9
K[Ag(C ₂ F ₃ B(CN) ₃)] ^[c]	-	-	-13.0	128.3	70.7	35.9	-82.8, -132.2, -219.2	50.7	25.4
Cu[CH ₃ B(CN) ₃] ^[b]	-0.08	-	-32.7	-	-	-	-	-	-
Ag[CH ₃ B(CN) ₃] ^[b]	-0.05	-	-32.6	130.2, 3.2	62.2	-	-	-	-

[a] δ in ppm und J in Hz; [b] Lösemittel DMSO-*d*₆; [c] Lösemittel CD₃CN; [d] Lösemittel D₂O; [e] Lösemittel CD₂Cl₂.

Die Verschiebungen von 1.40–1.80 ppm in den ^1H -NMR-Spektren des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions der Kupfer(I/II)- und Silber(I)-Salze mit $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von ca. 97–98 Hz sind ähnlich zu der von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ ^[109] (Tabelle 3.3.1). Die ^{11}B -NMR-Signale des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions liegen mit ca. –40 ppm in einem ähnlichen Bereich, wie für das Kalium-Salz $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ ^[109]. Für die Cyanogruppen werden die Signale in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für das $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion zwischen 128 und 120 ppm als Quartett mit einer $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstanten von ca. 65 Hz detektiert. Wie schon zuvor für die Salze des Tetracyanoborat-Anions ist auch hier das Signal für das Kupfer(II)-Salz zu niedrigeren Resonanzfrequenzen von 106.9 ppm verschoben. ^{11}B - und ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$, $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ und $\text{Ag}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ zeigen, dass die Signale des $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions in allen Spektren im erwarteten Bereich mit typischen Aufspaltungsmustern und Kopplungskonstanten liegen und ähnlich zu denen von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ sind.^[67] In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden die Signale der Cyanogruppe für $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $\text{Ag}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ bei 124.1 bzw. 127.7 ppm detektiert, während es für $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ bei 116.6 ppm beobachtet wird. In allen drei Verbindungen spalten die Signale der Cyanogruppe in ein Dublett von Quartetts auf, mit einer $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstante von ca. 75 Hz und $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante von ca. 37 Hz. Für die Metall-Salze des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions werden in den ^1H -NMR-Spektren die Signale der am Boratom gebundenen Wasserstoffatome bei chemischen Verschiebungen in einem Bereich von 0.50 bis 1.20 ppm mit einer $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von 93–96 Hz detektiert. Die Signale des ^{11}B -Kerns der $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen von ca. –41 ppm liegen im erwarteten Bereich und sind ähnlich zu denen des Protonen- und Tetraphenylphosphonium-Salzes des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions. Die Signale der Cyanogruppen von $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ werden in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei 135.8 bzw. 133.5 ppm beobachtet. Stellvertretend für die Metall-Borate des Dihydridodicyanoborat-Anions ist in Abbildung 3.3.2 das ^1H - und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ gezeigt.

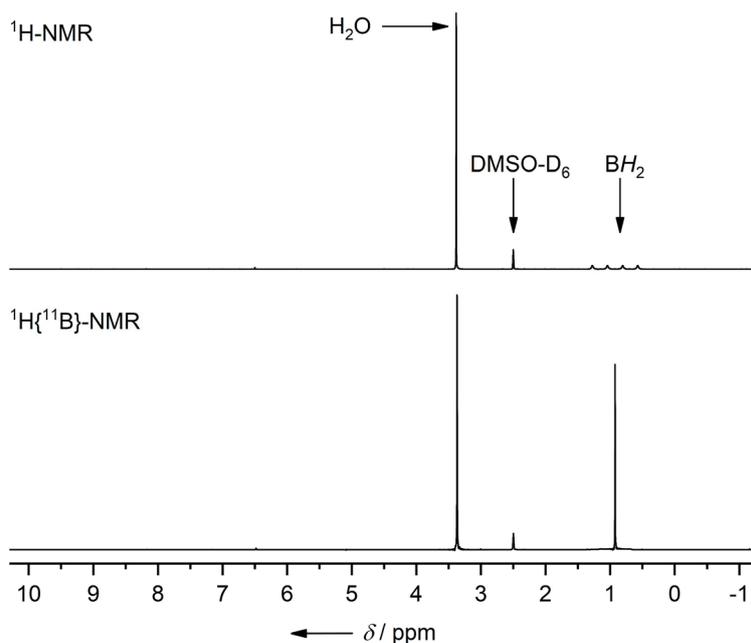


Abbildung 3.3.2 ^1H - und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ in DMSO-D_6 (400.1 MHz).

Die ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Signale der Perfluoralkylcyanoborat-Anionen der Metall-Salze $\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$, $\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_2$, $\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_2$, $\text{Ag}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ und $\text{K}[\text{Ag}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_2]$ werden bei nahezu ähnlichen Resonanzfrequenzen wie für die Kalium-Salze detektiert (Tabelle 3.3.1).^[71] Abbildung 3.3.3 zeigt exemplarisch die ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_2$ und $\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_2$.

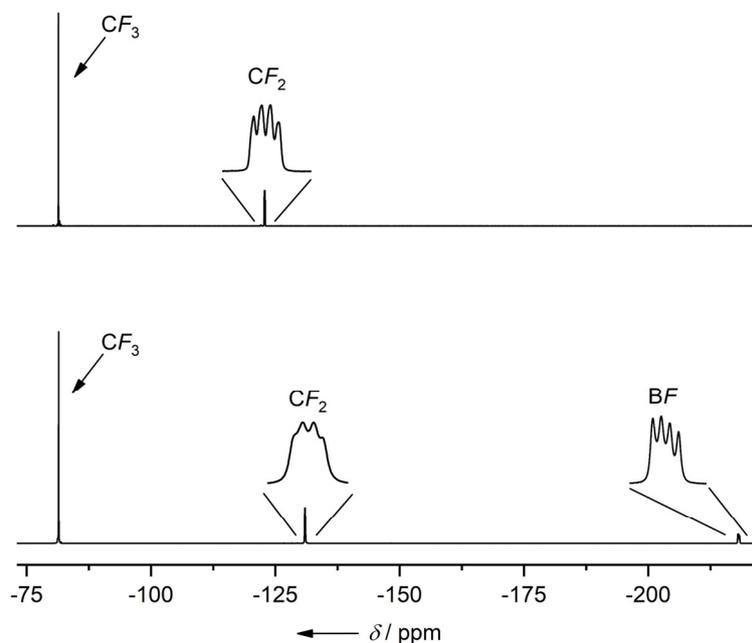


Abbildung 3.3.3 ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_2$ (oben, CD_3CN , 376.45 MHz) und $\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_2$ (unten, DMSO-D_6 , 376.45 MHz).

In Abbildung 3.3.4 sind das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ dargestellt. Die Signale der Wasserstoffatome der Methylgruppe des $[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anions sind für die Verbindungen $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ und $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ in den ^1H -NMR-Spektren bei chemischen Verschiebungen von ca. -0.1 ppm zu detektieren. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird ein Signal bei -32.6 ppm beobachtet. Die ^{13}C -chemische Verschiebung der Cyanogruppen beträgt 130.2 ppm. Die $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstante beträgt 62.2 Hz. Das Signal der Methylgruppe wird bei 3.2 ppm detektiert.

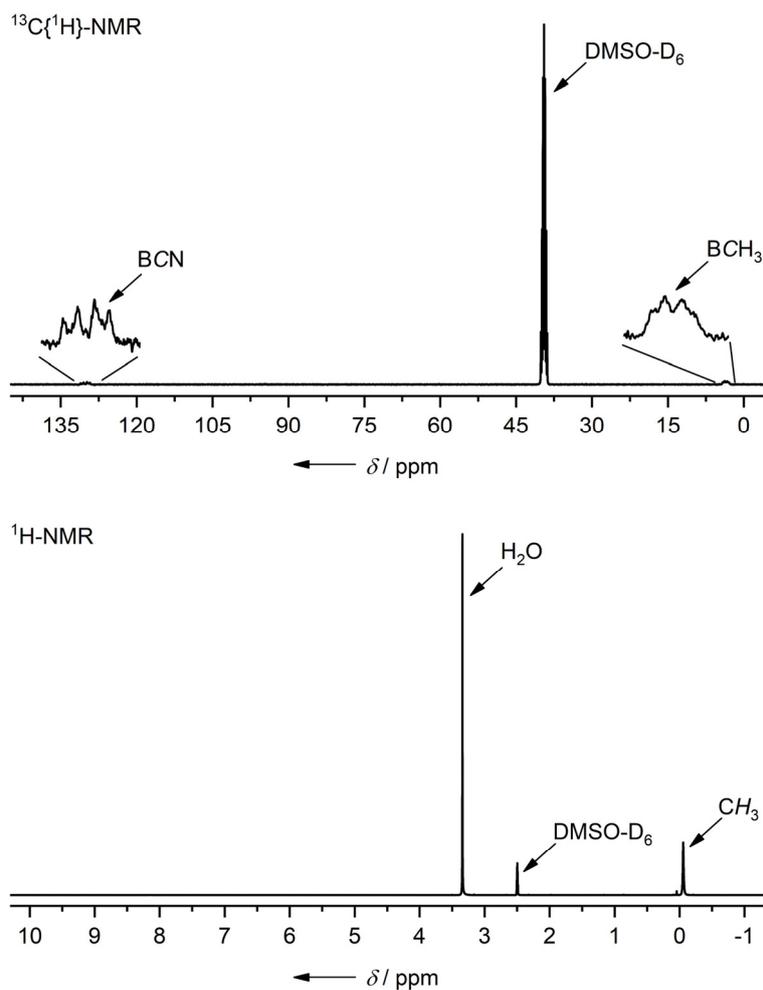


Abbildung 3.3.4 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ in DMSO-D_6 (400.1 MHz).

3.4 Einkristallstrukturanalysen

Wie in der Einleitung beschrieben, bilden Metall-Salze basierend auf Cyanoborat-Anionen in ihren Festkörperstrukturen unterschiedliche Netzwerke und Koordinationspolymere aus. Daher werden die hier gezeigten Einkristallstrukturen nach ihren strukturellen Ähnlichkeiten vorgestellt.

Die Cyanoborat-Anionen in den untersuchten Einkristallen sind tetraedrisch aufgebaut und die experimentell bestimmten Bindungsparameter sind untereinander und zu literaturbekannten Molekülstrukturen von Cyanoborat-Anionen, wie z. B. $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$, ähnlich (siehe Tabelle 3.4.5 am Ende des Kapitels).^[62, 67, 88, 96, 106, 109] Für Strukturuntersuchungen geeignete Kristalle von $\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ und $\text{Ag}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ wurden durch langsames Abdampfen ihrer Acetonitril-Lösungen erhalten. Die Verbindungen $\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ und $\text{Ag}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ liegen im Kristall als zweidimensionale Koordinationspolymere ${}^2_\infty[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ und ${}^2_\infty[\text{Ag}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ vor und kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ bzw. Pnma . Die Struktur von ${}^2_\infty[\text{Ag}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ wurde bereits 2002 von Hamilton und Ziegler aufgeklärt.^[130] Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in den Tabellen 12.5.2.1 und 12.5.2.3 zusammengestellt. Ausgewählte Bindungsparameter sind in der Tabelle 3.4.1 aufgeführt und den Werten analoger Silber(I)- und Kupfer(I)-Salze des $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions gegenübergestellt.

Tabelle 3.4.1 Experimentelle Bindungsparameter von ${}^2_\infty[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ und ${}^2_\infty[\text{Ag}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$, sowie der literaturbekannten Verbindungen ${}^2_\infty[\text{Cu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ und ${}^2_\infty[\text{Ag}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ ($[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ (**2**), $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ (**7**)).^[a]

Parameter	${}^2_\infty[\text{Cu7}(\text{NCCH}_3)]$	${}^2_\infty[\text{Cu2}(\text{NCCH}_3)]^{[130]}$	${}^2_\infty[\text{Ag2}(\text{NCCH}_3)]$	${}^2_\infty[\text{Ag2}(\text{NCCH}_3)]^{[130]}$
$d(\text{M}-\text{N}1)$	2.2614(6)	1.993(2)	2.285(2)	2.296(3)
$d(\text{M}-\text{N}2)$	2.2678(6)	1.990(3)	2.281(3)	2.286(4)
$d(\text{M}-\text{N}3)$	2.034(2)	1.993(2)	2.285(2)	2.296(3)
$d(\text{M}-\text{N}4)$	2.055(2)	1.989(4)	2.221(4)	2.224(4)
$\angle(\text{N}1-\text{M}-\text{N}2)$	107.56(9)	107.15(8)	101.71(7)	102.04(9)
$\angle(\text{N}1-\text{M}-\text{N}3)$	109.63(14)	109.55(13)	104.62(10)	103.99(15)
$\angle(\text{N}1-\text{M}-\text{N}4)$	113.60(8)	111.83(8)	115.69(7)	115.43(9)
$\angle(\text{N}2-\text{M}-\text{N}3)$	107.56(9)	–	101.71(7)	–
$\angle(\text{N}2-\text{M}-\text{N}4)$	104.43(15)	109.09(15)	115.46(11)	115.97(15)
$\angle(\text{N}3-\text{M}-\text{N}4)$	113.59(8)	–	115.69(7)	–
$\angle(\text{M}-\text{N}1-\text{C}1)$	171.5(2)	–	165.8(2)	–
$\angle(\text{M}-\text{N}2-\text{C}2)$	174.6(3)	–	164.4(3)	–
$\angle(\text{M}-\text{N}3-\text{C}3)$	171.5(2)	–	165.8(2)	–
$\angle(\text{M}-\text{N}4-\text{C}4)$	172.4(4)	–	175.4(3)	–

[a] d in Å, \angle in °.

Pro Formeleinheit der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ kristallisiert ein Lösemittelmolekül Acetonitril. In Abbildung 3.4.1 sind die Struktur motive im Kristall und in Abbildung 3.4.2 Ausschnitte aus den zweidimensionalen Netzstrukturen von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ und ${}^2_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ dargestellt. Die Cyanoborat-Anionen $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ sind tetraedrisch aufgebaut, wobei die Winkel vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° abweichen (Tabelle 3.4.4). Jede Cyanogruppe der Borat-Anionen koordiniert über die Stickstoffatome an unterschiedliche Kupfer- bzw. Silber-Kationen. Die Cu^+ - bzw. Ag^+ -Kationen werden von drei verschiedenen Cyanoborat-Anionen und einem Acetonitrilmolekül koordiniert und weisen eine verzerrt tetraedrische Struktur auf. Die N–M–N-Bindungswinkel weichen mit Werten zwischen $101.71(7)^\circ$ und $115.97(15)^\circ$ vom idealen Tetraederwinkel ab, wobei die Struktur von ${}^2_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ stärker von der perfekten Tetraeder-Geometrie abweicht als die von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ (Tabelle 3.4.1). Diese Divergenz ergibt sich aus dem vergrößerten Radius des Ag^+ -Kations relativ zu dem des Cu^+ -Kations.^[130] Die Cu–N-Bindungslängen in ${}^2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ von $2.034(2)$ – $2.2678(6)$ Å sind im Gegensatz zu denen in ${}^2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ ^[130] leicht aufgeweitet und sind ähnlich zu denen von ${}^2_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ (Tabelle 3.4.1). Für ${}^2_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ stimmen die experimentellen Ag–N-Abstände mit den Werten der Struktur von Hamilton und Ziegler sehr gut überein.^[130]

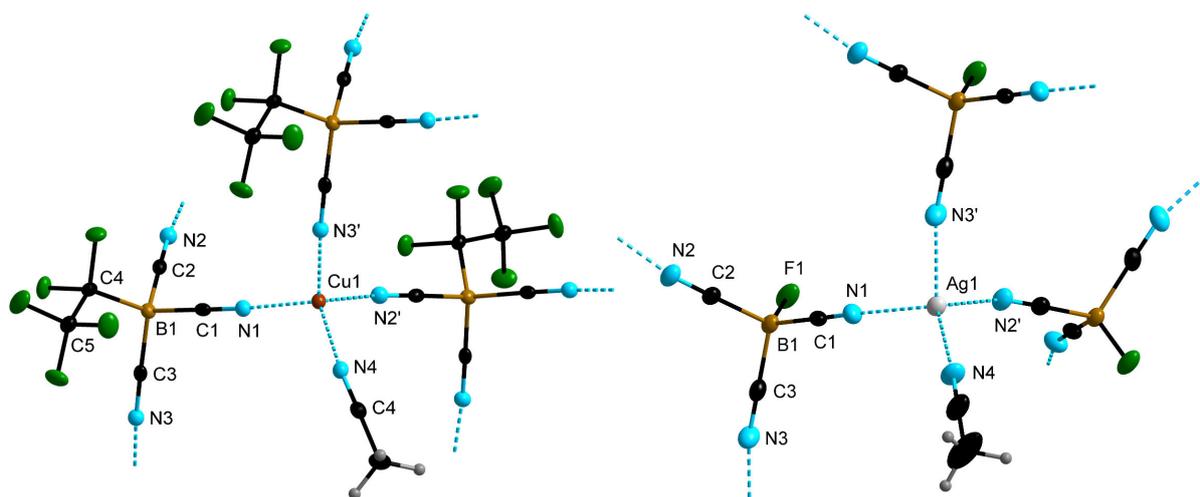


Abbildung 3.4.1 Verzerrt tetraedrische Umgebung des Cu^+ -Kations in ${}^2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ (links) und des Ag^+ -Kations in ${}^2_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}\{\text{NCCH}_3\}]$ (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

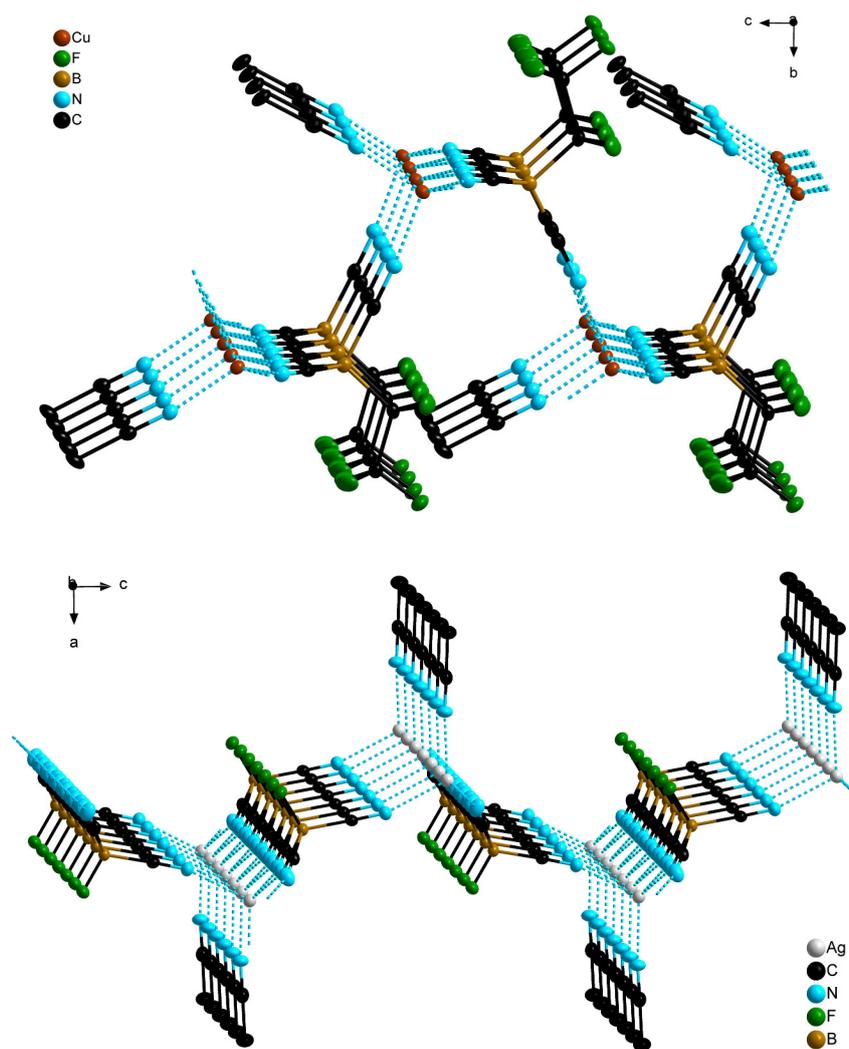


Abbildung 3.4.2 Ausschnitte aus den zweidimensionalen Netzwerkstrukturen von $2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}(\text{NCCH}_3)]$ (oben) und $2_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}(\text{NCCH}_3)]$ (unten, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der Acetonitril-Moleküle sind nicht dargestellt).

Geeignete Kristalle für Strukturuntersuchungen durch Röntgenstrahlbeugung von $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ und $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ wurden nach Erhitzen auf $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in den korrespondierenden ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ bzw. $[\text{BMPL}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ und nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten. Kristalle der Verbindungen $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ und $\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_2$ wurden durch Abdampfen von Aceton bzw. Acetonitril aus einem Aceton bzw. Acetonitril/ H_2O -Lösungsmittelgemisch erhalten. Die Verbindungen $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]_2$, $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ und $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ und $\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_2$ in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in den Tabellen 12.5.2.1 und 12.5.2.2 zusammengestellt. $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ und $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ bilden in ihren Molekülstrukturen im Kristall zweidimensionale Netzwerkstrukturen aus, $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ hingegen eine Kettenstruktur. Abbildung 3.4.3 zeigt Ausschnitte aus den Molekülstrukturen im Kristall von $2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ und $2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$

und in Tabelle 3.4.2 sind ausgewählte Bindungsparameter zusammengestellt. Die Cyanoborat-Anionen $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ in den untersuchten Salzen sind tetraedrisch aufgebaut.

Tabelle 3.4.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Kupfer(II)-Salze ${}^2_\infty[\text{Cu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$, ${}^2_\infty[\text{Cu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$.^[a]

Parameter	${}^2_\infty[\text{Cu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$	${}^2_\infty[\text{Cu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$
$d(\text{Cu1-N1})$	1.9935(14)	1.9937(15)
$d(\text{Cu1-N2})$	2.385(2)	2.396(2)
$d(\text{Cu1-N3})$	1.9934(14)	1.9937(15)
$\angle(\text{N1-Cu1-N1})$	88.42(8)	88.76(8)
$\angle(\text{N1-Cu1-N2})$	86.49(4)	93.21(6)
$\angle(\text{N1-Cu1-N3})$	180.000	180.00(6)
$\angle(\text{N2-Cu1-N2})$	179.991	180.000
$\angle(\text{N2-Cu1-N3})$	93.50(4)	86.79(6)
$\angle(\text{N3-Cu1-N3})$	88.42(8)	88.76(8)
$\angle(\text{Cu1-N1-C1})$	173.99(13)	174.07(15)
$\angle(\text{Cu1-N2-C2})$	160.7(2)	155.4(2)
$\angle(\text{Cu1-N3-C3})$	173.99(13)	174.07(15)

[a] d in Å, \angle in °.

Die Verbindungen ${}^2_\infty[\text{Cu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ und ${}^2_\infty[\text{Cu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$ sind isotyp. Die Cu^{2+} -Kationen in ${}^2_\infty[\text{Cu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ und ${}^2_\infty[\text{Cu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$ sind leicht verzerrt oktaedrisch von sechs Cyanoborat-Anionen umgeben (Abbildung 3.4.3). Dabei sind jeweils drei Stickstoff-Atome der $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ - bzw. $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen an drei verschiedene Kupfer(II)-Ionen koordiniert. Vier Cyanoborat-Anionen binden mit je zwei Stickstoff-Atomen der Cyanogruppe äquatorial an die benachbarten Cu^{2+} -Kationen, wobei Kettenstränge aus Kupfer(II)-Dimeren gebildet werden, während die verbleibenden Cyanogruppen der Cyanoborat-Anionen axial an ein weiteres Cu^{2+} -Kation koordinieren, woraus eine zweidimensionale Netzwerkstruktur resultiert. Ursache für die verzerrt oktaedrische Geometrie ist der Jahn-Teller-Effekt^[147] des Cu^{2+} -Kations mit der Elektronenkonfiguration $3d^9$, wodurch zwei verschiedene Kupfer-Stickstoff-Abstände $d(\text{Cu-N1})_{\text{äq.}}$ 1.9935(14) Å bzw. 1.9937(15) Å und $d(\text{Cu-N1})_{\text{ax.}}$ 2.385(2) Å bzw. 2.396(2) Å auftreten. Es resultiert eine Streckung entlang der $\text{N2}'\text{-Cu1-N2}''$ -Achse. Dieser Befund geht einher mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$.^[87] Die $\text{N2}'\text{-Cu-N2}''$ -Bindungswinkel betragen für beide Verbindungen annähernd 180° , während die Bindungswinkel $\text{N1-Cu-N1}'$ und N1-Cu-N2 von idealen Oktaederwinkel von 90° leicht abweichen.

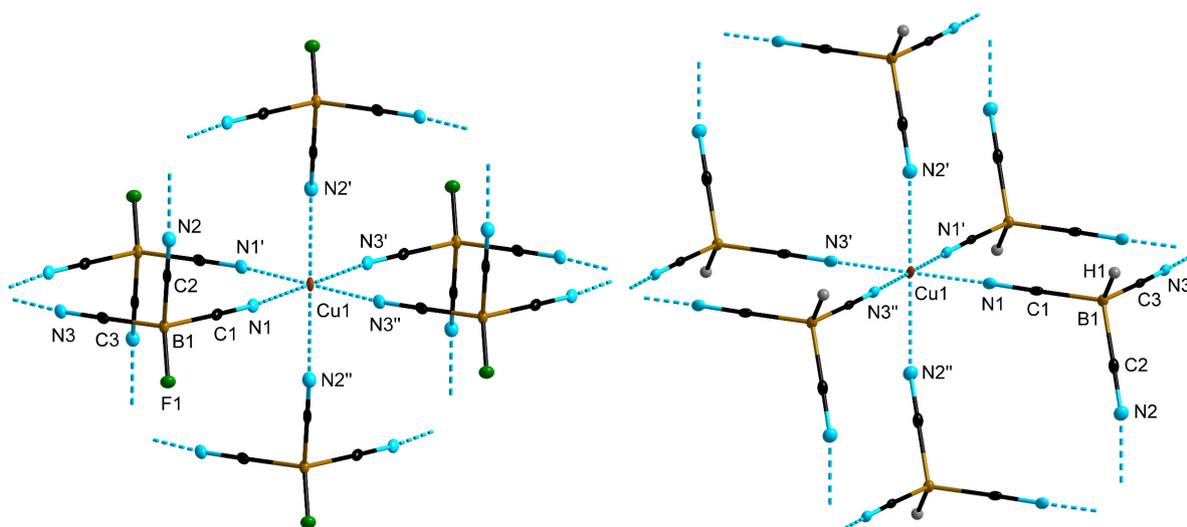


Abbildung 3.4.3 Verzerrt oktaedrische Umgebung der Cu^{2+} -Kationen in $2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ (links) und $2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$ (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Abbildung 3.4.4 zeigt einen Ausschnitt aus der Kette von $1_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$. Da das $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion im Vergleich zu den Anionen $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ eine Cyanogruppe weniger besitzt, unterscheidet sich der Aufbau der Struktur von $1_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$ zu denen von $2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ und $2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$. Das Kupferatom wird von vier $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen koordiniert. Zwei der Cyanogruppen jedes $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions koordinieren zwei benachbarte Cu^{2+} -Kationen, woraus eine eindimensionale Kettenstruktur von Kupfer(II)-Dimeren resultiert, in der die Cu^{2+} -Kationen eine quadratisch-planare Geometrie aufweisen. Die N–Cu–N-Bindungswinkel weisen Werte von $88.42(8)$, $91.58(8)$ und $180.00(7)^\circ$ auf und liegen im gleichen Bereich wie sie für die quadratisch-planaren Kupfer(II)-Komplexe mit funktionalisierten Dicyandiamid-Liganden beschrieben werden.^[148-149] Die Cu–N-Bindungslänge von $1.9556(15)$ Å ist ähnlich zu denen der Kupfer(II)-Komplexe mit funktionalisierten Dicyandiamid-Liganden mit Cu–N-Bindungslängen zwischen $1.919(3)$ und $1.963(15)$ Å.^[148-149] Im Vergleich zu den äquatorialen Kupfer-Stickstoff-Abständen in $2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$, $2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$ und $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ^[87] ist der Kupfer-Stickstoff-Abstand in der Molekülstruktur von $1_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$ leicht verkürzt.

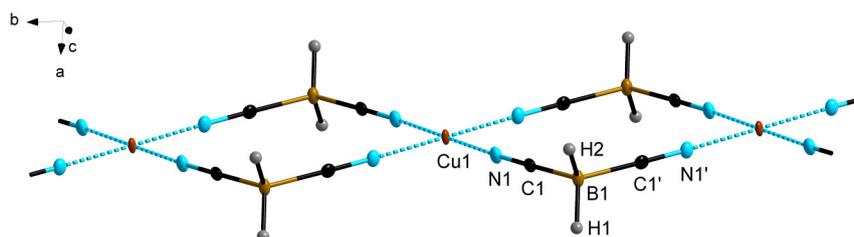


Abbildung 3.4.4 Ausschnitt aus der Kette von $1_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Cu1–N1 $1.9556(15)$; N1–Cu1–N1 $88.42(8)$, N1–Cu1–N1 $91.58(8)$, N1–Cu1–N1 $180.00(7)$, Cu1–N1–C1 $173.27(13)$.

Zusätzlich liegen in der Struktur von $^1_\infty[\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$ Wasserstoffbrückenbindungen vor. In Abbildung 3.4.5 ist die Umgebung der Cu^{2+} -Kationen im Wasserstoffbrückenbindungs-Motiv dargestellt. Die Wasserstoffatome der $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den freien axialen Positionen der Kupferatome weiterer dimerer Kettenstränge aus. Dabei werden die Kupferatome koordinativ abgesättigt, wodurch diese nun eine verzerrt oktaedrische Geometrie mit einem $\text{N}-\text{Cu}\cdots\text{H}$ -Bindungswinkel von $89.89(5)^\circ$ und einem $\text{H}\cdots\text{Cu}\cdots\text{H}$ -Bindungswinkel von 179.99° aufweisen. Die Abstände $d(\text{B}-\text{H})$, $d(\text{Cu}\cdots\text{H})$ und $d(\text{Cu}\cdots\text{B})$ betragen $1.12(3)$, $2.42(3)$ und $3.412(3)$ Å. Der $\text{Cu}\cdots\text{H}-\text{B}$ -Bindungswinkel ist $146(2)^\circ$. Anhand der experimentellen Daten wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um schwache Wasserstoffbrückenbindungen, welche auf elektrostatischen Wechselwirkungen basieren, handelt.^[124]

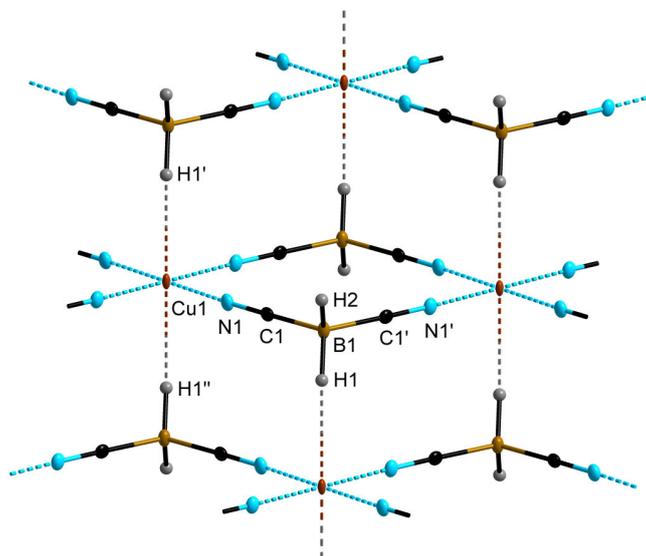


Abbildung 3.4.5 Umgebung der Cu^{2+} -Kationen im Wasserstoffbrückenbindungs-Motiv in $^1_\infty[\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: $\text{B1}-\text{H1}$ $1.12(3)$, $\text{H1}\cdots\text{Cu1}$ $2.42(3)$, $\text{B1}\cdots\text{Cu1}$ $3.412(3)$; $\text{B1}-\text{H1}\cdots\text{Cu1}$ $146(2)$, $\text{N1}-\text{Cu1}-\text{H1}'$ $89.89(5)$, $\text{H1}'-\text{Cu1}-\text{H1}''$ 179.99 .

Durch die Wasserstoffbrückenbindungen kann $^1_\infty[\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$ ebenfalls wie die Molekülstrukturen von $^2_\infty[\text{Cu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ und $^2_\infty[\text{Cu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$ als zweidimensionales Koordinationspolymer betrachtet werden. Ausschnitte aus den zweidimensionalen Koordinationspolymeren der Kupfer(II)-Salze sind in Abbildung 3.4.6 dargestellt. Zusätzlich wurde an dem Bulkmaterial der Verbindung $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ Pulverdiffraktometrie mittels Röntgenstrahlbeugung durchgeführt. Das Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ stimmt gut mit dem aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Beugungsmuster überein. Darüber hinaus ermöglichten die Pulver-Röntgenbeugungsdaten die Bestimmung der

Gitterkonstanten durch Rietveld-Verfeinerung (siehe im Anhang Abbildung 12.4.2 und Tabelle 12.4.1).

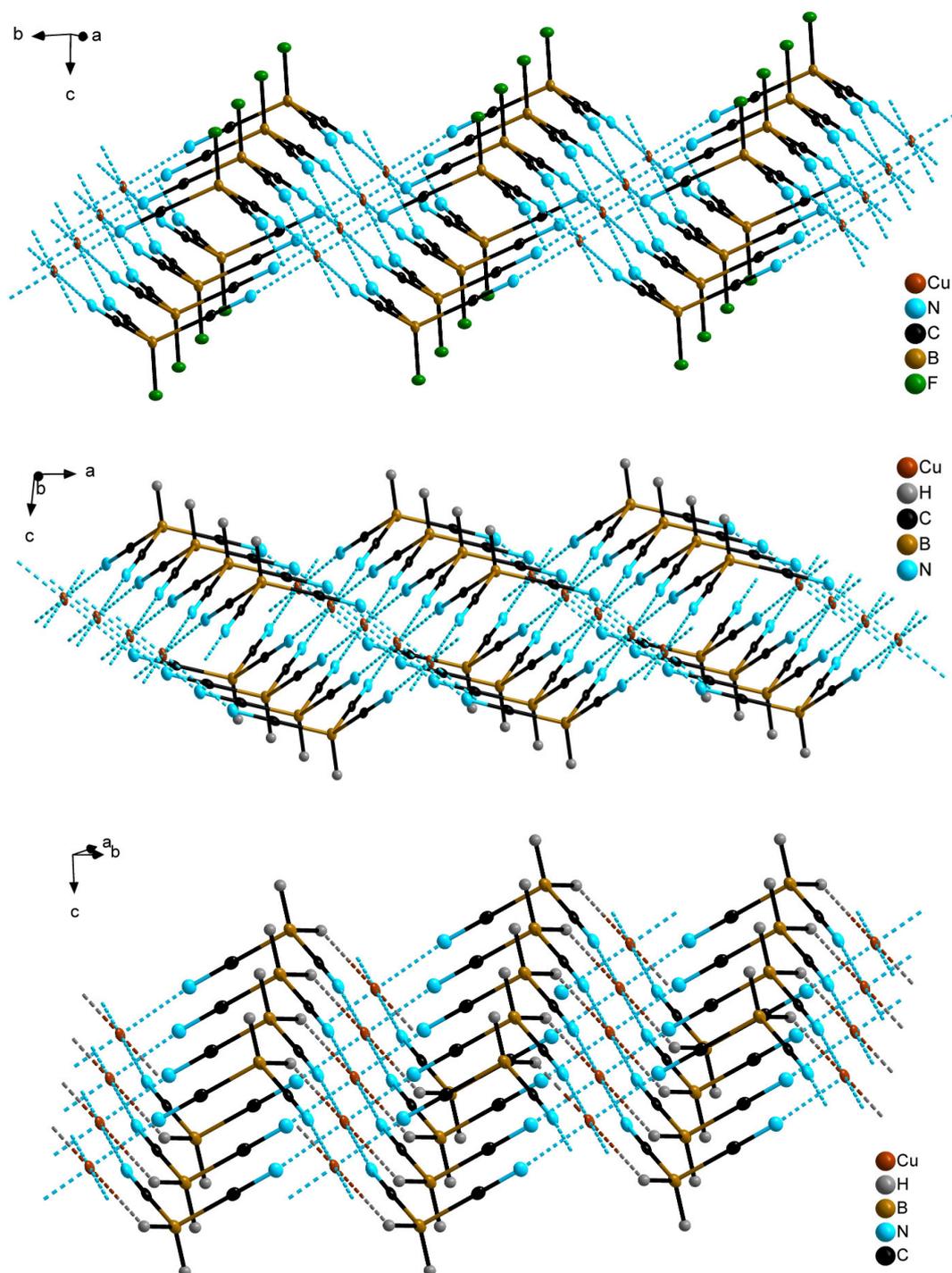


Abbildung 3.4.6 Ausschnitte aus den zweidimensionalen Netzwerkstrukturen von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$, ${}^2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$ und ${}^1_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$ (von oben nach unten, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Verbindung $\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_2$ kristallisiert mit einem Molekül Wasser pro Formeleinheit und liegt in der Struktur im Kristall als dreidimensionales Koordinationspolymer ${}^3_{\infty}[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})]$ vor (Abbildung 3.4.7). Das $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ -Anion ist tetraedrisch

aufgebaut und die Bindungsparameter sind ähnlich zu denen des $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anions in den Strukturen von ${}^3_\infty[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{[96]}$ und ${}^3_\infty[\text{Eu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{[96]}$ (Tabelle 3.4.4).

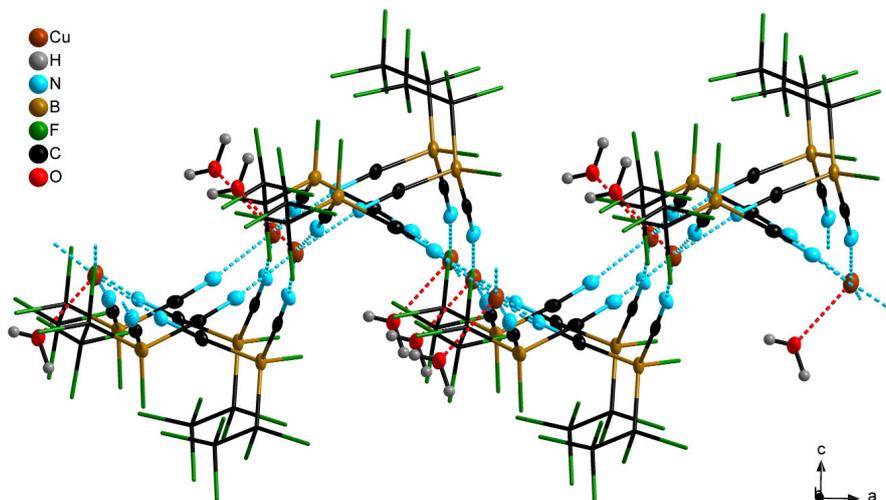


Abbildung 3.4.7 Ausschnitt aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur von ${}^3_\infty[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})]$ entlang der a -Achse (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Jede Cyanogruppe des Borat-Anions koordiniert über das Stickstoff-Atom an ein Kupfer-Atom. Das Cu^{2+} -Kation wird von vier $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen und einem Wassermolekül quadratisch-pyramidal koordiniert (Abbildung 3.4.8). Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Molekülstrukturen von ${}^1_\infty[\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$, ${}^2_\infty[\text{Cu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ und ${}^2_\infty[\text{Cu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$ liegen in der Struktur von ${}^3_\infty[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})]$ keine zweifach Cyanoborat-Anion verbrückte Cu^{2+} -Kationen in der Kette vor. Der Kupfer-Sauerstoff-Abstand $d(\text{Cu}1-\text{O}1)$ beträgt 2.130(4) Å. Die Cu–N-Bindungslängen von ca. 1.98 Å sind ähnlich zu denen in den vorher gezeigten Kupfer(II)-Strukturen. Durch die verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie weichen die O–Cu–N- und N–Cu–N-Bindungswinkel vom idealen 90° und 180° Winkel ab und weisen Werte zwischen 87° und 176° auf.

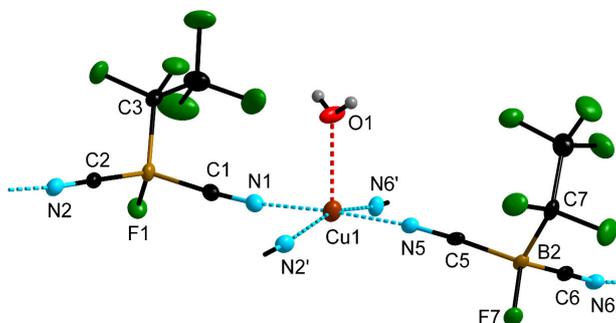


Abbildung 3.4.8 Umgebung des Cu^{2+} -Kations in ${}^3_\infty[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})]$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [$^\circ$]: Cu1–O1 2.130(4), Cu1–N1 1.980(3), Cu1–N2 1.976(3), Cu1–N5 1.982(3), Cu1–N6 1.980(3); O1–Cu1–N1 91.75(15), O1–Cu1–N2 88.42(8), O1–Cu1–N5 88.42(8), O1–Cu1–N6 88.42(8), N1–Cu1–N2 88.68(13), N1–Cu1–N5 175.86(14), N1–Cu1–N6 87.60(13), N2–Cu1–N5 90.72(13), N2–Cu1–N6 161.32(13), N5–Cu1–N6 91.49(13), Cu1–N1–C1 173.2(3), Cu1–N2–C2 175.0(3), Cu1–N5–C5 173.1(3), Cu1–N6–C6 171.1(3).

Die einzelnen zweidimensionalen Schichten in ${}^3\infty[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})]$ sind durch $\text{H}\cdots\text{F}$ -Wechselwirkungen miteinander verknüpft, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk resultiert (Abbildung 3.4.9). Die Fluor-Wasserstoff-Brückenbindungen werden zwischen einem Wasserstoffatom des Wassermoleküls und des Fluoratoms der B-F-Gruppe des $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ -Anions ausgebildet. Die $d(\text{O}-\text{H})$, $d(\text{H}\cdots\text{F})$ und $d(\text{O}\cdots\text{F})$ Abstände betragen 0.78(5), 2.02(5) und 2.755(4) Å. Der $\text{Cu}\cdots\text{H}-\text{B}$ -Bindungswinkel ist $157(5)^\circ$. Die moderaten $\text{H}\cdots\text{F}$ -Wechselwirkungen besitzen einen hohen elektrostatischen Anteil.^[124]

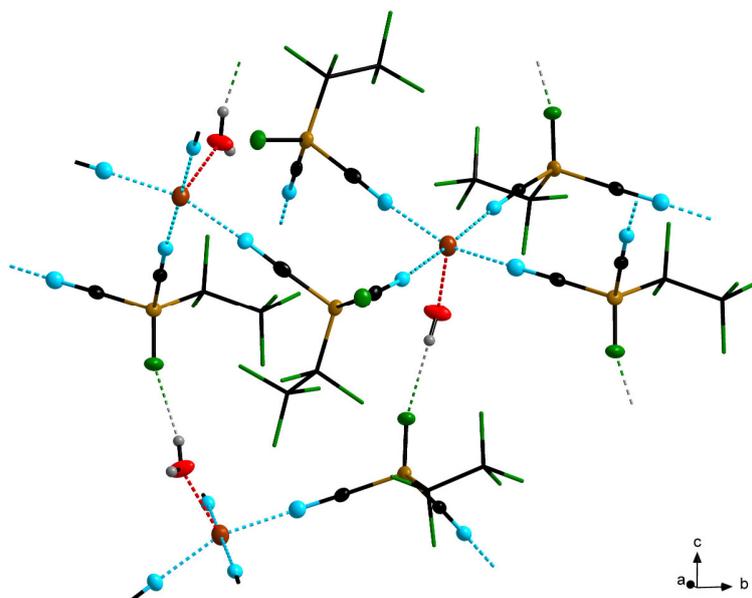


Abbildung 3.4.9 Fluor-Wasserstoffbrückenbindungs-Motiv in ${}^3\infty[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: $\text{O}-\text{H}$ 0.78(5), $\text{H}\cdots\text{F}$ 2.02(5), $\text{O}\cdots\text{F}$ 2.755(4); $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ $157(5)^\circ$.

Für Strukturuntersuchungen geeignete Kristalle von $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ wurden durch Diffusion von Et_2O in eine Acetonitril-Lösung erhalten. $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $P\bar{4}3m$. Die Struktur im Kristall von $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ wurde bereits von der Arbeitsgruppe um Willner aufgeklärt.^[62] Abbildung 3.4.10 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur im Kristall von ${}^3\infty[\text{Ag}\{\text{B}(\text{CN})_4\}]$ und die Details zu dem Beugungsexperiment sind im Anhang in Tabelle 12.5.2.3 zusammengefasst. Das Tetracyanoborat-Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ weist eine perfekte T_d -Symmetrie auf.^[62] Die Ag^+ -Kationen in $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ werden perfekt tetraedrisch von den Stickstoffatomen der Cyanogruppen koordiniert und bilden eine dreidimensionale Netzwerkstruktur aus. Die $\text{Ag}-\text{N}$ -Bindungslängen von 2.254(3) Å und $\text{N}-\text{Ag}-\text{N}$ -Bindungswinkel von $109.471(1)^\circ$ sind identisch zu den experimentellen Daten der Strukturlösung von Willner und Mitarbeiter. Die $\text{Ag}-\text{N}-\text{C}$ -Bindungswinkel von $180.0(4)^\circ$ zeigen, dass die Cyanogruppen in $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ vollständig linear zwischen den Bor- und Silberatomen angeordnet sind.

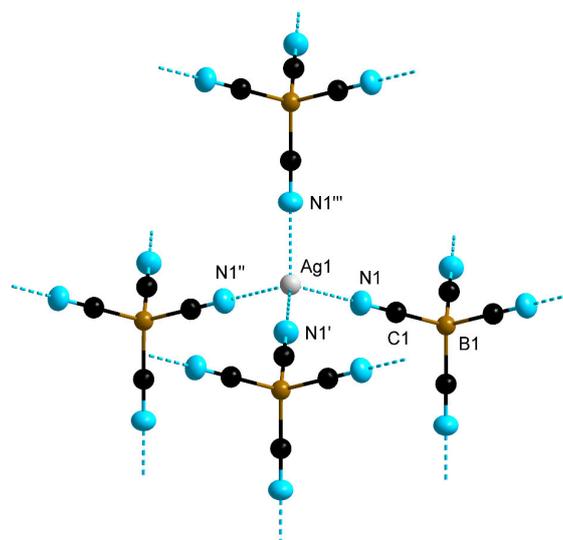


Abbildung 3.4.10 Umgebung des Ag^+ -Kations in ${}^3_{\infty}[\text{Ag}\{\text{B}(\text{CN})_4\}]$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:
 Ag1-N1 2.254(3), N1-Cu1-N1 109.471(1), Cu1-N1-C1 180.0(4).

Kristalle für Strukturuntersuchungen durch Röntgenstrahlbeugung der Silber(I)-Salze $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$, $\text{Ag}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ und der Verbindung $\text{K}[\text{Ag}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_2]$ wurden durch langsames Abdampfen einer Acetonitril-Lösung erhalten. Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in den Tabellen 12.5.2.4 und 12.5.2.5 zusammengestellt.

Das Silber(I)-Salz $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ und ist die erste bekannte Struktur einer Verbindung des $[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anions. Die Molekülstruktur im Kristall von $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ kann als dreidimensionales Koordinationspolymer beschrieben werden. Das dreidimensionale Netzwerk besteht aus zweidimensionalen Netzwerken, die aus Ag^+ -Kationen und $[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen aufgebaut sind, welche untereinander durch argentophile $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind (Abbildung 3.4.11). Der Abstand der Silberatome zwischen den zweidimensionalen Netzwerken beträgt 3.1634(10) Å und ist ähnlich zu den Silberabständen in den Komplexverbindungen $[\{\text{Ag}(\text{terpy})(\text{NCCH}_3)_2\}_2][\text{PF}_6]_2$ ^[150] (3.1698(12) Å), $[\text{Ag}_2(\text{tp})_2(\text{NCCH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ ^[151] (3.0987(5) Å) und dem Co-Kristall $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot [\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$ ^[152] (3.1868(11) Å). Abbildung 3.4.11 zeigt einen Ausschnitt aus der dreidimensionalen Netzwerkstruktur der Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Ag}\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}]$. Das Silberatom wird von vier Stickstoffatomen der Cyanogruppen koordiniert (Abbildung 3.4.12). Zwei der Cyanogruppen bilden jeweils eine Bindung zu Ag^+ -Kationen aus, während die dritte Cyanogruppe verbrückend an zwei Silberatome koordiniert, woraus zwei unterschiedliche Ag–N-Abstände resultieren.

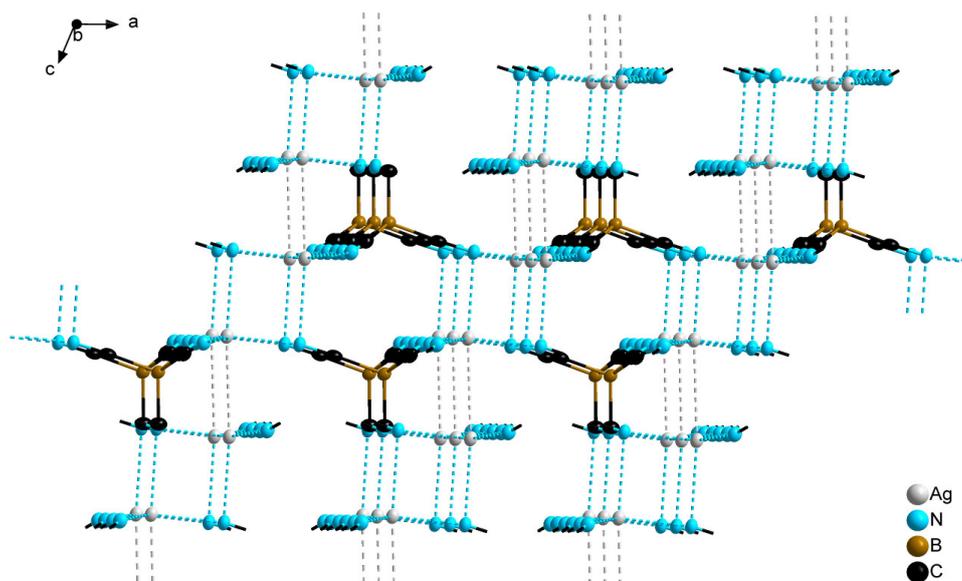


Abbildung 3.4.11 Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Netzwerk von $^3_\infty[\text{Ag}\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_4\}]$ (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der Methylgruppe sind nicht dargestellt).

Die Ag–N-Abstände $d(\text{Ag1–N1})$ 2.189(5) Å und $d(\text{Ag1–N3}')$ 2.1985(5) Å sind im Vergleich zu den Ag–N-Bindungslängen in $^3_\infty[\text{Ag}\{\text{B}(\text{CN})_4\}]$ und $^2_\infty[\text{Ag}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}(\text{NCCH}_3)]$ leicht verkürzt.

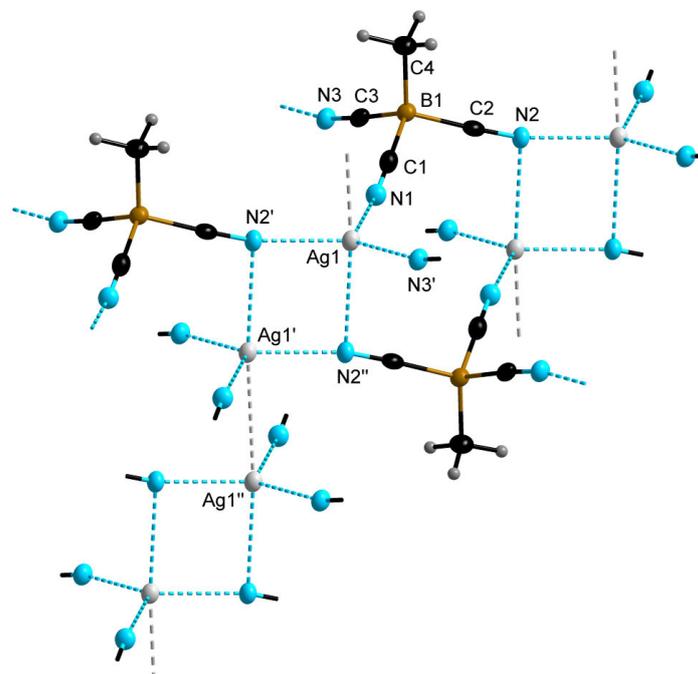


Abbildung 3.4.12 Umgebung der Ag^+ -Kationen in $^3_\infty[\text{Ag}\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}]$ (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ag1–N1 2.189(5), Ag1–N2' 2.231(7), Ag1'–N2' 2.710(7), Ag1–N3' 2.189(5), Ag1'–Ag1'' 3.1634(10); N1–Ag1–N2' 117.87(12), N1–Ag1–N2'' 96.94(12), N1–Ag1–N3' 121.3(2), N2'–Ag1–N2'' 98.91(12), N2'–Ag1'–N2'' 93.2(2), N2'–Ag1–N3' 117.87(12), N2''–Ag1–N3' 96.94(12), Ag1–N2'–Ag1' 86.8(2), Ag–N1–C1 167.3(4), Ag–N2–C2 166.3(3), Ag–N3–C3 168.6(6).

Das verbrückende Stickstoffatom N2' weist zwei unterschiedliche Ag–N-Bindungslängen mit Werten von 2.231(7) und 2.710(7) Å auf. Die N–Ag–N-Bindungswinkel liegen zwischen 117.87(12) und 121.3(2)°. Der Winkel zwischen den Silberatomen und dem verbrückenden Stickstoffatom der Cyanogruppe beträgt 86.8(2)°.

Das gemischte Silber-Kalium-Salz des $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ -Anions $\text{K}[\text{Ag}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_2]$ kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}_1$ (Details zum Beugungsexperiment siehe Anhang Tabelle 12.5.2.5). Im erhaltenen Kristall liegen die Silber- und Kalium-Kationen nicht mehr im Verhältnis 1 : 1 vor. Eine Formeleinheit enthält vier Silber-Kationen, zwei Kalium-Kationen und sechs $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen. Die Struktur im Kristall kann als das dreidimensionale Netzwerk ${}^3_\infty[\text{Ag}_2\text{K}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]$ beschrieben werden und hat strukturelle Ähnlichkeiten zu ${}^3_\infty[\text{Ag}\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}]$. Abbildung 3.4.13 zeigt einen Ausschnitt aus der Molekülstruktur im Kristall von ${}^3_\infty[\text{Ag}_2\text{K}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]$. Wie in der Struktur von ${}^3_\infty[\text{Ag}\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}]$ werden die Silberatome von vier Cyanoborat-Anionen über die Stickstoffatome der Cyanogruppen koordiniert, wobei zwei Cyanogruppen verbrückend an zwei Silberatome koordinieren und Silber-Dimere gebildet werden. In den Dimeren herrschen schwache argentophile Wechselwirkungen mit einem Ag–Ag-Abstand $d(\text{Ag}1\text{–Ag}2)$ von 3.2137(13).

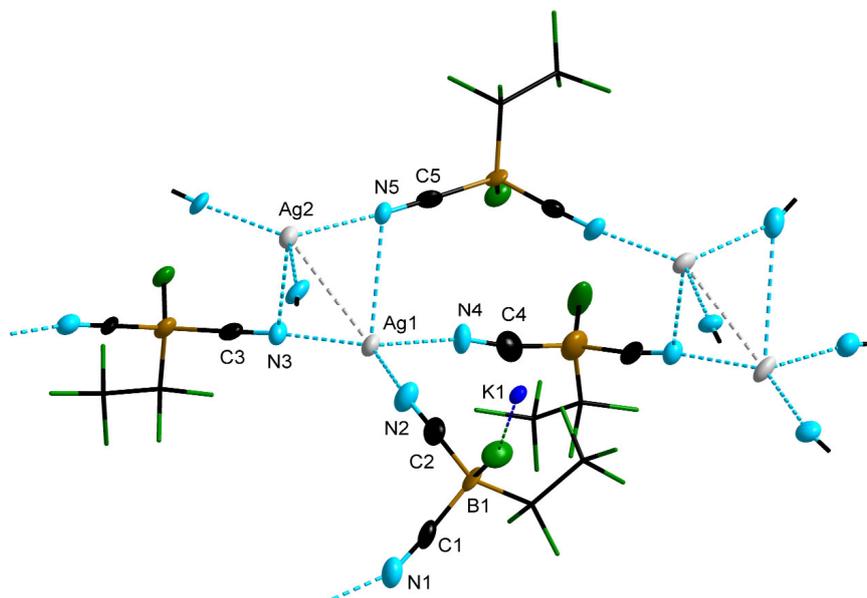


Abbildung 3.4.13 Umgebung der Ag^+ -Kationen in ${}^3_\infty[\text{Ag}_2\text{K}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:
 $\text{Ag}1\text{–N}2$ 2.173(12), $\text{Ag}1\text{–N}3$ 2.155(10), $\text{Ag}2\text{–N}3$ 2.938(9), $\text{Ag}1\text{–N}4$ 2.249(11), $\text{Ag}2\text{–N}5$ 2.237(10),
 $\text{Ag}1\text{–N}5$ 2.969(12), $\text{Ag}1\text{–Ag}2$ 3.2137(13); $\text{N}2\text{–Ag}1\text{–N}3$ 132.4(4), $\text{N}2\text{–Ag}1\text{–N}4$ 95.9(4),
 $\text{N}2\text{–Ag}1\text{–N}5$ 111.8(4), $\text{N}3\text{–Ag}1\text{–N}4$ 128.2(4), $\text{N}3\text{–Ag}1\text{–N}5$ 90.8(4), $\text{N}3\text{–Ag}2\text{–N}5$ 90.0(4),
 $\text{N}4\text{–Ag}1\text{–N}5$ 85.8(4), $\text{Ag}1\text{–N}3\text{–Ag}2$ 76.5(3), $\text{Ag}1\text{–N}5\text{–Ag}2$ 74.8(3), $\text{Ag}1\text{–N}2\text{–C}2$ 161.5(11),
 $\text{Ag}1\text{–N}3\text{–C}3$ 172.3(10), $\text{Ag}1\text{–N}4\text{–C}4$ 167.2(12), $\text{Ag}1\text{–N}5\text{–C}5$ 177.2(11).

In der Molekülstruktur liegen ein langer und drei kurze Ag–N-Abstände vor. Die kurzen Ag–N-Bindungslängen von 2.155(10)–2.249(11) Å liegen im ähnlich Bereich wie für ${}^3\infty[\text{Ag}\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}]$. Die langen Ag–N-Abstände $d(\text{Ag1–N5})$ 2.969(12) Å und $d(\text{Ag2–N3})$ 2.938(9) Å sind etwas länger als in ${}^3\infty[\text{Ag}\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}]$ ($d(\text{Ag–N})$ 2.710(7) Å). Die Kalium-Kationen weisen zu sieben Fluoratomen schwache interionische Kontakte auf (Abbildung 3.4.14).^[153] Die K⋯F-Abstände sind ähnlich zu denen, wie sie für $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$,^[139] $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]$,^[139] $\text{K}[\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$ ^[71] und $\text{K}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ ^[71] beschrieben wurden.

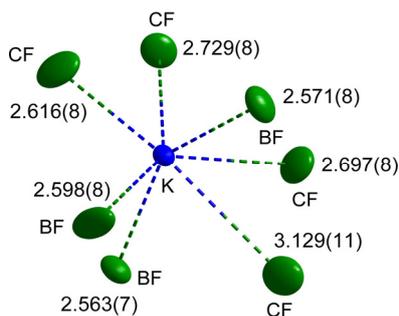


Abbildung 3.4.14 Umgehung der K^+ -Kationen in ${}^3\infty[\text{Ag}_2\text{K}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Bindungslängen in Å).

$\text{Ag}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Details zu dem Beugungsexperiment siehe Anhang Tabelle 12.5.2.4). $\text{Ag}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ bildet in der Struktur im Kristall eine dreidimensionale Netzwerkstruktur aus. In Abbildung 3.4.15 sind zwei Ausschnitte aus der dreidimensionalen Netzwerkstruktur von ${}^3\infty[\text{Ag}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$ gezeigt. Das dreidimensionale Netzwerk wird aus zwei Komponenten aufgebaut. Zum einem aus einem verzerrten Ring bestehend aus vier Silberatomen und vier $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen die verbrückend zwischen den Silberatomen koordinieren und zum anderen aus dimeren Einheiten von jeweils zwei Silberatomen und Cyanoborat-Anionen. Die Silberatome sind von vier Stickstoffatomen der Cyanogruppen koordiniert und weisen einen langen und drei kurze Ag–N-Abstände auf. Die kurzen Ag–N-Abstände von $d(\text{Ag3–N7})$ 2.178(8) Å, $d(\text{Ag3–N11})$ 2.192(9) Å und $d(\text{Ag3–N13})$ 2.298(9) Å gehen einher mit den experimentell bestimmten Daten von ${}^3\infty[\text{Ag}_2\text{K}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]$ ($d(\text{Ag–N})$ 2.155(10)–2.249(11) Å). Im Gegensatz zu der Struktur von ${}^3\infty[\text{Ag}_2\text{K}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]$ ist der lange Ag–N-Abstand $d(\text{Ag3–N8})$ mit 2.786(8) Å kürzer und ist ähnlich zu dem von ${}^3\infty[\text{Ag}\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}]$ mit $d(\text{Ag–N})$ von 2.710(7) Å. Die N–Ag–N-Bindungswinkel liegen zwischen 85.2(3) und N7–Ag3–N11 130.9(3)° und sind in etwa gleich zu den N–Ag–N-Bindungswinkeln von ${}^3\infty[\text{Ag}_2\text{K}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]$.

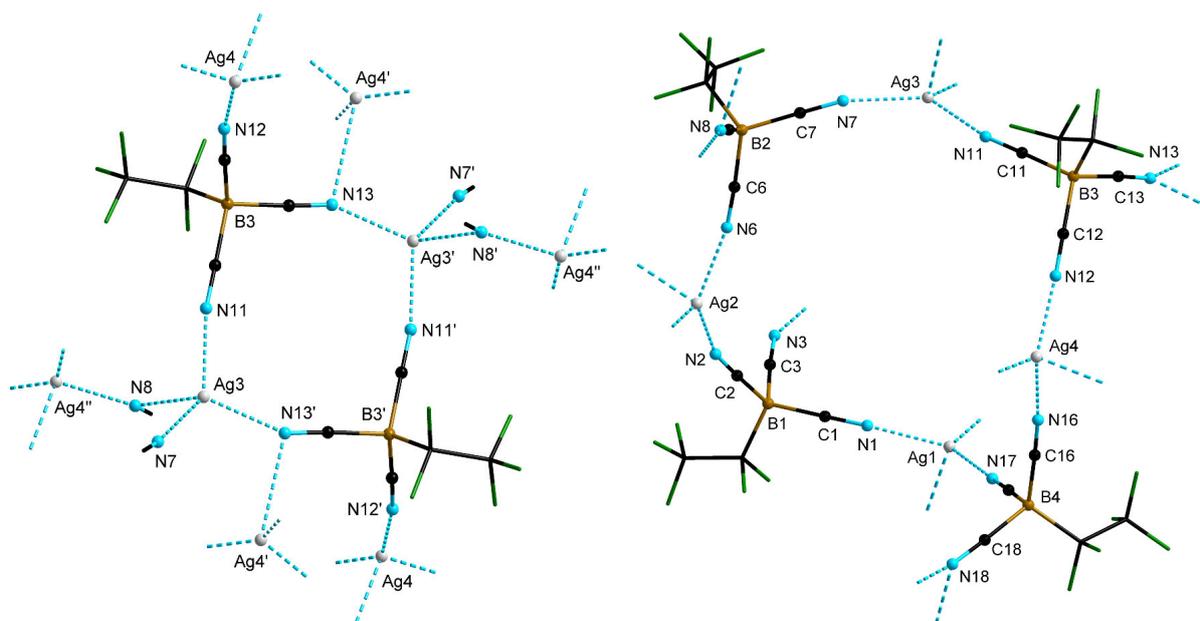


Abbildung 3.4.15 Dimeres Strukturmotiv (links) und Ring-Strukturmotiv (rechts) in $^3\infty[\text{Ag}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ag3–N7 2.178(8), Ag3–N8 2.786(8), Ag3–N11 2.192(9), Ag3–N13 2.298(9), Ag4–N12 2.165(8); N7–Ag3–N8 102.0(3), N7–Ag3–N11 130.9(3), N7–Ag3–N13' 118.6(3), N8–Ag3–N11 85.2(3), N8–Ag3–N13' 103.7(3), N11–Ag3–N13' 106.1(3), Ag3–N7–C7 165.8(7), Ag3–N11–C11 166.8(8), Ag3–N13–C13 156.4(8).

Geeignete Kristalle für Strukturuntersuchungen der Silber(I)-Salze $\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ wurden durch langsames Abdampfen eines DMSO/H₂O-Lösemittelgemisches erhalten. Für die Verbindung $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ wurden zusätzlich für Strukturuntersuchungen geeignete Kristalle durch Abdampfen eines Acetonitril/Benzol-Lösemittelgemisches erhalten. Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in den Tabellen 12.5.2.3 und 12.5.2.4 zusammengestellt. Die Verbindungen bilden im Kristall zweidimensionale ($\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$) und dreidimensionale Netzwerke ($\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$, $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$) aus. $^3\infty[\text{Ag}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}(\text{DMSO})]$, $^3\infty[\text{Ag}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})]$ und $^2\infty[\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}(\text{NCCH}_3)_2]$ kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/n$, la bzw. $P2_1/c$.

Abbildung 3.4.16 zeigt einen Ausschnitt aus der dreidimensionalen Netzwerkstruktur von $^3\infty[\text{Ag}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}(\text{DMSO})]$. In $^3\infty[\text{Ag}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}(\text{DMSO})]$ koordiniert das $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion über die Stickstoffatome der Cyanogruppen an drei unterschiedliche Ag^+ -Kationen. Die Silberatome werden von drei $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen und einem DMSO-Molekül koordiniert. Das DMSO-Molekül koordiniert zusätzlich verbrückend an ein benachbartes Silberatom. Die Ag–O-Abstände $d(\text{Ag}–\text{O})$ von 2.500(2) und 2.548(2) Å sind ähnlich zu denen von $[\text{Ag}(\text{DMSO})][\text{BF}_4]$ ^[154] mit Ag–O-Abständen von 2.518(2) und 2.327(2) Å. Die Ag–N-Bindungslängen liegen zwischen 2.185(3) und 2.298(3) Å und sind ähnlich zu denen in den Molekülstrukturen der zuvor

gezeigten Silber(I)-Salzen. Zwischen den beiden Silberatomen können keine metallophilen Wechselwirkungen nachgewiesen werden, da der Ag...Ag-Abstand mit 4.3748(10) Å zu groß ist.

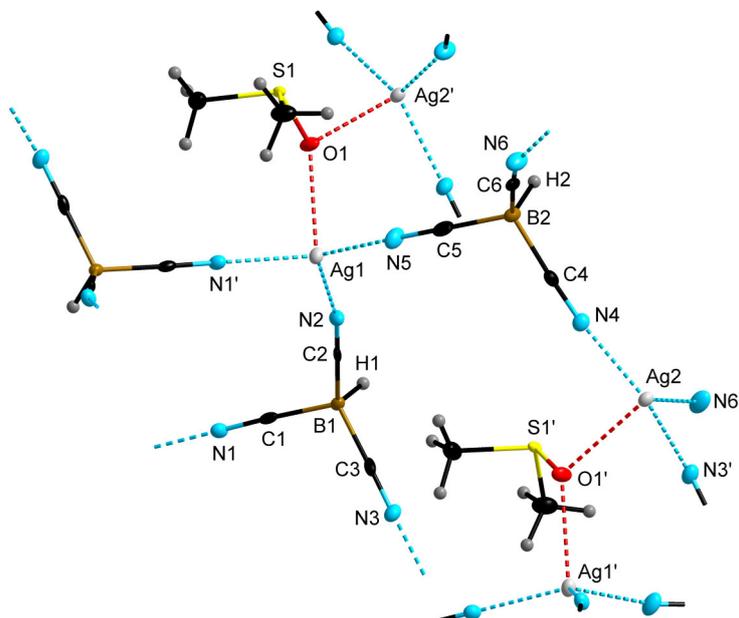


Abbildung 3.4.16 Ausschnitt aus der Molekülstruktur von ${}^3_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}(\text{DMSO})]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ag1–N1 2.254(2), Ag1–N2 2.248(3), Ag1–N5 2.243(4), Ag2–N3 2.209(3), Ag2–N4 2.185(3), Ag2–N6 2.298(3), Ag1–O1 2.500(2), Ag2–O1 2.548(2); N1–Ag1–N2 113.50(9), N1–Ag1–N5 129.59(9), N2–Ag1–N5 117.01(9), N1–Ag1–O1 95.67(8), N2–Ag1–O1 111.00(8), N5–Ag1–O1 93.80(9), N3–Ag2–N4 138.67(10), N3–Ag2–N6 103.02(9), N4–Ag2–N6 117.50(9), N3–Ag2–O1 90.47(8), N4–Ag2–O1 94.64(8), N6–Ag2–O1 93.87(8), Ag1–O1–Ag2 120.14(8), Ag1–N1–C1 179.2(2), Ag1–N2–C2 167.7(2), Ag1–N5–C5 161.5(2).

In Abbildung 3.4.17 ist die Umgebung der Ag^+ -Kationen in ${}^3_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}(\text{DMSO})]$ dargestellt. Das dreidimensionale Netzwerk setzt sich aus eindimensionalen Ketten von $\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}$ -Einheiten zusammen, welche untereinander durch verbrückend koordinierende Sauerstoffatome der DMSO-Moleküle vernetzt werden. Die Silberatome in ${}^3_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}(\text{DMSO})]$ haben zwei unterschiedliche Koordinationsumgebungen. Eines der Silberatome wird von zwei $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen über die Stickstoffatome und von zwei DMSO-Molekülen über die Sauerstoffatome koordiniert. Die Sauerstoffatome des DMSO-Moleküls koordinieren verbrückend an zwei Silberatome. Durch die verbrückenden Sauerstoffatome wird zwischen den Silberatomen eine Silber-Silber-Bindung mit einer Bindungslänge von 3.3462(5) Å ausgebildet. Die Ag–Ag-Bindungslänge ist im Vergleich zu den experimentell bestimmten Ag–Ag-Abständen in ${}^3_{\infty}[\text{Ag}\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}]$ (3.1634(10) Å) und ${}^3_{\infty}[\text{Ag}_2\text{K}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_2\}_3]$ (3.2137(13) Å) länger und dadurch ist die argentophile Wechselwirkung schwächer. Die Ag–O-Bindungslängen von 2.469(5) und 2.472(6) Å sind ähnlich zu denen in ${}^3_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}(\text{DMSO})]$. Die Ag–N-Abstände betragen 2.174(8) und

2.177(8) Å. Das zweite Silberatom wird nur von zwei $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen koordiniert und weist dabei eine annähernd lineare Geometrie, mit einem N–Ag–N-Bindungswinkel von $173.8(3)^\circ$, auf. Zudem sind die Ag–N-Abstände von 2.079(3) und 2.114(7) Å kürzer, als für das vierfach koordinierte Silberatom.

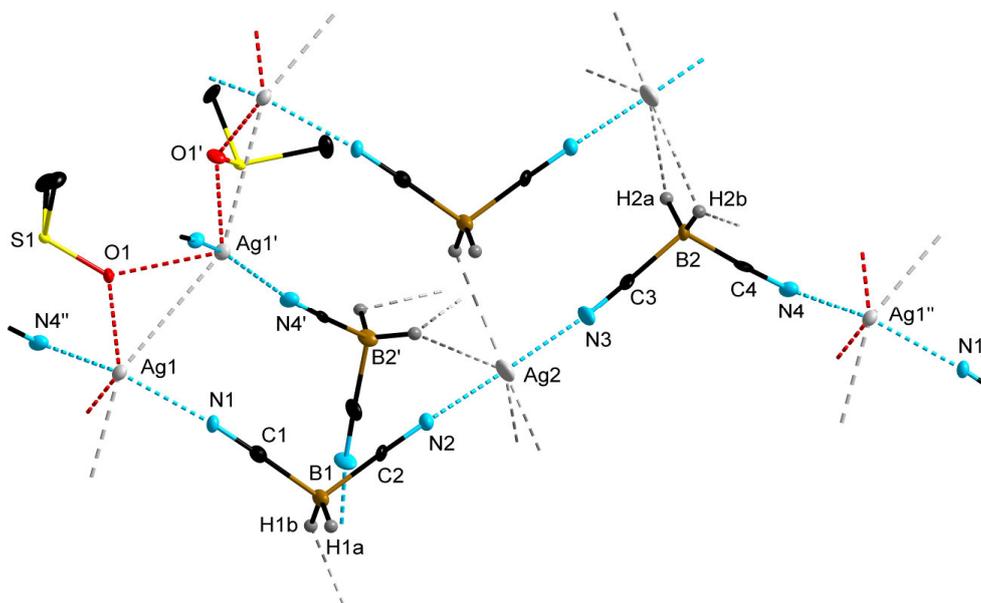


Abbildung 3.4.17 Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $^3_\infty[\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]\{\text{DMSO}\}$ im Kristall (Schwingeellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel $[\circ]$: Ag1–N1 2.174(8), Ag1–N4 2.177(8), Ag2–N2 2.079(3), Ag2–N3 2.114(7), Ag1–O1 2.469(5), Ag1'–O1 2.472(6), Ag1–Ag1' 3.3462(5); N1–Ag1–N4 144.2(3), N2–Ag2–N3 173.8(3), N1–Ag1–O1 118.1(2), N4–Ag1–O1 91.5(2), Ag1–N1–C1 170.2(7), Ag2–N2–C2 168.4(8), Ag2–N3–C3 173.0(8), Ag1–N4–C4 169.4(7).

Die Wasserstoffatome von drei $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen aus den benachbarten Kettensträngen bilden zusätzlich vier Wasserstoffbrückenbindungen zu dem zweifach koordinierten Silberatom aus (Abbildung 3.4.18).

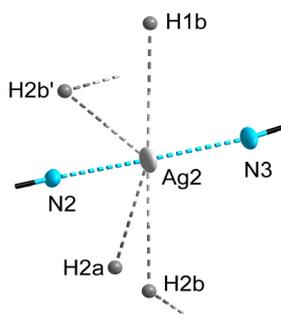


Abbildung 3.4.18 Wasserstoffbrückenbindungs-Motiv in $^3_\infty[\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]\{\text{DMSO}\}$ (Schwingeellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die gemittelten Abstände $d(\text{B–H})$, $d(\text{H}\cdots\text{Ag})$ und $d(\text{B}\cdots\text{Ag})$ von 0.990(13), 2.698(8) und 3.359(12) Å und die gemittelten B–H \cdots Ag-Bindungswinkel von $120.9(6)^\circ$ deuten darauf hin, dass es sich bei den Wasserstoffbrückenbindungen um schwache elektrostatische

Wasserstoff-Silber-Wechselwirkungen handelt. In Abbildung 3.4.19 ist ein Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Netzwerk von ${}^3\infty[\text{Ag}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})]$ gezeigt.

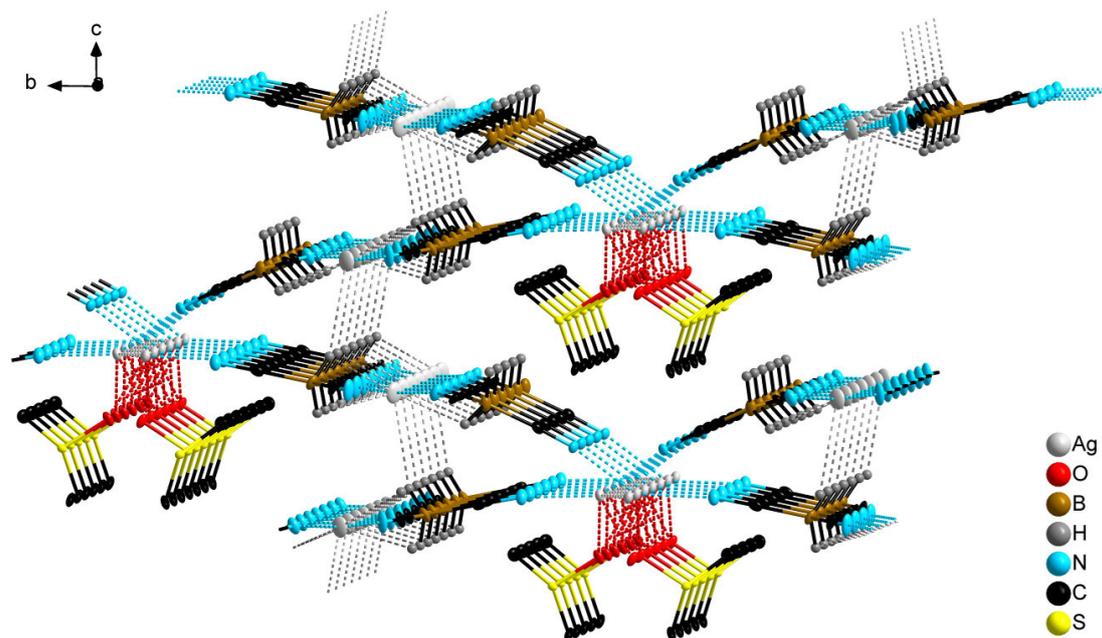


Abbildung 3.4.19 Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Netzwerk von ${}^3\infty[\text{Ag}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})]$ (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der DMSO-Moleküle sind nicht dargestellt).

Abbildung 3.4.20 zeigt einen Ausschnitt aus der Kette von ${}^2\infty[\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}(\text{NCCH}_3)_2]$. Das zweidimensionale Netzwerk von ${}^2\infty[\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}(\text{NCCH}_3)_2]$ ist aus einzelnen Kettensträngen zusammengesetzt, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verknüpft werden. Im Gegensatz zu den annähernd linear verlaufenden Kettensträngen von ${}^3\infty[\text{Ag}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})]$ sind die Ketten in ${}^2\infty[\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}(\text{NCCH}_3)_2]$ gezackt. Analog zu der Struktur von ${}^3\infty[\text{Ag}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})]$ gibt es auch in der Struktur von ${}^2\infty[\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}(\text{NCCH}_3)_2]$ zwei unterschiedliche Koordinationsmodi der Ag^+ -Kationen. Eines der Silberatome ist von zwei $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen und zwei Acetonitril-Molekülen über die Stickstoffatome verzerrt tetraedrisch koordiniert. Das andere Silberatom wird wie in der Struktur von ${}^3\infty[\text{Ag}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})]$ von zwei $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen annähernd linear koordiniert. Für dieses Silberatom betragen die $\text{Ag}-\text{N}$ -Abstände von 2.100(3) und 2.104(3) Å und sind kürzer als die $\text{Ag}-\text{N}$ -Abstände des tetraedrisch koordinierten Ag^+ -Kations mit Bindungslängen von 2.235(3)–2.313(4) Å. Der $\text{N}-\text{Ag}-\text{N}$ -Bindungswinkel in dem linear koordinierten Silberatom ist 175.09(13)°. Der $\text{N}-\text{Ag}-\text{N}$ -Bindungswinkel im verzerrt tetraedrisch koordinierten Ag^+ -Kation weichen mit Werten zwischen 98.91(12)° und 118.24(11)° stark von der idealen Tetraeder-Geometrie ab.

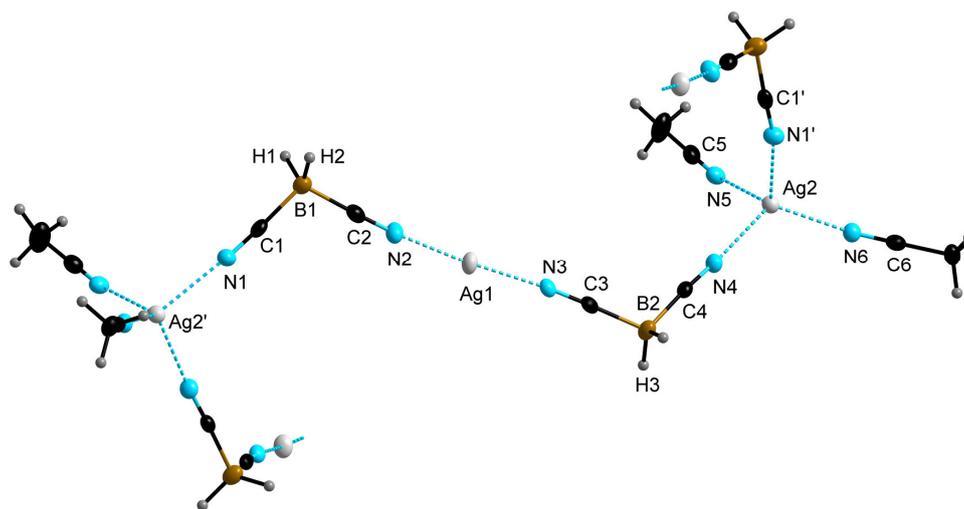


Abbildung 3.4.20 Ausschnitt aus der Kette von $2_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}(\text{NCCH}_3)_2]$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ag1–N2 2.100(3), Ag1–N3 2.104(3), Ag2–N1 2.274(3), Ag2–N4 2.289(3), Ag2–N5 2.313(4), Ag2–N6 2.235(3); N2–Ag1–N3 175.09(13), N1–Ag2–N4 102.83(11), N1–Ag2–N5 105.79(12), N1–Ag2–N6 111.42(12), N4–Ag2–N5 98.91(12), N4–Ag2–N6 118.24(11), N5–Ag2–N6 117.75(11), Ag1–N2–C2 175.5(3), Ag1–N3–C3 173.7(3), Ag2–N1–C1 165.7(3), Ag2–N4–C4 175.6(3), Ag2–N5–C5 170.5(4), Ag2–N6–C6 166.3(3).

Wie bereits erwähnt, werden die einzelnen eindimensionalen Ketten über $\text{H}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkungen miteinander verknüpft (Abbildung 3.4.21). Wie für die Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur von $3_{\infty}[\text{Ag}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})]$ handelt es sich hier um schwache elektrostatische Wasserstoff-Silber-Wechselwirkungen.

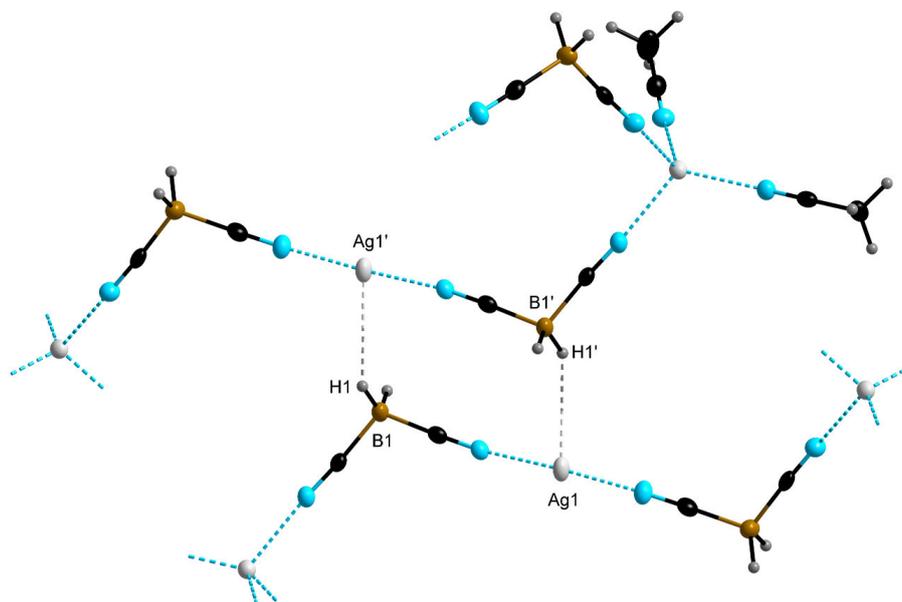


Abbildung 3.4.21 Wasserstoffbrückenbindungs-Motiv in $2_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}(\text{NCCH}_3)_2]$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: B–H 1.08(4), $\text{H}\cdots\text{Ag}$ 2.78(4), B $\cdots\text{Ag}$ 3.454(6); B–H $\cdots\text{Ag}$ 121(3).

Für Strukturuntersuchungen geeignete Kristalle der Übergangsmetall-Borate $\text{Fe}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ wurden

durch langsames Abdampfen eines Aceton/Wasser- oder eines DMSO/Wasser-Lösemittelgemisches der jeweiligen Verbindung erhalten. Geeignete Kristalle der Verbindung $\text{Mg}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ wurden durch Lagerung einer zuvor über MgSO_4 getrockneten etherischen Lösung von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ bei -30 °C erhalten. Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in den Tabellen 12.5.2.6 und 12.5.2.7 zusammengestellt.

Die Verbindungen $\text{Fe}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ und $\text{Co}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und sind isotyp. In der Struktur von ${}^2_\infty[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kristallisieren zusätzlich acht Wassermoleküle pro Formeleinheit, welche aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet werden. In Tabelle 3.4.3 sind die wichtigsten experimentell bestimmten Bindungsparameter dieser Verbindungen zusammengestellt und Abbildung 3.4.22 zeigt Ausschnitte aus den Molekülstrukturen von ${}^2_\infty[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})_2]$ und ${}^2_\infty[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ im Kristall.

Tabelle 3.4.3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Übergangsmetall-Borate ${}^2_\infty[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und ${}^2_\infty[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})_2]$.^[a]

Parameter	${}^2_\infty[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})_2]$	${}^2_\infty[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$d(\text{M}-\text{N}1)$	2.1797(12)	2.0901(12)
$d(\text{M}-\text{N}2)$	2.1649(12)	2.1008(12)
$d(\text{M}-\text{O}1)$	2.0764(10)	2.0930(9)
$d(\text{M}-\text{O}2)$	2.0764(10)	2.0930(9)
$\angle(\text{N}1-\text{M}-\text{N}1)$	180.000	180.000
$\angle(\text{N}1-\text{M}-\text{N}2)$	91.69(4)	92.69(4)
$\angle(\text{N}1-\text{M}-\text{O}1)$	94.02(4)	86.42(4)
$\angle(\text{N}1-\text{M}-\text{O}2)$	85.98(4)	93.58(4)
$\angle(\text{N}2-\text{M}-\text{N}2)$	180.00(6)	180.000
$\angle(\text{N}2-\text{M}-\text{N}1)$	88.31(4)	87.31(4)
$\angle(\text{N}2-\text{M}-\text{O}1)$	92.83(4)	90.96(6)
$\angle(\text{N}2-\text{M}-\text{O}2)$	87.17(4)	89.04(4)
$\angle(\text{O}1-\text{M}-\text{O}2)$	180.00	180.00
$\angle(\text{M}-\text{N}1-\text{C}1)$	164.24(11)	163.59(10)
$\angle(\text{M}-\text{N}2-\text{C}2)$	170.16(12)	167.21(11)

[a] d in Å, \angle in °.

In beiden Molekülstrukturen werden die Metallzentren oktaedrisch von vier Stickstoffatomen der Cyanogruppen der $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen und zwei Sauerstoffatomen der H_2O - bzw. DMSO -Moleküle koordiniert. Die Stickstoffatome koordinieren an die äquatorialen und die Sauerstoffatome an die axialen Positionen im Oktaeder. Mit kürzeren $\text{M}-\text{O}$ -Abständen (2.0764(10) Å bzw. 2.0930(9) Å) und längeren $\text{M}-\text{N}$ -Abständen (2.17997(12) Å bzw.

2.1008(12) Å) kann die Koordinationssphäre der Metallzentren als gestaucht verzerrtes Oktaeder, mit N–M–O-Bindungswinkeln zwischen 85.98(4) und 94.02(4)°, beschrieben werden und geht einher mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalysen von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}_2]^{[89]}$ und $\text{Co}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[88]}$

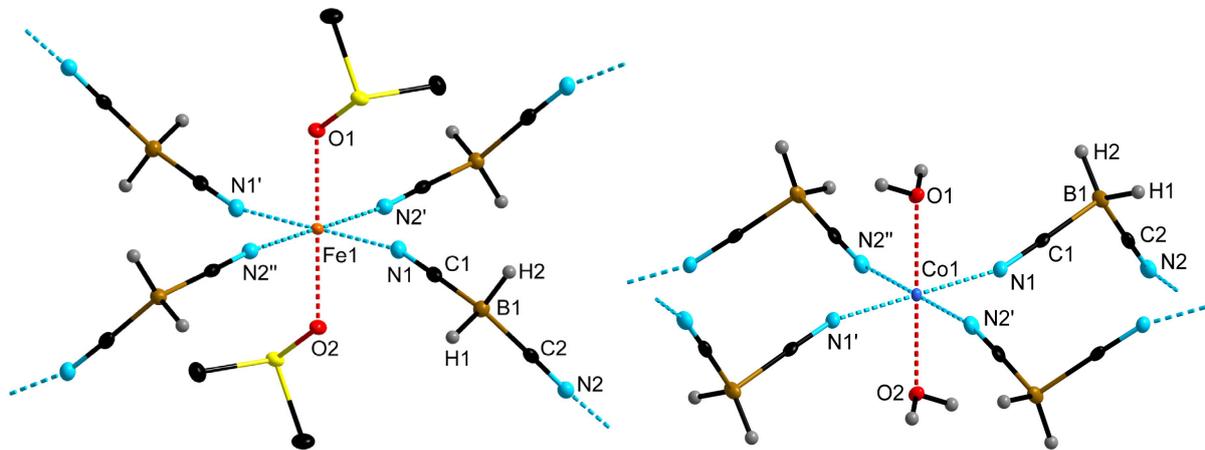


Abbildung 3.4.22 Umgebung des Fe^{2+} -Kations (links) und des Co^{2+} -Kations (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Stickstoffatome der Cyanogruppen der $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen koordinieren verbrückend an zwei unterschiedliche Metallzentren, wodurch zweidimensionale Netzwerkstrukturen gebildet werden. Abbildung 3.4.23 ist exemplarisch für die beiden Molekülstrukturen ein Ausschnitt aus dem zweidimensionalen Netzwerk von ${}^2_\infty[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ gezeigt.

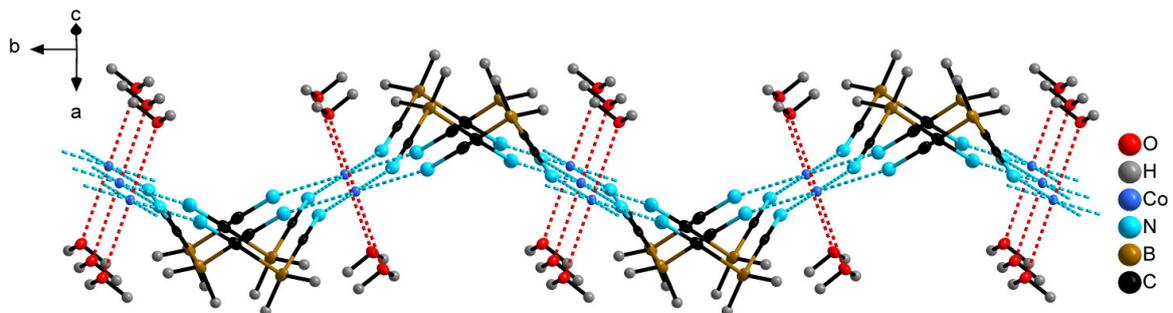


Abbildung 3.4.23 Ausschnitte aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur von ${}^2_\infty[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Verbindungen $\text{Ni}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mg}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ bzw. $C2/c$. In Tabelle 3.4.4 sind die wichtigsten experimentell bestimmten Bindungsparameter von ${}^2_\infty[\text{Ni}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMSO}$ und ${}^2_\infty[\text{Mg}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ zusammengestellt und in Abbildung 3.4.24 ist die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre der Fe^{2+} - bzw. Mg^{2+} -Kationen dargestellt.

Tabelle 3.4.4 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von ${}^2_{\infty}[\text{Ni}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMSO}$ und ${}^2_{\infty}[\text{Mg}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$.^[a]

Parameter	${}^2_{\infty}[\text{Ni}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMSO}$	${}^2_{\infty}[\text{Mg}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$
$d(\text{M}-\text{N}1)$	2.076(2)	2.1547(11)
$d(\text{M}-\text{N}2)$	2.062(2)	2.1547(11)
$d(\text{M}-\text{N}3)$	2.056(2)	2.1408(10)
$d(\text{M}-\text{N}4)$	2.069(2)	2.1408(10)
$d(\text{M}-\text{O}1)$	2.068(2)	2.0594(9)
$d(\text{M}-\text{O}2)$	2.046(2)	2.0595(9)
$\angle(\text{N}1-\text{M}-\text{N}2)$	88.65(8)	86.13(5)
$\angle(\text{N}1-\text{M}-\text{N}3)$	176.61(8)	92.26(4)
$\angle(\text{N}1-\text{M}-\text{N}4)$	92.70(8)	92.52(4)
$\angle(\text{N}1-\text{M}-\text{O}1)$	87.97(8)	176.38(4)
$\angle(\text{N}1-\text{M}-\text{O}2)$	91.73(8)	90.28(4)
$\angle(\text{N}2-\text{M}-\text{N}3)$	94.43(8)	92.52(4)
$\angle(\text{N}2-\text{M}-\text{N}4)$	90.30(8)	92.26(4)
$\angle(\text{N}2-\text{M}-\text{O}1)$	175.80(8)	90.28(4)
$\angle(\text{N}2-\text{M}-\text{O}2)$	89.51(8)	176.38(4)
$\angle(\text{N}3-\text{M}-\text{N}4)$	88.71(8)	173.46(6)
$\angle(\text{N}3-\text{M}-\text{O}1)$	88.89(8)	88.32(4)
$\angle(\text{N}3-\text{M}-\text{O}2)$	86.88(8)	87.19(4)
$\angle(\text{N}4-\text{M}-\text{O}1)$	92.35(8)	87.19(4)
$\angle(\text{N}4-\text{M}-\text{O}2)$	175.56(8)	88.32(4)
$\angle(\text{O}1-\text{M}-\text{O}2)$	88.10(8)	93.32(5)
$\angle(\text{M}-\text{N}1-\text{C}1)$	175.5(2)	172.05(9)
$\angle(\text{M}-\text{N}2-\text{C}2)$	168.8(2)	172.05(9)
$\angle(\text{M}-\text{N}3-\text{C}3)$	175.1(2)	171.84(9)
$\angle(\text{M}-\text{N}4-\text{C}4)$	169.5(2)	171.84(9)

[a] d in Å, \angle in °.

In beiden Molekülstrukturen werden die Metallzentren verzerrt oktaedrisch von vier Stickstoffatomen der Cyanogruppen der $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen und zwei Sauerstoffatomen der H_2O -Moleküle koordiniert. Anders als in den Strukturen von ${}^2_{\infty}[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})_2]$ und ${}^2_{\infty}[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ koordinieren die Cyanogruppen jeder $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Einheit an zwei benachbarte Metall-Kationen. Das Ergebnis ist eine stufenartige, eindimensionale Netzwerkstruktur von $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen, die die Metall-Kationen überbrücken. Diese Ketten sind über Wasserstoffbrückenbindung, von den Wasserstoffatomen der Wassermoleküle zu den DMSO- bzw. Et_2O -Molekülen, vernetzt, woraus eine zweidimensionale Netzwerkstruktur resultiert (Abbildung 3.4.24).

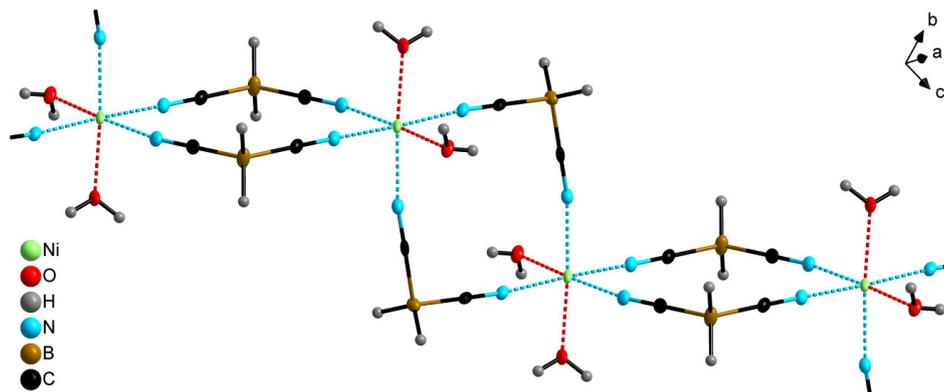


Abbildung 3.4.24 Perspektivischer Ausschnitt aus der Kette von $1_{\infty}[\text{Ni}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMSO}$, die Grundstruktur wird auch von $1_{\infty}[\text{Mg}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ übernommen (Schwingeellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die DMSO-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Drei Stickstoffatome und ein Sauerstoffatom koordinieren an die äquatorialen und jeweils ein Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom an die axialen Positionen im Oktaeder. Die N–M–N- und N–M–O-Bindungswinkel weisen Werte zwischen $86.13(5)$ und $176.61(8)^\circ$ auf. Der O–M–O-Bindungswinkel ist für $1_{\infty}[\text{Ni}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMSO}$ 88.10° und für $1_{\infty}[\text{Mg}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ $93.32(5)^\circ$. Beide Molekülstrukturen besitzen nahezu identische M–O-Bindungslängen (Tabelle 3.4.4). Die Ni–N-Abstände mit ca. 2.07 \AA sind ähnlich zu $d(\text{Co}-\text{N})$ von ca. 2.10 \AA , aber im Vergleich zu der Struktur von $1_{\infty}[\text{Mg}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ deutlich kürzer. Die Mg–N-Abstände von $2.1547(11)$ und $2.1408(10) \text{ \AA}$ liegen im erwarteten Bereich und sind ähnlich zu denen von $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($2.1843(7) \text{ \AA}$).^[86]

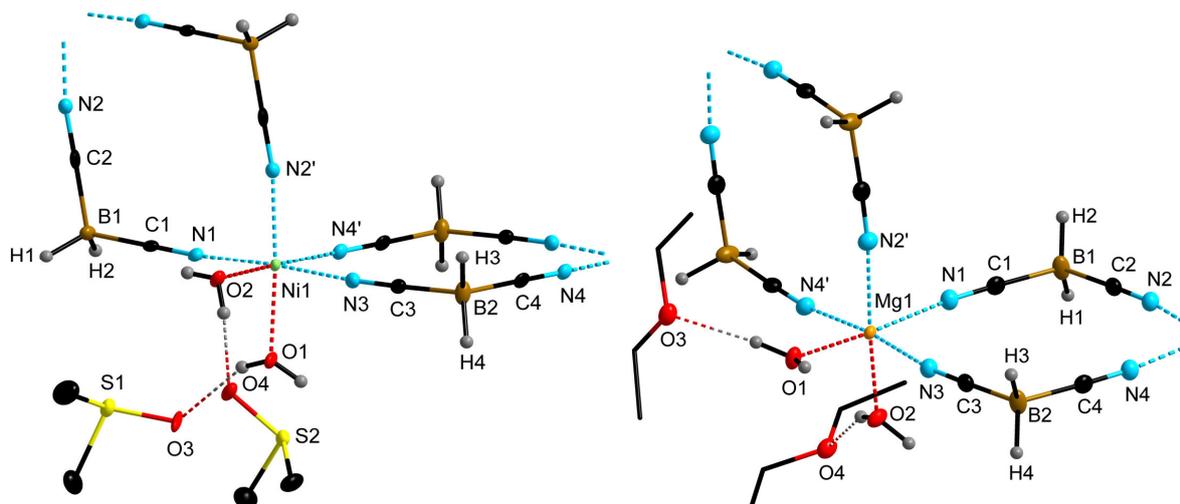


Abbildung 3.4.25 Umgebung des Ni^{2+} -Kations (links) und des Mg^{2+} -Kations (rechts) im Kristall (Schwingeellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der Methyl- und Ethyl-Gruppen der DMSO- bzw. Diethylether-Moleküle sind nicht dargestellt).

Wie bereits erwähnt bilden die Wasserstoffatome, die an die Metallzentren gebunden sind, Wasserstoffbrückenbindungen zu den DMSO- bzw. Et₂O-Molekülen aus. Jeweils vier Wassermoleküle und zwei DMSO- bzw. Et₂O-Moleküle bilden verbrückende Einheiten zwischen zwei benachbarten Metallzentren und deren eindimensionalen Ketten. Die gemittelten Abstände $d(\text{O}-\text{H})$, $d(\text{H}\cdots\text{O})$ und $d(\text{O}\cdots\text{O})$ in $^1\infty[\text{Ni}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{DMSO}$ sind 0.79(3), 1.97(4) und 2.733(3) Å und der gemittelte O-H \cdots O-Bindungswinkel beträgt 165(4)°. Für $^1\infty[\text{Mg}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ sind $d(\text{O}-\text{H})$, $d(\text{H}\cdots\text{O})$ und $d(\text{O}\cdots\text{O})$ mit Werten von 0.84(2), 2.009(13) und 2.8258(14) Å ähnlich zu der Nickel-Struktur. Der O-H \cdots O-Bindungswinkel ist 157(5)°. Somit liegen in beiden Molekülstrukturen moderate Wasserstoffbrückenbindungen mit einem hohen elektrostatischen Anteil vor.^[124] In Abbildung 3.4.26 sind die Wasserstoffbrückenbindungs-Motive in $^1\infty[\text{Ni}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{DMSO}$ und $^1\infty[\text{Mg}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ dargestellt.

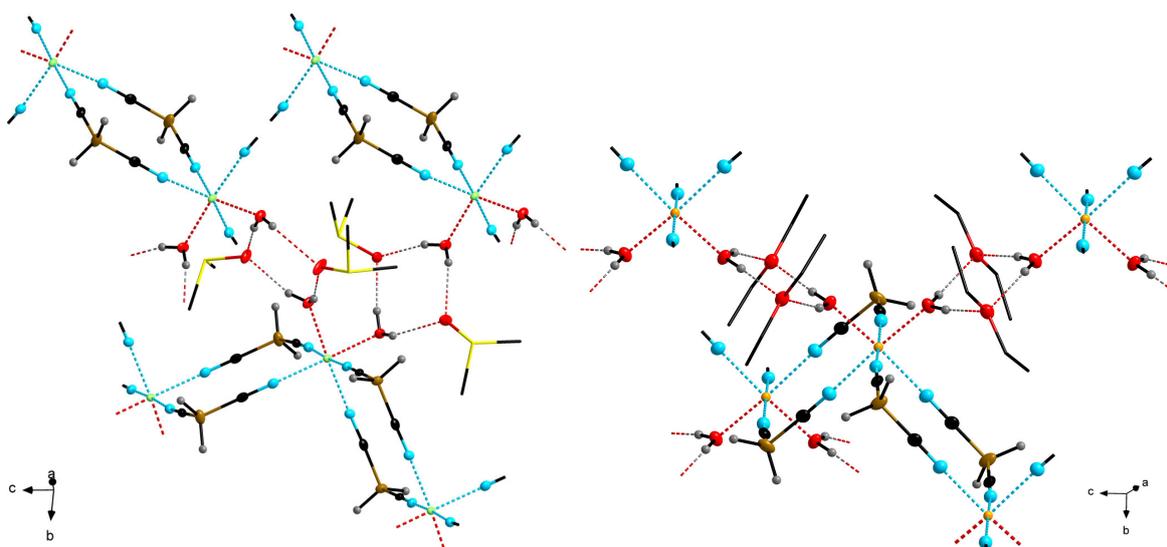


Abbildung 3.4.26 Wasserstoffbrückenbindungs-Motive in $^2\infty[\text{Ni}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{DMSO}$ (links) und $^2\infty[\text{Mg}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (rechts, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der Methyl- und Ethyl-Gruppen der DMSO- bzw. Diethylether-Moleküle sind nicht dargestellt).

Die Verbindung $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ kristallisiert in orthorhombischen Raumgruppe $Cmcm$ (Details zu dem Beugungsexperiment siehe im Anhang Tabelle 12.5.2.7). Zusätzlich wurde an dem Bulkmaterial der Verbindung $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ Pulverdiffraktometrie mittels Röntgenstrahlbeugung durchgeführt. Das Pulverdiffraktogramm von $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ stimmt gut mit dem aus den Einkristallstrukturdaten simulierten Beugungsmuster überein. Darüber hinaus ermöglichten die Pulver-Röntgenbeugungsdaten die Bestimmung der Gitterkonstanten durch Rietveld-Verfeinerung (siehe im Anhang Abbildung 12.4.3 und Tabelle 12.4.1). $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ liegt im Kristall als zweidimensionales Koordinationspolymer vor. Abbildung 3.4.27 zeigt die Umgebung der Zn^{2+} -Kationen in ${}^2_\infty[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$ und Abbildung 3.4.28 einen Ausschnitt aus dem zweidimensionalen Netzwerk. Im Gegensatz zu der Verbindung $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ^[87], in der die Zn^{2+} -Kationen oktaedrisch von acht Tetracyanoborat-Anionen koordiniert werden, sind die Zn^{2+} -Kationen tetraedrisch von den Stickstoffatomen der Cyanogruppen umgeben.

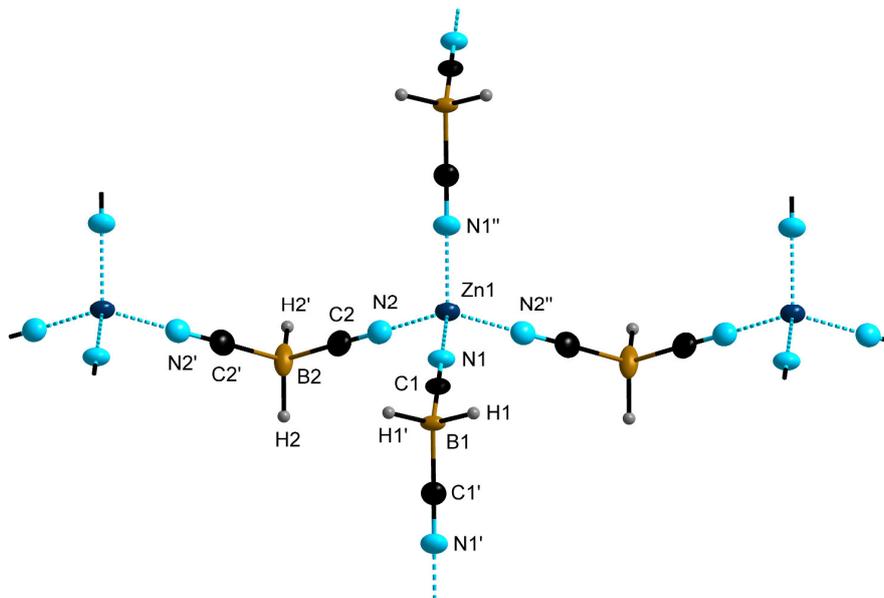


Abbildung 3.4.27 Umgebung der Zn^{2+} -Kationen in ${}^2_\infty[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:
 Zn1-N1 2.2794(8), Zn1-N2 2.2722(8); N1-Zn1-N1' 111.44(10), N1-Zn1-N2 109.81(5),
 N2-Zn1-N2' 105.99(15), Zn1-N1-C1 179.7(2), Zn1-N2-C2 177.5(2).

Das Tetraeder mit N–Zn–N-Bindungswinkeln von $105.99(15)^\circ$, $109.81(5)^\circ$ und $111.44(10)^\circ$ ist leicht verzerrt. Die Zn–N-Bindungslängen von 2.2722(8) und 2.2794(3) Å sind länger, als in $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ^[87] mit 2.136(2) Å.

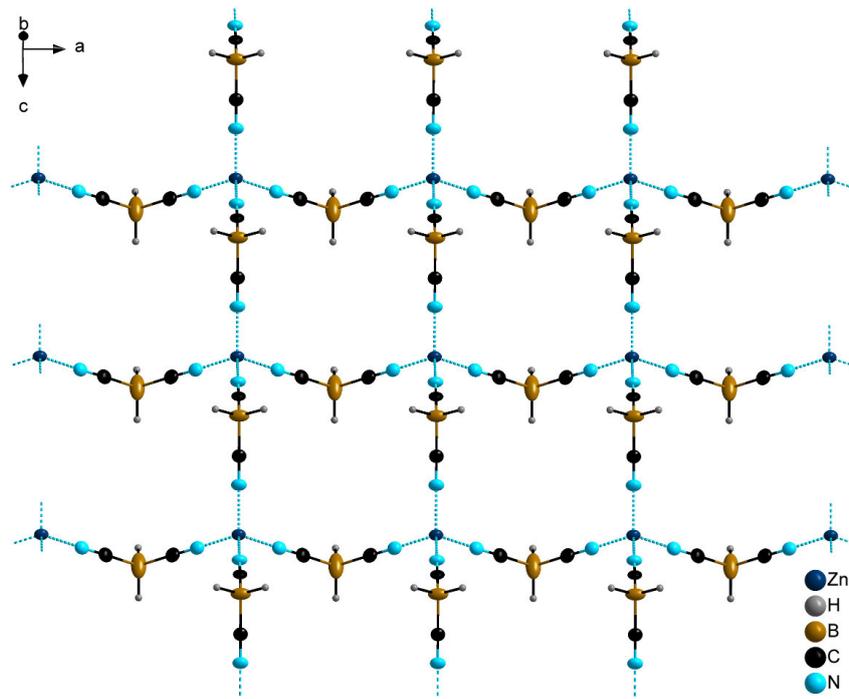


Abbildung 3.4.28 Aufsicht auf die zweidimensionale Netzwerkstruktur von $^{2-}_{\infty}[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$ (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 3.4.5 Ausgewählte experimentelle Bindungsparameter^[a] der Cyanoborat-Anionen in den Molekülstrukturen der Kupfer(I/II)-, Silber(I)- und weiterer Übergangsmetall-Salze.^[b]

Verbindung	d(B-C)	d(C-N)	d(B-X) ^[c]	∠(B-C-N)	∠(C-B-C)	∠(C-B-X) ^[c]
³ _∞ [Ag{B(CN) ₄ }	1.597(3)	1.129(5)	–	180.0(4)	109.471(1)	–
² _∞ [Cu{BF(CN) ₃ } ₂]	1.617(4)	1.139(3)	1.379(3)	178.4(2)	106.99(13)	111.85(13)
² _∞ [Ag{BF(CN) ₃ }{NCCCH ₃ }]	1.611(4)	1.133(4)	1.395(4)	178.7(4)	108.2(3)	110.7(3)
¹ _∞ [Cu{BH(CN) ₃ } ₂]	1.594(4)	1.141(3)	1.09(3)	178.2(3)	107.90(15)	110.4(15)
³ _∞ [Ag{BH(CN) ₃ }{DMSO}]	1.594(5)	1.142(4)	1.10(3)	177.0(3)	109.9(3)	109.1(15)
² _∞ [Cu{BH ₂ (CN) ₂ } ₂]	1.590(2)	1.143(2)	1.12(3)	178.9(2)	106.8(2)	110.1(8)
² _∞ [Ag ₂ {BH ₂ (CN) ₂ } ₂ {NCCCH ₃ } ₂]	1.585(6)	1.140(5)	1.08(5)	177.2(4)	109.7(3)	110.1(3)
³ _∞ [Ag ₂ {BH ₂ (CN) ₂ } ₂ {DMSO}]	1.585(15)	1.141(12)	0.990(13)	177.8(11)	110.1(7)	109.6(9)
² _∞ [Fe{BH ₂ (CN) ₂ } ₂ {DMSO} ₂]	1.591(2)	1.145(2)	1.09(2)	178.28(15)	109.07(12)	109.5(9)
² _∞ [Co{BH ₂ (CN) ₂ } ₂ {H ₂ O} ₂]-8H ₂ O	1.582(2)	1.146(2)	1.08(2)	178.46(14)	107.99(11)	109.2(8)
¹ _∞ [Ni{BH ₂ (CN) ₂ } ₂ {H ₂ O} ₂]-2DMSO	1.590(4)	1.146(3)	1.12(3)	178.6(3)	107.4(2)	109.3(14)
¹ _∞ [Mg{BH ₂ (CN) ₂ } ₂ {H ₂ O} ₂]-2Et ₂ O	1.588(2)	1.1456(15)	1.116(14)	178.31(12)	106.37(9)	109.4(7)
² _∞ [Zn{BH ₂ (CN) ₂ } ₂]	1.596(5)	1.131(4)	1.18(5)	178.4(3)	107.7(4)	107.89(10)
² _∞ [Cu{C ₂ F ₅ B(CN) ₃ }{NCCCH ₃ }]	1.591(6)	1.140(5)	1.637(6)	178.2(3)	109.0(4)	109.9(3)
³ _∞ [Ag{C ₂ F ₅ B(CN) ₃ }]	1.594(15)	1.141(14)	1.642(15)	177.0(10)	108.5(8)	110.3(14)
³ _∞ [Cu{C ₂ F ₅ BF(CN) ₂ }{H ₂ O}]	1.617(6)	1.142(5)	1.383(5) ^[d] 1.648(6) ^[e]	177.1(4)	106.1(3)	110.7(4) ^[d] 109.4(3) ^[e]
³ _∞ [Ag ₂ K{C ₂ F ₅ BF(CN) ₂ } ₃]	1.59(2)	1.15(2)	1.40(2) ^[d] 1.66(2) ^[e]	177(2)	108.7(11)	111.2(12) ^[d] 109.5(11) ^[e]
³ _∞ [Ag{CH ₃ B(CN) ₃ }]	1.609(12)	1.140(11)	1.628(11)	176.9(7)	107.8(6)	111.0(6)

[a] Gegebenenfalls Mittelwerte; [b] d in Å, ∠ in °; [b] X = H, F, C₂F₅, CH₃; [d] X = F; [e] X = C₂F₅.

3.5 Schwingungsspektroskopie

Ausgewählte experimentelle Bandenpositionen in den IR- und Raman-Spektren der Kupfer(I/II)-, Silber(I)- und weiteren Metallborate sind in Tabelle 3.5.1 zusammengestellt und Abbildung 3.5.1 zeigt exemplarisch die IR- und Raman-Spektren von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$, $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ und $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]_2$.

Tabelle 3.5.1 Ausgewählte Schwingungsspektroskopische Daten ein- und zweiwertiger Metallborate.^[a]

Verbindung	IR		Raman	
	$\tilde{\nu}(\text{BH})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$	$\tilde{\nu}(\text{BH})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$
$\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$	–	2253	–	2253
$\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$	–	2290, 2233	–	2290, 2253, 2232
$\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$	–	2255	–	2257
$\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]$	2439, 2422	2251, 2239	2440, 2424	2251, 2241
$\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]_2$	2439	2278, 2249, 2237	2439	2276, 2239, 2220
$\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$	2426, 2392	2245	2428, 2392	2247
$\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$	–	2241	–	2241
$\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]_2$	–	2282, 2243	–	2280, 2241
$\text{Ag}[\text{BF}(\text{CN})_3]$	–	2255, 2243	–	2258, 2245
$\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$	2390	2292, 2241	2380	2243
$\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$	2435, 2378	2259	2434, 2378	2261
$\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$	2404, 2380, 2351	2255	2376	2234
$\text{Fe}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	2434, 2410	2234	–	–
$\text{Co}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	2434, 2410	2234	–	–
$\text{Ni}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2394	2244	–	–
$\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$	2443, 2417	2253, 2209	2444, 2417	2262, 2210
$\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$	–	2257, 2251	–	2260, 2250
$\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_2$	–	2282, 2265	–	–
$\text{Ag}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$	–	2243	–	2262, 2236
$\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_2$	–	2280, 2252	–	2272, 2249
$\text{K}[\text{Ag}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_2]$	–	2241, 2229	–	–
$\text{Cu}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$	–	2261, 2239, 2227	–	2263, 2238, 2224
$\text{Ag}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$	–	2241, 2227, 2206	–	2241, 2228

[a] Bandenposition in cm^{-1} .

Für die CN-Schwingungen werden für die Metall-Salze ein bis drei Schwingungsbanden im für Cyanoborat-Anionen erwarteten Bereich von ca. 2220 bis 2300 cm^{-1} beobachtet. Die $\tilde{\nu}(\text{CN})$ Schwingungsbanden in den Raman-Spektren der Kupfer(I/II)-Salze stimmen mit denen aus den IR-Spektren gut überein. Die BH-Schwingungen der Hydridocyanoborat-Anionen $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ liegen zwischen 2350–2440 cm^{-1} und sind ähnlich zu denen der protonierten

Pyridinderivate aus Kapitel 2.7. Die CH-Streckschwingungen der Methylgruppe des $[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anions der Verbindungen $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ und $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ wurden den Banden bei 2963, 2912 und 2837 cm^{-1} zugeordnet. Die Verbindungen $\text{Fe}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zeigen breite, charakteristische Schwingungsbanden in einem Bereich von 3100–3600 cm^{-1} und eine scharfe Bande bei ca. 1600 cm^{-1} , welche den koordinierenden Wasser-Molekülen zugeordnet werden. Die Lagen der OH-Schwingungsbanden sind ähnlich zu denen der Seltenerdmetall-Salze $[\text{EMIm}]^{1-\infty}[\text{La}(\text{NO}_3)_2[\text{B}(\text{CN})_4](\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{LaNO}_3\{\text{B}(\text{CN})_4\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ und $[\text{Eu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})_3]$.^[96, 155]

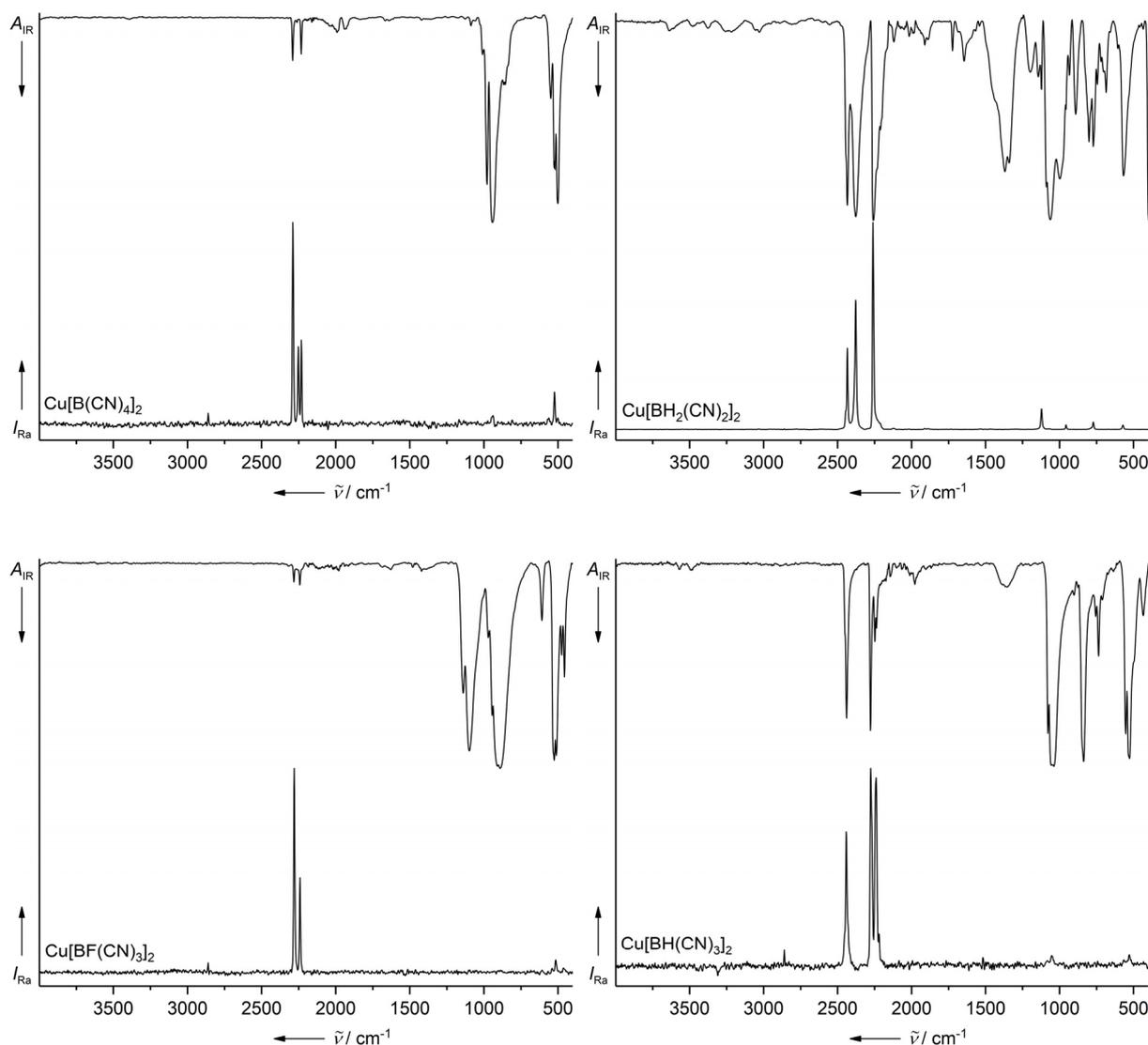


Abbildung 3.5.1 IR- und Raman-Spektren von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$, $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ und $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]_2$.

3.6 Elektrochemische Eigenschaften

Das elektrochemische Verhalten der Kupfer(I)-Salze $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ wurde durch cyclovoltammetrische Messungen an Lösungen in Acetonitril und in den korrespondierenden ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $[\text{EMIm}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ untersucht.

Die quasireversible Oxidation von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ in Acetonitril wird dem anodischen Peakpotential von $E_{\text{pa}} = 0.77 \text{ V}$ und $E_{1/2} = 0.69 \text{ V}$ ($\Delta E = 172 \text{ mV}$) und für $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ von $E_{\text{pa}} = 0.79 \text{ V}$ und $E_{1/2} = 0.69 \text{ V}$ ($\Delta E = 192 \text{ mV}$) beobachtet (Abbildung 3.6.1). Die Cyanoborat-Anionen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ und $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ scheinen keinen Einfluss auf die Potentiale der Oxidation von Cu^+ zu Cu^{2+} zu haben, da die Werte des anodischen Peakpotential und dem Halbstufenpotential ähnlich sind. Zusätzlich kann für beide Verbindungen ein Reduktionsprozess der Kupfer(I)-Spezies zu Cu^0 bei einem kathodischen Spitzenpotential von -0.88 V detektiert werden. Dabei wird elementares Kupfer gebildet, welches sich auf der GC-Elektrode (GC = Glassy-Carbon) ablagert, wodurch für die Oxidation von Cu^0 zu Cu^+ ein sehr scharfes Signal bei -0.64 V resultiert (Abbildung 3.6.1). Von ähnlichen Prozessen von Kupfer(I)-Spezies wurde für CuSO_4 ^[156-157] und CuCl_2 ^[158] in der Literatur berichtet.

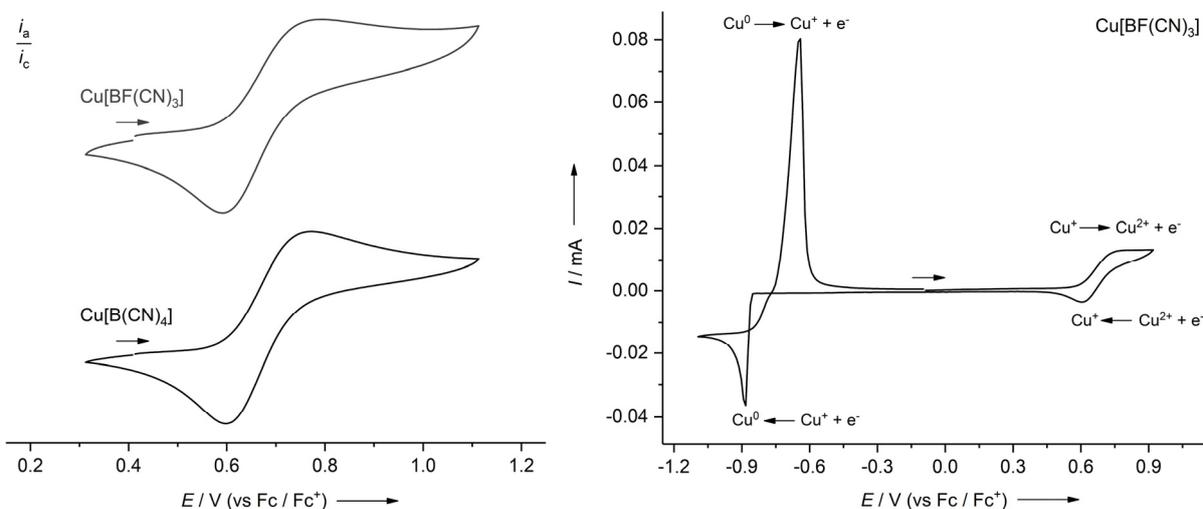


Abbildung 3.6.1 Cyclovoltammogramme von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (links) und $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (links und rechts) in Acetonitril (GC-Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung, Vorschubgeschwindigkeit $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung).

Cyclovoltammetrische Messungen an den Lösungen der Verbindungen $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ in den korrespondierenden ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $[\text{EMIm}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ zeigen ein anderes Verhalten (Abbildung 3.6.2). An der Lösung von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ in $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ konnten keine elektrochemischen Prozesse beobachtet werden. Die Oxidation von $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_4]$ in $[\text{EMIm}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ wird bei 0.99 V und die Reduktion bei 0.33 V

beobachtet. Im Gegensatz zu der Messung in Acetonitril sind der Oxidations- und Reduktionsprozess, die quasireversible Oxidation, stärker voneinander separiert ($\Delta E = 660$ mV) und weisen zudem einen viel geringeren Stromfluss auf. Gleiches gilt für den Prozess der Oxidation von Cu^0 zu Cu^+ . Die Reduktion von Kupfer in der Oxidationsstufe +1 zu Cu^0 wurde nicht beobachtet. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass in der Acetonitril-Lösung ein weniger dicht gepacktes ionisches System vorliegt, als in der Ionischen Flüssigkeit [EMIm][BF(CN)₃]. In [EMIm][BF(CN)₃] ist die Mobilität der Ionen eingeschränkt, wodurch sowohl der Ladungstransfer an der Elektrode, als auch Massentransport langsamer werden. Eine weitere Erklärung für das beobachtete Verhalten in der Ionischen Flüssigkeit ist, dass sich an der Elektrodenoberfläche (GC-Elektrode) eine dünne Schicht von $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ abgelagert und dessen Passivierung verursacht.^[159]

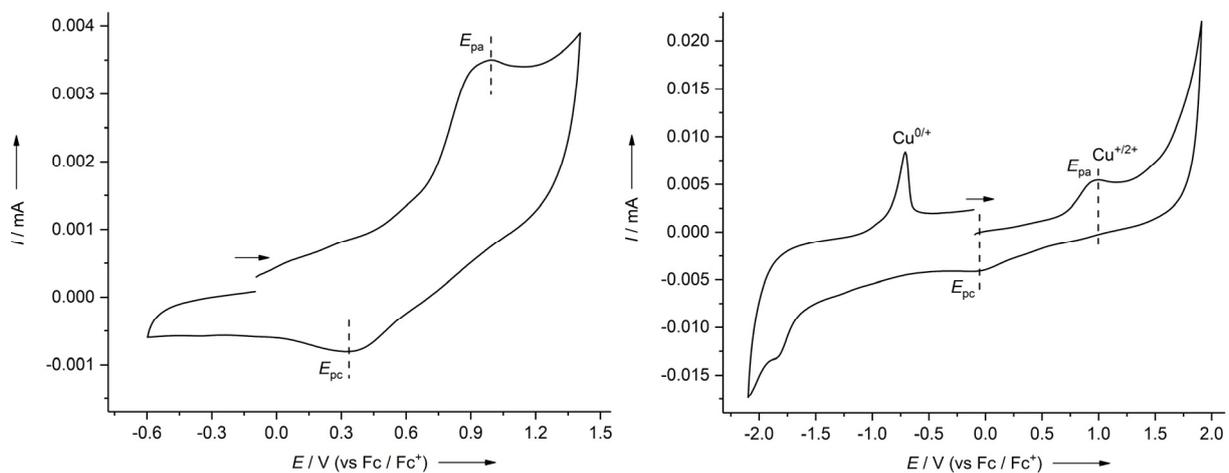


Abbildung 3.6.2 Cyclovoltammogramme $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ in $[\text{EMIm}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (GC-Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.05 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{EMIm}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ -Lösung, Vorschubgeschwindigkeit $v = 15$ bzw. 100 mV s^{-1} , $c = 0.011 \text{ mol L}^{-1}$ in $[\text{EMIm}][\text{BF}(\text{CN})_3]$).

4. ANORGANISCH-ORGANISCHE HYBRIDMATERIALIEN BASIEREND AUF CYANOBORAT-ANIONEN

4.1 Einführung

In den letzten Jahren haben Ionische Flüssigkeiten (ILs) in vielen Bereichen an Bedeutung gewonnen.^[75] Die meisten Studien diskutieren das Potenzial von ILs in der sogenannten „grünen Chemie“,^[160] mit dem Bestreben, organische Lösemittel, z. B. in der homogenen Katalyse, durch Ionische Flüssigkeiten zu ersetzen.^[161] Vorteile von Ionischen Flüssigkeiten gegenüber organischen Lösemitteln sind der niedrige Dampfdruck^[162] und eine meist hohe thermische, sowie elektrochemische Stabilität.^[65]

Daher finden Ionische Flüssigkeiten Anwendung in der Ionothermal-synthese von Metallorganischen Gerüsten (MOFs). Durch die hohen Konzentrationen von Kationen und Anionen in Ionischen Flüssigkeiten können neuartige MOF-Strukturen aufgebaut werden. Dabei dient die Ionische Flüssigkeit nicht nur als Reaktionsmedium, sondern beeinflusst den Strukturaufbau und trägt zum Ladungsausgleich bei. Beispielsweise sind die Kationen der Ionischen Flüssigkeit, in den häufigsten Strukturtypen, in den Hohlräumen der MOF-Strukturen eingelagert, um somit die anionische Ladung des Gerüsts auszugleichen.^[163-164] Die meisten der bekannten Verbindungen wurden ausgehend von Ionischen Flüssigkeiten mit [EMIm]⁺- und [BMIm]⁺-Kationen synthetisiert (EMIm = 1-Ethyl-3-methylimidazolium, BMIm = 1-Butyl-3-methylimidazolium). Beispiele dafür sind [EMIm][Zn(BTC)] (BTC = 1,3,5-Benzotricarboxylat),^[165] [BMIm]₂[Zn₄(BTC)₃(OH)(H₂O)₃],^[165] [EMIm]₂[Zn₃(BDC)₃Cl₂] (BDC = 1,4-Benzodicarboxylat),^[166] [EMIm]₂[Co₃(BDC)₃Br₂]^[167] und [EMIm][Co₂(HBTC)₂(4,4'-bpy)₃]Br (HBTC = einfach protoniertes 1,3,5-Benzotricarboxylat).^[168] Desweiteren ist auch das eindimensionale Koordinationspolymer ¹_∞{[C₄C₁Py][Cu(SCN)₂]} bekannt, welches ausgehend von Cu[SCN] und der Ionischen Flüssigkeit [C₄C₁Py][SCN] (C₄C₁Py = 1-Butyl-4-methylpyridinium) hergestellt wurde.^[169]

Beispiele solcher Verbindungen und Synthesen mit Ionischen Flüssigkeiten basierend auf Cyanoborat-Anionen sind erst seit kurzem bekannt.^[155] In der Ionischen Flüssigkeit [EMIm][B(CN)₄] wurden in Abhängigkeit von der Temperatur über Ionothermal-synthesen die neuartigen Koordinationspolymere ¹_∞[La(NO₃)₂{B(CN)₄}(H₂O)₄] und [EMIm]¹_∞[LaNO₃{B(CN)₄}₃(H₂O)₃] hergestellt.^[155] In diesem Kapitel werden neuartige, durch ionothermal-synthesen zugängliche, homoleptische Koordinationspolymere basierend auf verschiedenen Cyanoborat-Anionen vorgestellt.

4.2 Synthesen

Für die Synthesen der anorganisch-organischen Hybridmaterialien wurden unterschiedliche ionische Flüssigkeiten mit 1-Ethyl-3-methylimidazolium- ($[\text{EMIm}]^+$) oder 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-Kationen ($[\text{BMPL}]^+$) und den Cyanoborat-Anionen $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ eingesetzt (Abbildung 4.2.1). Die ionischen Flüssigkeiten fungieren hierbei als Reagenzien, Lösemittel und strukturdirigierende Mittel.

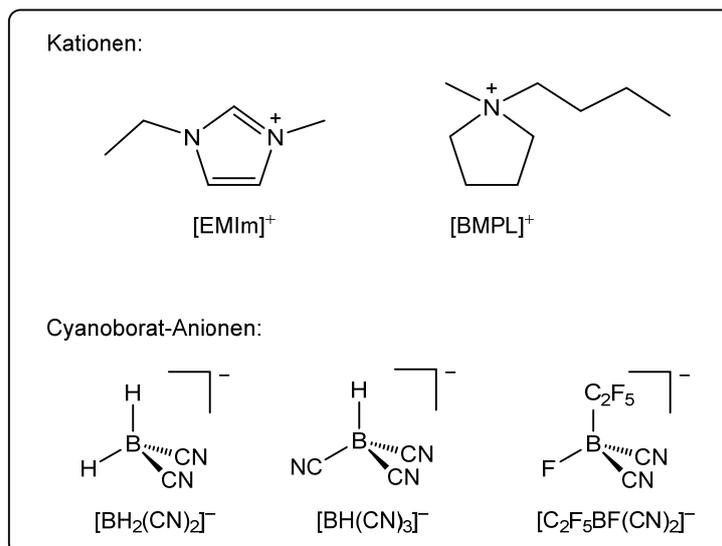
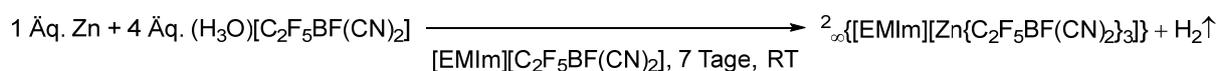
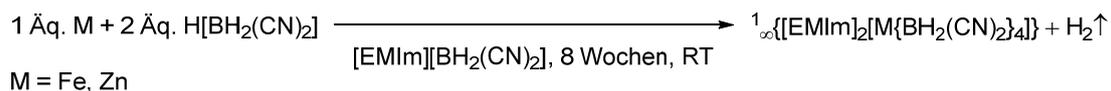


Abbildung 4.2.1 Übersicht der verwendeten Kationen und Cyanoborat-Anionen in den ionischen Flüssigkeiten.

Es wurden zwei Synthesemethoden zur Herstellung von anorganisch-organischen Hybridmaterialien entwickelt.

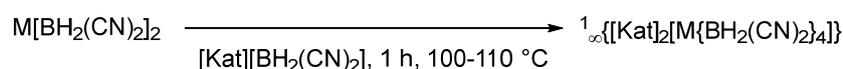
Ein Syntheseweg ist die direkte Umsetzung von elementaren Metallen mit den Säuren der Cyanoborat-Anionen. Auf diese Weise wurde kristallines Material der Koordinationspolymere $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ durch Umsetzung von Eisen- bzw. Zinkpulver mit dem Protonen-Salz des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions in der korrespondierenden ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ bei Raumtemperatur erhalten (Schema 4.2.2). Dabei werden die Metalle Eisen und Zink durch die Säure $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ von der Oxidationsstufe 0 in die Oxidationsstufe +2 oxidiert und im Verlauf der Reaktion Wasserstoff freigesetzt. Auf gleichem Syntheseweg wurde die Verbindung $^2_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Zn}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]\}$, ausgehend von dem Oxonium-Salz $(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$ in $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$, hergestellt. Diese Synthesemethode hat jedoch Nachteile. So wurden für die Synthesen von $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ sehr lange Reaktionszeiten von bis zu acht Wochen benötigt. Die Reaktionszeit kann durch Erhöhung der Temperatur nicht verkürzt werden, da sich das Protonen-Salz $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ schon bei Raumtemperatur langsam

unter Bildung des Borans $\text{BH}(\text{CN})_2$ zersetzt und diese Reaktion bei Temperaturen unter $100\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig abläuft (siehe Kapitel 2.6). Dies ist auch ein Grund dafür, dass für die hier gezeigten Beispiele, auch nach acht Wochen keine vollständige Umsetzung zu beobachten ist. Durch Bildung des Borans $\text{BH}(\text{CN})_2$ steht für die Reaktion mit Eisen bzw. Zink nicht genug Säure zu Verfügung, wodurch nicht umgesetztes Eisen- bzw. Zinkpulver zurückbleibt, das nur sehr schwierig aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann.



Schema 4.2.1 Synthese der eindimensionalen Koordinationspolymere ${}^1_\infty\{\text{[EMIm]}_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und ${}^1_\infty\{\text{[EMIm]}_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, sowie des zweidimensionalen Koordinationspolymers ${}^2_\infty\{\text{[EMIm][Zn}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]\}$.

Eine bessere Synthesemethode zur Herstellung der Hybridmaterialien ist die Ionothermalsynthese. Bei dieser Methode werden die Metallborate in ihrer korrespondierenden Ionischen Flüssigkeit suspendiert und das Reaktionsgemisch auf $100\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Sobald das Metallborat vollständig in der Ionischen Flüssigkeit gelöst ist, wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend kann das entsprechende auskristallisierte Koordinationspolymer von der Ionischen Flüssigkeit abgetrennt werden. Die Abtrennung der kristallinen Koordinationspolymere erfolgt entweder durch Filtration und nachfolgendes Waschen mit Dichlormethan oder durch Zentrifugieren mittels eines Zentrifugenröhrchens mit Frittenboden. Die eindimensionalen Koordinationspolymere ${}^1_\infty\{\text{[EMIm]}_2[\text{M}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (M = Fe, Co, Zn) und ${}^1_\infty\{\text{[BMPL]}_2[\text{M}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (M = Fe, Co, Zn) wurden durch Umsetzung der zweiwertigen Metallborate $\text{Fe}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ mit den Ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ bzw. $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ erhalten (Schema 4.2.2). Diese Koordinationspolymere sind aus zwei Kationen der entsprechenden Ionischen Flüssigkeit, einem Metall-Kation und vier $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen aufgebaut.

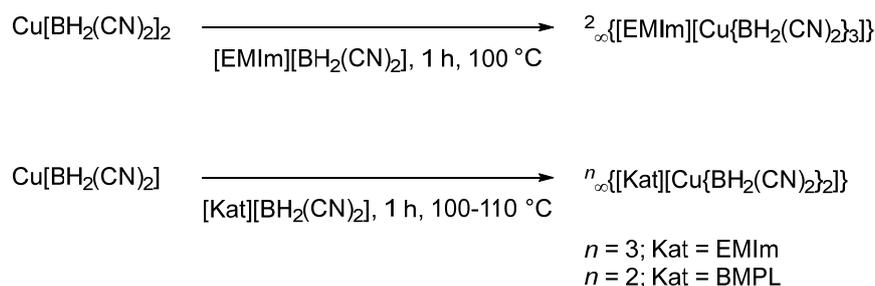


M = Fe, Co, Zn
Kat = EMIm, BMPL

Kat = EMIm; M = Fe, Co, Zn
Kat = BMPL; M = Fe, Zn

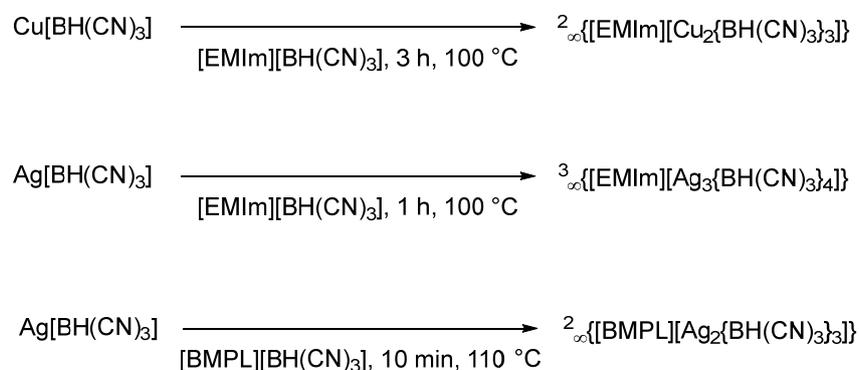
Schema 4.2.2 Synthese verschiedener eindimensionaler Koordinationspolymere basierend auf dem $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion.

Für die Reaktion von $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ wurde kein eindimensionales Koordinationspolymer, sondern ein zweidimensionales Koordinationspolymer erhalten, welches sich aus einem $[\text{EMIm}]^+$ -Kation, einem Kupfer(II)-Kation und drei $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen zusammensetzt. Die zwei- bzw. dreidimensionalen Koordinationspolymere ${}^3_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ und ${}^2_\infty\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen, ausgehend von dem Kupfer(I)-Salz $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, synthetisiert (Schema 4.2.3).



Schema 4.2.3 Synthese der zweidimensionalen Koordinationspolymere ${}^2_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3]\}$ und ${}^2_\infty\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$, sowie des dreidimensionalen Koordinationspolymers ${}^3_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$.

In den zuvor beschriebenen Synthesen wurden ausschließlich Koordinationspolymere erhalten, welche aus einem Metall-Kation und einer unterschiedlichen Anzahl an organischen Kationen, welche von den Ionischen Flüssigkeiten beigetragen werden, aufgebaut sind. Anders verhält es sich beim Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten und einwertigen Metall-Salzen des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions. Unter nahezu gleichen Reaktionsbedingungen, wie für die Synthese der vorherigen Koordinationspolymere, wurden die Koordinationspolymere ${}^2_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$, ${}^3_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$ und ${}^2_\infty\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ synthetisiert, welche aus einem organischen Kation und zwei bzw. drei Metall-Kationen aufgebaut sind (Schema 4.2.4).



Schema 4.2.4 Synthese der Koordinationspolymere ${}^2_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$, ${}^3_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$ und ${}^2_\infty\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$.

Desweiteren wurde untersucht, ob es möglich ist, Koordinationspolymere von den Cyanoborat-Anionen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ und $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ zu synthetisieren. Durch die Reaktion der Kupfer(II)-Salze von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ und $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ mit $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ bzw. $[\text{EMIm}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ unter gleichen Reaktionsbedingungen konnte mit dem $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion nur amorphes Material und mit $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ lediglich das kristalline Kupfer(II)-Salz $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ erhalten werden.

4.3 NMR-Spektroskopie

Die anorganisch-organischen Hybridmaterialien mit Cyanoborat-Anionen wurden umfassend NMR-spektroskopisch untersucht.

Für die Hybridmaterialien mit $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen werden in den ^1H -NMR-Spektren die Signale der am Boratom gebundenen Wasserstoffatome als Quartett bei chemischen Verschiebungen in einem Bereich von 0.50 bis 1.10 ppm mit einer $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von 94–95 Hz detektiert. Für die beiden Verbindungen $^3_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ und $^2_\infty\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ sind die Signale der Wasserstoffatome des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions stark verbreitert. Die chemische Verschiebung des ^{11}B -Kerns ist mit ca. -40 ppm ähnlich zu denen der Metall-Salze (vgl. Tabelle 3.3.1 in Kapitel 3.3) und des Tetraphenylphosphonium-Salzes des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions. In Abbildung 4.3.1 ist exemplarisch das ^1H -NMR-Spektrum von $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ gezeigt.

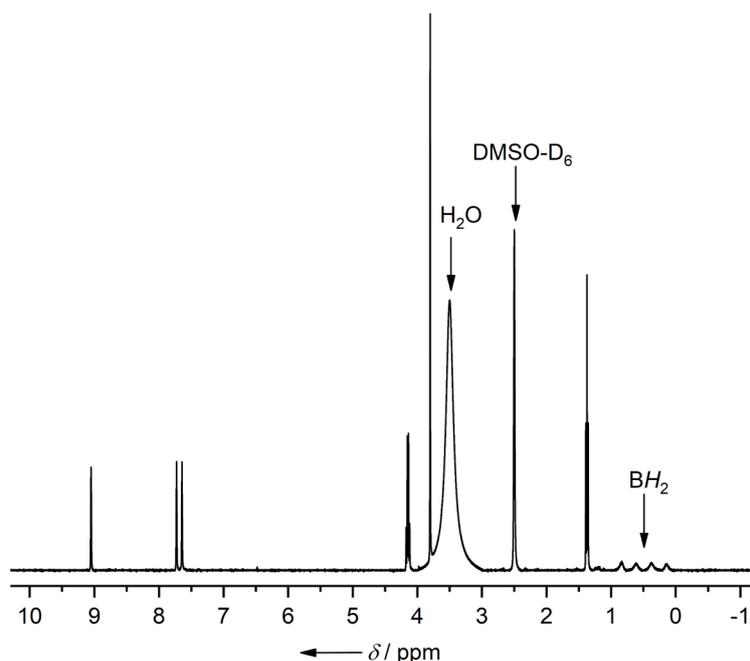


Abbildung 4.3.1 ^1H -NMR-Spektrum von $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ in DMSO-D_6 (400.1 MHz).

Die chemischen Verschiebungen der Signale der Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome in den ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren der organischen Kationen $[\text{EMIm}]^+$ und $[\text{BMPL}]^+$ in den Hybridmaterialien sind nahezu identisch mit denen der Kationen der reinen ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$,^[106] $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$,^[170] $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ ^[68] und $[\text{BMPL}][\text{BH}(\text{CN})_3]$.^[68]

Die Verschiebungen der Signale der am Boratom gebundenen Wasserstoffatome des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions der Verbindungen ${}^2_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$, ${}^3_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$ und ${}^2_\infty\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ mit ca. 1.70 ppm sind ähnlich zu der von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$.^[109] Die ^{11}B -NMR-Signale des ^{11}B -Kerns des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions werden bei ca. -40 ppm mit typischen Aufspaltungsmustern und Kopplungskonstanten von ca. 97 Hz detektiert und sind ähnlich zu denen von $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$. In Abbildung 4.3.2 ist exemplarisch das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von ${}^2_\infty\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ gezeigt.

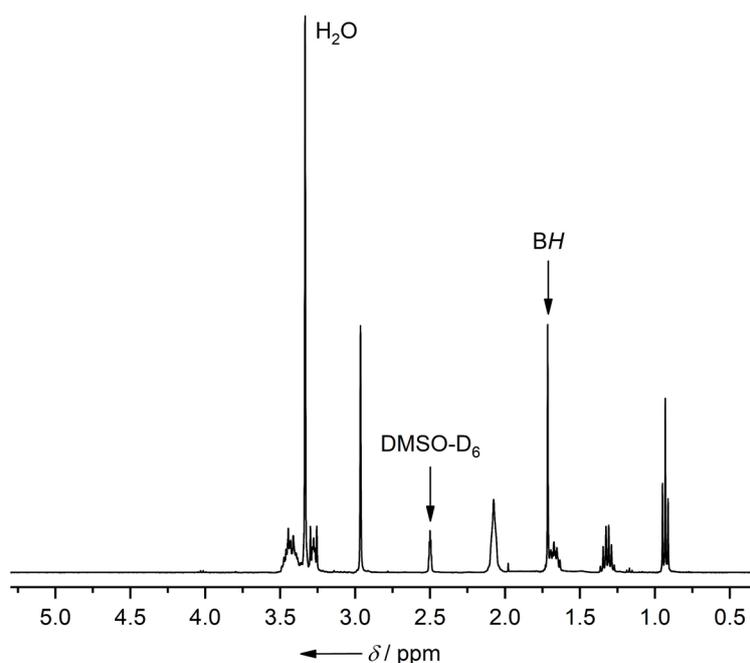


Abbildung 4.3.2 $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von ${}^2_\infty\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ in DMSO-D_6 (400.1 MHz).

4.4 Schwingungsspektroskopie

Ausgewählte experimentelle Bandenpositionen in den IR- und Raman-Spektren der anorganisch-organischen Hybridmaterialien sind in Tabelle 4.4.1 zusammengestellt und Abbildung 4.4.1 zeigt exemplarisch die IR- und Raman-Spektren von ${}^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, ${}^1_\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, ${}^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und ${}^2_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3]\}$.

Tabelle 4.4.1 Ausgewählte Schwingungsspektroskopische Daten der anorganischen-organischen Hybridmaterialien im Vergleich zu den korrespondierenden ionischen Flüssigkeiten [EMIm][BH₂(CN)₂], [BMPL][BH₂(CN)₂], [EMIm][BH(CN)₃] und [BMPL][BH(CN)₃].^[a]

Verbindung	IR			Raman		
	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{BH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{BH})$	$\nu(\text{CN})$	
[EMIm][BH ₂ (CN) ₂]	3155, 3114, 2987, 2961, 2945	2373	2190	2376		2193
¹ _∞ -{[EMIm] ₂ [Fe(BH ₂ (CN) ₂) ₄]}	3151, 3086, 2996, 2977, 2942	2430, 2406, 2392	2258, 2222, 2193	2419, 2395	2224, 2218, 2192	
¹ _∞ -{[EMIm] ₂ [Co(BH ₂ (CN) ₂) ₄]}	3151, 3087, 2997, 2977, 2944	2428, 2408, 2392	2261, 2227, 2192	2420, 2396	2230, 2191	
¹ _∞ -{[EMIm] ₂ [Zn(BH ₂ (CN) ₂) ₄]}	3152, 3086, 2996, 2977, 2942	2430, 2408, 2392	2257, 2227, 2194	2406, 2380	2252, 2218, 2205, 2195	
² _∞ -{[EMIm][Cu(BH ₂ (CN) ₂) ₃]}	3150, 3102, 2999, 2977, 2943	2422, 2392	2284, 2243, 2204, 2194	2417, 2396	2244, 2218, 2204	
³ _∞ -{[EMIm][Cu(BH ₂ (CN) ₂) ₂]}	3154, 3098, 2985, 2960, 2940	2378	2273, 2258, 2212, 2192	2380	2215	
[BMPL][BH ₂ (CN) ₂]	2966, 2938, 2877	2371	2190	2374	2191	
¹ _∞ -{[BMPL] ₂ [Fe(BH ₂ (CN) ₂) ₄]}	3023, 2963, 2931, 2876	2398, 2380	2257, 2225, 2194	2387	2228, 2218, 2193	
¹ _∞ -{[BMPL] ₂ [Zn(BH ₂ (CN) ₂) ₄]}	2965, 2934, 2876	2398, 2380	2257, 2231, 2192	2405, 2378	2252, 2218, 2194	
³ _∞ -{[BMPL][Cu(BH ₂ (CN) ₂) ₂]}	2964, 2936, 2876	2398, 2386	2276, 2249, 2202, 2192	2391	2214	
[EMIm][BH(CN) ₃]	3155, 3117, 2989, 2964, 2946	2410	2211	2416	2210	
² _∞ -{[EMIm][Cu ₂ (BH(CN) ₃) ₃]}	3160, 3148, 3117, 2988	2422	2234, 2212	2424	2239	
³ _∞ -{[EMIm][Ag ₃ (BH(CN) ₃) ₄]}	3157, 3118, 2997, 2980, 2959	2422	2258, 2231	2429	2235	
[BMPL][BH(CN) ₃]	2966, 2939, 2877	2408	2209	2414	2209	
² _∞ -{[BMPL][Ag ₂ (BH(CN) ₃) ₃]}	2968, 2939, 2878	2429, 2361	2259, 2237	2430	2237	

[a] Bandenposition in cm⁻¹.

Bei den Hybridmaterialien des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions werden mehrere CN-Schwingungen in einem Bereich von 2190 bis 2290 cm^{-1} beobachtet. Die CN-Schwingungsbanden in den Raman-Spektren der Verbindungen von $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und $^3_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ stimmen mit denen aus den IR-Spektren überein. Die BH-Schwingungen des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions liegen zwischen 2380 – 2450 cm^{-1} und sind ähnlich zu denen der Metall-Salze des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions. Charakteristische Bandenpositionen der CH-Streckschwingungen der organischen Kationen $[\text{EMIm}]^+$ und $[\text{BMPL}]^+$ der Ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ werden in einem Bereich von 2940 – 3160 cm^{-1} für das $[\text{EMIm}]^+$ -Kation und von 2870 – 3000 cm^{-1} für das $[\text{BMPL}]^+$ -Kation beobachtet.

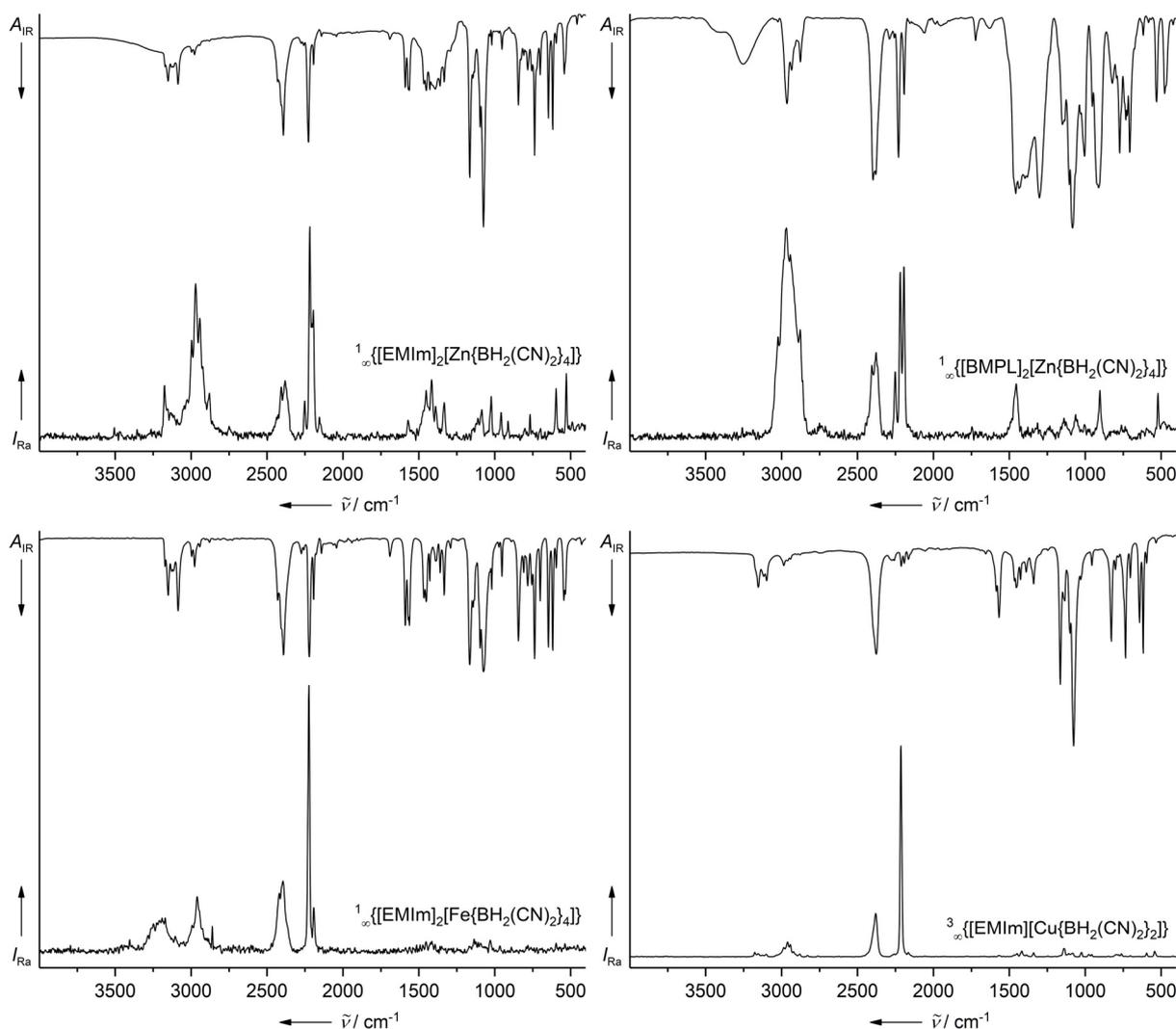


Abbildung 4.4.1 IR- und Raman-Spektren von $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und $^3_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$.

Die CN-Schwingungsbanden des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions der Verbindungen $^2_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$, $^3_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$ und $^2_\infty\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ liegen

zwischen 2210 und 2260 cm^{-1} . Die BH-Schwingungen des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions weisen Werte zwischen 2360–2430 cm^{-1} auf und sind ähnlich zu denen von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$,^[109] $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$. In Abbildung 4.4.2 sind exemplarisch die IR-Spektren der Verbindungen ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ und ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ gezeigt.

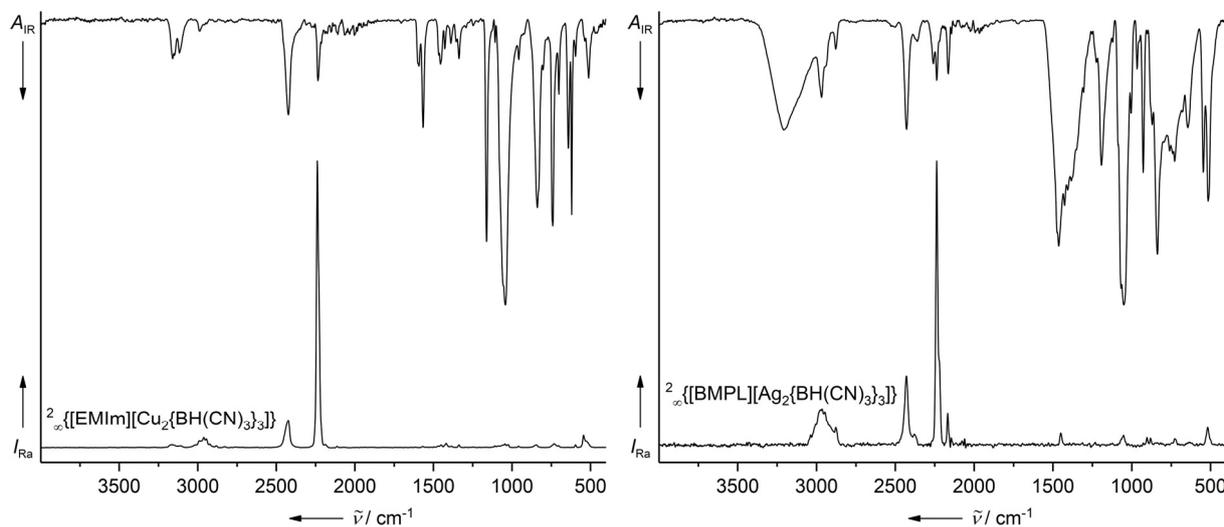


Abbildung 4.4.2 IR- und Raman-Spektren von ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ (links) und ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ (rechts).

Im Vergleich zu den IR- und Raman-Daten der anorganisch-organischen Hybridmaterialien wird für die CN-Streckschwingung für die korrespondierenden Ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_3]$ und $[\text{BMPL}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ nur eine Bande in den IR- bzw. Raman-Spektren beobachtet. Die Bandenposition der CN-Schwingung für das $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion in den Ionischen Flüssigkeiten liegt bei 2190 cm^{-1} und für das $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion bei 2211 bzw. 2009 cm^{-1} (Tabelle 4.4.1). Die CN-Schwingung in den Ionischen Flüssigkeiten weist im Vergleich zu den Metall-Boraten (vgl. Tabelle 3.5.1 in Kapitel 3.5) niedrigere Wellenzahlen auf, da in den Ionischen Flüssigkeiten zwischen den Kationen und den Cyanoborat-Anionen nur sehr geringe Wechselwirkungen herrschen. In den Metall-Boraten hingegen sind relativ starke Wechselwirkungen zwischen den Metall-Kationen und den Borat-Anionen vorhanden, woraus eine Verschiebung von $\tilde{\nu}(\text{CN})$ zu höheren Wellenzahlen resultiert. In den Hybridmaterialien liegen ungebundene neben koordinierten Cyanogruppen vor. Für die ungebundenen Cyanogruppen ist $\tilde{\nu}(\text{CN})$ nahezu identisch zu denen der reinen Ionischen Flüssigkeit, während die Lage der CN-Schwingungsbanden der koordinierten Cyanogruppen in den Hybridmaterialien relativ ähnlich zu denen, wie sie in den Metall-Boraten beobachtet werden sind (Tabelle 4.4.1).

4.5 Einkristallstrukturanalysen

Die Cyanoborat-Anionen $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ in den folgenden untersuchten Einkristallen der anorganisch-organischen Hybridmaterialien sind tetraedrisch aufgebaut und die experimentell bestimmten Bindungsparameter sind ähnlich zu denen der in Kapitel 3 vorgestellten Molekülstrukturen der Metall-Salze basierend auf Cyanoborat-Anionen und zu literaturbekannten Strukturen des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions.^[106, 109]

In Tabelle 4.5.3 am Ende dieses Unterkapitels sind die experimentellen Bindungsparameter der Cyanoborat-Anionen $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ zusammengefasst.

Für Strukturuntersuchungen geeignete Kristalle der Verbindungen $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und $^2_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Zn}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]\}$ wurden aus den Ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ bzw. $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$ durch Umsetzung von Eisen- und Zinkpulver mit den Säuren $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ bzw. $(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$ erhalten. Kristalle der Verbindungen $^1_\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^2_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3]\}$, $^3_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$, $^2_\infty\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$, $^2_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$, $^3_\infty\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$ und $^2_\infty\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ wurden durch langsames Abkühlen von 100–110 °C heißen Lösungen von $\text{Fe}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$, $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$, $\text{Co}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$, $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$, $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ in ihren korrespondierenden Ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ bzw. $[\text{BMPL}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ erhalten. Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in den Tabellen 12.5.3.1 bis 12.5.3.5 zusammengestellt.

Die Verbindungen $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und $^1_\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ liegen im Kristall als eindimensionale Koordinationspolymere vor und kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $I2/a$, $I2/m$ bzw. $C2/c$. Ausgewählte Bindungsparameter dieser Verbindungen sind in Tabelle 4.5.1 aufgeführt und in Abbildung 4.5.1 sind exemplarisch Ausschnitte aus den Molekülstrukturen der Verbindungen $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und $^1_\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ im Kristall gezeigt. Die Verbindungen $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und $^1_\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ sind anionische eindimensionale Koordinationspolymere, deren negative Ladung durch die $[\text{EMIm}]^+$ - bzw. $[\text{BMPL}]^+$ -Kationen der Ionischen Flüssigkeiten ausgeglichen wird.

Tabelle 4.5.1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $^1_{\infty}\{[EMIm]_2[Fe(BH_2(CN))_2]_4\}$, $^1_{\infty}\{[BMPL]_2[Fe(BH_2(CN))_2]_4\}$, $^1_{\infty}\{[EMIm]_2[Co(BH_2(CN))_2]_4\}$, $^1_{\infty}\{[EMIm]_2[Zn(BH_2(CN))_2]_4\}$ und $^1_{\infty}\{[BMPL]_2[Zn(BH_2(CN))_2]_4\}$.^[a]

Parameter	$^1_{\infty}\{[EMIm]_2[Fe(BH_2(CN))_2]_4\}$	$^1_{\infty}\{[BMPL]_2[Fe(BH_2(CN))_2]_4\}$	$^1_{\infty}\{[EMIm]_2[Co(BH_2(CN))_2]_4\}$	$^1_{\infty}\{[EMIm]_2[Zn(BH_2(CN))_2]_4\}$	$^1_{\infty}\{[BMPL]_2[Zn(BH_2(CN))_2]_4\}$
$d(M-N1)$	2.1527(14)	2.1573(15)	2.1003(13)	2.1551(11)	2.1419(13)
$d(M-N2)$	2.1304(14)	2.1573(15)	2.1228(13)	2.1206(11)	2.1419(13)
$d(M-N3)$	2.1442(14)	2.148(2)	2.1135(13)	2.1408(11)	2.122(2)
$\angle(N1-M-N1)$	88.04(7)	88.24(7)	87.82(7)	87.61(6)	88.53(7)
$\angle(N1-M-N2)$	91.98(5)	91.76(7)	92.11(5)	92.03(4)	91.47(7)
$\angle(N1-M-N3)$	179.61(5)	180.00(9)	179.67(5)	179.49(4)	180.00(6)
$\angle(N1-M-N3)$	87.64(5)	89.88(5)	89.54(5)	87.53(4)	89.83(3)
$\angle(N1-M-N3)$	89.94(5)	90.12(4)	92.65(5)	89.82(4)	90.17(5)
$\angle(N2-M-N2)$	88.00(7)	88.24	87.96(7)	88.32(6)	88.53(7)
$\angle(N2-M-N3)$	89.67(5)	89.89(5)	87.67(5)	89.80(4)	89.83(5)
$\angle(N2-M-N3)$	92.75(5)	90.12(4)	90.14(5)	92.84(4)	90.16(3)
$\angle(N3-M-N3)$	176.64(7)	179.987	176.96(7)	176.33(6)	179.98(7)
$\angle(M-N1-C1)$	170.13(13)	170.77(13)	172.00(12)	170.07(10)	170.38(12)
$\angle(M-N2-C2)$	171.61(13)	170.77(13)	170.70(12)	171.1(1)	170.38(12)
$\angle(M-N3-C3)$	172.46(13)	179.6(2)	172.76(12)	172.7(1)	179.9(2)

[a] d in Å, \angle in °.

Die Molekülstrukturen von ${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, ${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, ${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, ${}^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und ${}^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ im Kristall besitzen alle denselben strukturellen Aufbau, welcher sich aus einem Metall-Fragment mit zwei $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen und zwei Bausteinen der Ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ bzw. $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ zusammensetzt. Die Metall-Kationen werden verzerrt oktaedrisch von sechs $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen über die Stickstoffatome der Cyanogruppe koordiniert. Hierbei koordinieren die Cyanoborat-Anionen in den äquatorialen Positionen verbrückend zwischen den benachbarten Metall-Kationen. Die $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen der Ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ bzw. $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ koordinieren an den axialen Positionen des Oktaeders und vervollständigen somit die Koordinationssphäre an den Metallzentren. Die N–M–N-Bindungswinkel mit Werten zwischen $87.53(4)$ – $92.84(4)^\circ$ bzw. $176.33(6)$ – $180.00(9)^\circ$ weichen leicht von den idealen Oktaederwinkeln von 90 und 180° ab.

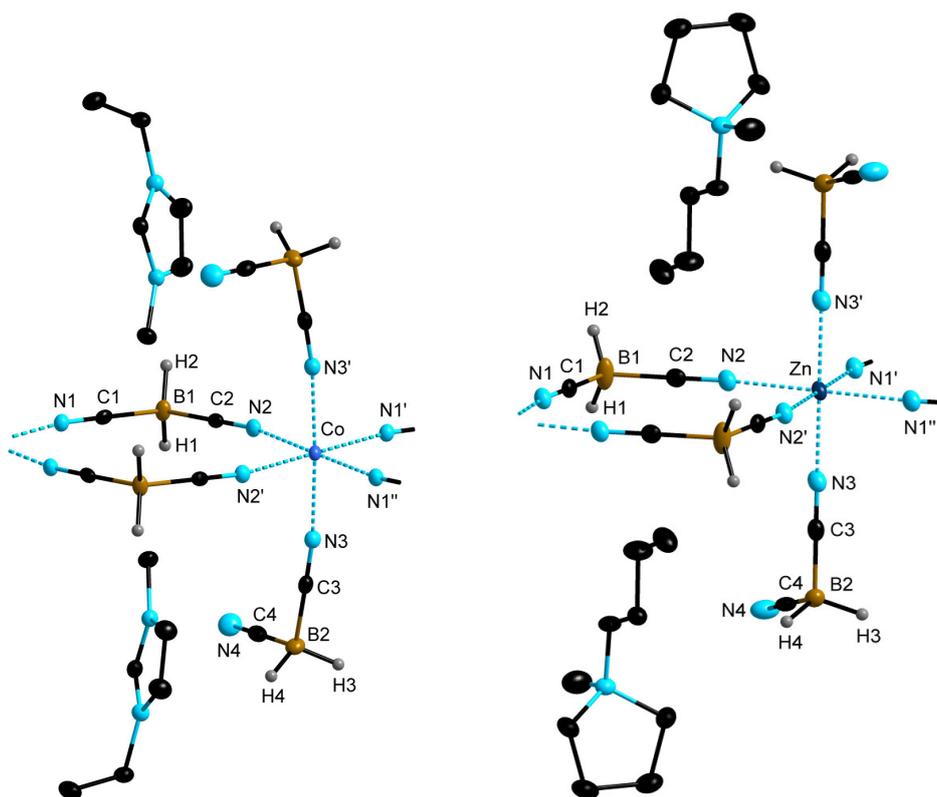


Abbildung 4.5.1 Ausschnitte aus den Molekülstrukturen von ${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (links) und ${}^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der $[\text{EMIm}]^+$ - und $[\text{BMPL}]^+$ -Kationen sind nicht dargestellt).

Die Fe–N- und Zn–N-Bindungslängen sind mit Werten zwischen $2.1206(11)$ und $2.1551(11)$ Å sehr ähnlich und stimmen sehr gut mit den Werten der Verbindungen ${}^2_{\infty}[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})_2]$ ($2.1649(12)$ Å), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}_2]$ ($2.162(2)$ Å)^[89] und $\text{Zn}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$

(2.136(2) Å)^[87] überein. Im Vergleich dazu sind die Co–N-Bindungslängen von 2.1003(13)–2.1228(13) Å leicht verkürzt und stehen in guter Übereinstimmung mit den Co–N-Bindungslängen der Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (siehe Kapitel 3.4 Tabelle 3.4.3). In Abbildung 4.5.2 sind stellvertretend für die eindimensionalen Koordinationspolymere des Typs ${}^1_{\infty}\{[\text{Kat}]_2[\text{M}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (Kat = [EMIm]⁺, [BMPL]⁺; M = Fe, Co, Zn) Ausschnitte aus den eindimensionalen Ketten von ${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und ${}^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ gezeigt. Hierbei zeigt sich, dass die [EMIm]⁺- bzw. [BMPL]⁺-Kationen in die Hohlräume zwischen den Oktaedern eingelagert werden.

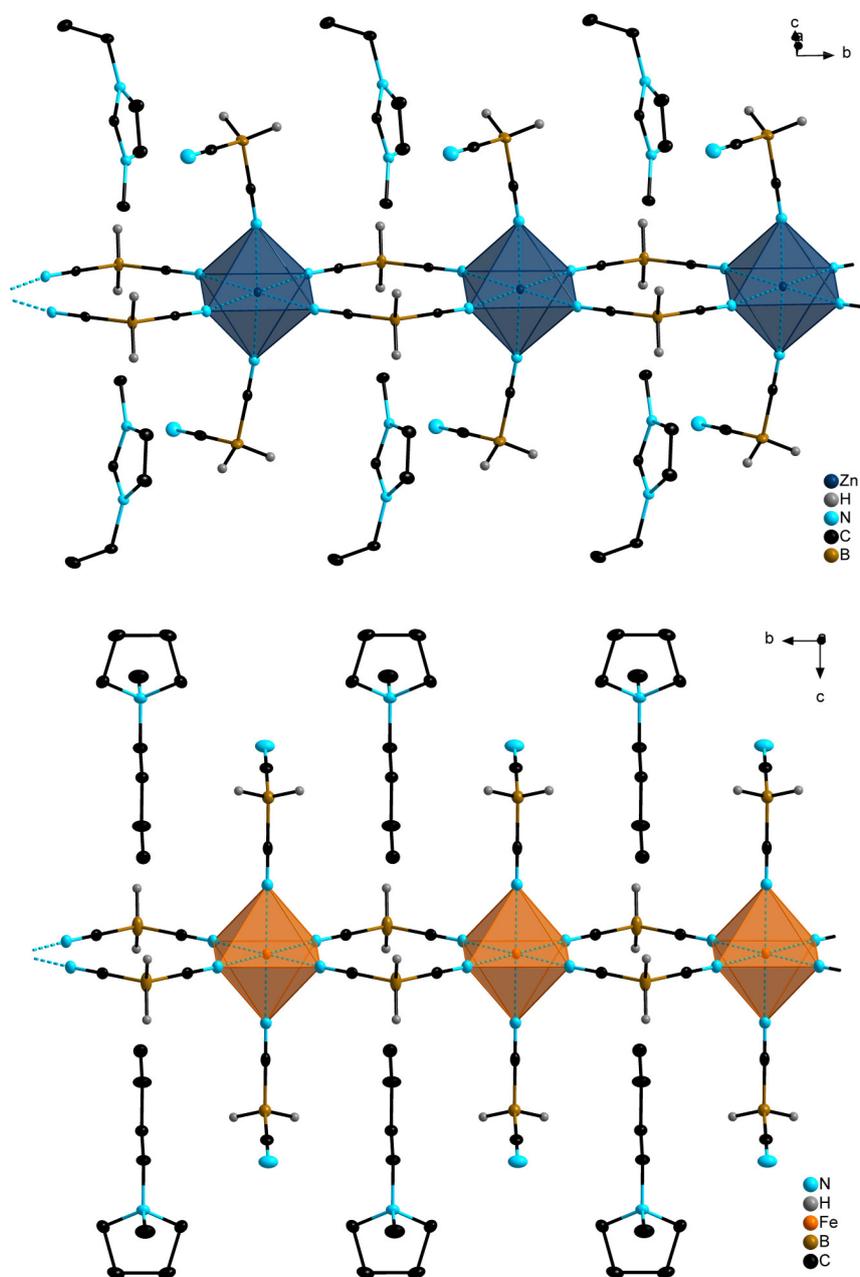


Abbildung 4.5.2 Ausschnitte aus den eindimensionalen Ketten von ${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (oben) und ${}^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (unten, Schwingungsellipsoide mit 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der [EMIm]⁺- und [BMPL]⁺-Kationen sind nicht dargestellt).

Die Verbindung ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Zn}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]\}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Ein Ausschnitt aus der Struktur im Kristall ist in Abbildung 4.5.3 gezeigt. Im Gegensatz zu der Verbindung ${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ bildet ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Zn}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]\}$ eine anionische zweidimensionale Netzwerkstruktur aus, dessen negative Ladung durch die $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen von der zur Synthese verwendeten Ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$ ausgeglichen wird. Das Zn^{2+} -Kation wird verzerrt oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen der $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen koordiniert. Zwei $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen koordinieren wie in der Struktur von ${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ verbrückend zwischen den Zn^{2+} -Kationen, woraus eine Kettenstruktur resultiert. Die Cyanoborat-Anionen an den axialen Positionen des Oktaeders koordinieren an weitere Zink-Kationen, wodurch die einzelnen Ketten miteinander verbunden werden und letztendlich die zweidimensionale Netzwerkstruktur gebildet wird. Die Zn–N-Bindungslängen mit Werten zwischen 2.119(6) und 2.170(6) Å sind ähnlich zu denen von ${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (Tabelle 4.5.1).

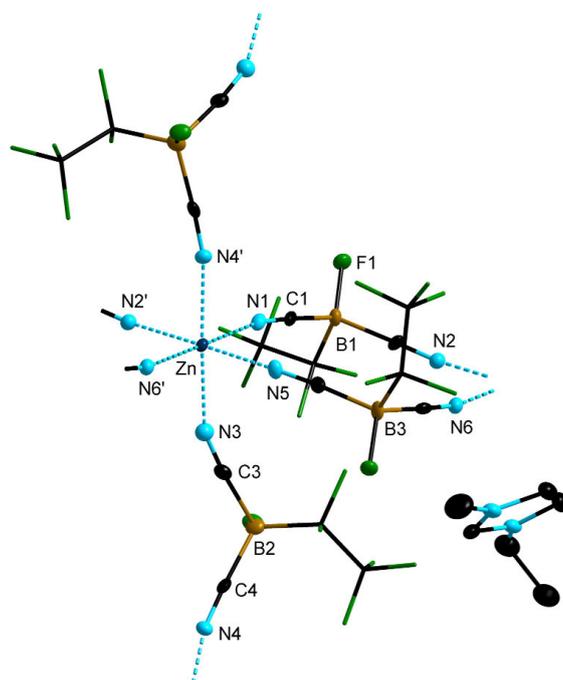


Abbildung 4.5.3 Ausschnitt aus der Molekülstruktur von ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Zn}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]\}$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Zn–N1 2.136(6), Zn–N2 2.125(6), Zn–N3 2.170(6), Zn–N4 2.147(6), Zn–N5 2.130(6), Zn–N6 2.119(6); N1–Zn–N2 91.9(2), N1–Zn–N3 85.7(2), N1–Zn–N4 89.6(2), N1–Zn–N5 88.7(2), N1–Zn–N6 179.0(2), N2–Zn–N3 92.5(2), N2–Zn–N4 87.1(2), N2–Zn–N5 179.1(2), N2–Zn–N6 88.7(2), N3–Zn–N4 175.3(2), N3–Zn–N5 86.8(2), N3–Zn–N6 95.1(2), N4–Zn–N5 93.7(2), N4–Zn–N6 89.6(2), N5–Zn–N6 90.7(2), Zn–N1–C1 169.6(6), Zn–N2–C2 167.8(6), Zn–N3–C3 158.6(5), Zn–N4–C4 166.2(6), Zn–N5–C5 169.5(5), Zn–N6–C6 169.3(5).

${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3]\}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Wie das Zn^{2+} -Kation in ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Zn}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]\}$ ist das Cu^{2+} -Kation verzerrt oktaedrisch von sechs

Stickstoffatomen der Cyanoborat-Anionen koordiniert (Abbildung 4.5.4). Zwei $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen koordinieren verbrückend an die äquatorialen Positionen des Oktaeders zwischen den benachbarten Cu^{2+} -Kationen. Die $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen an den axialen Positionen des Oktaeders koordinieren an weitere Cu^{2+} -Kationen und verbinden somit die einzelnen Kettenstränge untereinander. In Verbindung ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3]\}$ liegen mit N–Cu–N-Bindungswinkeln von $89.26(9)$ – $90.74(9)^\circ$ bzw. $180.00(12)^\circ$ fast perfekte Oktaederwinkel von 90 und 180° vor. Im Gegensatz zu der Zn^{2+} -Verbindung ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Zn}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]\}$ mit $3d^{10}$ -Elektronenkonfiguration und in etwa gleich langen Zn–N-Bindungen, weist die Verbindungen ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3]\}$ mit $3d^9$ -Konfiguration zwei lange ($2.409(3)$ Å) und vier kurze ($1.991(3)$ – $1.994(3)$ Å) Cu–N-Bindungslängen auf. Die Jahn-Teller-Verzerrung^[147] hat zur Folge, dass ein entlang der N1–Cu–N1''-Achse getreckter Oktaeder vorliegt. Die Cu–N-Bindungslängen sind ähnlich zu denen der Kupfer(II)-Salze $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ und $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ (vgl. Tabelle 3.4.2 in Kapitel 3.4)

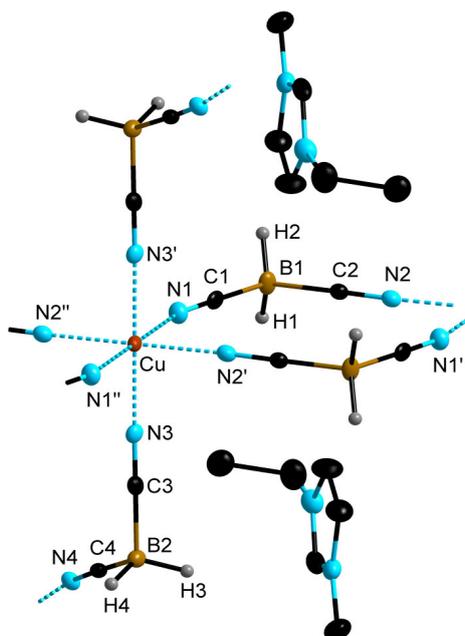


Abbildung 4.5.4 Ausschnitt aus der Molekülstruktur von ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3]\}$ im Kristall (Schwingsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen sind nicht dargestellt) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel $[\circ]$: Cu–N1 2.409(3), Cu–N2 1.991(2), Cu–N3 1.994(2), Cu–N4 1.992(2); N1–Cu–N1'' 180.00(6), N1–Cu–N2' 89.26(9), N1–Cu–N2'' 90.74(9), N1–Cu–N3 89.93(9), N1–Cu–N3' 90.07(9), N2'–Cu–N2'' 180.00(12), N2'–Cu–N3 90.17(9), N2'–Cu–N3' 89.83(9), N3–Cu–N3' 180.000, Cu–N1–C1 160.6(2), Cu–N2–C2 178.1(2), Cu–N3–C3 176.1(2), Cu–N4–C4 172.2(2).

In Abbildung 4.5.5 sind Ausschnitte aus den zweidimensionalen Netzwerkstrukturen von ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Zn}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]\}$ und ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3]\}$ gezeigt. Ähnlich zu den Verbindungen ${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und ${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ sind die $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen in ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3]\}$ in die Hohlräume zwischen den Oktaedern eingelagert.

Anders verhält es sich für die Struktur von ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Zn}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]\}$. Hier werden die $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen nicht in die Hohlräume zwischen den Oktaedern eingelagert, sondern sind neben den Hohlräumen angeordnet. Dies ist auf den sterischen Anspruch der Perfluoralkyl-Gruppe des $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ -Anions zurückzuführen, da die Perfluoralkyl-Gruppen der $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen, welche an die axialen Positionen des Oktaeders koordinieren, die freien Hohlräume blockieren und die $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen somit in diese nicht eingelagert werden können.

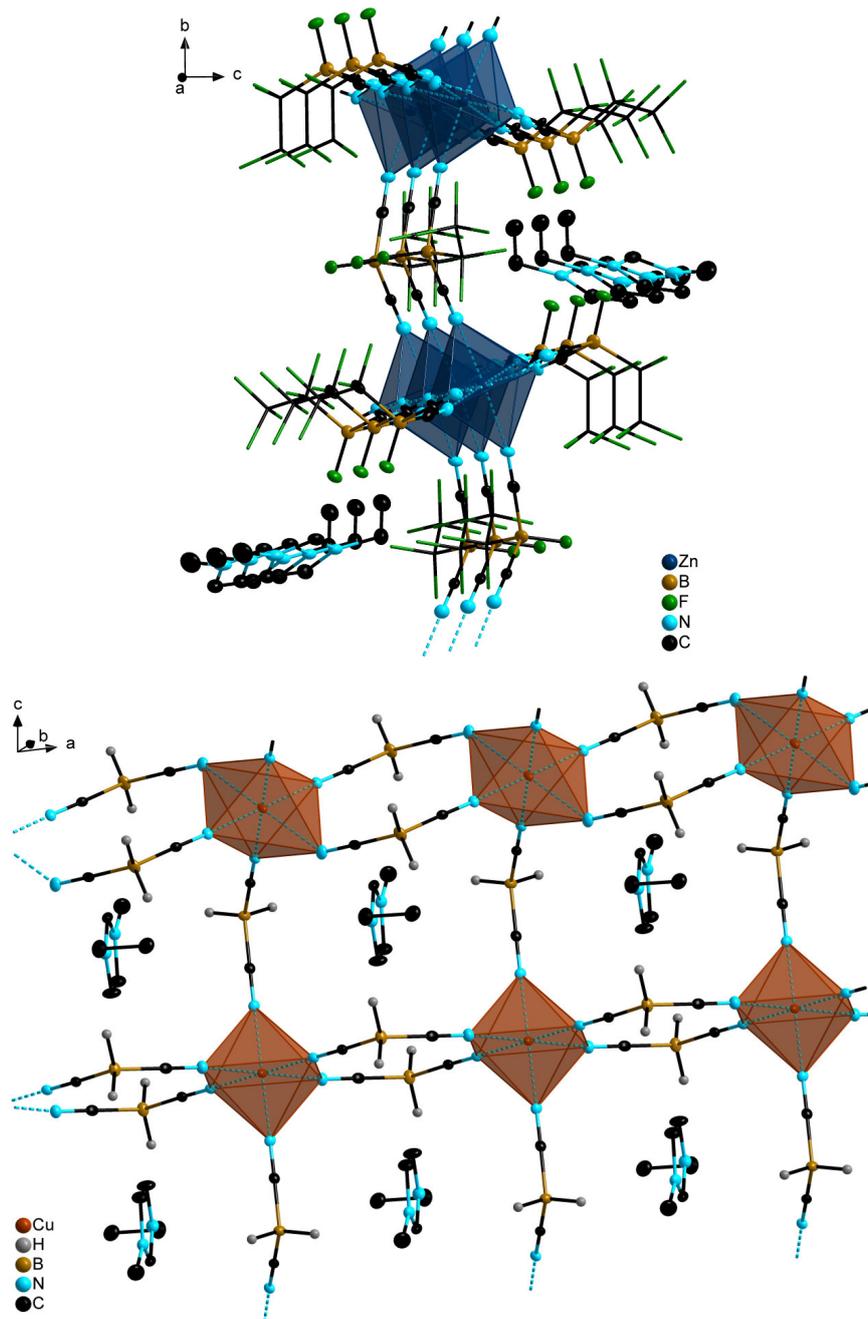


Abbildung 4.5.5 Ausschnitte aus den zweidimensionalen Netzwerkstrukturen von ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Zn}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]\}$ (oben) und ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3]\}$ (unten, Schwingungsellipsoide mit 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen sind nicht dargestellt).

Die Verbindungen ${}^3\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ und ${}^2\infty\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen Cc bzw. $P2_1/n$. Ausgewählte Bindungsparameter dieser Verbindungen sind in Tabelle 4.5.2 aufgeführt und in Abbildung 4.5.6 Ausschnitte aus den Molekülstrukturen von ${}^3\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ und ${}^2\infty\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ dargestellt.

Tabelle 4.5.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen ${}^3\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ und ${}^2\infty\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$.^[a]

Parameter	${}^3\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$	${}^2\infty\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$
$d(\text{Cu}-\text{N}1)$	1.985(2)	1.977(2)
$d(\text{Cu}-\text{N}2)$	1.983(2)	1.967(2)
$d(\text{Cu}-\text{N}3)$	1.993(2)	2.008(2)
$d(\text{Cu}-\text{N}4)$	2.002(2)	2.039(2)
$\angle(\text{N}1-\text{Cu}-\text{N}2)$	109.89(10)	120.25(7)
$\angle(\text{N}1-\text{Cu}-\text{N}3)$	119.15(9)	106.69(7)
$\angle(\text{N}1-\text{Cu}-\text{N}4)$	103.93(9)	105.81(7)
$\angle(\text{N}2-\text{Cu}-\text{N}3)$	106.14(9)	112.34(7)
$\angle(\text{N}2-\text{Cu}-\text{N}4)$	113.00(9)	107.03(7)
$\angle(\text{N}3-\text{Cu}-\text{N}4)$	104.81(9)	103.23(6)
$\angle(\text{Cu}-\text{N}1-\text{C}1)$	170.3(2)	174.0(2)
$\angle(\text{Cu}-\text{N}2-\text{C}2)$	174.1(2)	173.0(2)
$\angle(\text{Cu}-\text{N}3-\text{C}3)$	172.2(2)	170.75(15)
$\angle(\text{Cu}-\text{N}4-\text{C}4)$	172.3(2)	163.54(15)

[a] d in Å, \angle in °.

Beide Molekülstrukturen besitzen die gleiche Zusammensetzung und sind aus einer Einheit des Kupfer(I)-Salzes $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und der Ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ bzw. $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ aufgebaut. Obwohl die beiden Verbindungen eine ähnliche Zusammensetzung besitzen, die sich nur in der Art des organischen Kations unterscheidet, bilden die anionischen Einheiten unterschiedliche Koordinationspolymere aus. So bildet die Verbindung ${}^3\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ eine dreidimensionale Netzwerkstruktur aus wohingegen ${}^2\infty\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ als zweidimensionales Koordinationspolymer vorliegt. In beiden Strukturen werden die Cu^+ -Kationen von vier $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen über die Stickstoffatome der Cyanogruppen tetraedrisch koordiniert. Die Tetraeder weisen mit N–Cu–N-Bindungswinkeln von 103.23(6)–120.25(7)° eine stark verzerrte Geometrie (Tabelle 4.5.2) auf. Die $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen koordinieren über ihre Cyanogruppen an weitere benachbarte Cu^+ -Kationen. Durch die unterschiedliche Verknüpfung der Cu^+ -Kationen in den Molekülstrukturen von ${}^3\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ und ${}^2\infty\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ kommt es zu der Ausbildung der verschiedenen Netzwerkstrukturen. In der Struktur von

${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ werden im Gegensatz zu ${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$, durch die verbrückende Koordination von zwei $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen an die Cu^+ -Kationen, dimere Einheiten gebildet (Abbildung 4.5.6). Die Cu–N-Bindungen in ${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ und ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ weisen nahezu identische Bindungslängen auf und sind ähnlich zu der Verbindung $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (1.976(2) Å).^[134]

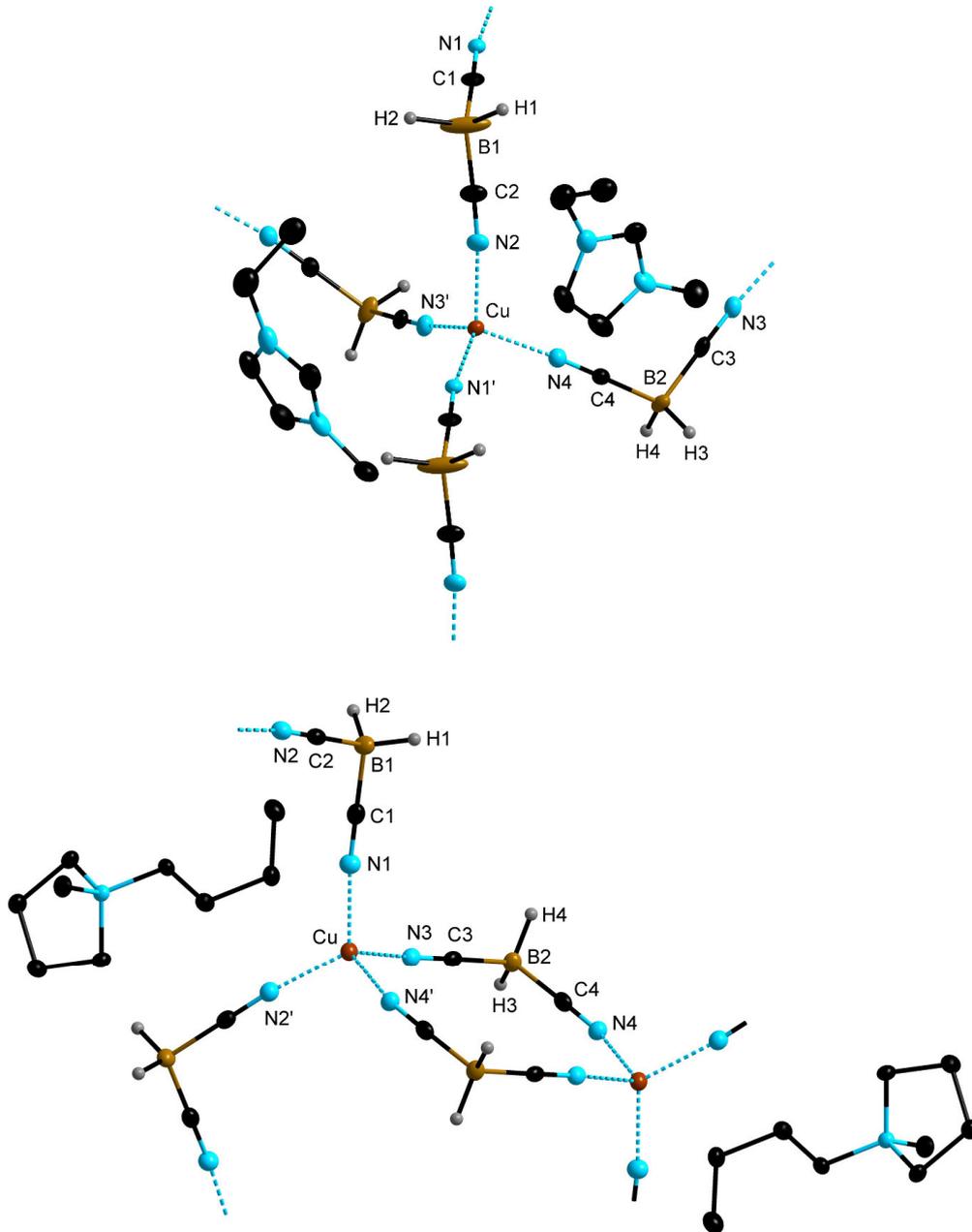


Abbildung 4.5.6 Ausschnitte aus den Molekülstrukturen von ${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ (oben) und ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ (unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der $[\text{EMIm}]^+$ - und $[\text{BMPL}]^+$ -Kationen sind nicht dargestellt).

Abbildung 4.5.7 zeigt Ausschnitte aus den Koordinationspolymeren von ${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ und ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$. Die $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen sind in der dreidimensionalen Netzwerkstruktur von ${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ in den Hohlräumen

zwischen den Tetraedern eingelagert. Im Gegensatz dazu werden die [BMPL]⁺-Kationen nicht in die Hohlräume von ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ eingelagert, sondern sind unter bzw. über der zweidimensionalen Netzwerkstruktur angeordnet. Dies ist auf den größeren sterischen Anspruch des [BMPL]⁺-Kations zurückzuführen.

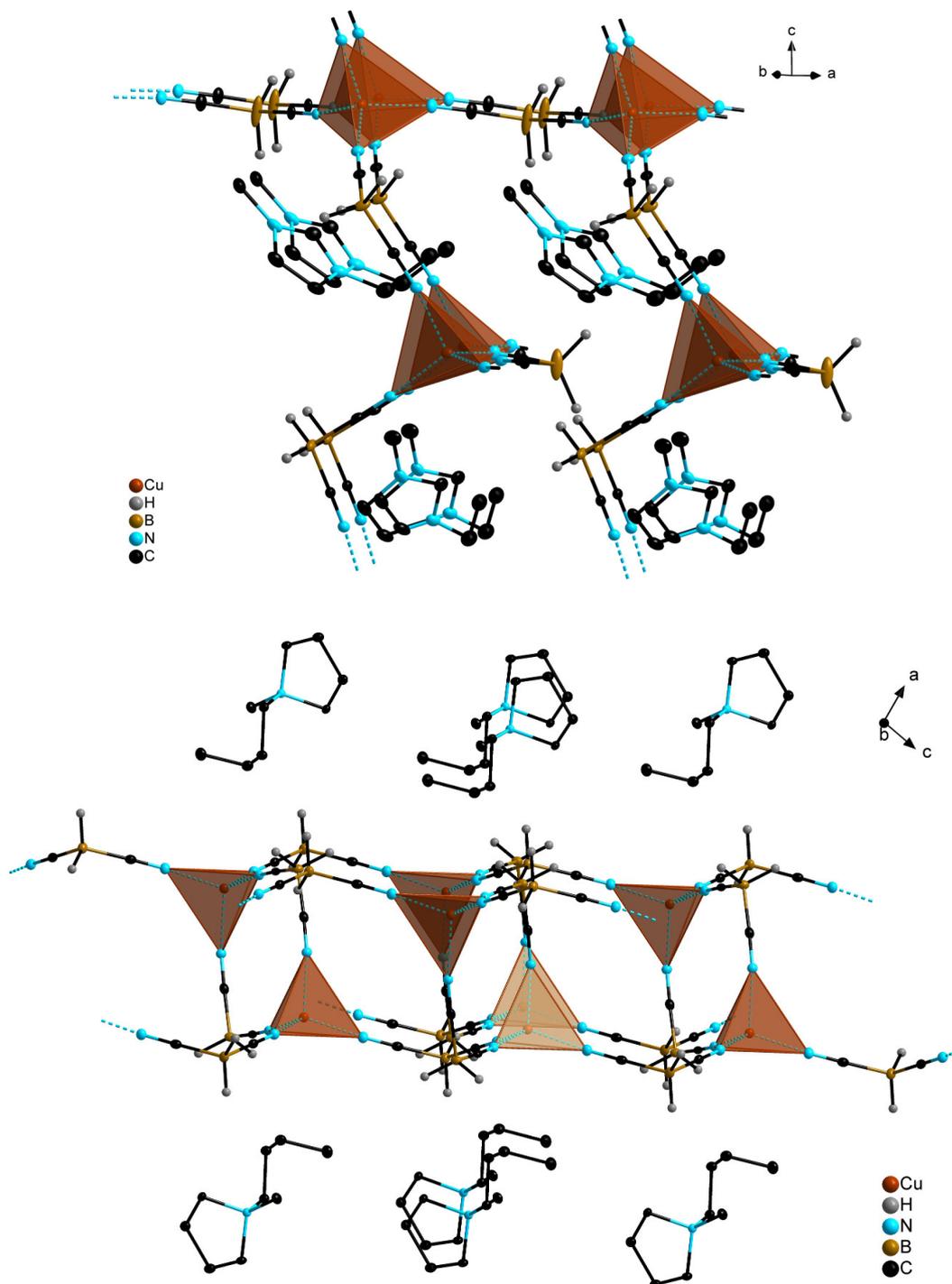


Abbildung 4.5.7 Ausschnitte aus den drei- bzw. zweidimensionalen Netzwerkstrukturen von ${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ (oben) und ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ (unten, Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der [EMIm]⁺- und [BMPL]⁺-Kationen sind nicht dargestellt).

${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen sind über mehrere Positionen fehlgeordnet. Abbildung 4.5.8 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur im Kristall der Verbindung ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$. ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ bildet eine zweidimensionale Netzwerkstruktur aus und ist aus zwei Formeleinheiten des Kupfer(I)-Salzes $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und einer der Ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ aufgebaut. Die Cu^+ -Kationen werden, von vier $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die N–Cu–N-Bindungswinkel weniger stark vom idealen Tetraederwinkel abweichen, als für die Verbindungen ${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ und ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$. Die Cu–N-Bindungslängen mit Werten zwischen 1.978(2) und 1.999(2) Å sind ähnlich zu denen der Koordinationspolymere ${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ und ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$.

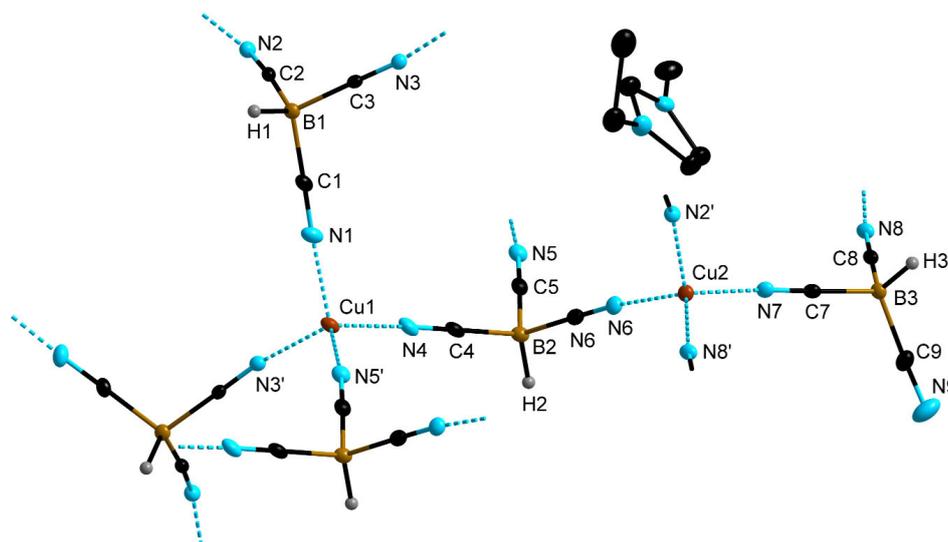


Abbildung 4.5.8 Ausschnitt aus der Molekülstruktur von ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Cu1–N1 1.999(2), Cu1–N3' 1.980(2), Cu1–N4' 1.978(2), Cu1–N5' 1.990(2); N1–Cu1–N3' 111.17(8), N1–Cu1–N4 107.92(9), N1–Cu1–N5' 108.22(8), N3'–Cu1–N4 112.14(8), N3'–Cu1–N5' 106.70(8), N4–Cu1–N5' 110.64(8), Cu1–N1–C1 177.6(2), Cu1–N3'–C3' 171.9(2), Cu1–N4–C4 177.2(2), Cu1–N5'–C5' 172.0(2).

In Abbildung 4.5.9 ist ein Ausschnitt aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur von ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ entlang der c -Achse dargestellt. Wie für die zuvor beschriebene Struktur von ${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ werden die $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen in den freien Hohlräumen der zweidimensionalen Netzwerkstruktur eingelagert.

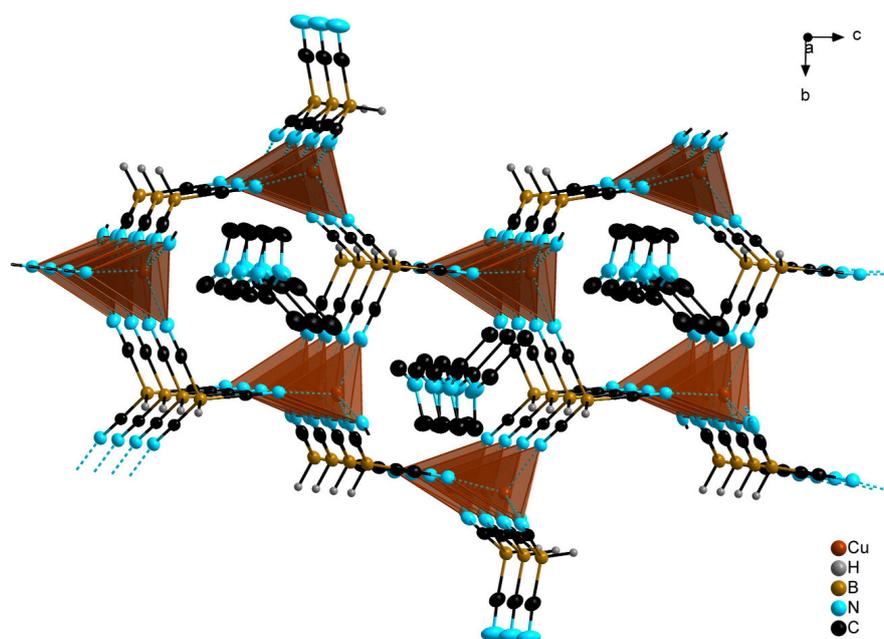


Abbildung 4.5.9 Ausschnitt aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur von $2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ (Schwingeellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen sind nicht dargestellt).

Die Verbindung $3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Struktur sind die $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen über mehrere Positionen fehlgeordnet. In Abbildung 4.5.10 ist ein Ausschnitt aus der Struktur im Kristall von $3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$ dargestellt.

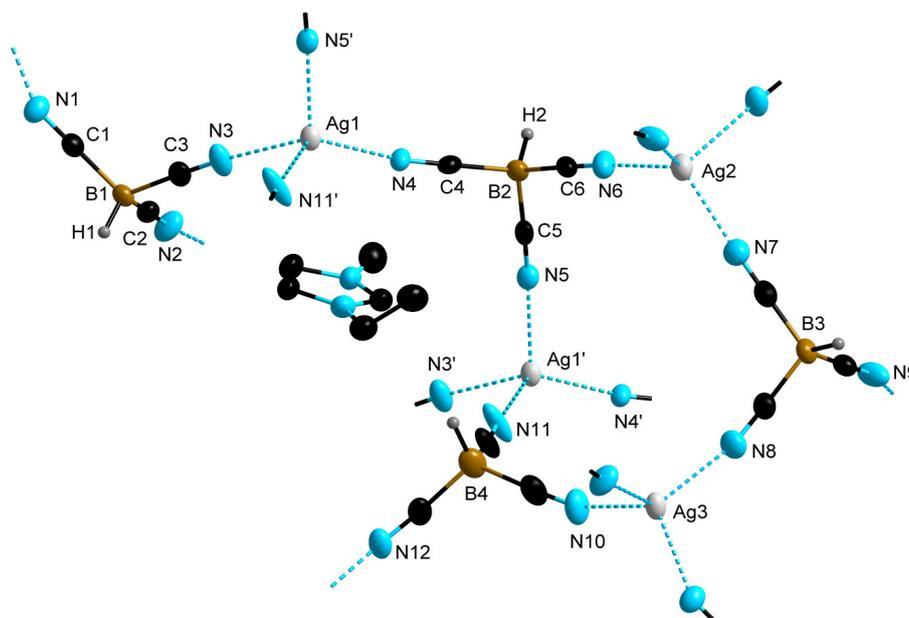


Abbildung 4.5.10 Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$ im Kristall (Schwingeellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ag1–N3 2.300(3), Ag1–N4 2.209(3), Ag1–N5' 2.286(3), Ag1–N11' 2.324(3); N3–Ag1–N4 120.95(12), N3–Ag1–N5' 109.10(12), N3–Ag1–N11' 91.26(11), N4–Ag1–N5' 111.04(11), N4–Ag1–N11' 120.21(14), N5'–Ag1–N11' 101.42(14), Ag1–N3–C3 173.1(3), Ag1–N4–C4 170.5(3), Ag1–N5–C5 168.1(3), Ag1–N11–C11 171.1(3).

${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$ bildet eine dreidimensionale Netzwerkstruktur und ist aus drei Formeleinheiten des Silber(I)-Salzes $\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und einer der ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ aufgebaut. Die Silberatome werden tetraedrisch von vier Stickstoffatomen der Cyanogruppen der $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen koordiniert. Die Tetraeder weisen mit N–Ag–N-Bindungswinkeln zwischen $91.26(11)^\circ$ und $120.95(12)^\circ$ eine stark verzerrte Geometrie auf. Mit $2.209(3)$ bis $2.324(3)$ Å sind die Ag–N-Abstände ähnlich zu denen von Verbindung ${}^3_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}(\text{DMSO})]$. Abbildung 4.5.11 zeigt einen Ausschnitt der dreidimensionalen Netzwerkstruktur von ${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$ entlang der *c*-Achse. Wie für die zuvor beschriebenen Molekülstrukturen sind auch hier die $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen in den Hohlräumen der dreidimensionalen Netzwerkstruktur eingelagert.

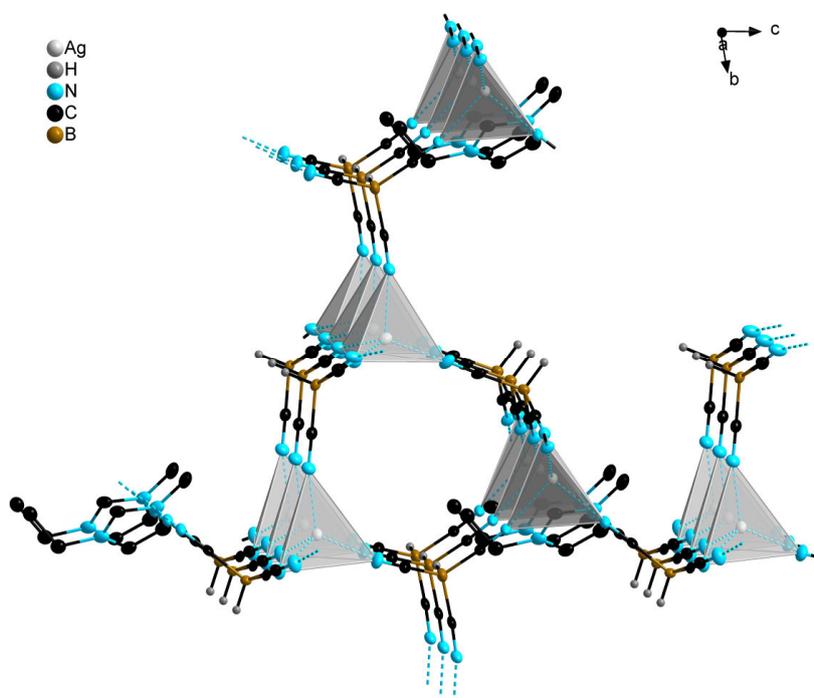


Abbildung 4.5.11 Ausschnitt aus der dreidimensionalen Netzwerkstruktur von ${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$ (Schwungungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Die Verbindung ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ kristallisiert in der der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$. In der Struktur sind die $[\text{BMPL}]^+$ -Kationen und ein $[\text{BH}(\text{CN})]^-$ -Anion über mehrere Positionen fehlgeordnet. In Abbildung 4.5.12 ist die Koordinationsumgebung der Ag^+ -Kationen und in Abbildung 4.5.13 ein Ausschnitt aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur von ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ dargestellt. Die Struktur von ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ bildet eine zweidimensionale Netzwerkstruktur entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Achse aus. Das zweidimensionale Koordinationspolymer setzt sich aus zwei Formeleinheiten des Silber(I)-

Salzes $\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und einem Molekül der Ionischen Flüssigkeit $[\text{BMPL}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ zusammen. Das zweidimensionale Netzwerk ist aus zwei Strukturmotiven aufgebaut. Zum einem aus dimeren Einheiten von jeweils zwei Ag^+ -Kationen und $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen und zum anderen aus zwei Kettensträngen (Abbildung 4.5.13). Die dimeren Einheiten verlaufen in der Mitte der zweidimensionalen Netzwerkstruktur und bilden das Bindeglied zwischen den einzelnen Ketten. Wie in der Struktur von ${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$ sind die Ag^+ -Kationen von vier unterschiedlichen $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die N–Ag–N-Bindungswinkel von $93.79(11)$ – $128.0(2)^\circ$ deutlich vom idealen Tetraederwinkel mit 109.45° abweichen. Die Ag–N-Bindungslängen liegen zwischen $2.228(6)$ und $2.337(5)$ Å und sind ähnlich zu denen in der Struktur von ${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$.

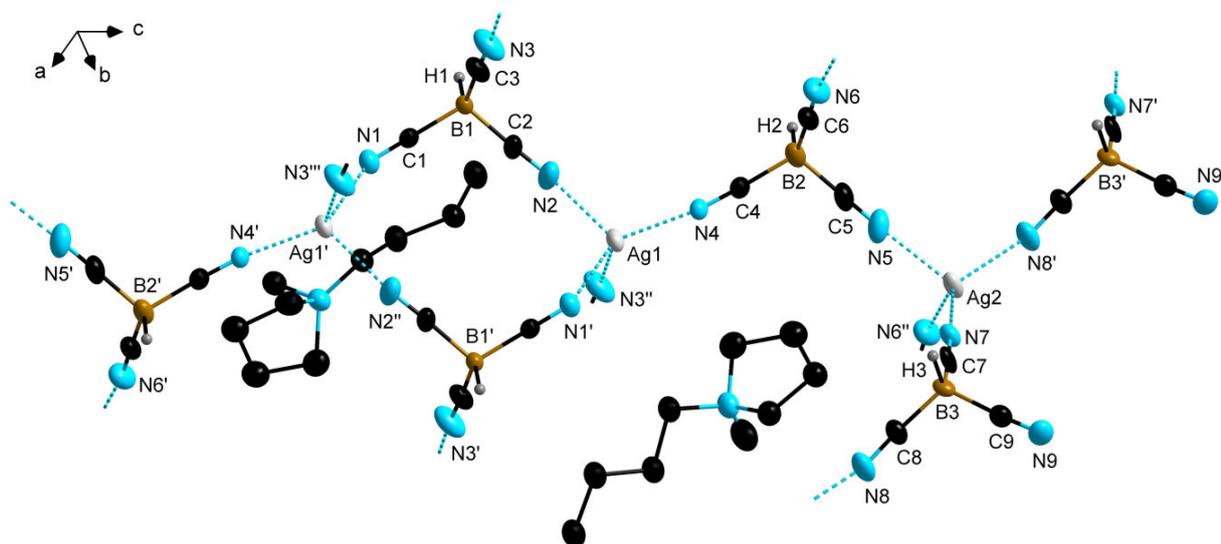


Abbildung 4.5.12 Ausschnitt aus der Molekülstruktur von ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der $[\text{BMPL}]^+$ -Kationen sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ag1–N1' 2.337(5), Ag1–N2 2.283(5), Ag1–N3'' 2.283(5), Ag1–N4 2.203(5), Ag2–N5 2.334(5), Ag2–N6'' 2.334(5), Ag2–N7 2.229(7), Ag2–N8' 2.228(6); N1'–Ag1–N2 93.79(11), N1'–Ag1–N3'' 93.79(11), N1'–Ag1–N4 128.0(2), N2–Ag1–N3'' 108.2(3), N2–Ag1–N4 114.75(13), N3''–Ag1–N4 114.75(13), N5–Ag2–N6'' 98.3(2), N5–Ag2–N7 104.7(5), N5–Ag2–N8' 109.42(15), N6''–Ag2–N7 114.0(5), N6''–Ag2–N8' 109.42(15), N7–Ag2–N8' 118.8(2), Ag1–N1–C1 145.8(5), Ag1–N2–C2 174.3(4), Ag1–N3–C3 174.3(4), Ag1–N4–C4 167.2(5), Ag2–N5–C5 171.3(4), Ag2–N6–C6 171.3(4), Ag2–N7–C7 178(2), Ag2–N8–C8 161.6(4).

Die Bildung der vorgestellten anionischen Koordinationspolymere der anorganisch-organischen Hybridmaterialien verdeutlicht die Rolle der Ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$ als strukturdirigierende Agenzien, da solche Verbindungen nicht mit konventionellen Lösemitteln hergestellt werden können. Neben den Ionischen Flüssigkeiten wird der Aufbau der Koordinationspolymere auch von der Natur der Metall-Kationen und den Cyanoborat-Anionen beeinflusst.

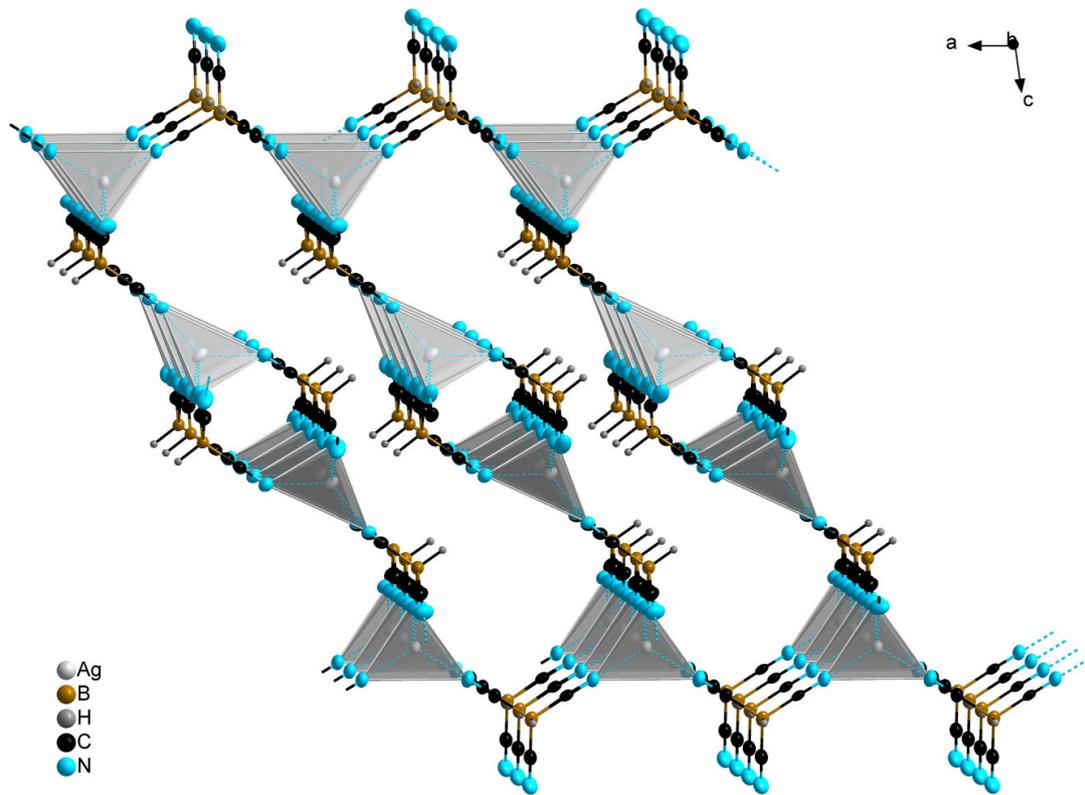


Abbildung 4.5.13 Ausschnitt aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur von ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die $[\text{BMPL}]^+$ -Kationen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Tabelle 4.5.3 Ausgewählte experimentelle Bindungsparameter^[a] in den Cyanoborat-Anionen in den Strukturen der anorganisch-organischen Hybridmaterialien.^[b]

Verbindung	d(B-C)	d(C-N)	d(B-X) ^[c]	∠(B-C-N)	∠(C-B-C)	∠(C-B-X) ^[c]
¹ _∞ {[EMIm] ₂ [Fe{BH ₂ (CN) ₂] ₄]}	1.581(3)	1.136(2)	1.11(2)	179.1(2)	106.94(13)	109.4(11)
¹ _∞ {[BMPL] ₂ [Fe{BH ₂ (CN) ₂] ₄]}	1.583(4)	1.145(3)	1.11(3)	179.1(3)	108.7(2)	108.7(9)
¹ _∞ {[EMIm] ₂ [Co{BH ₂ (CN) ₂] ₄]}	1.588(2)	1.144(2)	1.11(2)	179.2(2)	107.05(13)	109.4(9)
¹ _∞ {[EMIm] ₂ [Zn{BH ₂ (CN) ₂] ₄]}	1.588(2)	1.144(2)	1.11(2)	179.2(2)	107.13(11)	109.6(9)
¹ _∞ {[BMPL] ₂ [Zn{BH ₂ (CN) ₂] ₄]}	1.586(3)	1.141(3)	1.10(4)	178.9(2)	108.6(2)	109.5(9)
² _∞ {[EMIm][Zn{C ₂ F ₅ BF(CN) ₂] ₃]}	1.627(10)	1.133(8)	1.384(9) ^[d] 1.635(10) ^[e]	176.7(7)	107.0(6)	111.9(6) ^[d]
² _∞ {[EMIm][Cu{BH ₂ (CN) ₂] ₃]}	1.586(4)	1.141(4)	1.09(3)	178.4(3)	108.7(2)	109(2)
³ _∞ {[EMIm][Cu{BH ₂ (CN) ₂] ₂]}	1.589(5)	1.140(3)	1.19(5)	178.7(4)	107.8(2)	109(3)
² _∞ {[BMPL][Cu{BH ₂ (CN) ₂] ₂]}	1.591(3)	1.147(3)	1.12(2)	178.1(2)	106.7(2)	109.6(12)
² _∞ {[EMIm][Cu ₂ {BH(CN) ₃] ₃]}	1.589(3)	1.137(3)	1.09(3)	177.1(3)	110.2(2)	108.6(12)
³ _∞ {[EMIm][Ag ₃ {BH(CN) ₃] ₄]}	1.588(5)	1.135(5)	1.09(5)	176.9(4)	110.2(3)	108(2)
² _∞ {[BMPL][Ag ₂ {BH(CN) ₃] ₃]}	1.591(8)	1.135(8)	1.13(6)	178.2(6)	109.0(5)	109.9(15)

[a] Gegebenenfalls Mittelwerte; [b] d in Å, ∠ in °; [c] X = H, F, C₂F₅; [d] X = F; [e] X = C₂F₅.

4.6 Röntgenpulverdiffraktometrie

Um zu überprüfen, ob die isolierten kristallinen Feststoffe der anorganisch-organischen Hybridmaterialien einen identischen strukturellen Aufbau wie die Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse haben, wurde an den Verbindungen $^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, $^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ und $^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ Pulverdiffraktometrie mittels Röntgenstrahlbeugung durchgeführt. Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, die Einkristallstrukturanalysen dagegen bei $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$. Für die Kupfer(I)-Verbindungen $^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ und $^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ wurden zusätzlich Einkristallstrukturanalysen bei $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

Das Pulverdiffraktogramm von $^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ stimmt mit dem simulierten Beugungsmuster aus den Einkristallstrukturdaten gut überein (Abbildung 4.6.1).

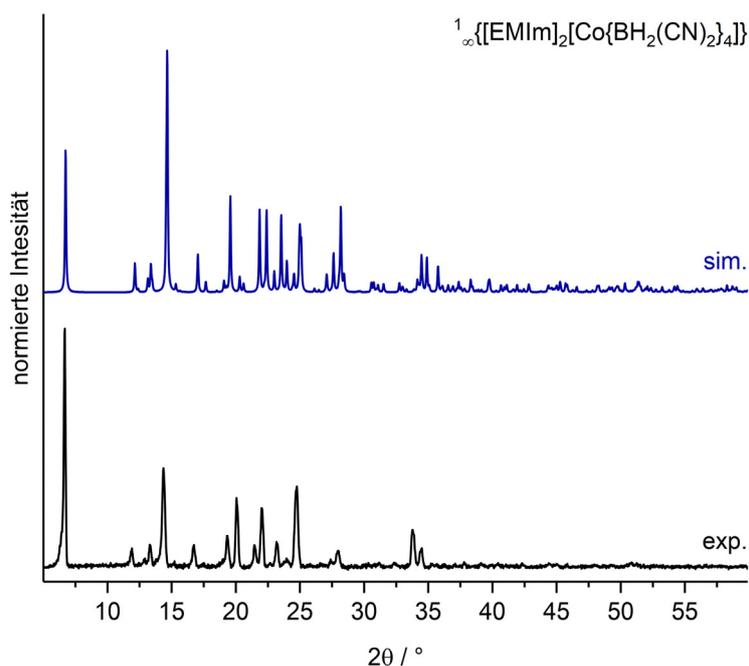


Abbildung 4.6.1 Pulverdiffraktogramm von $^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, sowie das simulierte Diffraktogramm von $^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ basierend auf den Daten des Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse.

Abbildung 4.6.2 zeigt die Pulverdiffraktogramme sowie die simulierten Beugungsmuster der Verbindungen $^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und $^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$. Während das Pulverdiffraktogramm von $^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ gut mit dem simulierten Beugungsmuster übereinstimmt, zeigt das von $^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ Abweichungen.

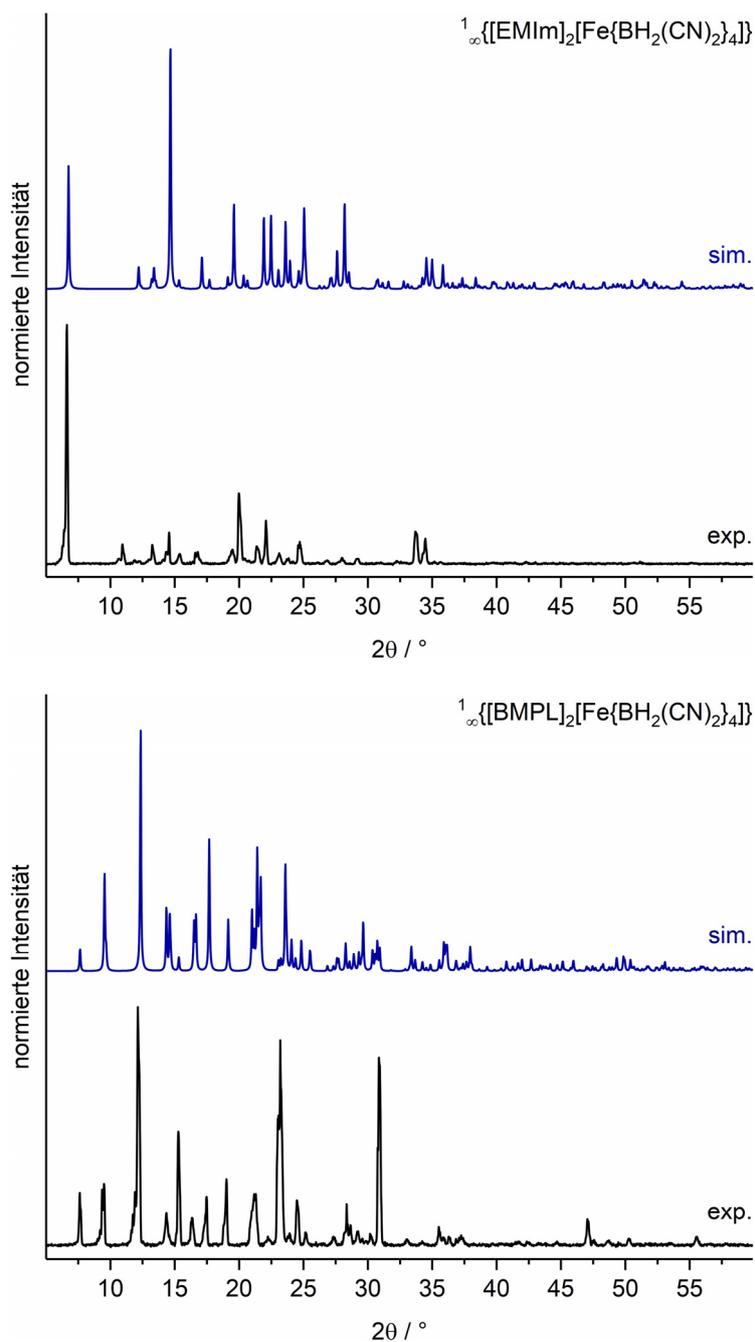


Abbildung 4.6.2 Pulverdiffraktogramm von $1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (oben) und $1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (unten), sowie die simulierten Diffraktogramme basierend auf den Daten der Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse.

Das simulierte Beugungsmuster der Verbindung $1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ mit einer Vorzugsorientierung von $h = 1, k = -1, l = -1$ ist ähnlich zu dem experimentell bestimmten Pulverdiffraktogramm. Das Pulverdiffraktogramm von $1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ ist nahezu identisch zu dem simulierten Beugungsmuster aus den Einkristallstrukturdaten. In Abbildung 4.6.3 sind die Pulverdiffraktogramme sowie die simulierten Beugungsmuster der Hybridmaterialien $1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und $1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ dargestellt.

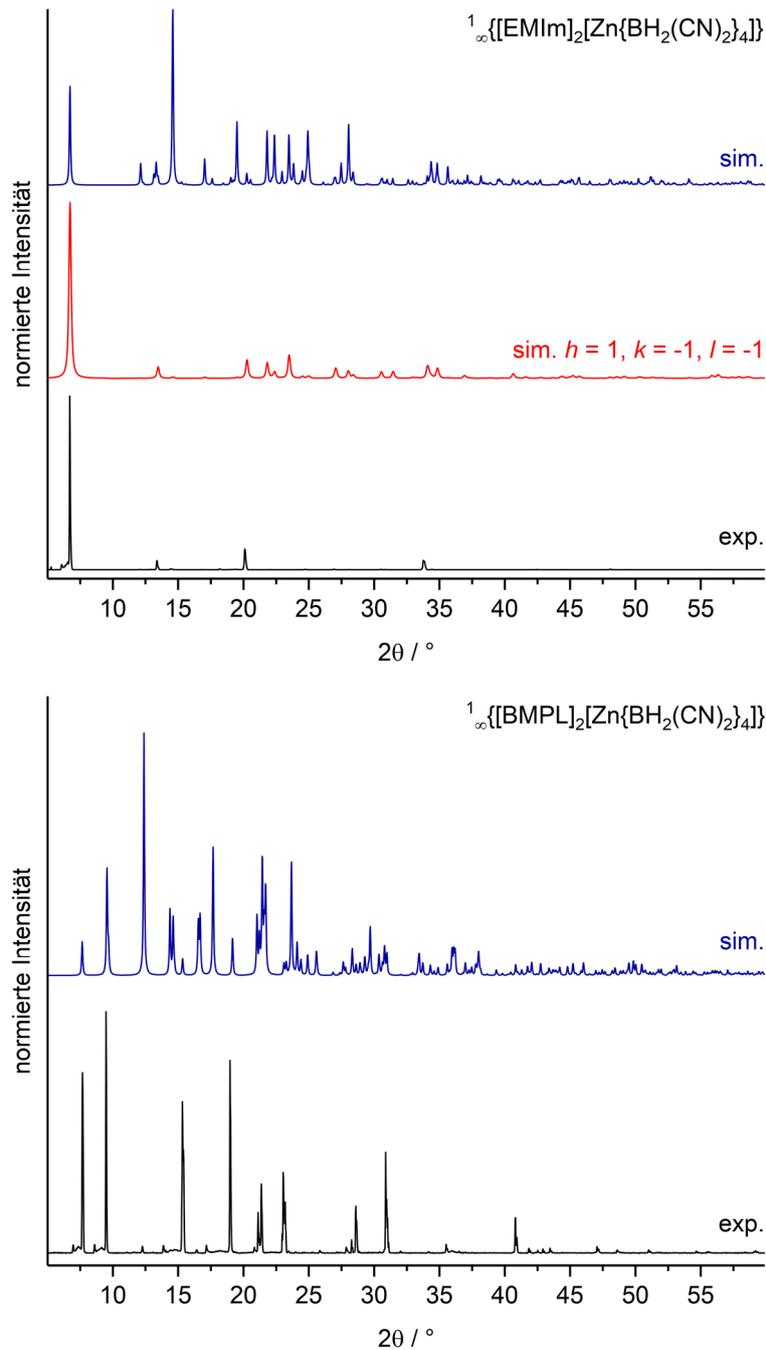


Abbildung 4.6.3 Pulverdiffraktogramm von $1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (oben) und $1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (unten), sowie die simulierten Diffraktogramme basierend auf den Daten der Ergebnise der Einkristallstrukturanalyse und in rot ist das simulierte Diffraktogramm von $1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ mit einer bevorzugter Orientierung $h = 1, k = -1, l = -1$ (March-Dollase-Parameter = 6).

Für $3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ ist das Pulverdiffraktogramm nahezu identisch zu dem simulierten Beugungsmuster (Abbildung 4.6.4). Das Pulverdiffraktogramm der Verbindung $2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ weicht von den simulierten Beugungsmustern, aus den Daten der Einkristallstrukturanalysen bei $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $27\text{ }^{\circ}\text{C}$, ab. Jedoch steht das simulierte Pulverdiffraktogramm mit einer Vorzugsorientierung von $h = -1, k = 0$ und $l = -1$ im guten Einklang mit dem experimentell bestimmten Beugungsmuster von $2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$

(Abbildung 4.6.4). Die simulierten Beugungsmuster aus den Daten der Einkristallstrukturanalysen bei -173 °C und 27 °C von ${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ bzw. ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ sind nahezu identisch, sodass eine Phasenumwandlung aufgrund der Temperaturunterschiede der beiden Messmethoden auszuschließen ist.

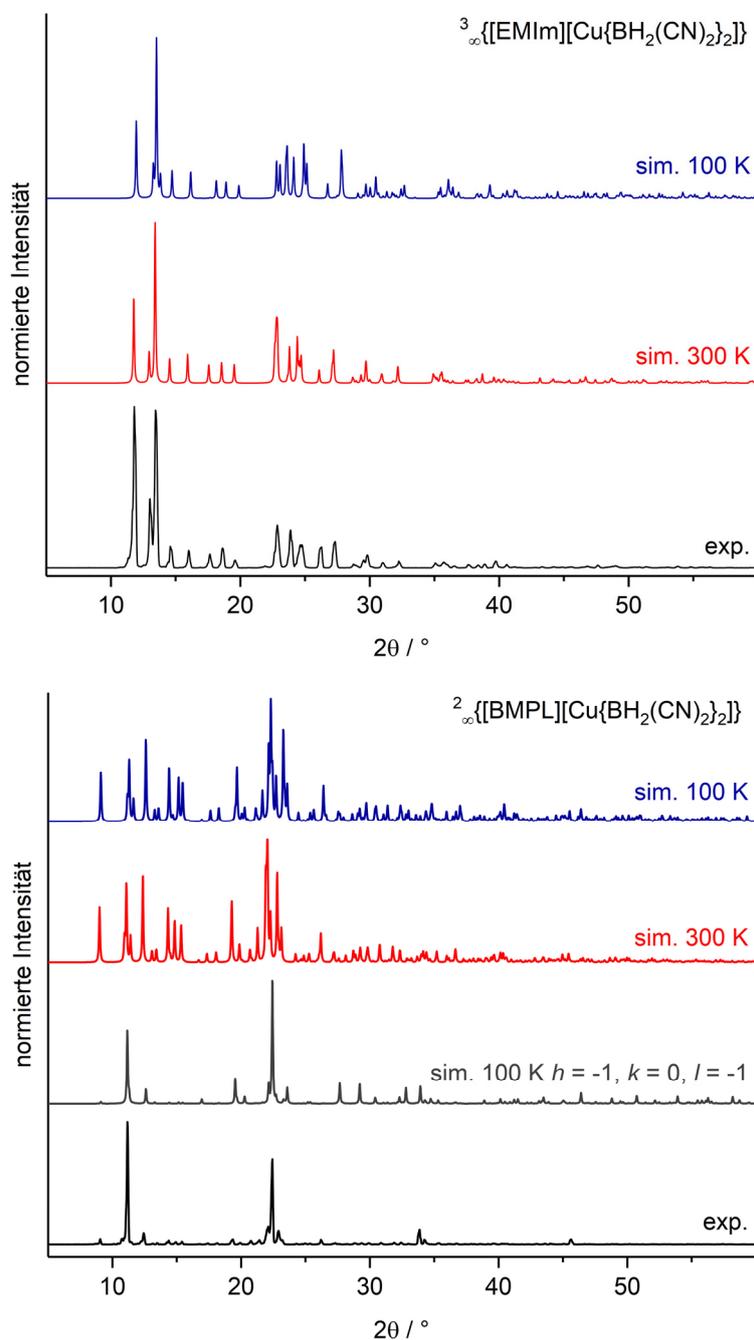


Abbildung 4.6.4 Pulverdiffraktogramm von ${}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ (oben) und ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ (unten), sowie die simulierten Diffraktogramme basierend auf den Daten der Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse bei 300 K (rot) und 100 K (blau) und in grau ist das simulierte Diffraktogramm von ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ mit einer bevorzugter Orientierung $h = -1, k = 0, l = -1$ (March-Dollase-Parameter = 4).

Wie gezeigt werden konnte, sind die Pulverdiffraktogramme der isolierten kristallinen Feststoffe der anorganisch-organischen Hybridmaterialien relativ ähnlich zu den simulierten Beugungsmustern aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse.

4.7 Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Verbindungen $^1_{\infty}\{[\text{Kat}]_2[\text{M}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (Kat = $[\text{EMIm}]^+$, $[\text{BMPL}]^+$; M = Fe, Zn), $^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$, $^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$, $^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3]\}$ und $^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$, sowie die reinen ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ wurden mittels Photolumineszenz-Spektroskopie untersucht. Hierfür wurden Messungen der Proben im Kristall bzw. als Flüssigkeit bei Raumtemperatur (298 K) mit Anregungswellenlängen von 300 bzw. 350–360 nm durchgeführt. Eine Übersicht der Ergebnisse der lumineszenz-spektroskopischen Untersuchungen ist in Tabelle 4.7.1 gezeigt.

Tabelle 4.7.1 Anregungs- und Emissionsmaxima ausgewählter anorganisch-organischer Hybridmaterialien und der ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$.^[a]

Verbindung	$\lambda_{\text{Exc., max.}}$	$\lambda_{\text{Em., max.}}$
$[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$	360	430
$^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3]\}$	345	410
$^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$	351	412
$^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$	348	414
$^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$	333	382
$^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$	340	405
$[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$	350	421
$^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$	300	454
$^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$	363	450
$^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$	325	375

[a] $T = 298 \text{ K}$; $\lambda_{\text{Exc., max}}$ und $\lambda_{\text{Em., max}}$ in nm.

Die ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ zeigen für die Lumineszenz-Messungen bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von 350 bzw. 360 nm Emissionsmaxima bei Wellenlängen von 430 bzw. 421 nm (Abbildung 4.7.1). Diese Photolumineszenz ist auf die $[\text{EMIm}]^+$ - und $[\text{BMPL}]^+$ -Kationen zurückzuführen, da ähnliche Photolumineszenz-Eigenschaften für die ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{BF}_4]$, $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ und $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ beobachtet werden.^[171] Das Maximum bei $\lambda_{\text{Exc., max.}} = 360 \text{ nm}$ im Anregungsspektrum von $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ lässt sich durch $S_1^* \leftarrow S_0$ -Übergänge des $[\text{EMIm}]^+$ -Kations erklären. Die Emission erfolgt durch $S_1^* \rightarrow S_0$ -Übergänge.

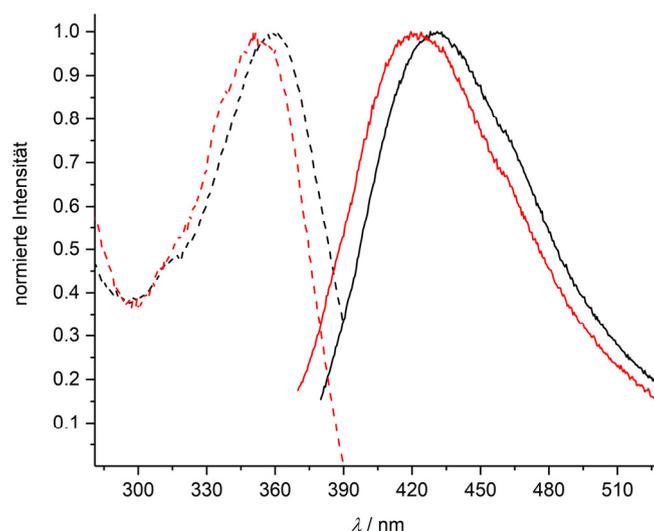


Abbildung 4.7.1 Anregungs- (---) und Emissionsspektren (—) von [EMIm][BH₂(CN)₂] (schwarz, $\lambda_{\text{Em.}} = 405$ nm, $\lambda_{\text{Exc.}} = 300$ nm) und [BMPL][BH₂(CN)₂] (rot, $\lambda_{\text{Em.}} = 410$ nm, $\lambda_{\text{Exc.}} = 300$ nm).

Für die Lumineszenz-Messungen bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von 300 nm werden für die Verbindungen ${}^2_{\infty}\{\text{[EMIm][Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3\}\}$ und ${}^2_{\infty}\{\text{[EMIm][Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3\}\}$ breite Banden mit Emissionsmaxima bei Wellenlängen von 410 bzw. 405 nm für die Emission beobachtet (Abbildung 4.7.2). Diese Photolumineszenz ist wahrscheinlich auf die [EMIm]⁺-Kationen zurückzuführen, da Kupfer(I)-Verbindungen für gewöhnlich Photolumineszenz bei höheren Wellenlängen ($\lambda > 420$ nm) zeigen.^[171-172]

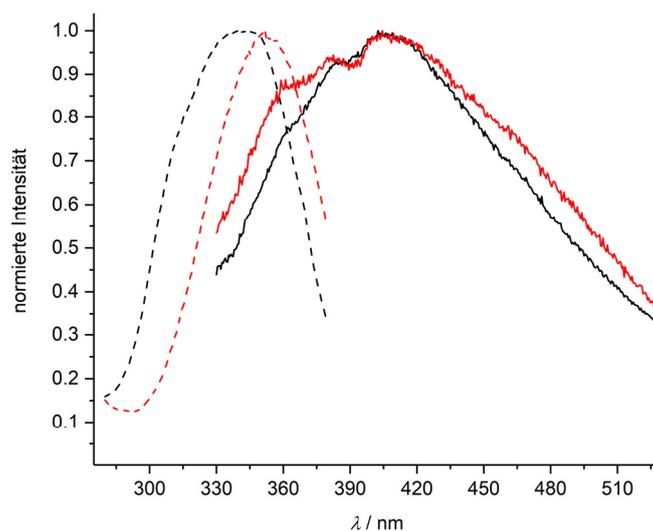


Abbildung 4.7.2 Anregungs- (---) und Emissionsspektren (—) von ${}^2_{\infty}\{\text{[EMIm][Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3\}\}$ (schwarz, $\lambda_{\text{Em.}} = 405$ nm, $\lambda_{\text{Exc.}} = 300$ nm) und ${}^2_{\infty}\{\text{[EMIm][Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3\}\}$ (rot, $\lambda_{\text{Em.}} = 410$ nm, $\lambda_{\text{Exc.}} = 300$ nm).

Ähnliches Verhalten wird auch für die Verbindung ${}^3_{\infty}\{\text{[EMIm][Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2\}\}$ beobachtet. Hier liegt ein Maximum der Emissionsbande bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{Em.}} = 412$ nm und ist im Vergleich zu der reinen Ionischen Flüssigkeit [EMIm][BH₂(CN)₂] mit 20 nm zu niedrigeren Wellenlängen verschoben. Die Emissionsbande der Verbindung ${}^2_{\infty}\{\text{[BMPL][Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2\}\}$ ist,

im Gegensatz zu der von ${}^3\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$, weniger stark verbreitert und zeigt eine Rotverschiebung zu höheren Wellenlängen. Das Emissionsmaximum liegt bei 454 nm und liegt um ca. 25 nm höher als es für $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ beobachtet wird. (Abbildung 4.7.3). Für die Verbindung ${}^2\infty\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ basiert die Photolumineszenz daher vermutlich, wie zuvor erwähnt, eher auf den Cu^+ -Kationen, als auf den $[\text{BMPL}]^+$ -Kationen.

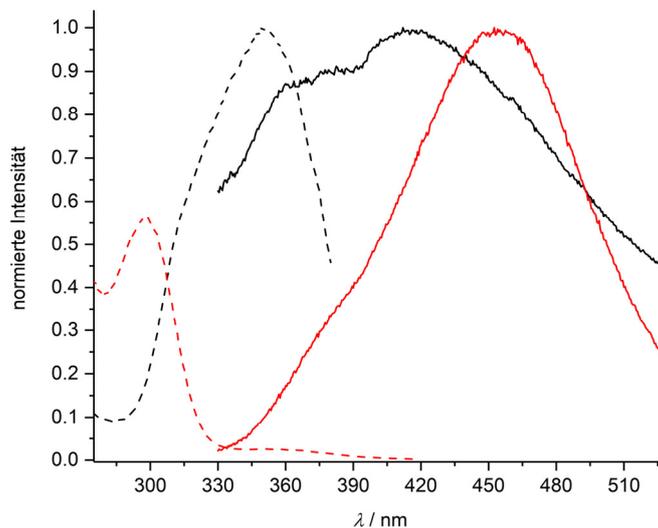


Abbildung 4.7.3 Anregungs- (---) und Emissionsspektren (—) von ${}^3\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ (schwarz, $\lambda_{\text{Em.}} = 412 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Exc.}} = 300 \text{ nm}$) und ${}^2\infty\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ (rot, $\lambda_{\text{Em.}} = 454 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Exc.}} = 300 \text{ nm}$).

Die Emissionsspektren der Verbindungen ${}^1\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und ${}^1\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ sind ähnlich zu denen der Verbindungen ${}^3\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ und ${}^2\infty\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$. Die Maxima der Emissionsbanden liegen für ${}^1\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ bei $\lambda_{\text{Em.}} = 414 \text{ nm}$ und für ${}^1\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ bei $\lambda_{\text{Em.}} = 450 \text{ nm}$ (Abbildung 4.7.4). Im Gegensatz zu den reinen ionischen Flüssigkeiten sind die Maxima der Emissionsbanden der Verbindungen ${}^1\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und ${}^1\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ erneut zu niedrigeren bzw. höheren Wellenlängen verschoben (Tabelle 4.7.1). Wie für die Verbindung ${}^3\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ basiert die Photolumineszenz von ${}^1\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ hierbei wahrscheinlich auf den $\text{S}_1^* \rightarrow \text{S}_0$ -Übergängen der $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen.^[171]

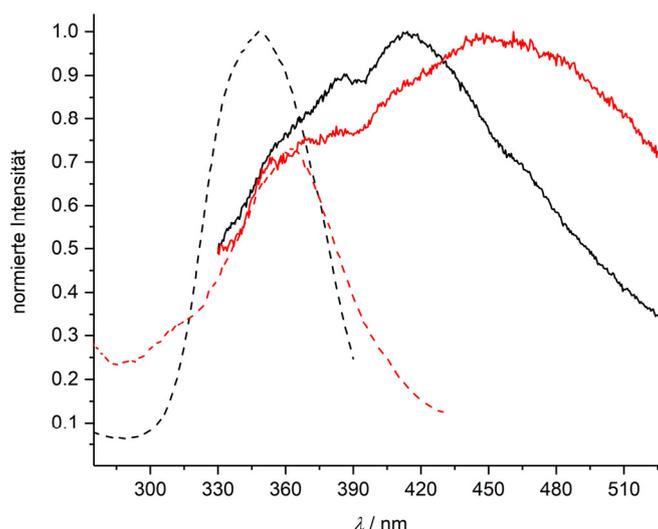


Abbildung 4.7.4 Anregungs- (---) und Emissionsspektren (—) ${}^1\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (schwarz, $\lambda_{\text{Em.}} = 414 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Exc.}} = 300 \text{ nm}$) und ${}^1\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (rot, $\lambda_{\text{Em.}} = 450 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Exc.}} = 300 \text{ nm}$).

Ein anderes Verhalten wurde für die zinkhaltigen Hybridmaterialien ${}^1\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ und ${}^1\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ beobachtet. Die Emissionsbanden der beiden Verbindungen sind im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verbindungen deutlich zu niedrigeren Wellenlängen verschoben und weisen mit $\lambda_{\text{Em.}} = 382$ bzw. 375 nm sehr ähnliche Emissionsmaxima auf (Abbildung 4.7.5).

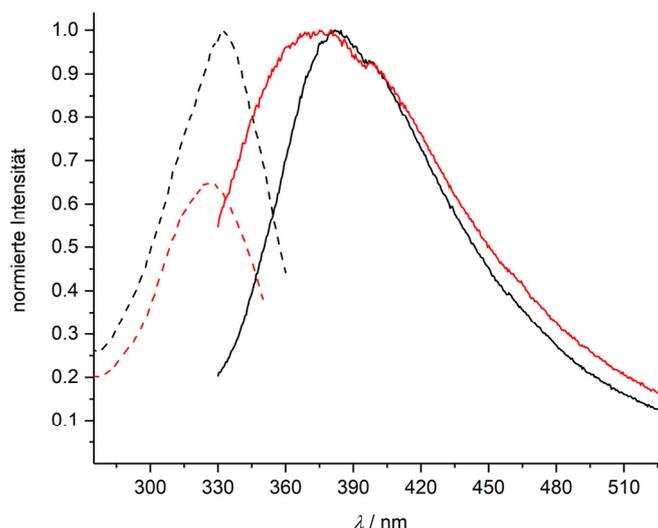


Abbildung 4.7.5 Anregungs- (---) und Emissionsspektren (—) ${}^1\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (schwarz, $\lambda_{\text{Em.}} = 382 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Exc.}} = 300 \text{ nm}$) und ${}^1\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (rot, $\lambda_{\text{Em.}} = 375 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Exc.}} = 300 \text{ nm}$).

Für alle Hybridmaterialien mit den $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen, mit Ausnahme der Zink-Verbindung, wurde schwache Lumineszenz mit Emissionsmaxima zwischen 405 und 414 nm beobachtet. Die Verbindungen mit $[\text{BMPL}]^+$ -Kationen, wie z. B. ${}^2\infty\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ und ${}^1\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$, weisen ähnliche Emissionsmaxima auf und sind im Gegensatz zu den Hybridmaterialien mit den $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen um ca. 40 nm zu höheren Wellenlängen

verschoben. Da sowohl die Kupfer- und Eisen-Verbindungen mit [EMIm]⁺- bzw. [BMPL]⁺-Kationen, als auch die Ionischen Flüssigkeiten [EMIm][BH₂(CN)₂] und [BMPL][BH₂(CN)₂] relativ ähnlich hinsichtlich ihrer Photolumineszenz-Eigenschaften zueinander sind und nur die Zink-Verbindungen ein anderes Verhalten zeigen, kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Lumineszenz-Eigenschaften der Hybridmaterialien abhängig von den Metall-Kationen oder von den organischen Kationen der Ionischen Flüssigkeit sind. Ob es sich bei den beobachteten Prozessen um Fluoreszenz oder Phosphoreszenz handelt, konnte aufgrund der schwachen Emission nicht aufgeklärt werden. Hierbei ist zu erwähnen, dass die anorganisch-organischen Hybridmaterialien schwache Emittoren sind und aufgrund dessen keine Quantenausbeuten bestimmt werden konnten.

5. PHOSPHAN-STABILISIERTE MÜNZMETALL-KOMPLEXE VON CYANOBORAT-ANIONEN

5.1 Einführung

In der Literatur sind nur wenige Beispiele Phosphan-stabilsierter Übergangsmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen bekannt. Anfang der 1970er Jahre wurde von den Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexen des Typs $[M(PPh_3)_3\{BH_3(CN)\}]$ ($M = Cu, Ag$) berichtet und die Struktur des dimeren Kupfer(I)-Komplexes $[Cu(PPh_3)_3\{BH_3(CN)\}]_2$ wurde im Jahr 1974 von Lippard und Mitarbeitern aufgeklärt.^[173-174] Hutchins und Mitarbeiter konnten zeigen, dass sich der Komplex $[Cu(PPh_3)_3\{BH_3(CN)\}]_2$ für die Reduktion von verschiedenen Säurechloriden eignet.^[175]

Neben den oben beschriebenen Kupfer(I)-Komplexen des $[BH_3(CN)]^-$ -Anions sind auch Koordinationsverbindungen des $[BH_2(CN)_2]^-$ -Anions seit den 1980er Jahren bekannt.^[137-138] Dabei handelt es sich zum einem um den linearen Kupfer(I)-Komplex $[Cu(PMePh_2)\{BH_2(CN)_2\}]$ ^[137] und das eindimensionale Koordinationspolymer $^1_{\infty}[Cu(PPh_3)_2\{BH_2(CN)_2\}]$.^[138]

Des Weiteren sind auch Rhodium(I)-Komplexe basierend auf Cyanoborat-Anionen bekannt, welche durch die Ähnlichkeit zum Wilkinson-Katalysator^[176] $((Ph_3P)_3RhCl)$ interessant für Anwendungen in der Katalyse sind.^[177] Beispiele hierfür sind die Rhodium(I)-Komplexe $[Rh(PPh_3)_3\{NCB(Ph)_3\}]$ ^[178] und $[Rh(PPh_3)_3\{NCB(CF_3)_3\}]$,^[131] welche Derivate des Isocyano-Komplexes $[Rh(PPh_3)_3NC]$ darstellen.

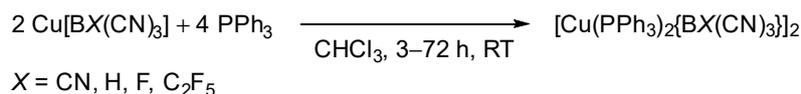
Phosphan-stabilisierte Gold(I)-Komplexe mit Cyanoborat-Anionen sind gänzlich unbekannt. Lediglich der Gold(I)-Boryl-Komplex $[Au(PMe_2Ph)\{(IMes)B(CN)_2\}]$ ist bekannt (IMes = 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden).^[179]

Dieses Kapitel präsentiert die Synthese neuartiger Triphenylphosphan-stabilsierter Münzmetallkomplexe von Cyanoborat-Anionen, die NMR- sowie IR-spektroskopisch und strukturell charakterisiert wurden.

5.2 Bis(triphenylphosphan)kupfer(I)-Komplexe von Cyanoborat-Anionen

5.2.1 Synthesen

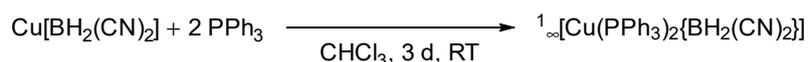
Bei der Umsetzung der Kupfer(I)-Borate $\text{Cu}[\text{BX}(\text{CN})_3]$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{F}, \text{H}, \text{C}_2\text{F}_5$) mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphan in Chloroform bei Raumtemperatur (Schema 5.2.1.1) werden die dimeren Komplexe $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten.



Schema 5.2.1.1 Synthese der dimeren Kupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BX}(\text{CN})_3\}]_2$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{F}, \text{H}, \text{C}_2\text{F}_5$).

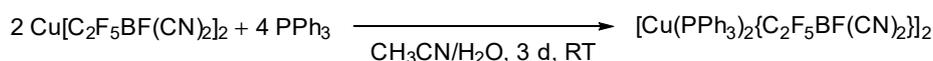
Bei den hier gezeigten Kupfer(I)-Komplexen handelt es sich um farblose Verbindungen, die gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit stabil sind.

Im Gegensatz zu den oben gezeigten Reaktionen der Kupfer(I)-Salze von Tricyanoborat-Anionen mit Triphenylphosphan bildet das Kupfersalz des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions unter den gleichen Reaktionsbedingungen keinen dimeren Komplex, sondern liegt als polymere Verbindung $^1_\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ vor, welche bereits im Jahr 1986 durch Umsetzung von äquimolaren Mengen von $\text{Na}[\text{BH}_2(\text{CN})_2] \cdot 0.65$ Dioxan mit $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ oder $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ erstmals synthetisiert wurde (Schema 5.2.1.2).^[138]



Schema 5.2.1.2 Synthese von $^1_\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$.

Des Weiteren wurde versucht, einen Triphenylphosphan-koodinierten Kupfer(II)-Komplex zu synthetisieren. Dazu wurde das Kupfer(II)-Borat $\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_2$ mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphan in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch umgesetzt. Nach Filtration und Umkristallisation aus Acetonitril wurde ein farbloses kristallines Rohprodukt erhalten. Entgegen der Erwartungen bildete sich der entsprechende Kupfer(I)-Komplex, welcher in einer dimeren Struktur vorliegt (Schema 5.2.1.3).



Schema 5.2.1.3 Synthese von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$.

Es wird davon ausgegangen, dass Triphenylphosphan hier als Reduktionsmittel fungiert und somit Kupfer(II) zu Kupfer(I) reduziert.

5.2.2 NMR-Spektroskopie

Die Phosphan-stabilisierten Kupfer(I)-Komplexe wurden ^1H -, $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{11}B -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht (Tabelle 5.2.2.1). In den ^1H -NMR-Spektren werden die Signale der Kerne der Phenylwasserstoffatome der Triphenylphosphan-Liganden bei chemischen Verschiebungen von 7.20–7.49 ppm beobachtet. In Abbildung 5.2.2.1 sind stellvertretend für die Kupfer(I)-Komplexe die $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren des dimeren Komplexes $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$ und des Koordinationspolymers $^{1\infty}[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ abgebildet.

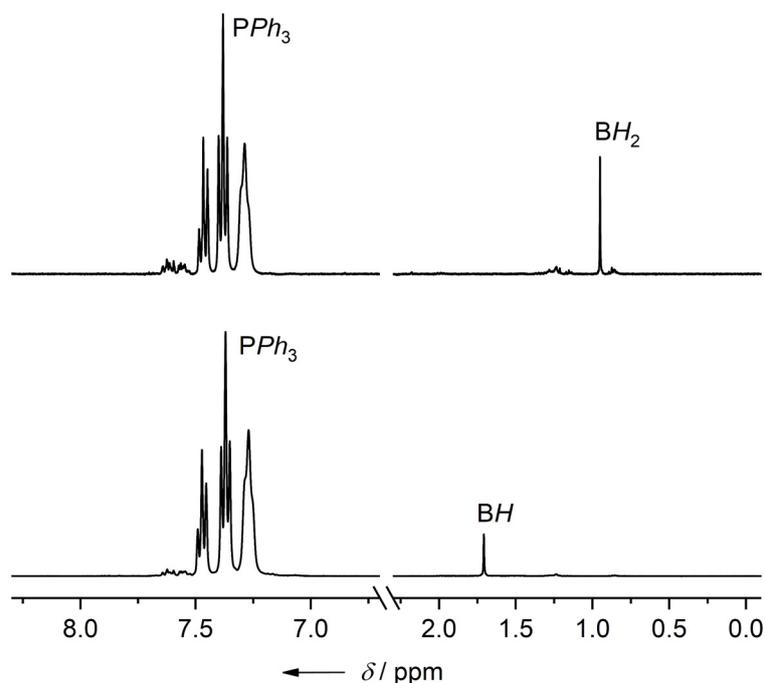


Abbildung 5.2.2.1 $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren von $^{1\infty}[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ (oben) und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$ (unten) in $\text{DMSO}-\text{D}_6$ (400.1 MHz).

Die Signale der Wasserstoffatome der Hydridocyanoborat-Anionen sind in den ^1H -NMR-Spektren stark verbreitert und im Fall des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions ist keine Kopplungsstruktur aufgelöst. Die Signale werden im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum als Singulett bei chemischen Verschiebungen von 1.70 ppm ($[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$) und 0.97 ppm ($[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$) detektiert. Die chemischen Verschiebungen der ^{11}B -Kerne in den Komplexen sind mit -39.8 und -41.3 ppm ähnlich zu denen der Kupfer(I)-Salze $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (vgl. Tabelle 3.3.1 in Kapitel 3.3). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der Kohlenstoffatome der Triphenylphosphan-Liganden bei Resonanzfrequenzen von 134 bis 128 ppm zu beobachten.

Für die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ sind die ^{13}C -NMR-Signale der Cyanogruppen als Quartett bei chemischen Verschiebungen von 128.9 ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$), 127.8 ($[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$) und 124.1 ppm ($[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$) zu beobachten und liegen im erwarteten Bereich dieser Cyanoborat-Anionen.^[62, 67, 71] Abbildung 5.2.2.2 zeigt exemplarisch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$.

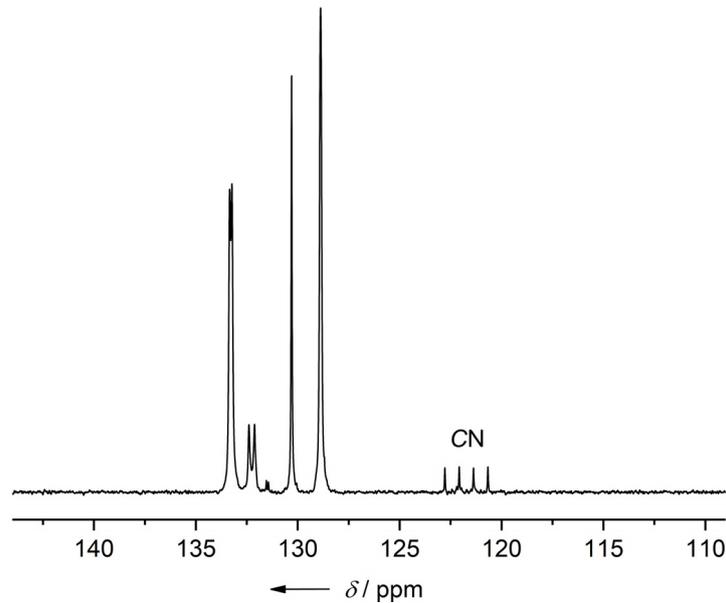


Abbildung 5.2.2.2 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ in DMSO-D_6 (100.6 MHz).

Die Signale der Phosphoratome der Triphenylphosphan-Liganden werden bei chemischen Verschiebungen von -0.9 bis -3.8 ppm detektiert.

Tabelle 5.2.2.1 NMR-spektroskopische Daten von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$, $^1_\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$.^[a]

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (PPh ₃)	$\delta(^1\text{H})$ (BH)	$^1J(^1\text{B}, ^1\text{H})$	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{13}\text{C})$ (CN)	$^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$	$\delta(^{19}\text{F})$	$^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$	$^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$	$\delta(^{31}\text{P})$
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ ^[b]	7.48–7.28	–	–	–38.5	128.9	70.9	–	–	–	–3.8
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ ^[c]	7.48–7.28	–	–	–17.9	127.8	74.7	–211.0	44.4	–	–1.6
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$ ^[b]	7.47–7.27	1.70	96.0	–39.8	n.b.	n.b.	–	–	–	–3.8
$^1_\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ ^[b]	7.49–7.27	0.97	94.4	–41.3	n.b.	n.b.	–	–	–	–3.8
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ ^[c]	7.46–7.25	–	–	–32.0	124.1	69.3	–82.4, –124.1	–	25.3	–0.9
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$ ^[b]	7.49–7.27	–	–	–12.0	–	–	–82.7, –132.1, –219.3	51.0	24.7	–2.2

[a] δ in ppm und J in Hz; [b] Lösemittel DMSO- d_6 ; [c] Lösemittel CD_3CN ; n.b. = nicht beobachtet.

5.2.3 Einkristallstrukturanalysen

Geeignete Kristalle für Strukturuntersuchungen durch Röntgenstrahlbeugung von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$ und $^{1\infty}[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ wurden durch Abdampfen einer Acetonitril-Lösung der jeweiligen Verbindung erhalten. Einzelheiten der Messungen sind im Anhang in den Tabellen 12.5.4.1 und 12.5.4.2 zusammengefasst. Alle Komplexe kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In Tabelle 5.2.3.1 sind ausgewählte experimentell bestimmte Bindungsparameter der Kupfer(I)-Komplexe zusammengestellt.

Die Abbildungen 5.2.3.1 und 5.2.3.2 zeigen die Struktur motive von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$. In diesen fünf Kupfer(I)-Komplexen üben die unterschiedlichen Cyanoborat-Anionen über zwei Stickstoffatome der Cyanogruppen eine unsymmetrische Brückenfunktion aus, welche zu zweikernigen, zentrosymmetrischen Struktureinheiten führt. Hierbei koordinieren die Cyanoborat-Anionen über die Stickstoffatome der Cyanogruppen, sodass die Kupfer(I)-Zentren von jeweils zwei Cyanoborat-Anionen verbrückend koordiniert werden. Zusätzlich koordinieren jeweils zwei Triphenylphosphan-Liganden an die Metallzentren, um die verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre zu vervollständigen. In der Literatur sind Beispiele für die Bildung von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Dimeren von organischen cyano-funktionalisierten Liganden bekannt. Als Brückenliganden fungieren in diesen Verbindungen kurze, starre, anionische Linker-Moleküle, wie z. B. Dicyanamide,^[180] Tricyanmethanide,^[181] Pentacyanocyclopentadienyle,^[182] Benzoldicarbonitrile^[183] oder auch das $[\text{BH}_3(\text{CN})]^-$ -Anion.^[174] Die Bindungslängen und -winkel liegen in Bereichen wie sie für andere Kupfer(I)-Nitril-Komplexe beobachtet werden. Die Cu–N-Bindungslängen liegen zwischen 2.026(2) und 2.055(2) Å und sind damit kürzer als die Cu–P-Bindungslängen mit Werten zwischen 2.2544(5) und 2.299(2) Å. Die N–Cu–N-Winkel sind mit Werten von 94.73(8) bis 97.42(7)° relativ klein, während die P–Cu–P-Winkel mit 124.51(5)–126.78(2)° relativ groß sind. Die Kupferatome weisen keine lineare Koordination der Cyanogruppen auf, sodass die Cu–N–C-Bindungswinkel zwischen 159.4(2) und 175.8(2)° deutlich von 180° abweichen. Ein direkter Einfluss auf die C–N-Bindungslängen der Cyanogruppen durch die Koordination an die Kupfer(I)-Zentren wurde nicht festgestellt. Diese liegen für $d(\text{C}–\text{N})$ zwischen 1.126(3) und 1.147(2) Å im üblichen Bereich (Tabelle 5.2.3.1).

Tabelle 5.2.3.1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Molekülstrukturen der dimeren Kupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$.^[a]

Parameter	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$
$d(\text{Cu1}-\text{P1})$	2.2614(6)	2.2544(5)	2.2771(5)	2.2794(8)	2.2922(15)
$d(\text{Cu1}-\text{P2})$	2.2678(6)	2.2790(5)	2.2604(5)	2.2722(8)	2.2985(15)
$d(\text{Cu1}-\text{N1})$	2.034(2)	2.027(2)	2.026(2)	2.049(2)	2.050(4)
$d(\text{Cu1}-\text{N2})$	2.055(2)	2.053(2)	2.053(2)	2.053(2)	2.053(4)
$d(\text{C1}-\text{N1})$	1.126(3)	1.139(2)	1.141(2)	1.137(3)	1.144(7)
$d(\text{C2}-\text{N2})$	1.136(3)	1.147(2)	1.140(2)	1.133(3)	1.143(7)
$d(\text{B1}-\text{C1})$	1.605(3)	1.595(3)	1.625(3)	1.606(4)	1.623(7)
$d(\text{B1}-\text{C2})$	1.595(3)	1.589(3)	1.619(3)	1.599(4)	1.614(7)
$\angle(\text{P1}-\text{Cu1}-\text{P2})$	126.78(2)	125.27(2)	125.47(2)	124.76(3)	124.51(5)
$\angle(\text{N1}-\text{Cu1}-\text{N2})$	97.42(7)	97.32(6)	97.15(6)	94.73(8)	95.1(2)
$\angle(\text{P1}-\text{Cu1}-\text{N1})$	116.19(5)	118.43(5)	103.65(5)	107.40(6)	103.69(14)
$\angle(\text{P1}-\text{Cu1}-\text{N2})$	103.67(6)	105.26(5)	102.78(5)	104.02(6)	106.60(14)
$\angle(\text{P2}-\text{Cu1}-\text{N1})$	105.99(6)	103.25(5)	118.25(5)	117.05(6)	118.38(14)
$\angle(\text{P2}-\text{Cu1}-\text{N2})$	101.37(6)	102.62(5)	104.73(5)	103.27(6)	103.98(13)
$\angle(\text{Cu1}-\text{N1}-\text{C1})$	164.1(2)	162.5(2)	163.4(2)	159.4(2)	159.4(4)
$\angle(\text{Cu1}-\text{N2}-\text{C2})$	171.9(2)	167.0(2)	173.49(15)	175.8(2)	174.2(4)

[a] d in pm, \angle in °.

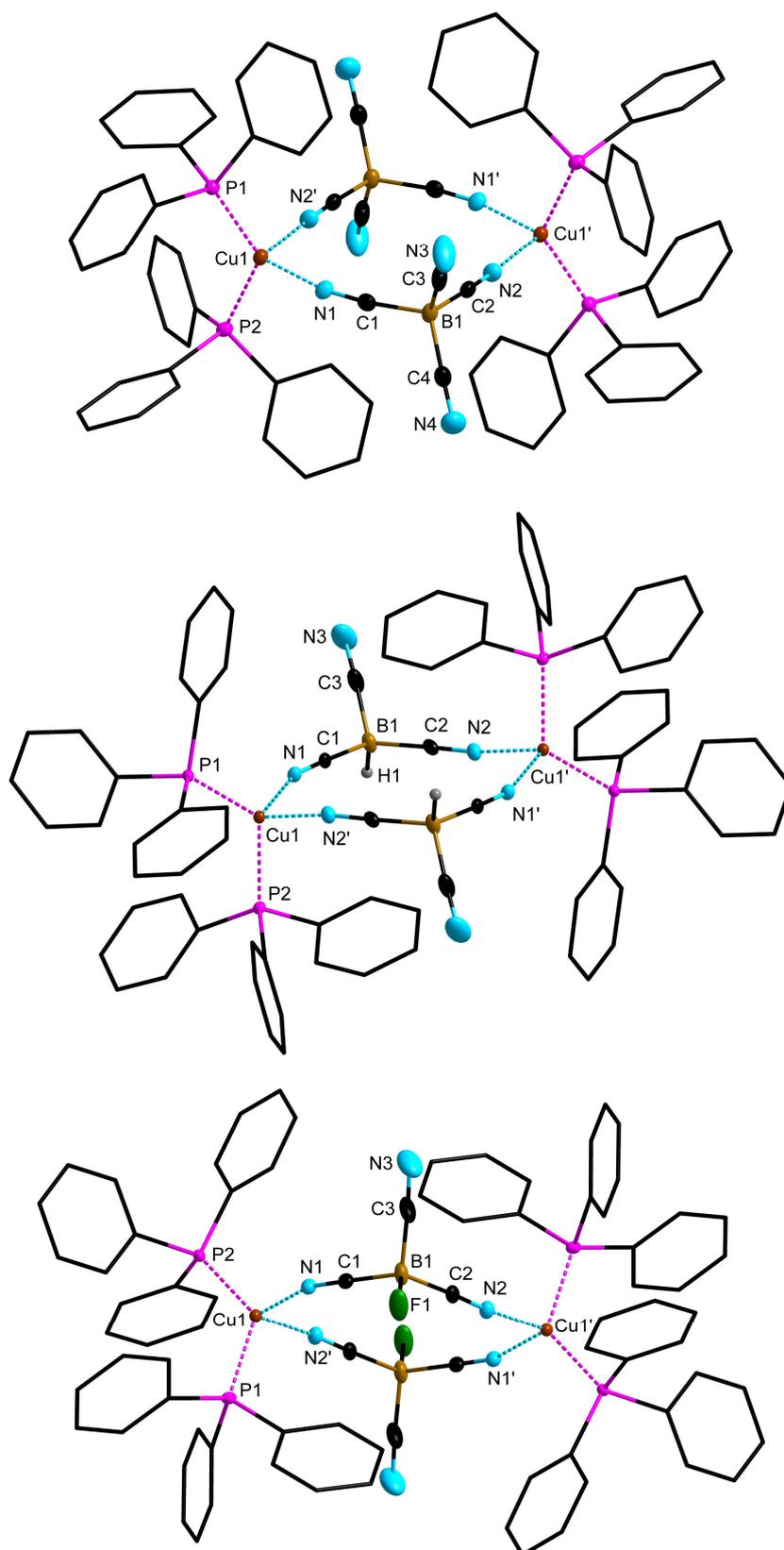


Abbildung 5.2.3.1 Strukturmodelle der Dimere $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ (von oben nach unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der Triphenylphosphan-Liganden sind nicht dargestellt).

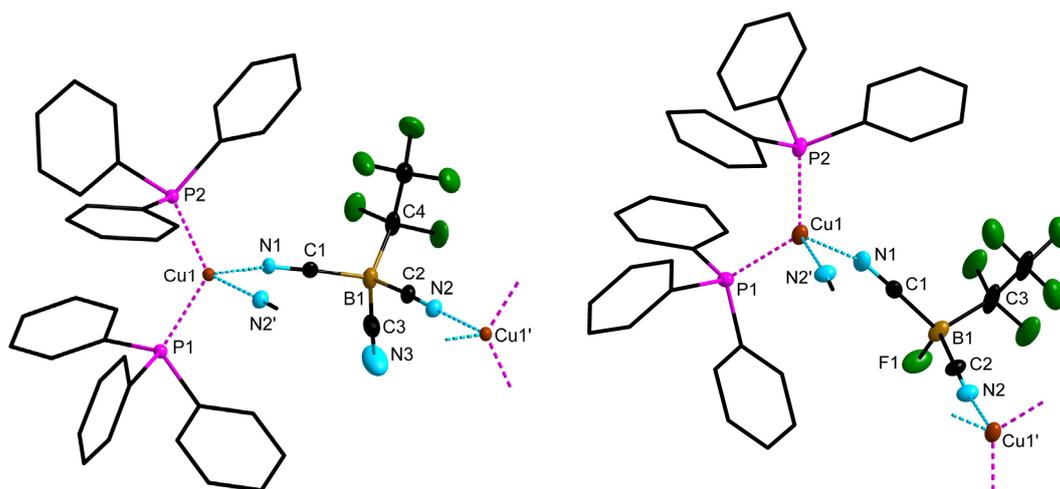


Abbildung 5.2.3.2 Ausschnitte aus den Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ (links) und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$ (rechts) im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der Triphenylphosphan-Liganden sind nicht dargestellt).

Wie bereits erwähnt, kristallisiert ${}^1_\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ im Gegensatz zu den vorher gezeigten Kupfer(I)-Komplexen nicht als Dimer sondern als Polymer. Ein Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur von ${}^1_\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ ist in Abbildung 5.2.3.3 gezeigt. Die Bindungsparameter in der Struktur von ${}^1_\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ stimmen mit denen von Morse^[138] überein.

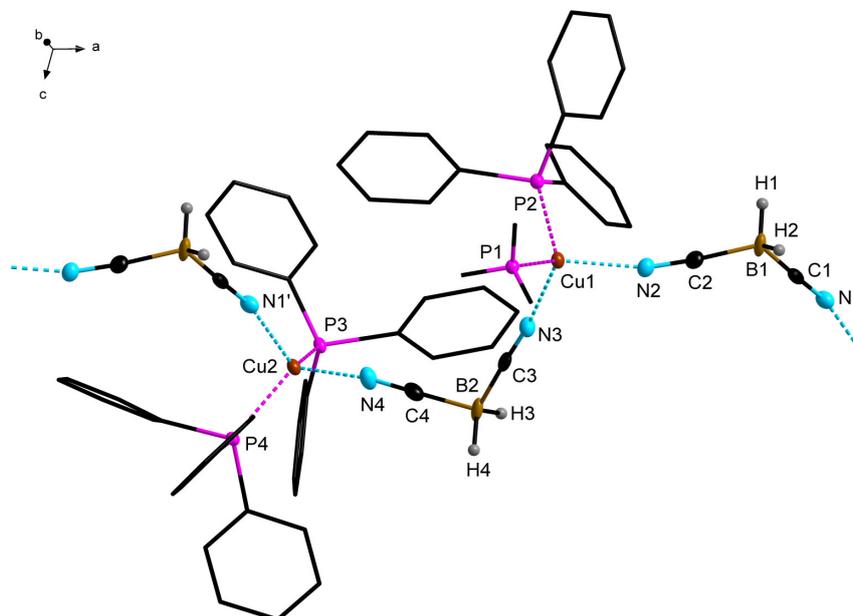


Abbildung 5.2.3.3 Ausschnitt aus der Kette von ${}^1_\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome und teilweise die Kohlenstoffatome der Triphenylphosphan-Liganden sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:
 Cu1–P1 2.2588(10), Cu1–P2 2.275(1), Cu2–P3 2.2578(10), Cu2–P4 2.2687(10), Cu1–N2 2.037(3),
 Cu1–N3 2.010(3), Cu2–N1 2.059(3), Cu1–N4 2.004(3), C1–N1 1.153(4), C2–N2 1.146(4), C3–N3 1.139(4),
 C4–N4 1.152(5), B1–C1 1.524(5), B1–C2 1.559(5), P1–Cu1–P2 115.50(4), P1–Cu1–N2 116.57(9),
 P1–Cu1–N3 103.87(9), P2–Cu1–N2 116.57(9), P2–Cu1–N3 106.98(9), N2–Cu1–N3 106.73(12),
 Cu1–N2–C2 164.2(3), Cu1–N3–C3 172.9(3).

Die Struktur im Kristall dieses Komplexes entspricht einem eindimensionalen Koordinationspolymer, wobei die Kette entlang der a -Achse der Elementarzelle verläuft (Abbildung 5.2.3.3). Das $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion koordiniert verbrückend über die Cyanogruppen an die Kupfer-Atome. Die Kupferzentren sind von zwei Phosphor- und zwei Stickstoff-Atomen in einer leicht verzerrt tetraedrischen Anordnung umgeben. Die Bindungsparameter der Phosphor- und Stickstoffatome der Triphenylphosphanliganden bzw. der Cyanogruppen stimmen mit denen von anderen bekannten Koordinationspolymeren von Bis(triphenylphosphan)kupfer(I)-Komplexen überein. Dort dienen Dicyanamid, Pentacyanocyclopentadien oder Derivate von Benzoldicarbonitrilen als verbrückende Einheit.^[180, 182-183]

5.2.4 Schwingungsspektroskopie

Ausgewählte experimentelle Bandenpositionen aus den IR- und Raman-Spektren der Triphenylphosphan-stabilisierten Kupfer(I)-Komplexe sind in Tabelle 5.2.4.1 zusammengefasst. In Abbildung 5.2.4.1 sind IR- und Raman-Spektren der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ und ${}^1_\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ dargestellt.

Tabelle 5.2.4.1 Schwingungsspektroskopische Daten der Triphenylphosphan-stabilisierten Kupfer(I)-Komplexe.^[a]

Verbindung	IR		Raman	
	$\tilde{\nu}(\text{BH})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$	$\tilde{\nu}(\text{BH})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$	–	2251, 2221	–	2253, 2236, 2222
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$	2424	2168	2426	2236, 2218
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$	–	2229, 2214	–	2228, 2214
${}^1_\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	2416, 2396, 2374	2265, 2208	2418, 2396, 2376	2210
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$	–	2240	–	2241
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]$	–	2231	–	2236

[a] Bandenposition in cm^{-1} .

Die CN-Schwingungsbanden der Kupfer(I)-Komplexe werden in einem Bereich von 2220 bis 2270 cm^{-1} beobachtet und sind relativ ähnlich zu denen der Kupfer(I)-Salze $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$, $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]$, $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und $\text{Cu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ (vgl. Tabelle 3.5.1 in Kapitel 3.5). Für die Phosphan-Komplexe der Cyanoborat-Anionen $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ werden die BH-Schwingungen bei Bandenpositionen zwischen 2370 und 2430 cm^{-1} beobachtet und liegen im erwarteten Bereich. Charakteristische Bandenpositionen der CH-Streckschwingungen der Triphenylphosphan-Liganden werden in einem Bereich von 3000–3075 cm^{-1} beobachtet.

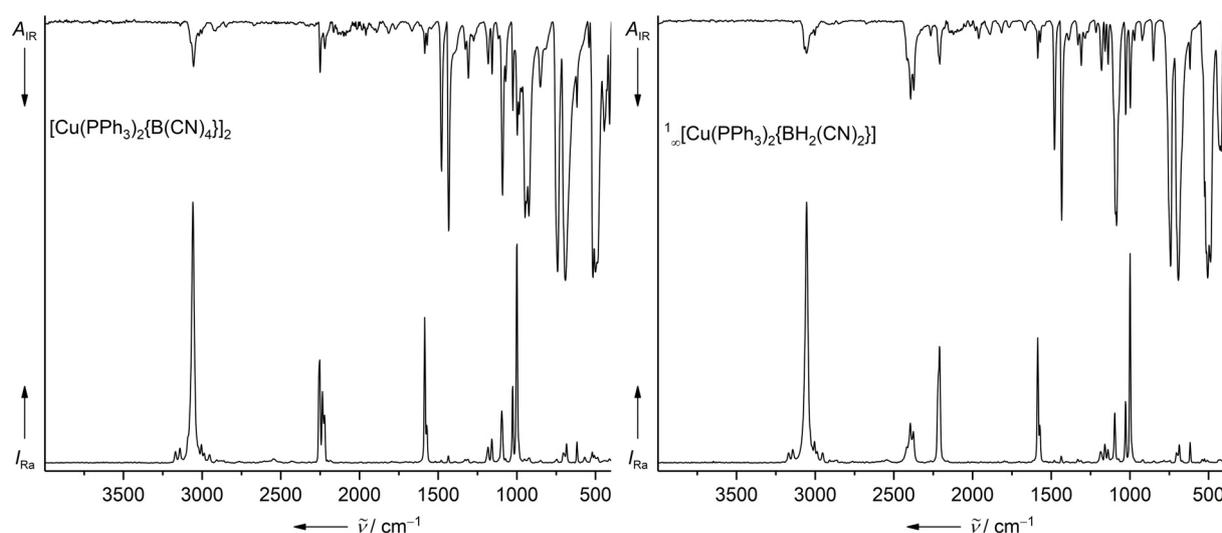


Abbildung 5.2.4.1 IR- und Raman-Spektren von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ und ${}^1_\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$.

5.2.5 Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenz-Eigenschaften der dimeren Kupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$ und des Koordinationspolymers ${}^1\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ wurden am Festkörper bei Raumtemperatur und 77 K untersucht. Die dimeren Kupfer(I)-Komplexe zeigen Photolumineszenz bei Anregung mittels UV-Licht, während das Koordinationspolymer ${}^1\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ keine Photolumineszenz aufweist. Die Emissionsbanden der Kupfer(I)-Komplexe liegen im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums. Eine Übersicht der Ergebnisse der lumineszenz-spektroskopischen Untersuchungen ist in Tabelle 5.2.5.1 gezeigt.

Für die Komplexe $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$ werden bei Raumtemperatur Emissionsbanden mit Maxima bei $\lambda_{\text{Em.}} = 425$ bzw. 420 nm beobachtet. Das Maximum der breitbandigen Emission von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ liegt bei 440 nm und ist im Gegensatz zu den anderen Verbindungen um ca. 20 nm zu höheren Wellenlängen verschoben (Abbildung 5.2.5.1). Die Emissionsmaxima sind im Gegensatz zu denen der Kupfer(I)-komplexe mit Benzoldicarbonitrilen $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_4(\text{oDCB})_2][\text{BF}_4]_2$ ($\lambda_{\text{Em.}} = 518$ nm) und ${}^1\infty\{[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{pDCB})_2][\text{BF}_4]\}$ ($\lambda_{\text{Em.}} = 509$ nm), deutlich zu niedrigeren Wellenlängen verschoben.^[183]

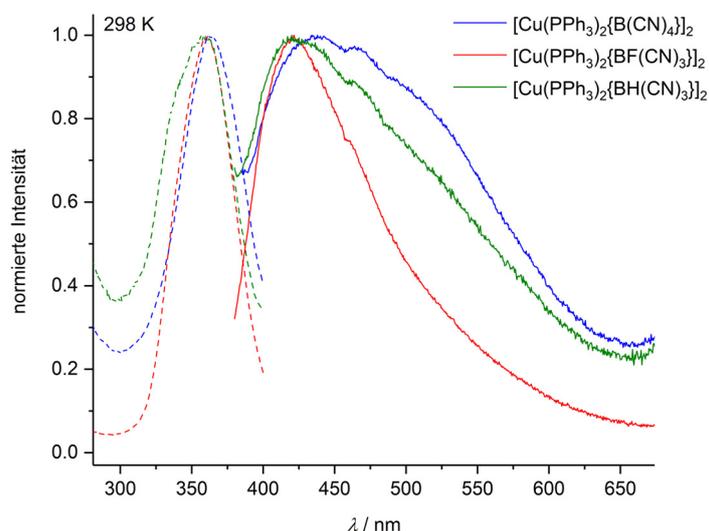


Abbildung 5.2.5.1 Anregungs- (---) und Emissionspektren (—) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ (blau, $\lambda_{\text{Em.}} = 440$ nm, $\lambda_{\text{Exc.}} = 360$ nm), $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ (rot, $\lambda_{\text{Em.}} = 425$ nm, $\lambda_{\text{Exc.}} = 360$ nm) und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$ (grün, $\lambda_{\text{Em.}} = 420$ nm, $\lambda_{\text{Exc.}} = 360$ nm) bei 298 K.

Bei einer Temperatur von 77 K weist $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ mit 410 nm das kurzwelligste Emissionsmaxima auf. Dies ist im Vergleich zu dem Maximum bei Raumtemperatur leicht zu niedrigeren Wellenlängen verschoben. Für die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ und

$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$ werden nun jeweils zwei Emissionsmaxima bei $\lambda_{\text{Em., max}} = 440$ bzw. 470 nm (Abbildung 5.2.5.2) beobachtet.

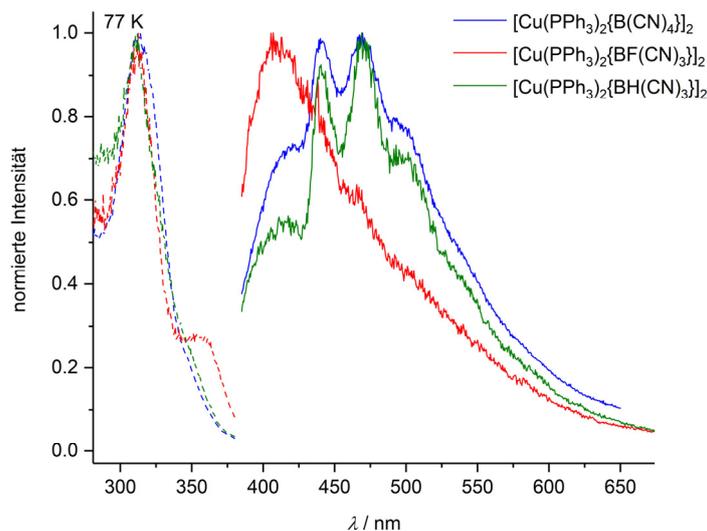


Abbildung 5.2.5.2 Anregungs- (---) und Emissionsspektren (—) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ (blau, $\lambda_{\text{Em.}} = 440$ nm, $\lambda_{\text{Exc.}} = 360$ nm), $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ (rot, $\lambda_{\text{Em.}} = 410$ nm $\lambda_{\text{Exc.}} = 360$ nm) und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$ (grün, $\lambda_{\text{Em.}} = 440$ nm $\lambda_{\text{Exc.}} = 360$ nm) bei 77 K.

Für die beobachtete Photolumineszenz der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$ sind wahrscheinlich die Triphenylphosphan-Liganden ursächlich, da die beobachteten Banden mit Emissionsmaxima von 420 bis 440 nm ähnlich zu denen von freiem Triphenylphosphan ($\lambda_{\text{Em.}} = 447$ nm) sind.^[184]

Tabelle 5.2.5.1 Daten der Photolumineszenz der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$ und Triphenylphosphan.^[a]

Verbindung	T	$\lambda_{\text{Exc., max.}}$	$\lambda_{\text{Em., max.}}$
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$	298	364	440
	77	314	440, 470
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$	298	360	425
	77	313	410
$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$	298	360	420
	77	313	440, 470
PPh_3 ^[b]	298	315	438
	77	325	431
PPh_3 ^[c]	298	—	447

[a] T in K; $\lambda_{\text{Exc., max.}}$ und $\lambda_{\text{Em., max.}}$ in nm; [b] diese Arbeit; [c] Lit. [184].

Die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$ sind so schwach emittierend, dass keine Quantenausbeuten bestimmt werden konnte.

5.2.6 Elektrochemische Eigenschaften

Das elektrochemische Verhalten der Kupfer(I)-Phosphan-Komplexe $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$ wurde mittels cyclovoltammetrischer Messungen in Acetonitril an einer GC-Elektrode (GC = Glassy-Carbon) untersucht.

Für beide Komplexe wird eine irreversible Oxidation von Cu^+ zu Cu^{2+} bei Potentialen von 0.84 bzw. 0.85 V an einer GC-Elektrode beobachtet. Desweiteren werden schwache, irreversible Reduktionsprozesse bei 0.27 bzw. 0.30 V detektiert, wobei die gebildete Kupfer(II)-Spezies wieder reduziert werden (Abbildung 5.2.6.1). Das die irreversible Oxidation der beiden Verbindungen bei ähnlichen Potentialen liegt, spricht dafür, dass die unterschiedlich substituierten Cyanoborat-Anionen keinen erheblichen Einfluss auf die Oxidationsprozesse haben.

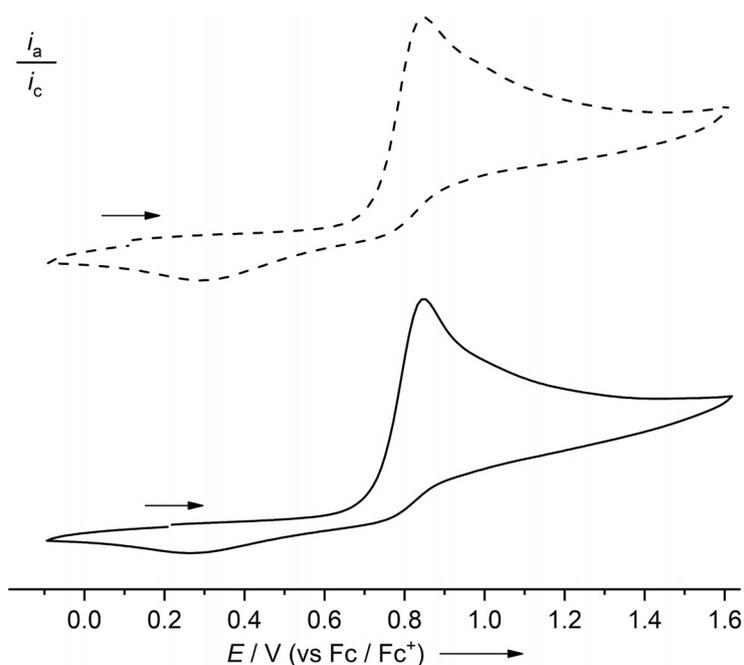


Abbildung 5.2.6.1 Cyclovoltammogramme von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$ (- - -) und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ (—) (GC-Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO₃-Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung, Vorschubgeschwindigkeit $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung).

Zusätzlich wurden Cyclovoltammogramme von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$ in einem Potentialbereich von 1.5 bis -2.2 V aufgenommen. Abbildung 5.2.6.2 zeigt exemplarisch das Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$.

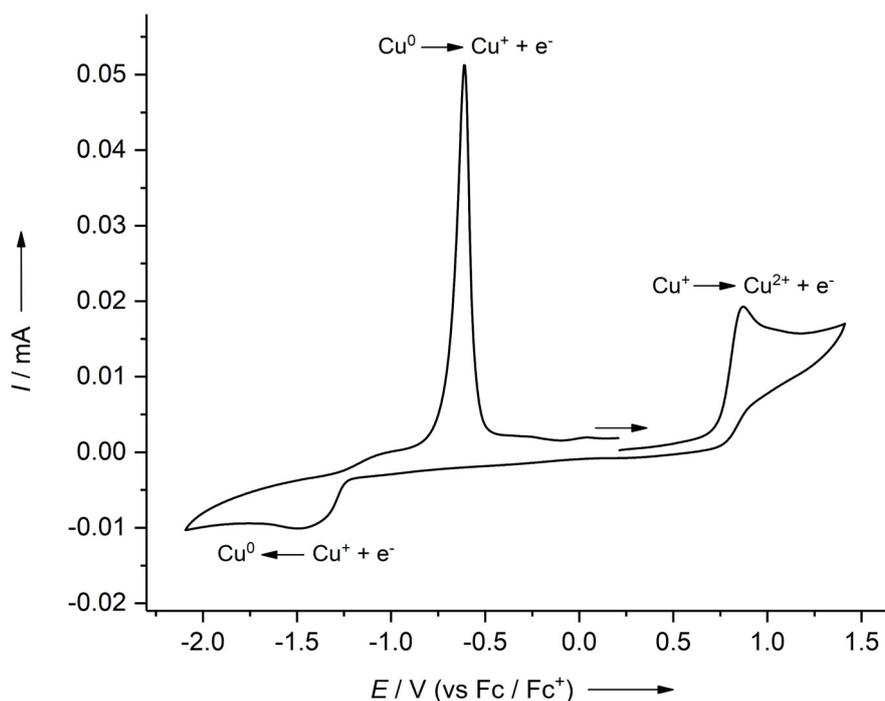


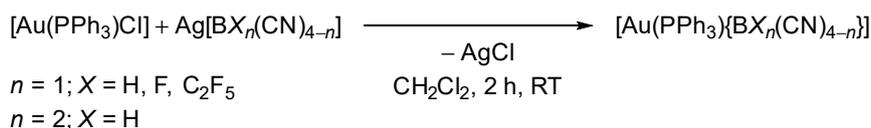
Abbildung 5.2.6.2 Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ (GC-Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO₃-Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung, Vorschubgeschwindigkeit $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung).

Ähnlich zu den Kupfer(I)-Salzen $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ wird eine irreversible Reduktion von Cu^+ zu Cu^0 bei einem Potential von -1.48 V detektiert (vgl. Kapitel 3.6). Dabei kommt es zur Ablagerung von elementarem Kupfer auf der Elektrodenoberfläche. Dieser Prozess macht sich als scharfes Signal bei -0.61 V bemerkbar. Gleiches Verhalten ist auch für den Komplex $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$ zu beobachten. Hier liegt das Potential für die irreversible Oxidation von $\text{Cu}^{0/+}$ bei -0.69 V .

5.3 (Triphenylphosphan)gold(I)-Komplexe von Cyanoborat-Anionen

5.3.1 Synthesen

Die Synthese der Gold(I)-Komplexe $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$ und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ gelingt durch eine Ligandenaustausch-Reaktion von Chlorid gegen die entsprechenden Borat-Anionen in Dichlormethan durch Umsetzung von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ mit den Silber(I)-Boraten $\text{Ag}[\text{BX}(\text{CN})_3]$ ($X = \text{F}, \text{H}, \text{C}_2\text{F}_5$) (Schema 5.3.1.1).



Schema 5.3.1.1 Syntheseroute der Gold(I)-Komplexe $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$ und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$.

Als Triebkraft der Reaktion wird die Bildung des schwerlöslichen AgCl genutzt, welches sich als farbloser Feststoff abscheidet. Die oxidationsempfindlichen Gold(I)-Komplexe werden durch Entfernen des Dichlormethans im Vakuum erhalten und müssen unter inerten Bedingungen gelagert werden.

5.3.2 NMR-Spektroskopie

Die Gold(I)-Komplexe wurden ^1H -, $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{11}B -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. In Tabelle 5.3.2.1 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Gold(I)-Komplexe zusammengestellt.

Tabelle 5.3.2.1 NMR-spektroskopische Daten von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$ in CD_2Cl_2 .^[a]

Parameter	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$
$\delta(^1\text{H})$ (BH)	–	2.11	1.28	–
$\delta(^{13}\text{C})$ (CN)	127.7	–	n.b.	–
$\delta(^{11}\text{B})$	–17.9	–39.3	–41.9	–32.0
$\delta(^{19}\text{F})$	–211.9	–	–	–82.0, –122.8
$\delta(^{31}\text{P})$	28.9	29.6	29.4	28.9
$^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$	–	99.0	96.3	–
$^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$	75.1	–	n. b.	–
$^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$	37.4	–	–	–
$^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$	44.2	–	–	n.b.

[a] δ in ppm und J in Hz; n.b. = nicht beobachtet.

In den ^1H -NMR-Spektren werden die Signale der Wasserstoffatome des Triphenylphosphan-Liganden in einem Bereich von 7.68 bis 7.48 ppm detektiert. Das ^1H - und das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ ist in Abbildung 5.3.2.1 gezeigt.

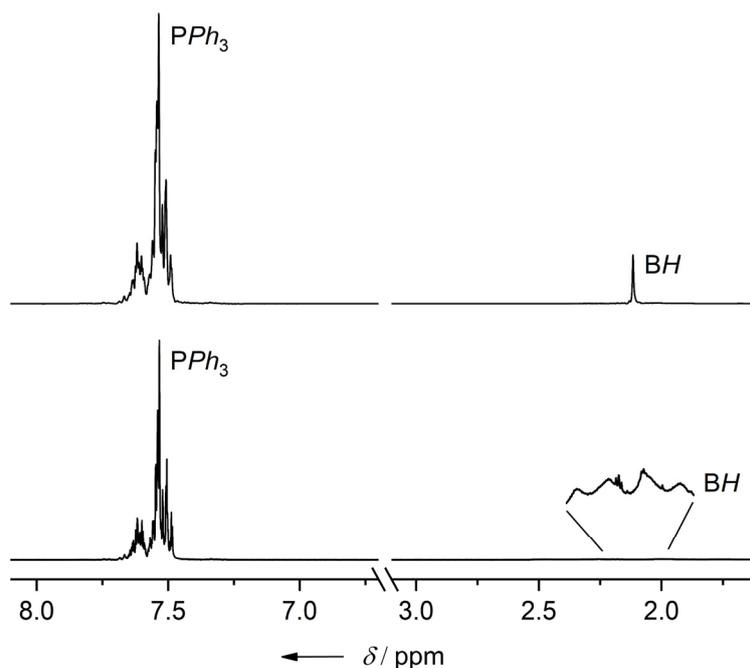


Abbildung 5.3.2.1 $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ - (oben) und ^1H -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ in CD_2Cl_2 .

Die Signale der Wasserstoffatome der Hydridcyanoborat-Anionen der Komplexe $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ sind bei Resonanzen von 2.12 bzw. 1.28 ppm als Quartett zu beobachten. Diese sind, wie es schon für die Kupfer(I)-Komplexe beobachtet wurde, verbreitert. Die Kopplungskonstante der $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H})$ -Kopplung beträgt für das $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion 97 Hz. Für das $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion konnte die Kopplungskonstante aufgrund der nicht aufgelösten Kopplungsstruktur nicht bestimmt werden.

Die Signale der ^{11}B -Kerne der Borat-Anionen in den Gold(I)-Komplexen liegen in dem erwarteten Bereich für das entsprechende Borat-Anion (Abbildung 5.3.2.2).^[67, 71, 106]

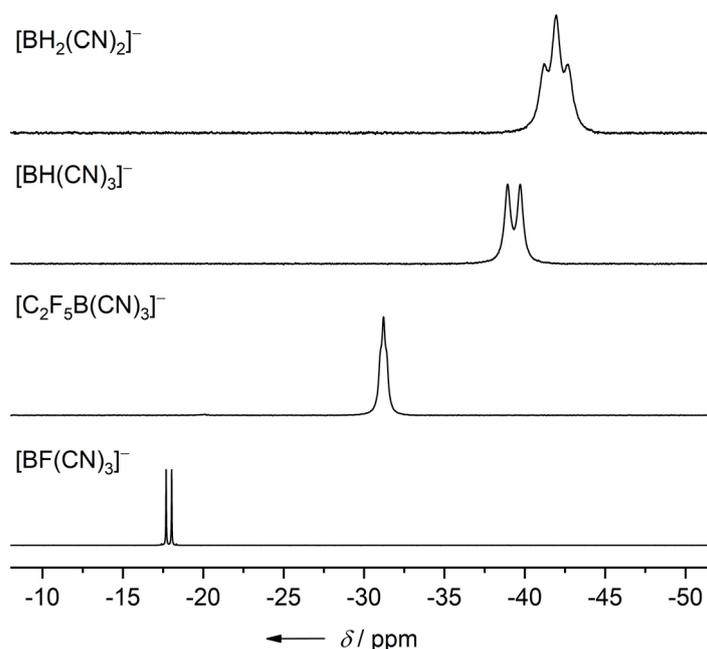


Abbildung 5.3.2.2 ^{11}B -NMR-Spektren der Gold(I)-Komplexe in CD_2Cl_2 .

In Abbildung 5.3.2.3 ist stellvertretend für die Gold(I)-Komplexe das ^{31}P - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ gezeigt.

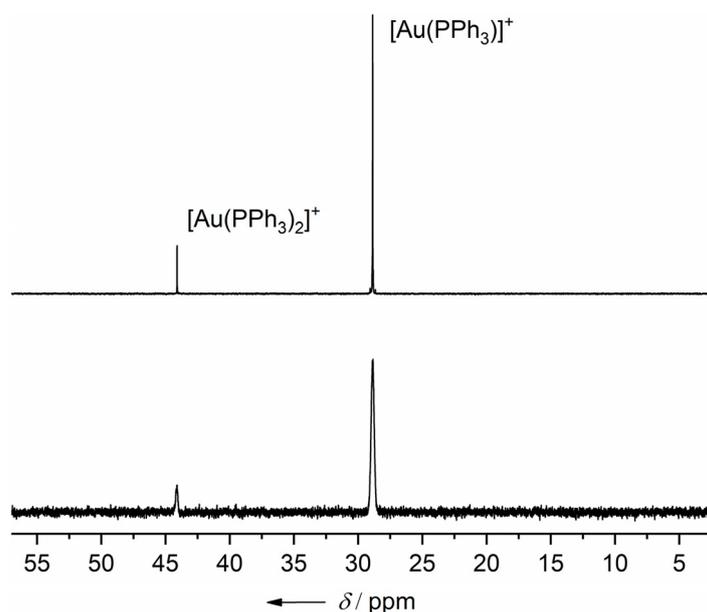


Abbildung 5.3.2.3 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{31}P -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ in CD_2Cl_2 .

In den Spektren werden zwei Signale detektiert. Eines bei 28.9 ppm und ein zweites bei 44.1 ppm. Das Signal bei 28.9 ppm mit der größten Intensität kann dem Kation $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ zugeordnet werden und liegt bei ähnlichen Resonanzfrequenzen wie sie für die Komplexe $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NTf}_2]^{[185]}$ (30.7 ppm), $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{OTf}]^{[186]}$ (28.1 ppm) und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NCCH}_3)][\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^{[21]}$ (28.7 ppm) beobachtet werden. Bei dem Signal bei ca. 44 ppm handelt es sich vermutlich um das Signal des Bis(phosphin)-Kations $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$, welches als Neben- oder Zersetzungsprodukt für die Synthese von Triphenylphosphangold- π -Komplexen postuliert wurde und bei chemischen Verschiebungen zwischen 44–45 ppm detektiert wird.^[187-189] Auch für den Gold(I)-Komplex $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NCCH}_3)][\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]$ wird in dem ^{31}P -NMR-Spektrum das $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Kation bei 44.9 ppm detektiert.^[21]

5.3.3 Einkristallstrukturanalysen

Für Strukturuntersuchungen durch Röntgenstrahlbeugung geeignete Kristalle von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$ wurden aus ihren Lösungen in Dichlormethan durch langsames Abdampfen des Lösemittels unter Argonatmosphäre erhalten. Details der Beugungsexperimente sind im Anhang in Tabelle 12.5.4.3 zusammengestellt. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 5.3.3.1 aufgeführt und die Molekülstrukturen im Kristall sind in Abbildung 5.3.3.1 dargestellt.

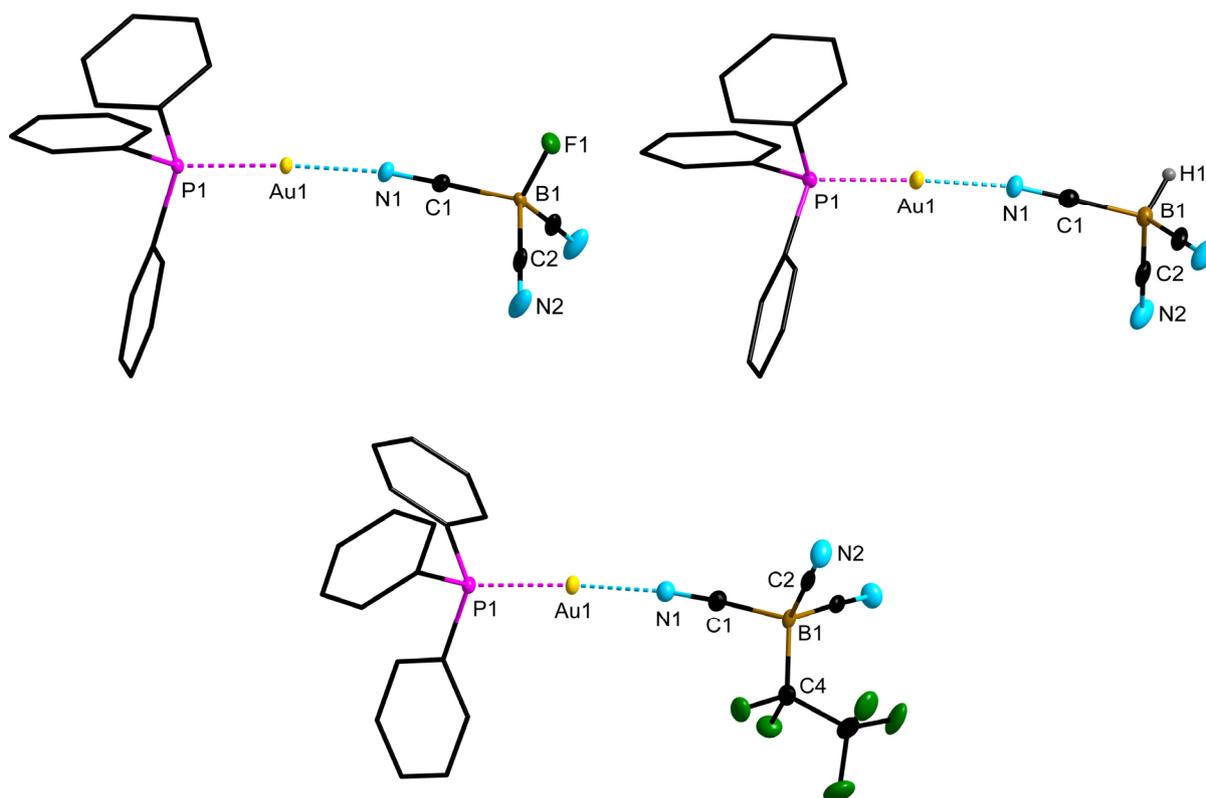


Abbildung 5.3.3.1 Je eine Formeleinheit von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ (oben links), $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (oben rechts) und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$ (unten) im Kristall (Schwingsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der Triphenylphosphan-Liganden sind nicht dargestellt).

Die Gold(I)-Komplexe kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ bzw. in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ für $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$. In den Molekülstrukturen sind die Goldatome erwartungsgemäß annähernd linear von den Phosphan-Liganden und Borat-Anionen mit P–Au–N-Bindungswinkeln von $175.97(8)$, $176.26(8)$ und $175.08(7)^\circ$ koordiniert. Hierbei binden die Borat-Anionen terminal über das Stickstoffatom der Cyanogruppe an das Goldatom. Diese P–Au–N-Bindungswinkel sind ähnlich zu verwandten Gold(I)-Komplexen wie z. B. $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{NCCH}_3\}][\text{SbF}_6]^{[190]}$ mit $177.10(16)^\circ$ und $[\text{Au}(\text{Ph}_3\text{P})\{\text{N}(\text{CN})_2\}]^{[180]}$ mit $176.50(12)^\circ$. Die Au–P-Bindungen der hier gezeigten Gold(I)-Komplexe sind mit Bindungslängen von $2.2308(7)$ – $2.2386(7)$ Å nahezu identisch und sind ähnlich zu denen literaturbekannter Komplexe.^[21, 180, 190] Die Au–N-Bindungslängen sind mit Werten von $2.044(3)$ bis $2.049(3)$ Å nahezu identisch zu der in der Struktur von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{NCCH}_3\}][\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^{[21]}$ bestimmten Au–N-Bindungslänge von $2.0433(17)$ Å für das koordinierte Acetonitrilmolekül. Die Au–N-Bindungslänge in der Struktur von $[\text{Au}(\text{NCCH}_3)_2][\text{Au}\{\text{NCB}(\text{CF}_3)_3\}_2]^{[21]}$ ist mit $1.965(6)$ Å im Gegensatz zu den Bindungslängen in den Gold(I)-Komplexen der Tricyanoborat-Anionen leicht verkürzt, während die C–N-Bindungslängen der an das Goldatom gebundenen Cyanogruppen mit $1.139(9)$ Å in etwa gleich sind. Generell unterscheiden sich die Abstände $d(\text{C–N})$ und

$d(\text{B}-\text{C})$ innerhalb der Borat-Anionen $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ nur wenig. Einzig die B–C-Bindungslänge im Komplex $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ ist mit 1.643(5) Å gegenüber den beiden anderen Komplexen leicht aufgeweitet.

Tabelle 5.3.3.1 Ausgewählte Bindungsparameter von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$.^[a]

Parameter	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$
$d(\text{Au}-\text{P1})$	2.2379(8)	2.2386(7)	2.2308(7)
$d(\text{Au}-\text{N1})$	2.049(3)	2.044(3)	2.048(2)
$d(\text{C1}-\text{N1})$	1.139(4)	1.143(4)	1.135(4)
$d(\text{C2}-\text{N2})$	1.134(3)	1.130(3)	1.142(4)
$d(\text{C3}-\text{N3})$	1.134(3)	1.130(3)	1.141(4)
$d(\text{B1}-\text{C1})$	1.643(5)	1.606(4)	1.599(4)
$d(\text{B1}-\text{C2})$	1.603(3)	1.591(3)	1.593(4)
$d(\text{B1}-\text{C3})$	1.603(3)	1.591(3)	1.589(4)
$d(\text{B1}-\text{X})^{[b]}$	1.385(4)	1.12(3)	1.627(4)
$\angle(\text{P}-\text{Au}-\text{N1})$	175.97(8)	176.26(8)	175.08(7)
$\angle(\text{B1}-\text{C1}-\text{N1})$	179.0(3)	178.8(3)	176.2(3)
$\angle(\text{B1}-\text{C2}-\text{N2})$	178.6(3)	179.7(3)	179.6(4)
$\angle(\text{Au}-\text{C1}-\text{N1})$	172.2(3)	170.3(3)	173.3(2)
$\angle(\text{C1}-\text{B1}-\text{C2})$	108.6(2)	107.8(2)	109.3(2)
$\angle(\text{C1}-\text{B1}-\text{C3})$	108.6(2)	107.8(2)	109.5(2)
$\angle(\text{C1}-\text{B1}-\text{X})^{[b]}$	108.6(2)	106.5(2)	104.7(2)
$\angle(\text{C2}-\text{B1}-\text{C3})$	108.4(2)	109.8(2)	111.9(2)
$\angle(\text{C2}-\text{B1}-\text{X})^{[b]}$	112.9(2)	112.3(8)	111.2(2)
$\angle(\text{C3}-\text{B1}-\text{X})^{[b]}$	112.9(2)	112.3(8)	109.9(2)

[a] d in Å, \angle in °; [b] X = F, H, CF_2CF_3 .

5.3.4 Schwingungsspektroskopie

Ausgewählte experimentelle Bandenpositionen aus den IR- und Raman-Spektren der Triphenylphosphan-stabilisierten Gold(I)-Komplexe sind in Tabelle 5.3.4.1 zusammengestellt. In Abbildung 5.3.4.1 sind IR- und Raman-Spektren der Verbindungen $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$ dargestellt.

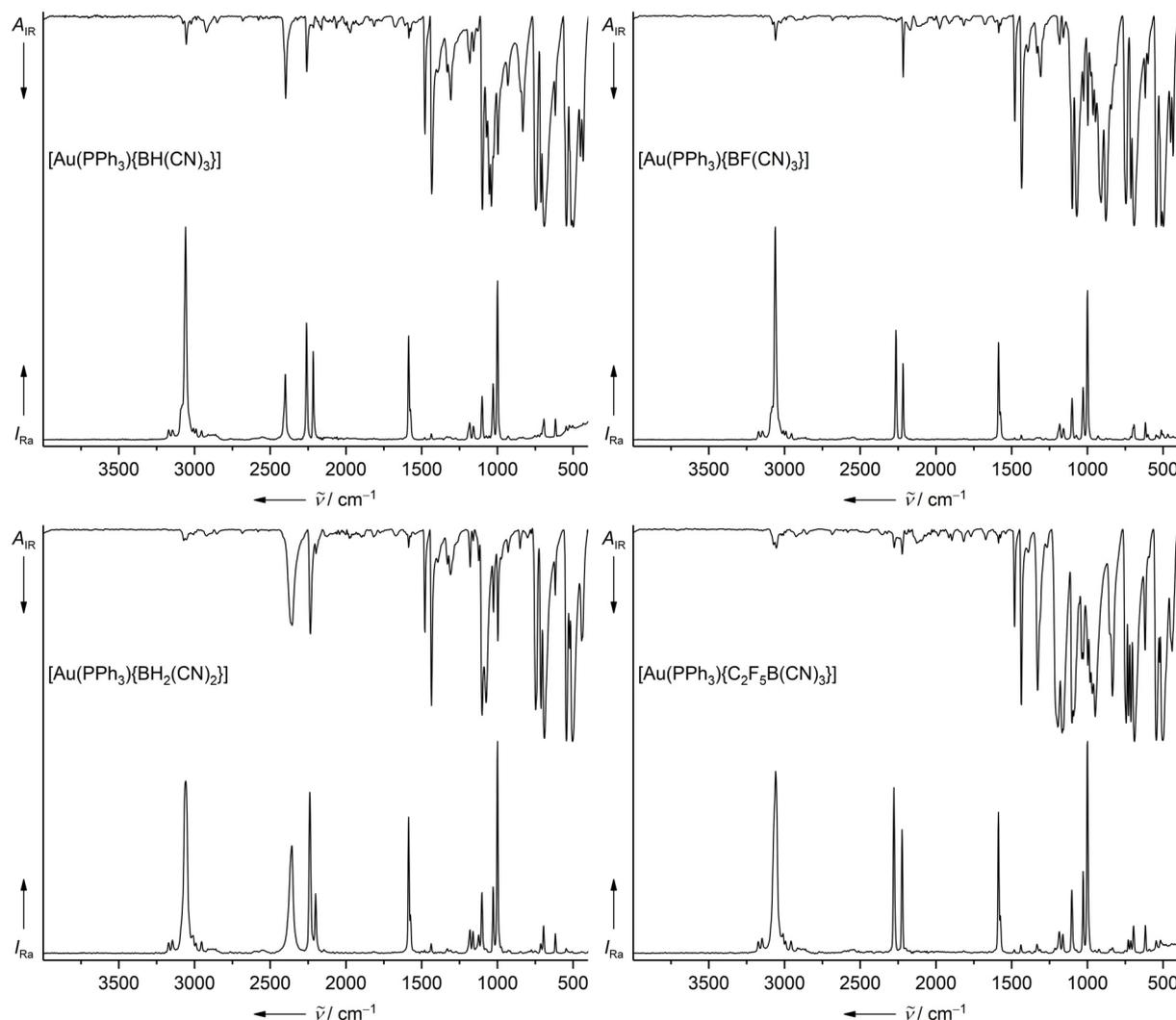
In den Raman-Spektren werden zwei CN-Streckschwingungen für die Gold(I)-Komplexe beobachtet. Die CN-Streckschwingungen bei höheren Wellenzahlen im Bereich von 2240–2278 cm^{-1} belegen die Koordination der Cyanoborat-Anionen an die Au^+ -Kationen. Für die nicht koordinierenden Cyanogruppen liegen die CN-Streckschwingungen in einem Bereich von 2201–2224 cm^{-1} (Tabelle 5.3.4.1).

Tabelle 5.3.4.1 Schwingungsspektroskopische Daten der Triphenylphosphan-stabilisierten Gold(I)-Komplexe.^[a]

Verbindung	IR		Raman	
	$\tilde{\nu}(\text{BH})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$	$\tilde{\nu}(\text{BH})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$
$[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$	–	2216	–	2264, 2218
$[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	2398	2259, 2214	2400	2261, 2216
$[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	2355	2235, 2198	2357	2240, 2201
$[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$	–	2276, 2223	–	2278, 2224

[a] Bandenposition in cm^{-1} .

Für die Cyanoborat-Anionen $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ werden die BH-Schwingungen in den IR-Spektren bei Bandenpositionen von 2398 und 2355 cm^{-1} beobachtet und liegen im erwarteten Bereich. Charakteristische Bandenpositionen der CH-Streckschwingungen der Triphenylphosphan-Liganden werden in einem Bereich von 3020–3080 cm^{-1} beobachtet.

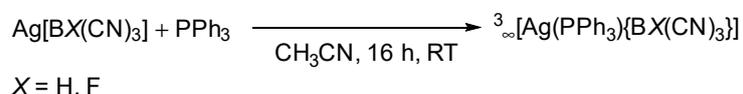
**Abbildung 5.3.4.1** IR- und Raman-Spektren von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$.

5.4 Mono- und Bis(triphenylphosphan)silber(I)-Komplexe von Cyanoborat-Anionen

5.4.1 Synthesen

Im Gegensatz zu den vorher gezeigten Kupfer(I)- und Gold(I)-Komplexen von Cyanoborat-Anionen werden für die Reaktionen von Silber(I)-Boraten mit Triphenylphosphan je nach Stöchiometrie in der Reaktion unterschiedliche Produkte erhalten, welche sich in ihrem Aufbau, Koordinationsvermögen und ihrer Struktur wesentlich unterscheiden.

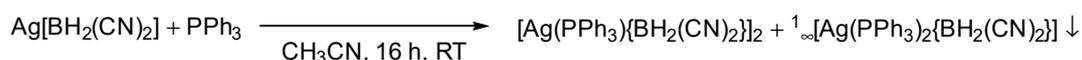
Die Silber(I)-Salze $\text{Ag}[\text{BX}(\text{CN})_3]$ ($X = \text{H}$ (**2**), F (**3**)) wurden mit einem Äquivalent Triphenylphosphan in Acetonitril bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 5.4.1.1).



Schema 5.4.1.1 Synthese der Silber(I)-Komplexe ${}^3_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und ${}^3_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$.

Nach Entfernen des Lösemittels und anschließendem Trocknen im Vakuum werden die dreidimensionalen Koordinationspolymere ${}^3_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und ${}^3_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ erhalten.

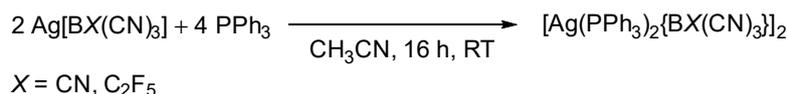
Wird die Synthese unter gleichen Reaktionsbedingungen mit $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ durchgeführt, werden zwei unterschiedliche Produkte erhalten (Schema 5.4.1.2). Während der Reaktion fällt nach wenigen Stunden ein grauer Niederschlag aus, bei dem es sich um das eindimensionale Koordinationspolymer ${}^1_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ handelt. Die Verbindung ${}^1_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ wurde durch Filtration abgetrennt und in einer Ausbeute von 29% isoliert. Durch Entfernen des Lösemittels aus dem Filtrat wurde der dimere Silber(I)-Komplex $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ isoliert.



Schema 5.4.1.2 Umsetzung von $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ mit Triphenylphosphan.

Das Koordinationspolymer ${}^1_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ selbst wurde gezielt durch Umsetzung von zwei Äquivalenten Triphenylphosphan mit $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ hergestellt.

Aufgrund des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens von Silber(I)-Boraten mit Triphenylphosphan wurden die Salze $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und $\text{Ag}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ anstatt mit einem Äquivalent mit zwei Äquivalenten Phosphan umgesetzt (Schema 5.4.1.3).



Schema 5.4.1.3 Synthese von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$.

Die erhaltenen Silber(I)-Komplexe $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ liegen wie die analogen Bis(triphenylphosphin)kupfer(I)-Komplexe als dimere Verbindungen vor.

5.4.2 NMR-Spektroskopie

Die Phosphan-stabilisierten Silber(I)-Komplexe wurden umfassend NMR-spektroskopisch untersucht. In Tabelle 5.4.2.1 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Silber(I)-Komplexe zusammengestellt.

In den ^1H -NMR-Spektren werden die Signale der Wasserstoffatome der Triphenylphosphan-Liganden bei chemischen Verschiebungen von ca. 7.5 ppm als Multipletts detektiert. In Abbildung 5.4.2.1 sind exemplarisch die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$, $^3_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und $^1_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ gezeigt.

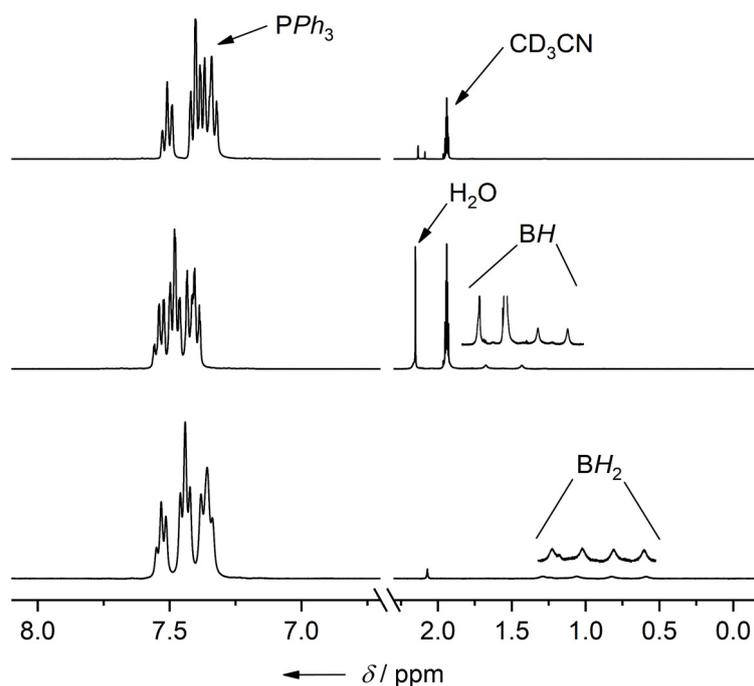


Abbildung 5.4.2.1 $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$, $^3_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und $^1_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ (von oben nach unten) in CD_3CN bzw. $\text{DMSO-}D_6$.

Die Signale der Wasserstoffatome der Hydridocyanoborat-Anionen in den Silber(I)-Komplexen $^3_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ und $^1_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ werden bei chemischen Verschiebungen von 1.80 ppm ($[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$) bzw. 0.94 ppm ($[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$) detektiert. Die chemischen Verschiebungen der ^{11}B -Kerne sind mit -39.8 und -41.3 ppm

ähnlich zu denen der Silber(I)-Salze $\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (vgl. Tabelle 3.3.1 in Kapitel 3.3). Die Signale der ^{11}B -Kerne der Borat-Anionen in den Silber(I)-Komplexen liegen im üblichen Bereich für das entsprechende Borat-Anion (Tabelle 5.4.2.1).^[62, 67, 71, 106] Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der Kohlenstoffatome der Triphenylphosphan-Liganden bei Resonanzfrequenzen von 135 bis 129 ppm zu detektieren und liegen in einem ähnlichen Bereich, wie sie für die Kupfer(I)-Phosphan-Komplexe beobachtet wurden. Für die Verbindungen $^3_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})\}]$, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ sind die Signale der Cyanogruppen als Quartett bei chemischen Verschiebungen von 128.9 ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$), 127.8 ($[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$) und 124.1 ppm ($[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$) zu beobachten und liegen im erwarteten Bereich.^[62, 67, 71] In Abbildung 5.4.2.2 ist exemplarisch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung $^3_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ dargestellt.

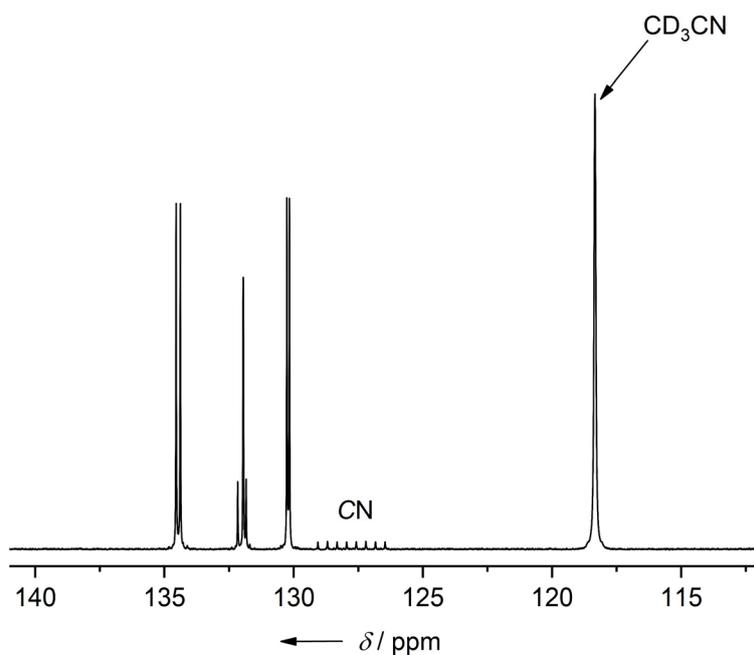


Abbildung 5.4.2.2 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $^3_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ in CD_3CN (100.6 MHz).

In den ^{31}P -NMR-Spektren werden die Signale der Phosphoratome der Triphenylphosphan-Liganden bei chemischen Verschiebungen von 9.0 bis 11.0 ppm detektiert. Abbildung 5.4.2.3 zeigt exemplarisch das ^{31}P -NMR-Spektrum des Silber(I)-Komplexes $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$.

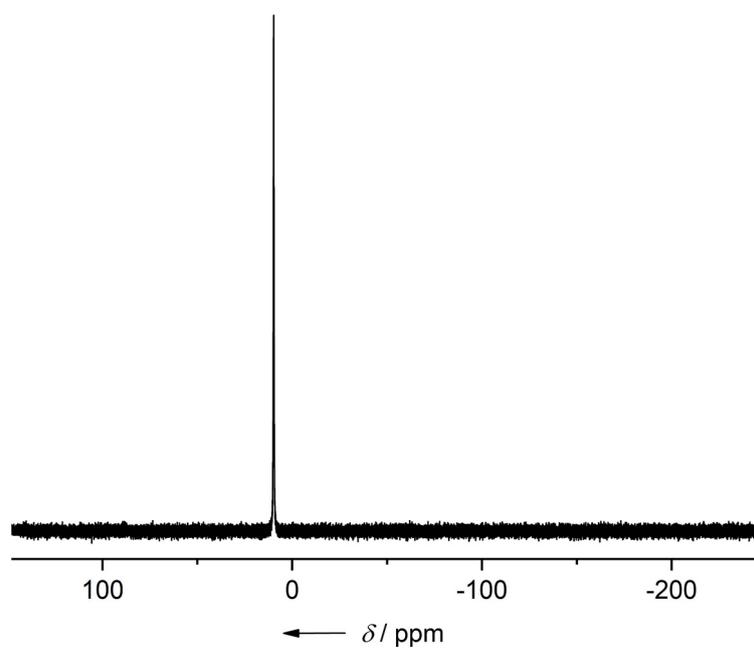


Abbildung 5.4.2.3 ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ in CD_3CN (162.0 MHz).

Tabelle 5.4.3.1 NMR-spektroskopische Daten der Silber(I)-Phosphan-Komplexe.^[a]

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (PPh ₃)	$\delta(^1\text{H})$ (BH)	$^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{13}\text{C})$ (CN)	$^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$	$\delta(^{19}\text{F})$	$^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$	$^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$	$\delta(^{31}\text{P})$
³ _∞ [Ag(PPh ₃){BF(CN) ₃ }] ^[b]	7.47	–	–	-17.8	123.2	74.8	-212.0	44.2	–	11.0
³ _∞ [Ag(PPh ₃){BH(CN) ₃ }] ^[b]	7.45	1.80	97.5	-40.1	127.8	65.5	–	–	–	10.8
¹ _∞ [Ag(PPh ₃) ₂ {BH ₂ (CN) ₂ }] ^[c]	7.45	0.94	93.2	-41.4	n.b.	n.b.	–	–	–	9.0
[Ag(PPh ₃) ₂ {BH ₂ (CN) ₂ }] ₂ ^[c]	7.49	0.94	93.1	-41.4	n.b.	n.b.	–	–	–	9.9
[Ag(PPh ₃) ₂ {B(CN) ₄ }] ₂ ^[b]	7.44	–	–	-38.6	123.2	70.9	–	–	–	9.8
[Ag(PPh ₃) ₂ {C ₂ F ₅ B(CN) ₃ }] ₂ ^[c]	7.50	–	–	-32.0	124.2	69.1	-82.4, -124.1	–	25.3	9.8

[a] δ in ppm und J in Hz; [b] Lösemittel CD₃CN; [c] Lösemittel DMSO-D₆; n.b. = nicht beobachtet.

5.4.3 Einkristallstrukturanalysen

Geeignete Kristalle für Strukturuntersuchungen durch Röntgenstrahlbeugung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})\}]_2$, $^1_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$, $^3_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und $^3_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ wurden durch Abdampfen des Lösemittels von ihren Lösungen in Acetonitril erhalten. Einzelheiten der Messungen sind im Anhang in den Tabellen 12.5.4.4 und 12.5.4.5 zusammengestellt. Die dimeren Silber(I)-Komplexe $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})\}]_2$ kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die wichtigsten experimentellen Bindungsparameter sind in Tabelle 5.4.3.1 aufgeführt.

Tabelle 5.4.3.1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der dimeren Kupfer(I)-Komplexe $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$.^[a]

Parameter	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$
$d(\text{Ag1}-\text{N1})$	2.317(2)	2.344(4)	2.188(2)
$d(\text{Ag1}-\text{N2})$	2.551(2)	2.464(4)	2.330(2)
$d(\text{Ag1}-\text{P1})$	2.4430(6)	2.4274(11)	2.3676(5)
$d(\text{Ag1}-\text{P2})$	2.4193(6)	2.4410(11)	–
$\angle(\text{N1}-\text{Ag1}-\text{N2})$	92.29(7)	91.46(13)	94.52(7)
$\angle(\text{N1}-\text{Ag1}-\text{P1})$	107.08(5)	117.49(9)	148.62(5)
$\angle(\text{N1}-\text{Ag1}-\text{P2})$	119.00(5)	107.04(10)	–
$\angle(\text{N2}-\text{Ag1}-\text{P1})$	93.39(5)	103.82(9)	114.48(5)
$\angle(\text{N2}-\text{Ag1}-\text{P2})$	105.47(5)	98.73(9)	–
$\angle(\text{P1}-\text{Ag1}-\text{P2})$	128.73(2)	128.83(4)	–
$\angle(\text{Ag1}-\text{N1}-\text{C1})$	169.9(2)	166.1(3)	162.6(2)
$\angle(\text{Ag1}-\text{N2}-\text{C2})$	138.8(2)	159.3(3)	148.5(2)

[a] d in Å, \angle in °.

Die Silber(I)-Zentren in den Verbindungen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ werden über die Stickstoffatome der Cyanogruppen von jeweils zwei Cyanoborat-Anionen verbrückend koordiniert. Dies führt für $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ zu zweikernigen, zentrosymmetrischen Struktureinheiten. Durch die Koordination von jeweils zwei Triphenylphosphanliganden an die Metallzentren wird die verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre vervollständigt (Abbildung 5.4.3.1). Die Struktur motive sind ähnlich zu denen in Kapitel 5.2.3 vorgestellten dimeren Kupfer(I)-Phosphan-Komplexe und zu $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}]^{[180]}$ mit Dicyanamid als Brückenligand. Beide Verbindungen weisen eine lange (2.551(2) bzw. 2.464(4) Å) und eine kurze (2.317(2) bzw. 2.344(4) Å) Ag–N-Bindung auf und sind ähnlich zu denen der Verbindungen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{N}(\text{CN})_2\}]^{[180]}$ und

$^1_{\infty}\{[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{M}(\text{CN})_2\}]\}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$).^[191] Die Ag–P-Bindungs­längen liegen zwischen 2.4193(6) und 2.4430(6) Å. Die N–Ag–N-Bindungs­winkel von 92.29(7) bzw. 91.46(13)° sind im Vergleich zu den P–Ag–P-Bindungs­winkel mit 128.73(2) und 128.83(4)° deutlich kleiner. Die Silber(I)-Kationen weisen keine lineare Koordination der Cyanogruppen auf, sodass die Ag–N–C-Bindungs­winkel mit Werten zwischen 138.8(2) und 169.9(2)° deutlich von 180° abweichen. Ein direkter Einfluss auf die C–N-Bindungs­längen der Cyanogruppen durch die Koordination an die Silber(I)-Zentren wurde nicht festgestellt. Diese liegen für $d(\text{C–N})$ zwischen 1.141(3) bzw. 1.137(6) Å im zu üblichen Bereich.

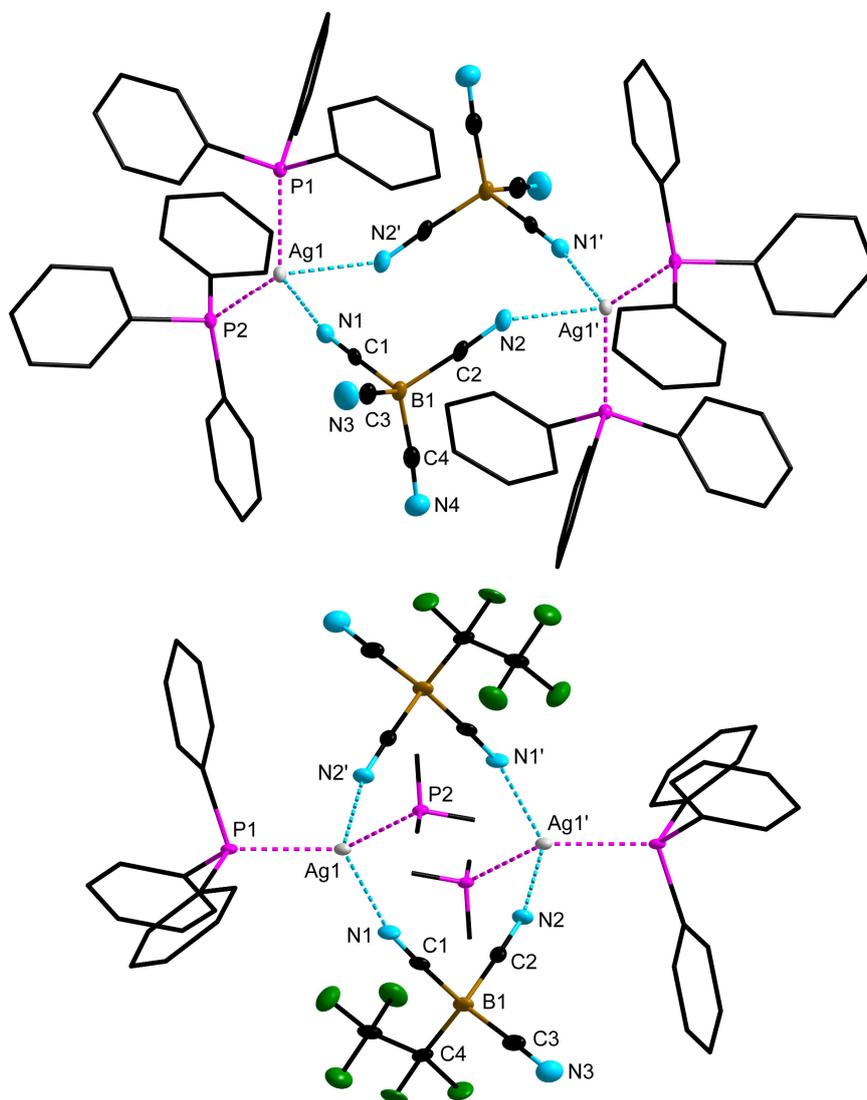


Abbildung 5.4.3.1 Struktur­motive der Dimere $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ (oben) und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ (unten) im Kristall (Schwingungs­ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome und teilweise die Kohlenstoffatome der Triphenylphosphan-Liganden sind nicht dargestellt).

Anders als für die Verbindungen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ wird das Silber(I)-Kation in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ nur von einem Triphenylphosphanliganden koordiniert. Die Koordinationssphäre wird durch die Koordination von zwei $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen über die Stickstoffatome der Cyanogruppen vervollständigt und das Silberatom weist eine verzerrt trigonal-planare Geometrie auf (Abbildung 5.4.3.2). Ebenfalls wie für $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ liegt in der Struktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ eine lange (2.188(2) Å) und eine kurze (2.330(2) Å) Ag–N-Bindung vor, welche aber im Vergleich zu den beiden anderen Silber(I)-Komplexen deutlich kürzer sind. Gleiches wird für die Ag–P-Bindungslänge beobachtet, welche um ca. 5 pm kürzer ist (Tabelle 5.4.3.1). Der N–Ag–N-Bindungswinkel beträgt $94.52(7)^\circ$ und die P–Ag–N-Bindungswinkel $114.48(5)$ und $148.62(5)^\circ$. Das Silber(I)-Kation zeigt mit Ag–N–C-Bindungswinkeln von $148.5(2)$ und $162.6(2)^\circ$ keine lineare Koordination zu den Cyanogruppen.

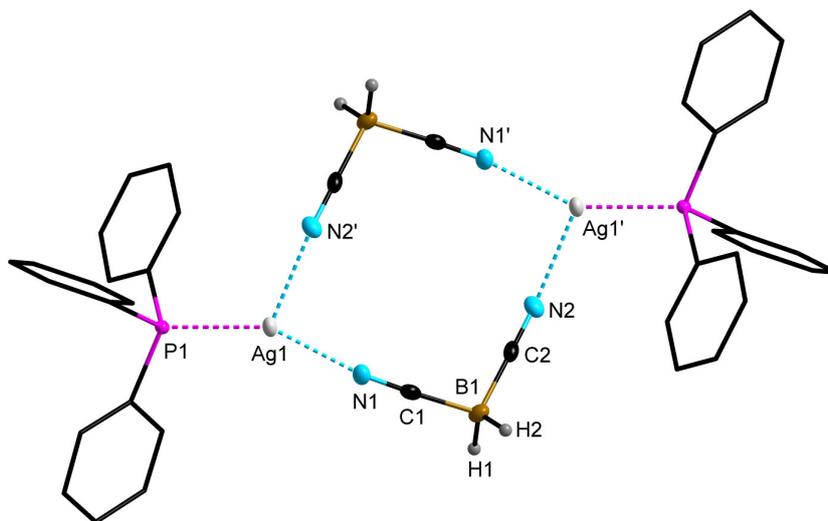


Abbildung 5.4.3.2 Strukturmotiv des Dimers $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der Triphenylphosphan-Liganden sind nicht dargestellt).

Die Verbindung $^1_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Struktur von $^1_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ entspricht einem eindimensionalen Koordinationspolymer, wobei die Kette parallel zu der kristallographischen b -Achse orientiert ist (Abbildung 5.4.3.3). Das Silberatom wird verzerrt tetraedrisch von zwei Triphenylphosphan-Liganden und zwei Cyanogruppen des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions koordiniert. Somit ist die Struktur ähnlich zu den Komplexverbindungen $^1_\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ ^[138] (vgl. Kapitel 5.2.3) und $^1_\infty[\text{Ag}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$ ^[192] (L = 1,2,3- bzw. 1,2,4-Triazol). Die Ag–N- (2.286(2) bzw. 2.406(1) Å) und Ag–P-Abstände (2.4664(5) bzw. 2.4711(5) Å) sind ähnlich zu denen der dimeren Strukturen von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ und den

eindimensionalen Koordinationspolymeren $^1_{\infty}[\text{Ag}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]^{[192]}$ (L = 1,2,3- bzw. 1,2,4-Triazol). Der N–Ag–N-Bindungswinkel von $97.53(6)^\circ$ ist im Vergleich zum P–Ag–P-Bindungswinkel mit $123.27(2)^\circ$ deutlich kleiner und ähnlich zu dem der Verbindung $^1_{\infty}[\text{Ag}(1,2,4\text{-Triazol})(\text{PPh}_3)_2]^{[192]}$

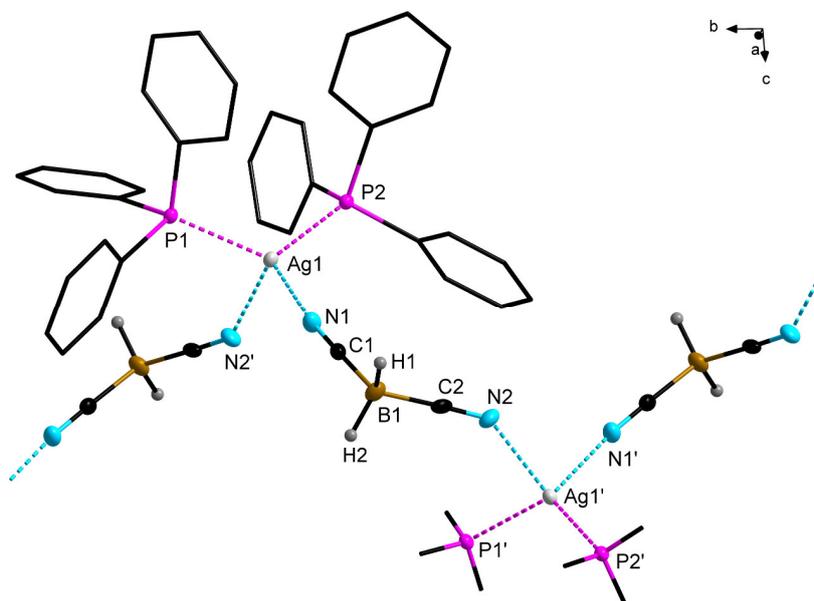


Abbildung 5.4.3.3 Ausschnitt aus der Kette von $^1_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome und teilweise die Kohlenstoffatome der Triphenylphosphan-Liganden sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ag1–N1 2.286(2), Ag1–N2 2.406(1), Ag1–P1 2.4711(5), Ag1–P2 2.4664(5), C1–N1 1.141(2), C2–N2 1.148(3), B1–C1 1.593(3), B1–C2 1.591(3), B1–H1 1.10(2); N1–Ag1–N2 97.53(6), N1–Ag1–P1 111.78(5), N1–Ag1–P2 115.50(4), N2–Ag1–P1 97.51(4), N2–Ag1–P2 105.40(4), P1–Ag1–P2 123.27(2), Ag1–N1–C1 173.2(2), Ag1–N2–C2 145.2(2), B1–C1–N1 178.8(2), B1–C2–N2 178.4(2), C1–B1–C2 108.2(2), C1–B1–H1 107.3(11), C2–B1–H1 110.0(11).

Die Silber(I)-Komplexe $^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und $^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*. In Tabelle 5.4.3.2 sind ausgewählte experimentell bestimmte Bindungsparameter zusammengestellt. Abbildung 5.4.3.4 zeigt Ausschnitte aus den Molekülstrukturen im Kristall von den Verbindungen $^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und $^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$. Die Strukturen von $^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und $^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ entsprechen dreidimensionalen Koordinationspolymeren, in denen die Silberatome verzerrt tetraedrisch von einem Triphenylphosphan-Liganden und drei $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ bzw. $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen koordiniert werden. Die Ag–N-Bindungslängen in beiden Molekülstrukturen sind mit 2.308(2) bzw. 2.296(5)–2.338(4) Å relativ ähnlich zueinander. Auch die Ag–P-Bindungslängen mit Werten von 2.4020(9) bzw. 2.3817(13) Å sind nahezu identisch. Die N–Ag–N-Bindungswinkel liegen zwischen $92.2(2)$ und $103.3(2)^\circ$ und die N–Ag–P-Bindungswinkel zwischen $114.62(11)$ und $125.89(13)^\circ$.

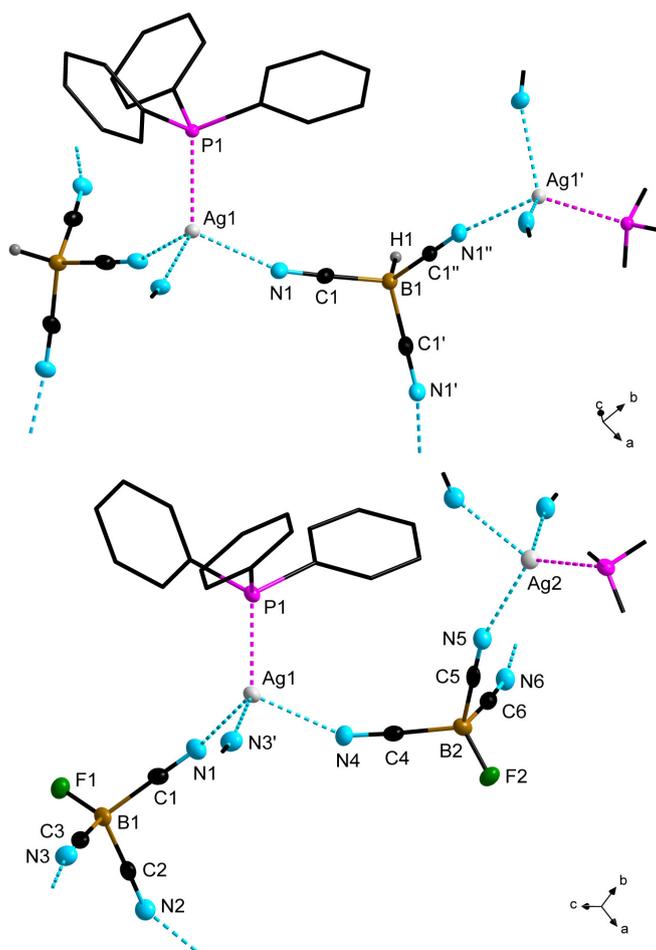


Abbildung 5.4.3.4 Ausschnitte aus den Molekülstrukturen von ${}^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (oben) und ${}^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ (unten) im Kristall (50% Schwingungsellipsoide, die Wasserstoffatome und teilweise die Kohlenstoffatome der Triphenylphosphan-Liganden sind nicht dargestellt).

Tabelle 5.4.3.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Silber(I)-Komplexe ${}^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und ${}^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$.^[a]

Parameter	${}^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	${}^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$
$d(\text{Ag1-N1})$	2.308(2)	$d(\text{Ag1-N1})$ 2.296(5)
		$d(\text{Ag1-N3})$ 2.323(5)
		$d(\text{Ag1-N4})$ 2.338(4)
$d(\text{Ag1-P1})$	2.4020(9)	$d(\text{Ag1-P1})$ 2.3817(13)
$\angle(\text{N1-Ag-N1})$	102.57(5)	$\angle(\text{N1-Ag-N3})$ 98.2(2)
		$\angle(\text{N1-Ag-N4})$ 103.3(2)
		$\angle(\text{N3-Ag-N4})$ 92.2(2)
$\angle(\text{N3-Ag-P1})$	115.71(5)	$\angle(\text{N1-Ag-P1})$ 125.89(13)
		$\angle(\text{N3-Ag-P1})$ 116.57(12)
		$\angle(\text{N4-Ag-P1})$ 114.62(11)
$\angle(\text{Ag1-N1-C1})$	162.4(2)	$\angle(\text{Ag1-N1-C1})$ 158.3(4)
		$\angle(\text{Ag1-N3-C3})$ 150.5(4)
		$\angle(\text{Ag1-N4-C4})$ 169.9(4)

[a] d in Å, \angle in °.

5.4.4 Schwingungsspektroskopie

Ausgewählte experimentelle Bandenpositionen aus den IR- und Raman-Spektren der Triphenylphosphan-stabilisierten Silber(I)-Komplexe sind in Tabelle 5.4.4.1 zusammengestellt. In Abbildung 5.4.4.1 sind die IR-Spektren der Silber(I)-Komplexe dargestellt.

Tabelle 5.4.4.1 Schwingungsspektroskopische Daten der Triphenylphosphan-stabilisierten Silber(I)-Komplexe.^[a]

Verbindung	IR		Raman	
	$\tilde{\nu}(\text{BH})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$	$\tilde{\nu}(\text{BH})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$	–	2223	–	2238, 2224
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$	–	2223	2426	2238
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$	2394, 2380	2221, 2202	–	–
$^1_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	2402, 2383	2208, 2194	2402, 2385	2210, 2197
$^3_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	2429	2229	2431	2232
$^3_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$	–	2242, 2215	–	2257, 2230

[a] Bandenposition in cm^{-1} .

Die CN-Schwingungsbanden der Silber(I)-Komplexe werden in einem Bereich von 2194 bis 2242 cm^{-1} beobachtet und sind relativ ähnlich zu denen der Silber(I)-Salze $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$, $\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$, $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und $\text{Ag}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ (vgl. Tabelle 3.5.1 in Kapitel 3.5). Für die Phosphan-Komplexe der Cyanoborat-Anionen $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ werden die BH-Schwingungen bei Bandenpositionen zwischen 2380 und 2402 cm^{-1} beobachtet. Charakteristische Bandenpositionen der CH-Streckschwingungen der Triphenylphosphan-Liganden werden in einem Bereich von 3002–3073 cm^{-1} beobachtet. In Abbildung 5.4.4.1 sind exemplarisch die IR- und Raman-Spektren der Verbindungen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ und $^1_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ dargestellt.

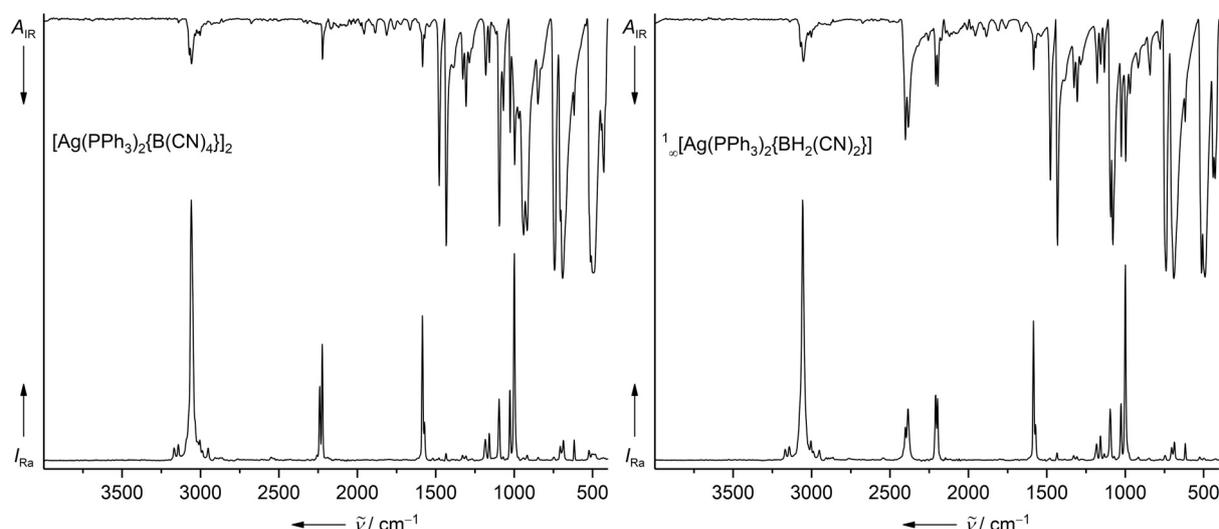


Abbildung 5.4.4.1 IR- und Raman-Spektren von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ und $^1_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$.

6. SILBER(I)-KOMPLEXE MIT MONO- UND BIDENTATEN STICKSTOFF-LIGANDEN VON CYANOBORAT-ANIONEN

6.1 Einführung

Silber(I)-Komplexe sowie Koordinationspolymere des Silbers mit *N*-Donor-Liganden sind für verschiedene Anwendungsbereiche von Interesse.

Einkernige Silber(I)-Komplexe besitzen zum Beispiel vielversprechende Eigenschaften für die Separation von Olefinen und Alkanen. In den letzten Jahren wurde gezeigt, dass vor allem Silber(I)-Komplexe und Silber(I)-Koordinationspolymere mit 2,2'-Bipyridin- oder Phenanthrolin-Liganden eine hohe Effizienz und Selektivität für die Ethen/Ethan-Trennung besitzen.^[193-194]

Desweiteren sind Silber(I)-Verbindungen aufgrund ihrer Lumineszenzeigenschaften, sowohl bei tiefen Temperaturen,^[195-197] als auch bei Raumtemperatur,^[198-200] eine interessante Verbindungsklasse. Daher werden von Pyridinderivaten koordinierte Silber(I)-Verbindungen für Materialanwendungen in chemischen Sensoren und elektrolumineszierenden Displays diskutiert.^[197, 201-203]

In diesem Kapitel wird über die Synthesen und Strukturuntersuchungen von Silber(I)-Komplexen und ihren Koordinationspolymeren mit mono- und bidentaten Stickstoff-Liganden berichtet.

6.2 Synthesen

Für die Synthese der Silber(I)-Komplexe und ihrer Koordinationspolymere wurden 2,2'-Bipyridin, Pyridin und verschiedenen funktionalisierte Pyridinderivate als Stickstoff-Liganden verwendet (Abbildung 6.2.1).

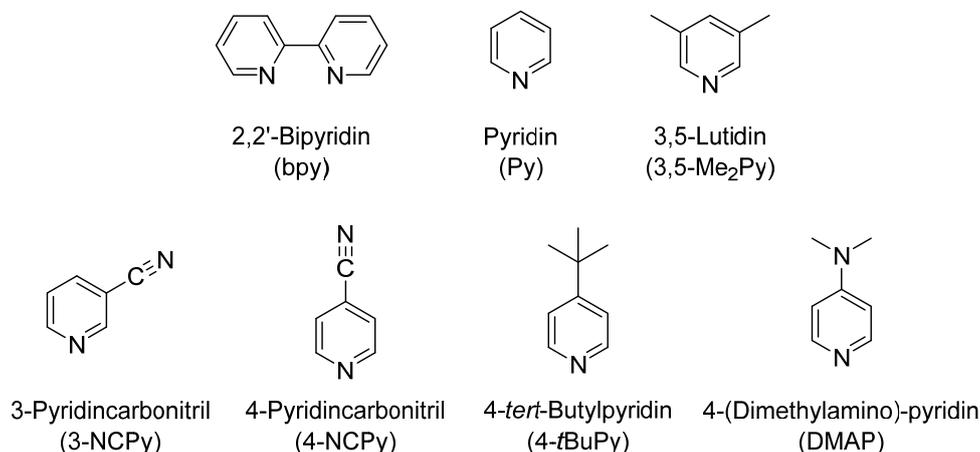
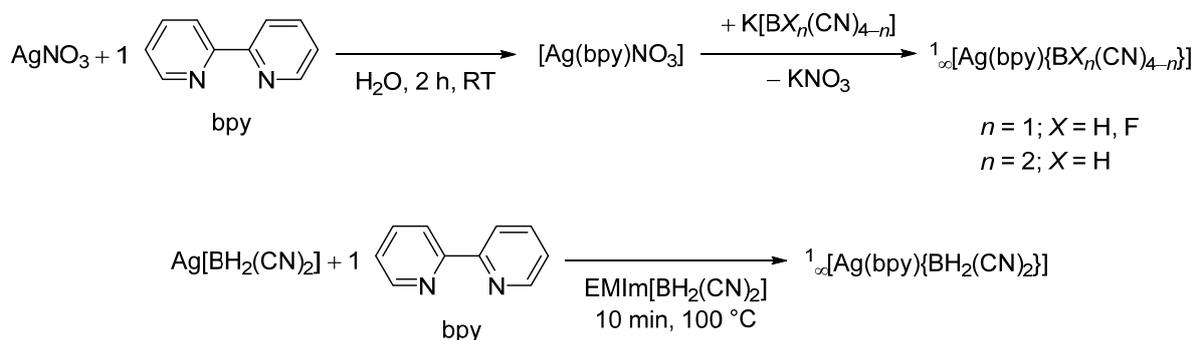


Abbildung 6.2.1 Übersicht der verwendeten mono- und bidentaten Stickstoff-Liganden.

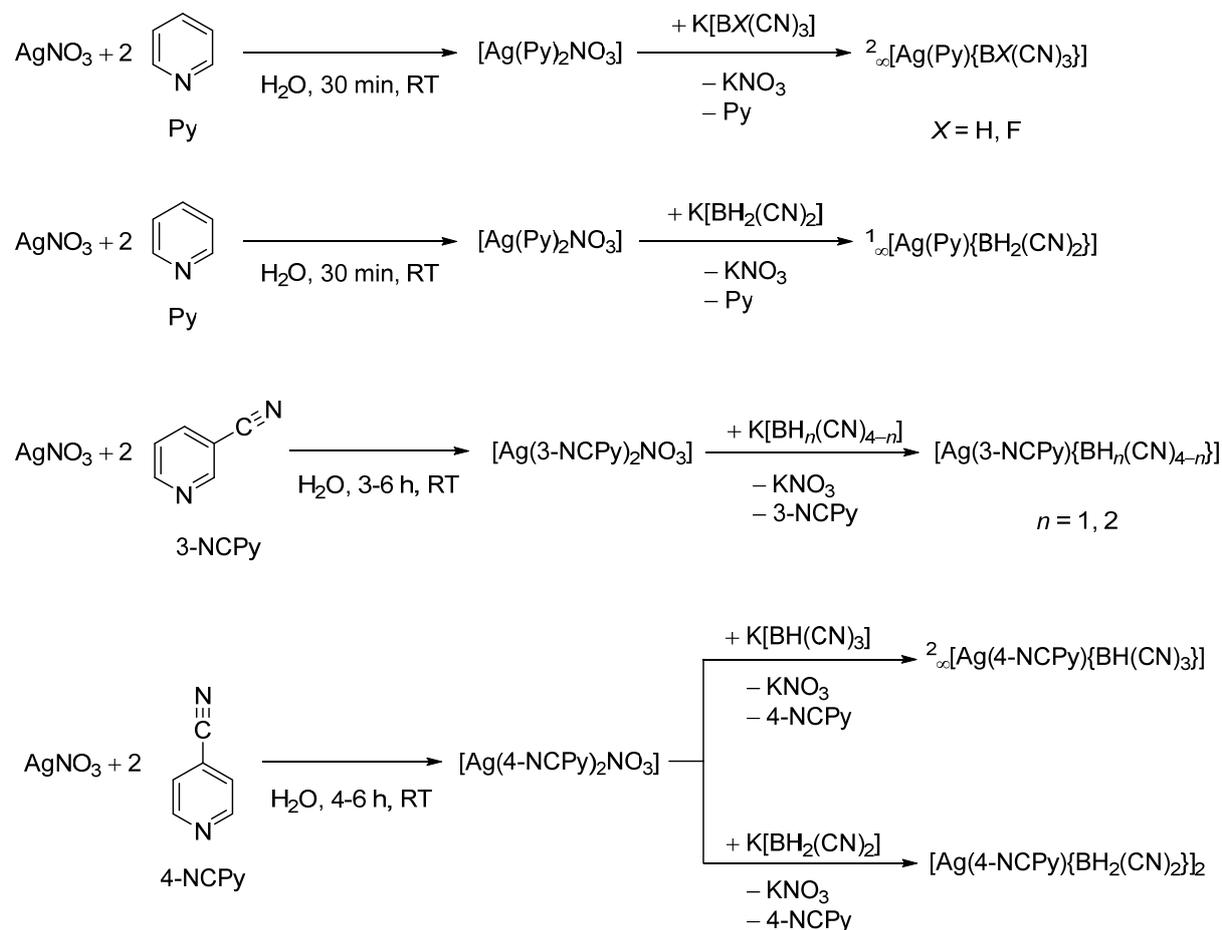
Durch Umsetzung von AgNO₃ mit einem Äquivalent 2,2'-Bipyridin und anschließender Metathese mit K[BX_n(CN)_{4-n}] (X = F, H; n = 1, 2) werden die eindimensionalen Koordinationspolymere ¹_∞[Ag(bpy){BF(CN)₃}], ¹_∞[Ag(bpy){BH(CN)₃}] und ¹_∞[Ag(bpy){BH₂(CN)₂}] erhalten. Kristallines Material des Koordinationspolymers ¹_∞[Ag(bpy){BH₂(CN)₂}] kann alternativ via Ionothermalsynthese von Ag[BH₂(CN)₂] mit 2,2'-Bipyridin in der Ionischen Flüssigkeit [EMIm][BH₂(CN)₂] durch Erhitzen auf 100 °C und darauffolgendem Abkühlen synthetisiert werden (Schema 6.2.1).



Schema 6.2.1 Synthese der Koordinationspolymere des Typs ¹_∞[Ag(bpy){BX_n(CN)_{4-n}}] (X = F, H; n = 1, 2).

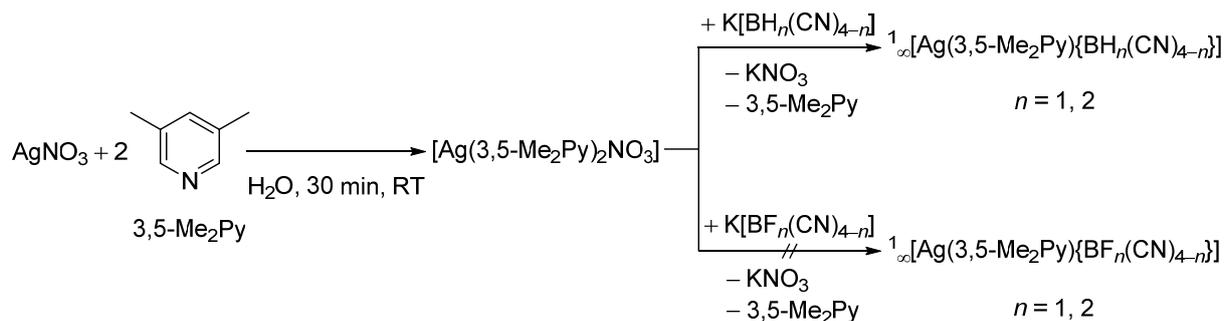
In einer analogen Syntheseroute werden die Pyridin- und Pyridincarbonitril-koordinierten Silber(I)-Komplexe dargestellt. Hierfür werden zwei Äquivalente Pyridin bzw. 4-Pyridincarbonitril oder 3-Pyridincarbonitril mit AgNO₃ in destilliertem Wasser umgesetzt

und die entsprechenden Komplexe bzw. Koordinationspolymere durch Umsalzung mit $K[BH(CN)_3]$ und $K[BH_2(CN)_2]$ aus der wässrigen Lösung ausgefällt (Schema 6.2.2). Anders als erwartet werden jedoch nicht die Komplexe gebildet, in denen zwei Pyridin-Liganden an das Silberatom koordinieren, sondern die Silber(I)-Komplexe des Typs $[Ag(L)\{BX_n(CN)_{4-n}\}]$ ($L = \text{Py}$, 3-NCPy, 4-NCPy; $X = \text{H, F}$; $n = 1, 2$).



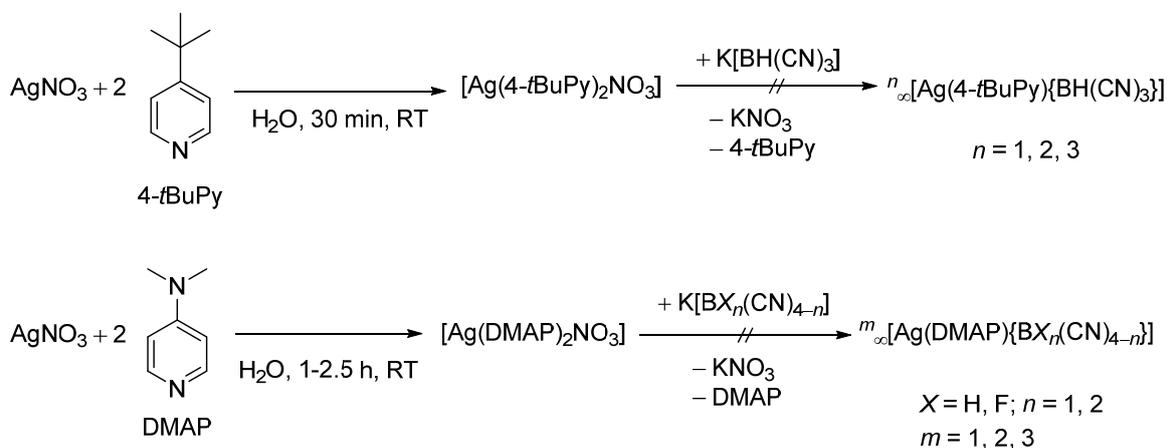
Schema 6.2.2 Synthese von Silber(I)-Komplexen bzw. Koordinationspolymeren mit Pyridin- und Pyridincarbonitril-Liganden.

Die Verbindungen ${}^1_\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und ${}^1_\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ werden über dieselbe Syntheseroute hergestellt (Schema 6.2.3). Die Synthese der analogen Verbindungen mit den Cyanoborat-Anionen $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ gelang jedoch nicht. Die Elementaranalysen und Strukturuntersuchungen von Kristallen der erhaltenen Feststoffe aus den Reaktionen mit den $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ - bzw. $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen ergaben, dass anstelle der Koordinationspolymere ${}^1_\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ und ${}^1_\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BF}_2(\text{CN})_2\}]$ der Silber(I)-Komplex $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})_2\text{NO}_3]$ gebildet wird.



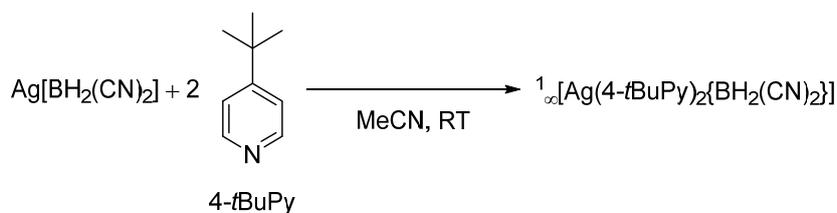
Schema 6.2.3 Synthese der Koordinationspolymere ${}^1_\infty[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und ${}^1_\infty[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$.

Silber(I)-Komplexe bzw. Koordinationspolymere mit 4-*tert*-Butyl- und 4-(Dimethylamino)-pyridin-Liganden lassen sich mittels der vorher verwendeten Synthesemethode nicht herstellen (Schema 6.2.4). Nach Aufarbeitung der einzelnen Reaktionen wurden lediglich Produktgemische isoliert. Weitere Untersuchungen der isolierten Feststoffe mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Verbrennungsanalyse lassen keine Aussage über die genaue Zusammensetzung dieser Produktgemische zu. Durch Kristallisation aus den Lösungen der einzelnen Produktgemische wurden Kristalle von $[\text{Ag}(\text{4-}t\text{BuPy})_3\text{NO}_3]$, $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$, $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}_2(\text{CN})_2\}]_2$, $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und ${}^1_\infty\{[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{Ag}(\text{DMAP})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2\}$ erhalten und kristallographisch untersucht.



Schema 6.2.4 Umsetzung von AgNO_3 mit 4-*tert*-Butylpyridin und $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (oben) und Umsetzungen von AgNO_3 mit 4-(Dimethylamino)-pyridin und $\text{K}[\text{BX}_n(\text{CN})_{4-n}]$ ($X = \text{H, F}; n = 1, 2$).

Für die Herstellung des Koordinationspolymers ${}^1_\infty[\text{Ag}(\text{4-}t\text{BuPy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ konnte aber eine selektive Synthesemethode entwickelt werden. Durch Umsetzung des Silber(I)-Salzes $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ mit zwei Äquivalenten 4-*t*BuPy in Acetonitril wird nach langsamen Entfernen des Lösemittels das kristalline Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten (Schema 6.2.5).



Schema 6.2.5 Umsetzung von $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ mit 4-*tert*-Butylpyridin (4-*t*BuPy).

6.3 NMR-Spektroskopie

Die Silber(I)-Komplexe bzw. Koordinationspolymere wurden ${}^1\text{H}$ -, ${}^1\text{H}\{{}^{11}\text{B}\}$ -, ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -, ${}^{11}\text{B}$ -, ${}^{11}\text{B}\{{}^1\text{H}\}$ - sowie ${}^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. In Tabelle 6.3.1 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Cyanoborat-Anionen $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ in den Silber(I)-Komplexen zusammengestellt.

Tabelle 6.3.1 Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Cyanoborat-Anionen von den Silber(I)-Komplexen mit mono- und bidentaten Stickstoff-Liganden.^[a]

Verbindung	$\delta({}^1\text{H})$	${}^1J({}^{11}\text{B}, {}^1\text{H})$	$\delta({}^{11}\text{B})$	$\delta({}^{13}\text{C})$	${}^1J({}^{13}\text{C}, {}^{11}\text{B})$	$\delta({}^{19}\text{F})$	${}^1J({}^{19}\text{F}, {}^{11}\text{B})$
${}^1\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$	–	–	–17.9	128.0	74.7	–211.9	44.2
${}^1\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	1.80	98.0	–40.1	128.2	66.0	–	–
${}^1\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	1.07	94.8	–42.0	135.4	59.0	–	–
${}^2\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$	–	–	–17.9	127.8	74.8	–211.9	44.3
${}^2\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	1.81	98.0	–40.1	128.2	65.6	–	–
${}^1\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	1.09	94.5	–42.1	135.8	50.2	–	–
${}^1\infty[\text{Ag}(4\text{-}t\text{BuPy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	1.07	95.0	–42.0	135.9	57.9	–	–
$[\text{Ag}(3\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	1.79	98.0	–40.2	128.2	65.8	–	–
${}^2\infty[\text{Ag}(3\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	1.07	95.1	–42.1	n.b.	–	–	–
${}^2\infty[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	1.81	98.0	–40.1	128.2	65.8	–	–
$[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$	1.07	94.8	–42.1	136.5	n.b.	–	–
${}^1\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	1.81	98.0	–40.1	n.b.	–	–	–
${}^1\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	1.09	94.4	–42.1	n.b.	–	–	–

[a] δ in ppm und J in Hz, Lösemittel CD_3CN ; n.b. = nicht beobachtet.

Die NMR-spektroskopischen Daten der Borat-Anionen $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ in den unterschiedlichen Silber(I)-Komplexen stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopischen Daten der Silber(I)-Salze $\text{Ag}[\text{BF}(\text{CN})_3]$, $\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ aus Kapitel 3 (vgl. Tabelle 3.3.1).

6.4 Einkristallstrukturanalysen

Geeignete Kristalle für Strukturuntersuchungen durch Röntgenstrahlbeugung der im Folgenden vorgestellten Molekülstrukturen im Kristall wurden durch langsames Abdampfen des Lösemittels aus ihren Acetonitril-Lösungen erhalten.

Die Koordinationspolymere $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$, $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ und $^2_\infty[\text{Ag}_2(\text{bpy})(\text{CN})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ bzw. $C2/c$ und $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Einzelheiten der Messungen sind im Anhang in den Tabellen 12.5.5.1 und 12.5.5.2 zusammengestellt und die wichtigsten experimentellen Bindungsparameter in Tabelle 6.4.1 aufgeführt.

Tabelle 6.4.1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Silber(I)-Komplexen $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$, $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$.^[a]

Parameter	$^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$	$^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	$^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$
$d(\text{Ag1-N1})$	2.307(3)	2.342(2)	2.3664(15)
$d(\text{Ag1-N2})$	2.306(3)	2.354(2)	2.3973(15)
$d(\text{Ag1-N3})$	2.185(3)	2.227(7)	2.202(2)
$d(\text{Ag1-N4})$	2.407(3)	2.307(8)	2.310(2)
$\sphericalangle(\text{N1-Ag1-N2})$	72.25(10)	70.65(6)	69.35(5)
$\sphericalangle(\text{N1-Ag1-N3})$	136.57(11)	110.2(2)	118.92(5)
$\sphericalangle(\text{N1-Ag1-N4})$	104.19(10)	123.1(2)	126.62(5)
$\sphericalangle(\text{N2-Ag1-N3})$	134.74(10)	140.3(2)	135.90(6)
$\sphericalangle(\text{N2-Ag1-N4})$	117.1(1)	102.7(2)	86.97(5)
$\sphericalangle(\text{N3-Ag1-N4})$	91.72(10)	108.1(2)	111.44(6)
$\sphericalangle(\text{Ag1-N3-C3})$	171.6(3)	168.7(6)	176.2(2)
$\sphericalangle(\text{Ag1-N4-C4})$	165.9(3)	177.0(6)	170.99(15)

[a] d in Å, \sphericalangle in °.

Die Koordinationsumgebung der Silber(I)-Kationen kann in den Verbindungen $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$, $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ als stark verzerrtes Tetraeder beschrieben werden. Die Silber(I)-Kationen werden von einem Bipyridin-Liganden und zwei Cyanogruppen des entsprechenden Cyanoborat-Anions koordiniert. Dabei koordinieren die Borat-Anionen verbrückend zwischen zwei Silber-Zentren und bilden dadurch Kettenstrukturen aus (Abbildung 6.4.1 und 6.4.2). Während die Ag-N-Bindungslängen zwischen dem Silberatom und den Bipyridin-Liganden in etwa gleich lang sind, weisen die Cyanogruppen der Borat-Anionen einen kurzen (2.185(3)–2.227(7) Å) und einen langen (2.307(8)–2.407(3) Å) Ag-N-Abstand auf (Tabelle 6.4.1). Die Ag-N-Abstände zwischen den Silberatomen und den Bipyridin-Liganden für die unterschiedlichen Silber(I)-Komplexe

weisen Werte von 2.306(3) bis 2.379(15) Å auf und sind ähnlich zu denen anderer Silber(I)-Verbindungen mit bidentaten Liganden, wie z. B. $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{MeCN}]\text{BF}_4$ (2.256(2) Å, 2.303(3) Å),^[204] $[\text{Ag}(\text{bpy})\text{NO}_3]$ (2.335(2) Å, 2.358(2) Å),^[205] $[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{sac}\}]$ (2.258(2) Å, 2.362(3) Å)^[206] und $[\text{Ag}(\text{phen})\text{CN}]$ (2.301(2) Å),^[199] gefunden werden. In der Struktur von $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ bilden Wasserstoffatome des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions Wasserstoffbrückenbindungen zu den Silberatomen benachbarter Kettenstränge aus. Dabei handelt es sich um schwache elektrostatische Silber-Wasserstoff-Wechselwirkungen, welche ähnlich zu denen in der Struktur von $^2_\infty[\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}(\text{NCCH}_3)_2]$ sind (vgl. Kapitel 3.4).

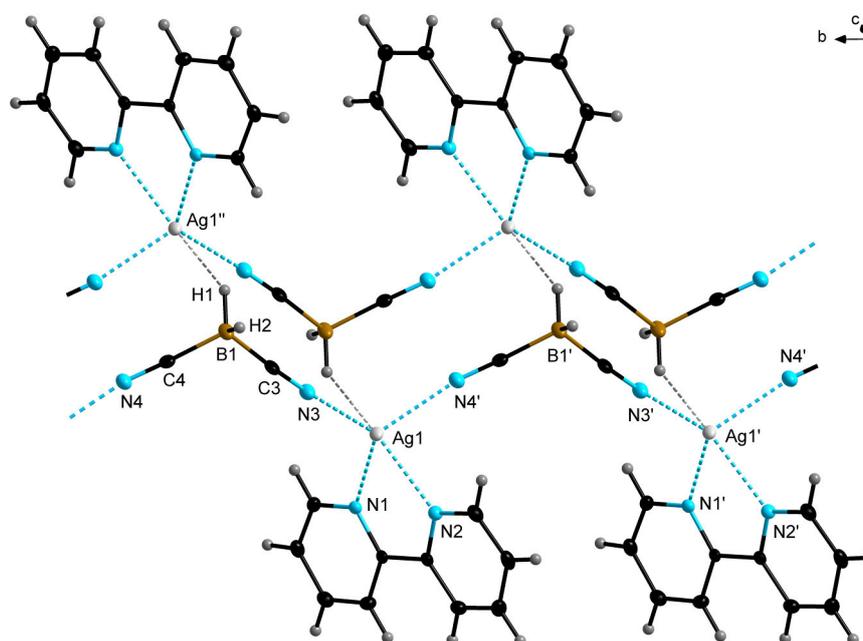


Abbildung 6.4.1 Ausschnitt aus der Kette von $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] aus dem Silber-Wasserstoffbrückenbindungs-Motiv: B1–H1 1.09(2), Ag1''...H1 2.282(4), Ag1''...B1 3.761(4); B1–H1...Ag1'' 143(2).

In den Strukturen von $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ und $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem Stickstoffatom des Cyanoborat-Anions und Wasserstoffatomen der Bipyridin-Liganden ausgebildet, wodurch die einzelnen Kettenstränge untereinander verknüpft werden (Abbildung 6.4.2). Die Abstände $d(\text{B}-\text{H})$, $d(\text{H}\cdots\text{N})$ und $d(\text{C}\cdots\text{N})$ von 0.950(2), 2.546(4) und 3.459(4) Å und der B–H...N-Bindungswinkel von 161.9(2)° zeigen, dass schwache Wasserstoffbrückenbindungen mit elektrostatischen Wasserstoff-Stickstoff-Wechselwirkungen vorliegen.^[124]

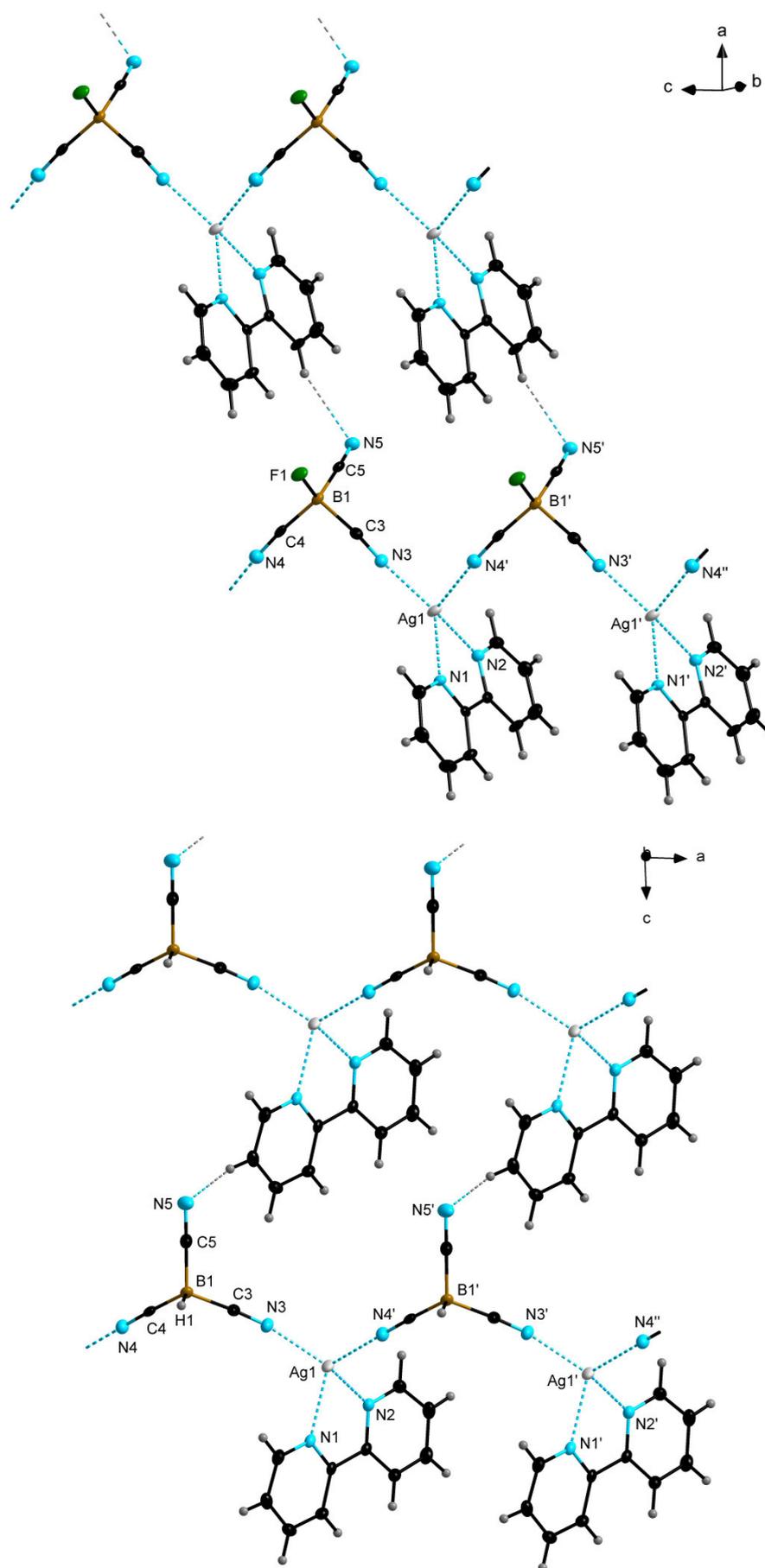


Abbildung 6.4.2 Ausschnitte aus den Ketten von $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ (oben) und $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (unten) (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Abbildung 6.4.3 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur im Kristall von ${}^2_{\infty}[\text{Ag}_2(\text{bpy})(\text{CN})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$. In der Struktur weisen die beiden Silberatome unterschiedliche Koordinationsumgebungen auf. Das Silberatom Ag1 wird von einem Bipyridin-Liganden, einem Stickstoffatom eines $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions und dem Kohlenstoffatom des Cyanids koordiniert. Die Ag–N-Bindungslängen zwischen dem Silberatom und des Bipyridin-Liganden betragen 2.2895(15) und 2.3424(15) Å. Im Vergleich dazu ist der Ag–N-Abstand des Stickstoffatoms der Cyanogruppe mit 2.492(2) Å um ca. 20 pm länger. Der Cyanido-Ligand koordiniert verbrückend zwischen den beiden Silberatomen und die Ag–C-Abstände von 2.172(2) bzw. 2.186(2) Å sind nahezu identisch. Der Ag–C–Ag-Bindungswinkel beträgt 79.31(6)° und ist ähnlich zu dem in der Struktur des Silber(I)-Salzes $\text{AgCN}\cdot 2\text{Ag}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ mit einem Winkel von 79.8(2)°. ^[207]

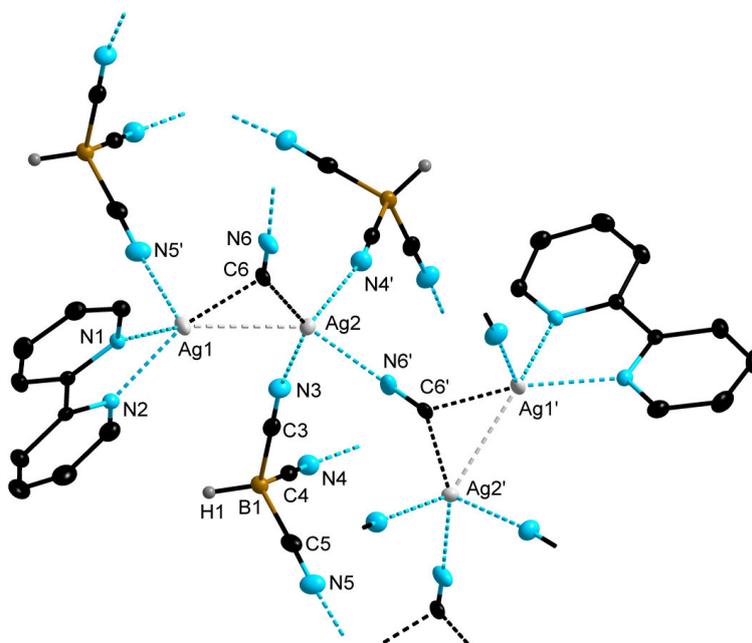


Abbildung 6.4.3 Ausschnitt aus der Molekülstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Ag}_2(\text{bpy})(\text{CN})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ im Kristall (50% Schwingungsellipsoide; die Wasserstoffatome des 2,2'-Bipyridin-Liganden sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ag1–N1 2.3424(15), Ag1–N2 2.2895(15), Ag1–N5' 2.492(2), Ag1–C6 2.172(2), Ag2–N3 2.284(2), Ag2–N4' 2.376(2), Ag2–N6' 2.308(2), Ag2–C6 2.186(2), Ag1–Ag2 2.7814(2), C6–N6 1.150(2); N1–Ag1–N2 71.77(5), N1–Ag1–N5' 113.09(5), N1–Ag1–C6 103.29(6), N1–Ag1–Ag2 143.07(4), N2–Ag1–N5' 93.35(6), N2–Ag1–C6 162.87(6), N2–Ag1–Ag2 124.39(4), N5'–Ag1–C6 103.58(6), N5'–Ag1–Ag2 99.71(4), N3–Ag2–N4' 88.72(6), N3–Ag2–N6' 100.05(6), N3–Ag2–C6 139.02(6), N3–Ag2–Ag1 89.06(4), N4'–Ag2–N6' 102.59(6), N4'–Ag2–C6 113.58(6), N4'–Ag2–Ag1 130.17(4), N6'–Ag2–C6 107.31(7), N6'–Ag2–Ag1 126.77(4), Ag1–C6–Ag2 79.31(6), Ag2–N6'–C6' 169.3(2).

Durch den verbrückenden Cyanido-Liganden werden signifikante argentophile Wechselwirkungen zwischen den beiden Silberatomen ausgebildet. ^[203] Der Abstand der Silberatome ist mit 2.7814(2) Å kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien von zwei Ag^I-Zentren mit 3.44 Å ^[208] und der in der Struktur von ${}^3_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}(\text{DMSO})]$ bestimmte

Ag–Ag-Abstand von 3.3462(5) Å (vgl. Kapitel 3.4). Der Ag–Ag-Abstand ist ähnlich zu denen in den Molekülstrukturen des Silber(I)-Perchlorat-Komplexes mit 1,8-Naphthydrin-Liganden (2.756(1) Å),^[209] $[\text{Ag}_2(\text{DMAP})_2(\text{CN})_2]$ (2.858(15) Å),^[210] und $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Ag}_2(\text{CN})_2\text{Cl}]$ (2.782(2) Å).^[211] Das Silberatom Ag_2 in der Struktur von ${}^2_\infty[\text{Ag}_2(\text{bpy})(\text{CN})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ wird neben dem Kohlenstoffatom des Cyanido-Liganden zusätzlich von zwei Stickstoffatomen zweier unterschiedlicher $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen und terminal von dem Stickstoffatom des Cyanido-Liganden koordiniert. Die Ag–N-Bindungslängen liegen zwischen 2.284(2) und 2.376(2) Å. Die Struktur von ${}^2_\infty[\text{Ag}_2(\text{bpy})(\text{CN})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ kann als zweidimensionales Koordinationspolymer beschrieben werden und ein Ausschnitt aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur ist in Abbildung 6.4.4 dargestellt.

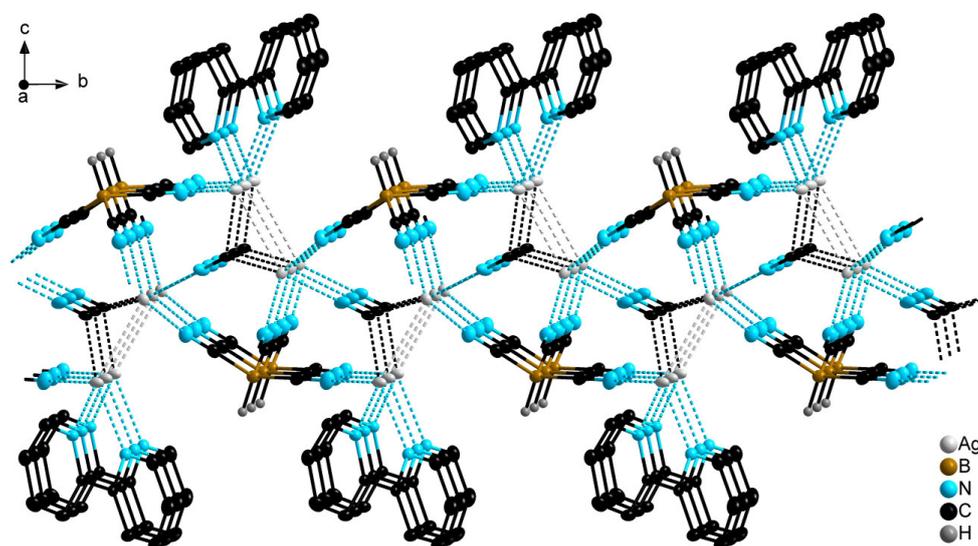


Abbildung 6.4.4 Ausschnitt aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur von ${}^2_\infty[\text{Ag}_2(\text{bpy})(\text{CN})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome des 2,2'-Bipyridin-Liganden sind nicht dargestellt).

In den vier vorgestellten Koordinationspolymeren mit Bipyridin-Liganden weichen die Ebenen der beiden Pyridinringe innerhalb des Bipyridin-Liganden um 2.50(9)°, 4.61(10)°, 7.17(9)° bzw. 9.07(11)° von der Koplanarität ab.

Die Verbindung ${}^1_\infty[\text{Ag}(4\text{-}t\text{BuPy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ und ${}^2_\infty[\text{Ag}(3\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in der Tabelle 12.5.5.2 zusammengestellt. Ebenfalls zu den vorher gezeigten Silber(I)-Koordinationspolymeren mit Bipyridin-Liganden bildet ${}^1_\infty[\text{Ag}(4\text{-}t\text{BuPy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ eine Kettenstruktur aus, wobei die Kette entlang der kristallographischen c -Achse verläuft (Abbildung 6.4.5), während es sich bei der Verbindung ${}^2_\infty[\text{Ag}(3\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ um ein zweidimensionales Koordinationspolymer handelt

(Abbildung 6.4.6). Die Silberatome in beiden Molekülstrukturen weisen eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung mit N–Ag–N-Bindungswinkeln von 98.57(11) bis 129.42(10)° auf. Das Silberatom in $^1_\infty[\text{Ag}(4\text{-}t\text{BuPy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ wird von zwei 4-*tert*-Butylpyridin-Molekülen und zwei Cyanogruppen der $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen koordiniert (Abbildung 6.4.5). Die Ag–N-Bindungs-längen liegen zwischen 2.224(3) und 2.343(3) Å.

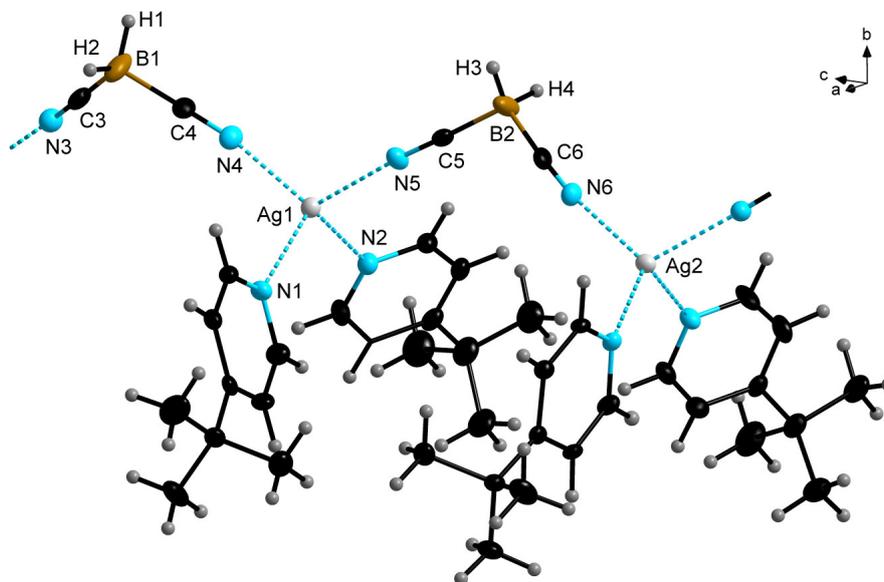


Abbildung 6.4.5 Ausschnitt aus der Kette von $^1_\infty[\text{Ag}(4\text{-}t\text{BuPy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ag1–N1 2.343(3), Ag1–N2 2.306(3), Ag1–N4 2.224(3), Ag1–N5 2.294(3); N1–Ag1–N2 103.82(10), N1–Ag1–N4 106.58(11), N1–Ag1–N5 112.46(11), N2–Ag1–N4 120.49(11), N2–Ag1–N5 99.93(11), N4–Ag1–N5 113.29(11), Ag1–N4–C4 169.9(3), Ag1–N5–C5 175.5(3).

In der Struktur von $^2_\infty[\text{Ag}(3\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ ist das Silberatom von zwei Stickstoffatomen der Cyanogruppen und einem 3-Pyridincarbonitril-Molekül umgeben. Durch die Koordination eines Stickstoffatoms der Cyanogruppe eines weiteren 3-Pyridincarbonitril-Moleküls wird die Koordinationssphäre vervollständigt (Abbildung 6.4.7). Die Ag–N-Abstände zwischen den Cyanogruppen und dem 3-Pyridincarbonitril-Molekül betragen 2.214(3) bzw. 2.246(3) und 2.353(3) Å und stehen in guter Übereinstimmung zu den Ag–N-Abständen in $^1_\infty[\text{Ag}(4\text{-}t\text{BuPy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$. Während der Ag–N-Abstand zwischen dem Stickstoffatom der Carbonitrilgruppe und dem Silberatom mit 2.477(3) Å deutlich länger ist.

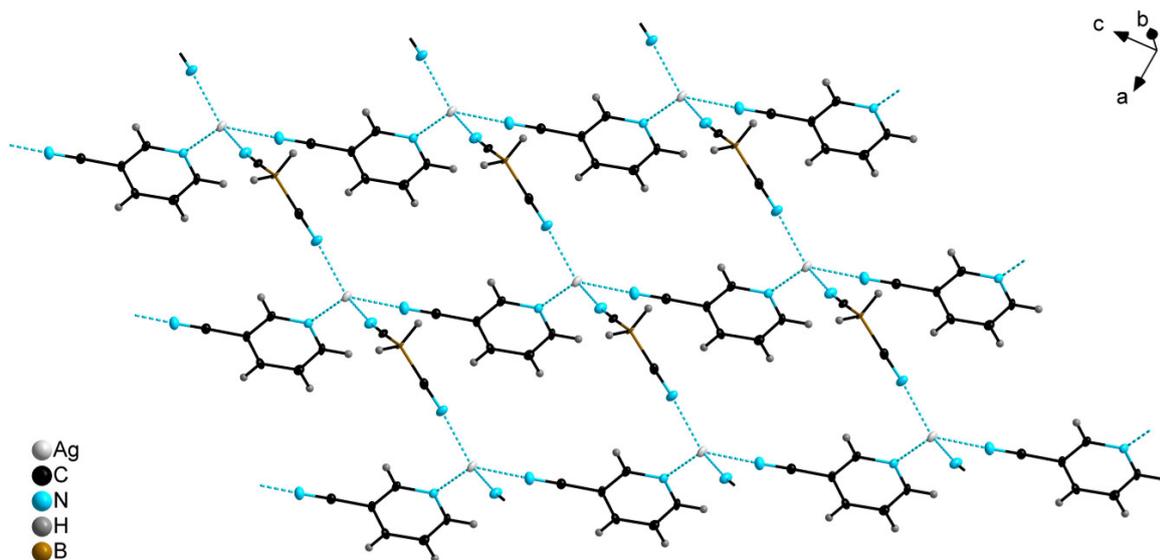


Abbildung 6.4.6 Ausschnitt aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur von $2_{\infty}[\text{Ag}(3\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

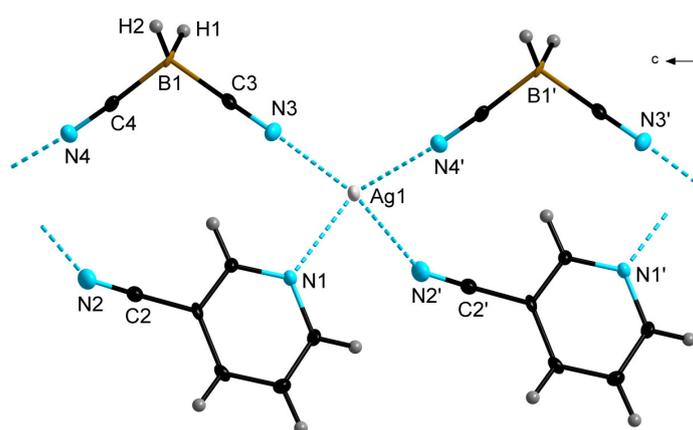


Abbildung 6.4.7 Ausschnitt aus dem zweidimensionalen Netzwerk von $2_{\infty}[\text{Ag}(3\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ag1–N1 2.353(3), Ag1–N2' 2.477(3), Ag1–N3 2.246(3), Ag1–N4' 2.214(3); N1–Ag1–N2' 90.42(11), N1–Ag1–N3 98.57(11), N1–Ag1–N4' 129.42(10), N2'–Ag1–N3 126.07(10), N2'–Ag1–N4' 94.37(11), N3–Ag1–N4' 117.87(12), Ag1–N3–C3 174.9(3), Ag1–N4'–C4' 173.9(3).

Die Verbindungen $^1_\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ und $[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und $^1_\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in Tabelle 12.5.5.3 zusammengefasst und die wichtigsten experimentellen Bindungsparameter sind in Tabelle 6.4.2 zusammengestellt.

Tabelle 6.4.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $^1_\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$, $^1_\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ und $[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$.^[a]

Parameter	$^1_\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	$^1_\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	$[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$
$d(\text{Ag1-N1})$	2.307(3)	2.242(2)	2.208(3)
$d(\text{Ag1-N2})$	2.306(3)	2.325(2)	2.481(4)
$d(\text{Ag1-N3})$	2.185(3)	2.151(2)	2.125(4)
$\angle(\text{N1-Ag1-N2})$	134.39(6)	97.60(8)	94.53(12)
$\angle(\text{N1-Ag1-N3})$	114.98(6)	145.41(9)	163.21(13)
$\angle(\text{N2-Ag1-N3})$	110.40(6)	116.63(8)	102.11(12)
$\angle(\text{Ag1-N2-C2})$	174.1(2)	173.9(2)	178.0(4)
$\angle(\text{Ag1-N3-C3})$	171.7(2)	171.0(2)	146.5(3)

[a] d in Å, \angle in °.

Die Silberatome in den Molekülstrukturen von $^1_\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$, $^1_\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ und $[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ werden von einem Pyridin-Liganden und zwei Cyanogruppen des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions koordiniert und weisen mit N–Ag–N-Bindungswinkeln von 94.53(12)–163.21(13)° eine stark verzerrte trigonal-planare Geometrie auf. In den Verbindungen $^1_\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ und $^1_\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ koordinieren die $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen verbrückend zwischen zwei Silber-Zentren, wodurch Kettenstrukturen ausgebildet werden (Abbildung 6.4.8). Die Ag–N-Bindungslängen von 2.307(3) bzw. 2.242(2) Å zwischen dem Silberatom und den Pyridin-Liganden sind im Vergleich zu denen in $^2_\infty[\text{Ag}(3\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ und $^1_\infty[\text{Ag}(4\text{-tBuPy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ um ca. 5–10 pm kürzer. Für die Bindung zwischen den Cyanogruppen und dem Silberatom werden ein kurzer und ein langer Ag–N-Abstand beobachtet (Tabelle 6.4.2).

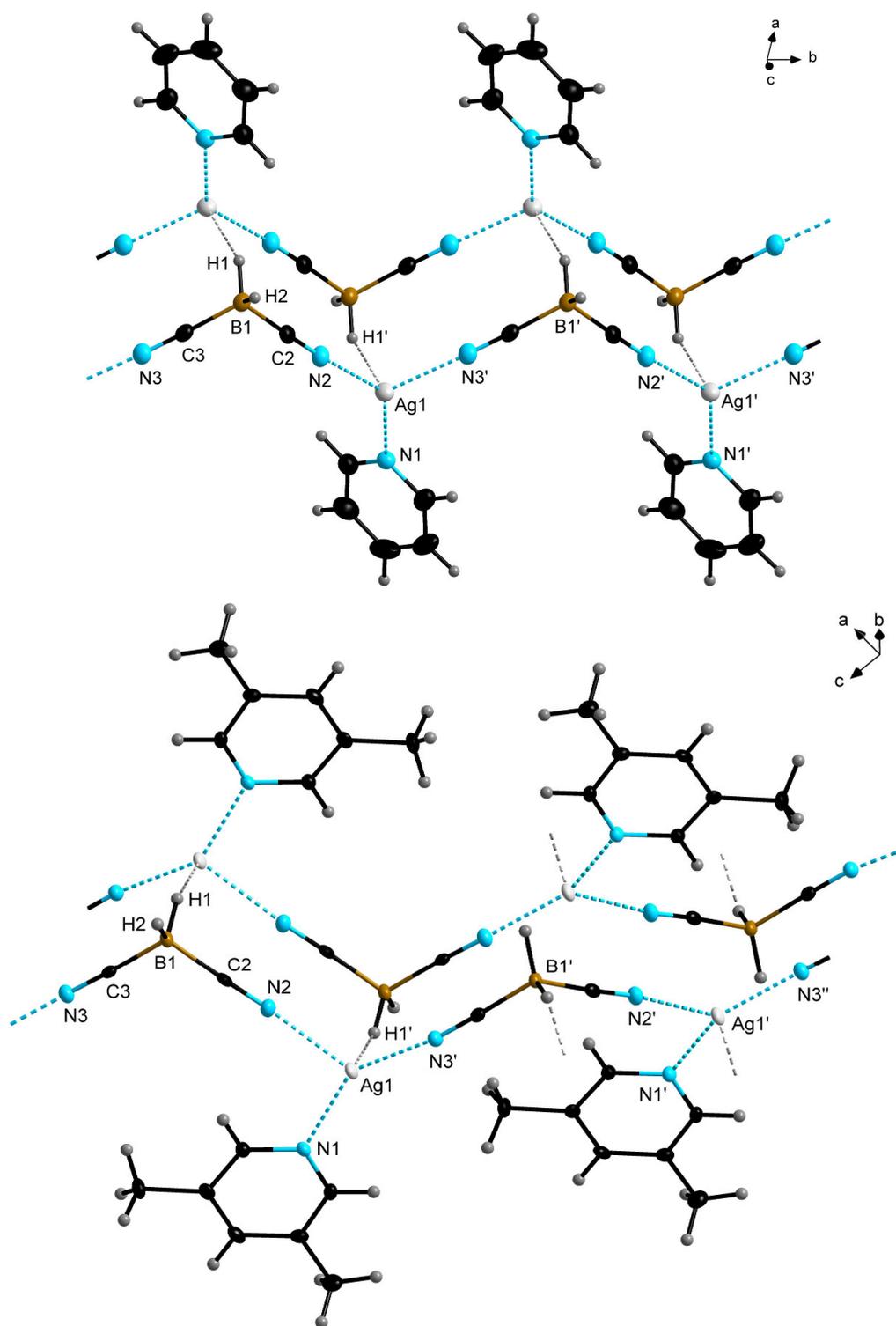


Abbildung 6.4.8 Ausschnitte aus den Ketten von ${}^1_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ (oben) und ${}^1_{\infty}[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ (unten) (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Im Gegensatz zu den eindimensionalen Koordinationspolymeren ${}^1_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ und ${}^1_{\infty}[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ liegt $[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ im Kristall als Dimer vor. Zwei $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen koordinieren verbrückend zwischen den beiden Silberatomen, was zu zweikernigen, zentrosymmetrischen Struktureinheiten führt (Abbildung 6.4.9). Die Koordinationssphäre wird durch einen 4-Pyridincarbonitril-Liganden vervollständigt. Die

N–Ag–N-Bindungswinkel von $94.53(12)$ – $163.21(13)^\circ$ deuten auf eine verzerrte T-förmige Geometrie hin. Ebenfalls wie in ${}^1\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ und ${}^1\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ liegen in der Struktur ein langer ($2.125(4)$ Å) und ein kurzer ($2.481(4)$ Å) Ag–N-Abstand für die Cyanogruppen vor, welche aber im Vergleich zu denen in den beiden anderen Silber(I)-Komplexen etwas kürzer bzw. deutlich länger sind (Tabelle 6.4.2). Der Ag–N-Abstand zum 4-Pyridincarbonitril beträgt $2.208(3)$ Å.

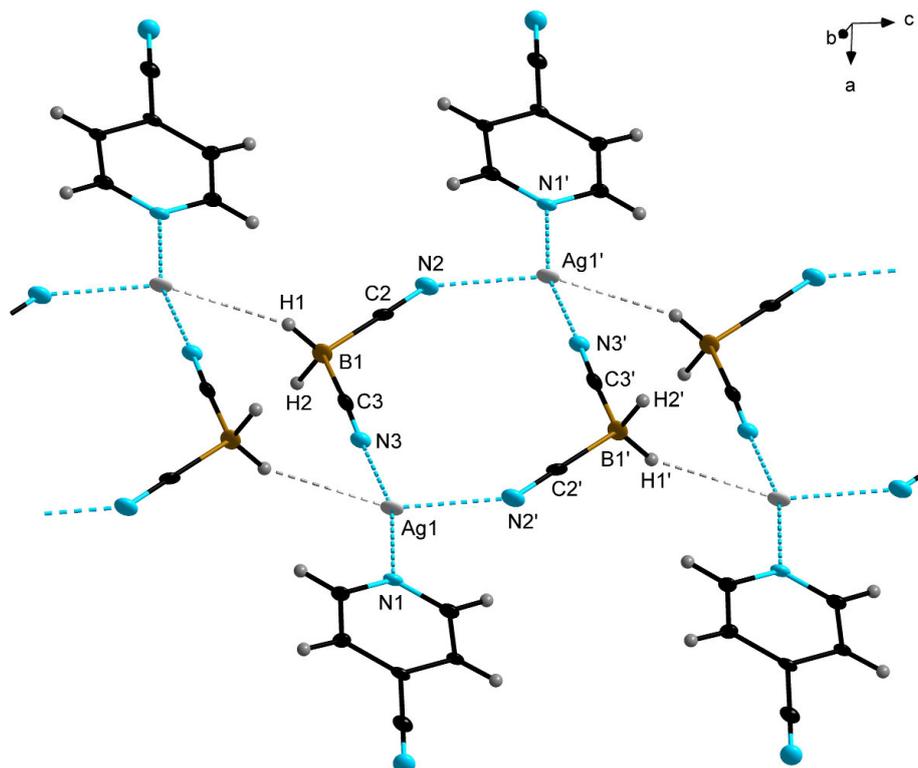


Abbildung 6.4.9 Strukturmotiv des Dimers von $[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ im Kristall mit $\text{Ag}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Sowohl in den Strukturen der eindimensionalen Koordinationspolymere, als auch in der dimeren Struktur von $[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ werden zwischen den Wasserstoffatomen der $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen und den Silberatomen Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Dadurch werden zweidimensionale Schichten zwischen den Ketten in ${}^1\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ und ${}^1\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ gebildet, während in der Struktur von $[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ die dimeren Struktureinheiten vernetzt werden. Die B–H-, H \cdots Ag- und B \cdots Ag-Abstände und der B–H \cdots Ag-Bindungswinkel zeigen, dass schwache elektrostatische Ag \cdots H–B-Wechselwirkungen vorliegen (Tabelle 6.4.3).

Tabelle 6.4.3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den B–H...Ag-Wasserstoffbrückenbindungen.^[a]

Verbindung	$d(\text{B-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{Ag})$	$d(\text{B}\cdots\text{Ag})$	$\angle(\text{B-H}\cdots\text{Ag})$
$^1_\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	1.10(3)	2.44(3)	3.406(3)	145(2)
$^1_\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	1.12(3)	2.42(3)	3.411(4)	146(2)
$[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$	1.04(6)	2.87(6)	3.849(5)	156(4)

[a] d in Å, \angle in °.

Die zwei- bzw. eindimensionalen Koordinationspolymere $^2_\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$, $^2_\infty[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und $^1_\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ bzw. $P2_1/n$. Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in der Tabelle 12.5.5.4 zusammengestellt und die wichtigsten experimentellen Bindungslängen und -winkel in Tabelle 6.4.4 aufgeführt.

Tabelle 6.4.4 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der dimeren Silber(I)-Komplexe $^2_\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$, $^2_\infty[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und $^1_\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$.^[a]

Parameter	$^2_\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	$^2_\infty[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	$^1_\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$
$d(\text{Ag1-N1})$	2.262(2)	2.331(3)	2.3664(15)
$d(\text{Ag1-N2})$	2.252(2)	2.241(3)	2.3973(15)
$d(\text{Ag1-N3})$	2.312(2)	2.301(3)	2.202(2)
$d(\text{Ag1-N4})$	2.436(2)	2.298(3)	2.310(2)
$\angle(\text{N1-Ag1-N2})$	128.48(6)	118.38(10)	133.41(5)
$\angle(\text{N1-Ag1-N3})$	117.24(6)	109.12(9)	114.21(7)
$\angle(\text{N1-Ag1-N4})$	96.73(6)	98.13(8)	98.98(7)
$\angle(\text{N2-Ag1-N3})$	104.90(6)	100.82(8)	105.88(7)
$\angle(\text{N2-Ag1-N4})$	102.12(6)	118.22(10)	101.98(7)
$\angle(\text{N3-Ag1-N4})$	102.25(6)	112.48(10)	92.62(6)
$\angle(\text{Ag1-N2-C2})$	174.9(2)	173.6(3)	170.2(2)
$\angle(\text{Ag1-N3-C3})$	160.9(2)	172.7(3)	176.8(2)
$\angle(\text{Ag1-N4-C4})$	170.9(2)	164.4(2)	137.2(2)

[a] d in Å, \angle in °.

Jedes Silberatom in den Molekülstrukturen von $^2_\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und $^2_\infty[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ ist in einer verzerrten tetraedrischen Geometrie von einem Pyridin- bzw. 4-Pyridincarbonitril-Liganden und drei Stickstoffatomen der Cyanogruppen aus drei verschiedenen $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen koordiniert (Abbildung 6.4.10). Die Ag–N-Abstände zwischen den Silberatomen und den Stickstoffatomen der Pyridin-Liganden von 2.262(2) (Pyridin) bzw. 2.331(3) Å (4-Pyridincarbonitril) liegen in einem ähnlichen Bereich wie die ermittelten Ag–N-Abstände in den Strukturen von $^1_\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ und $[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ (vgl. Tabelle 6.4.2) und die Ag–N-Bindungslängen zu den

Stickstoffatomen der Cyanogruppe liegen in einem Bereich zwischen 2.252(2) und 2.436(2) Å. Die N–Ag–N-Bindungswinkel weisen Werte von 96.73(6)–128.48(6)° auf.

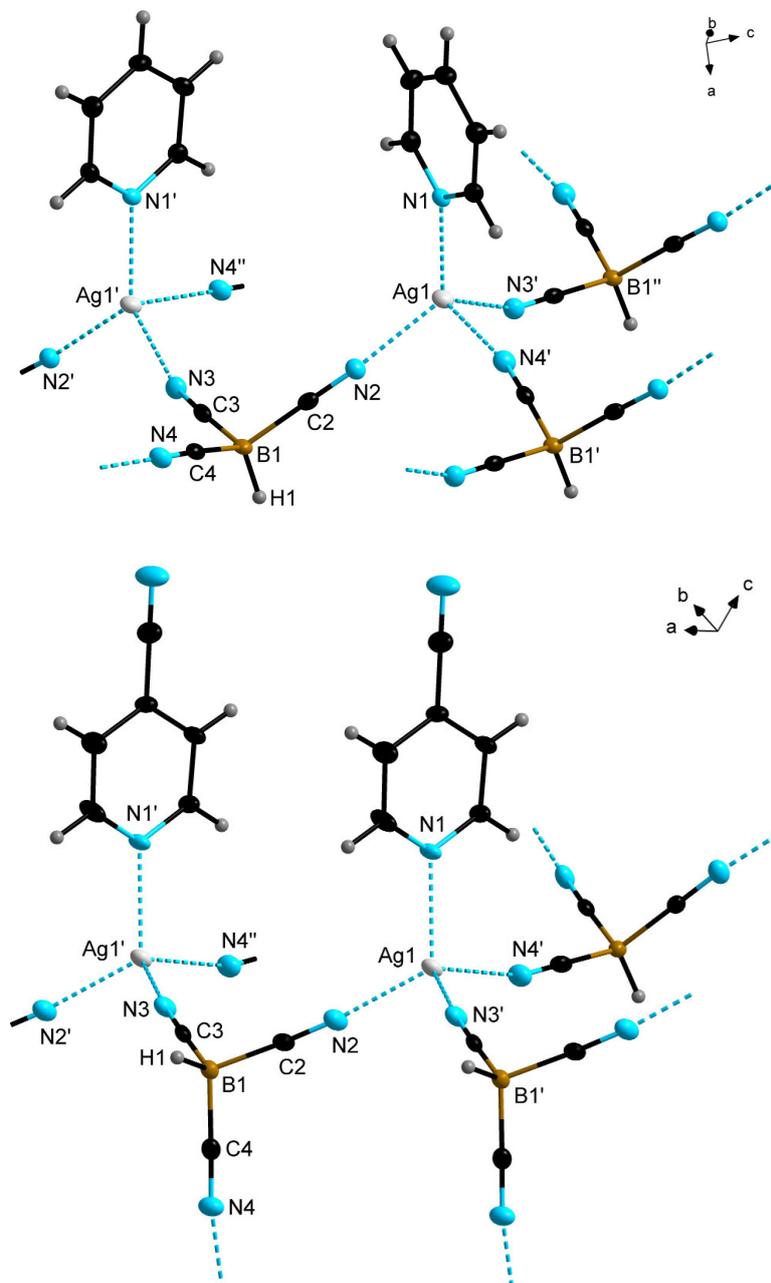


Abbildung 6.4.10 Ausschnitte aus den Molekülstrukturen von $2_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (oben) und $2_{\infty}[\text{Ag}(4\text{-CNPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (unten) im (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In Abbildung 6.4.11 sind Ausschnitte aus den zweidimensionalen Netzwerkstrukturen der Verbindungen $2_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und $2_{\infty}[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ dargestellt. Das Koordinationspolymer $2_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ verläuft entlang der kristallographischen *c*- und *b*-Achse. Das Netzwerk bestehend aus Cyanoborat-Anionen und Silber-Kationen bildet eine Fläche, auf der die Pyridin-Liganden an die Ag^+ -Kationen koordinieren. Die zweidimensionale

Netzwerkstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ kann als wellenförmig beschrieben werden und verläuft entlang der c -Achse und breitet sich parallel zur kristallographischen a -Achse aus.

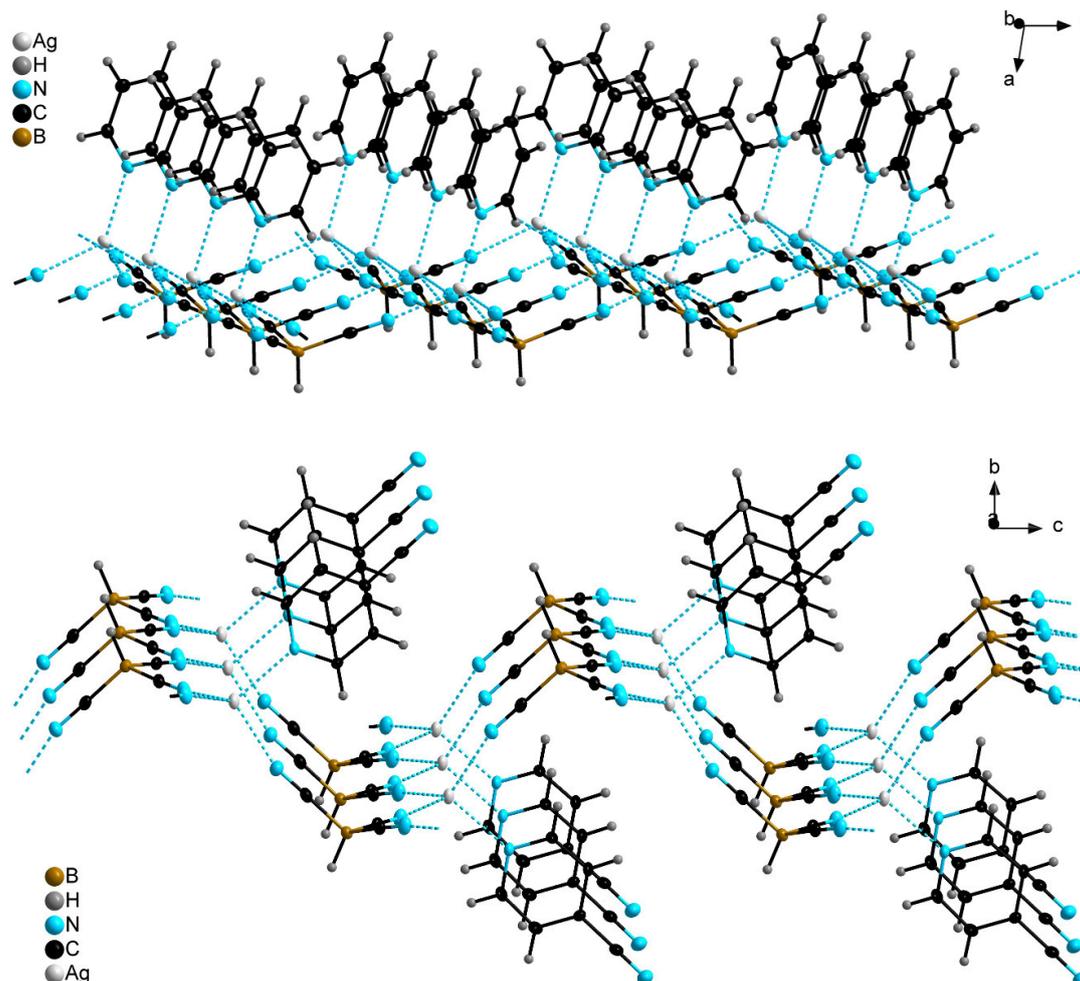


Abbildung 6.4.11 Ausschnitt aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (oben) und der wellenförmigen Netzwerkstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (unten, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Abbildung 6.4.12 zeigt einen Ausschnitt aus der eindimensionalen Netzwerkstruktur von ${}^1_{\infty}[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$. Das Koordinationspolymer verläuft entlang der kristallographischen c -Achse und ist aus dimeren $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$ -Struktureinheiten aufgebaut, welche untereinander durch die Cyanogruppen der $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen verknüpft sind. Wie in den gezeigten zweidimensionalen Koordinationspolymeren ${}^2_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ und ${}^2_{\infty}[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ weisen die Silberatome mit N–Ag–N-Bindungswinkeln von $92.62(6)$ – $133.41(5)^\circ$ eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung auf. Der Abstand zwischen dem Stickstoffatom des 3,5-Lutidin-Liganden und dem Silberatom ist mit $2.3664(15)$ Å deutlich länger als in dem eindimensionalen Koordinationspolymer ${}^1_{\infty}[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ ($2.242(2)$ Å). Für die Bindungen zwischen den Stickstoffatomen der Cyanogruppen und den Silberatomen werden drei unterschiedlich

lange Ag–N-Abstände gefunden. Diese liegen in einem ähnlichen Bereich, wie sie für die anderen Koordinationspolymere mit Silber(I)-Kationen und $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen beobachtet werden.

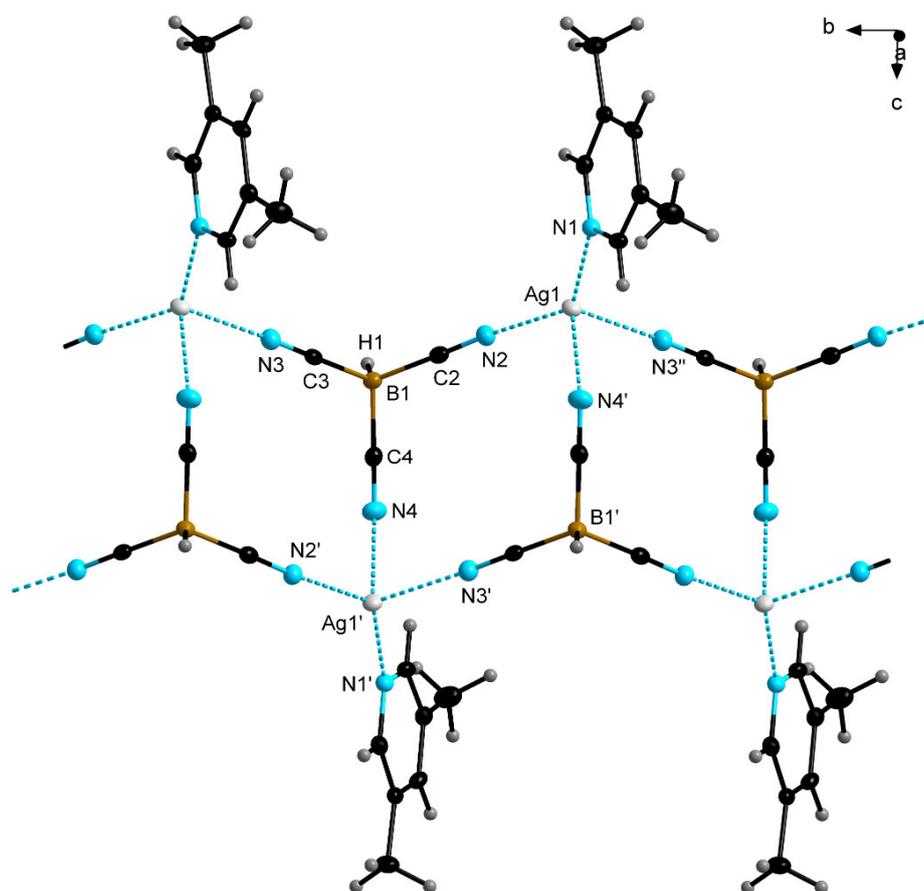


Abbildung 6.4.12 Ausschnitt aus der eindimensionalen Netzwerkstruktur von $^1_\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (Schwingsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Verbindungen $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}_2(\text{CN})_2\}]_2$ und $^1_\infty\{[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{Ag}(\text{DMAP})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in Tabelle 12.9.5.5 und 12.5.5.6 zusammengefasst und die wichtigsten experimentellen Bindungsparameter sind in Tabelle 6.4.5 zusammengestellt. Abbildung 6.4.13 zeigt die Molekülstrukturen im Kristall der Verbindungen $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ und $[\text{Ag}_2(\text{DMAP})_4\{\text{BF}_2(\text{CN})_2\}_2]$, während in Abbildung 6.4.14 die Struktur von $^1_\infty\{[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{Ag}(\text{DMAP})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ dargestellt ist.

Tabelle 6.4.5 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Silber(I)-Komplexe $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$, $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}_2(\text{CN})_2\}]_2$ und des $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]^+$ -Kations in ${}^1\infty\{[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{Ag}(\text{DMAP})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ (${}^1\infty\{[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{Ag}(\text{DMAP})_4\}_2\}$).^[a]

Parameter	$[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	$[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$	$[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}_2(\text{CN})_2\}]_2$	${}^1\infty\{[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{Ag}(\text{DMAP})_4\}_2\}$
$d(\text{Ag1-N1})$	2.119(2)	2.132(2)	2.154(2)	2.127(2)
$d(\text{Ag1-N2})$	2.120(2)	2.134(2)	2.155(2)	2.128(2)
$d(\text{Ag1-N3})$	2.737(2)	2.871(2)	2.723(3)	–
$d(\text{Ag1-N4})$	–	3.140(2)	–	–
$d(\text{Ag1}\cdots\text{Ag1}')$	3.2060(4)	5.0603(5)	4.0142(6)	3.5777(3)
$d(\text{C11-N11})$	1.349(3)	1.348(2)	1.349(4)	1.350(3)
$d(\text{C12-N12})$	1.348(3)	3.356(2)	1.349(4)	1.356(3)
$\angle(\text{N1-Ag1-N2})$	173.68(7)	169.51(6)	166.29(8)	177.91(7)
$\angle(\text{N1-Ag1-N3})$	91.65(4)	90.76(6)	92.13(9)	–
$\angle(\text{N1-Ag1-N4})$	–	88.45(6)	–	–
$\angle(\text{N2-Ag1-N3})$	88.91(6)	94.17(6)	101.11(9)	–
$\angle(\text{N2-Ag1-N4})$	–	91.48(6)	–	–
$\angle(\text{N3-Ag1-N4})$	–	152.06(5)	–	–
$\angle(\text{Ag1-N3-C3})$	131.2(2)	138.6(2)	142.5(3)	–
$\angle(\text{Ag1-N4-C4})$	–	114.60(15)	137.2(2)	–

[a] d in Å, \angle in °.

In allen bestimmten Molekülstrukturen liegt als Hauptstrukturmotiv das $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]^+$ -Kation vor (Abbildung 6.4.13 und 6.4.14). In den $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]^+$ -Kationen werden die Silber(I)-Kationen über die Stickstoffatome der DMAP-Liganden annähernd linear koordiniert. Dies spiegeln auch die N–Ag–N-Bindungswinkel von 166.29(8) bis 177.91(7)° wider (Tabelle 6.4.5). Sie liegen somit in ähnlichen Bereichen, wie sie für die literaturbekannten Verbindungen $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (170.68(10)°),^[212] $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]\text{PF}_6$ (180°),^[213] $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2(p\text{-Bromophenylacetat})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (163.4(2)°)^[214] und $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2(p\text{-Hydroxyphenylacetat})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (160.76(8)°)^[214] beobachtet werden. Die Ag–N-Abstände zwischen den Silber(I)-Kationen und den Stickstoffatomen der DMAP-Liganden mit Werten zwischen 2.119(2) und 2.155(2) Å sind ähnlich zu denen in analogen Silber(I)-Komplexen.^[210, 212-214] Die Pyridinringe der DMAP-Liganden sind in allen vier Molekülstrukturen planar. Der Winkel zwischen den Ebenen von zwei DMAP-Liganden beträgt für $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ 10.44(6)° und für $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ 17.15(4)°. Die Ebene des DMAP-Liganden wird dabei durch die Kohlenstoffatome und das Stickstoffatom definiert. Die Struktur von $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}_2(\text{CN})_2\}]_2$ weist mit 56.89(10)° den größten Winkel zwischen zwei Ebenen auf und die von ${}^1\infty\{[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{Ag}(\text{DMAP})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ mit 6.96(6)° den kleinsten.

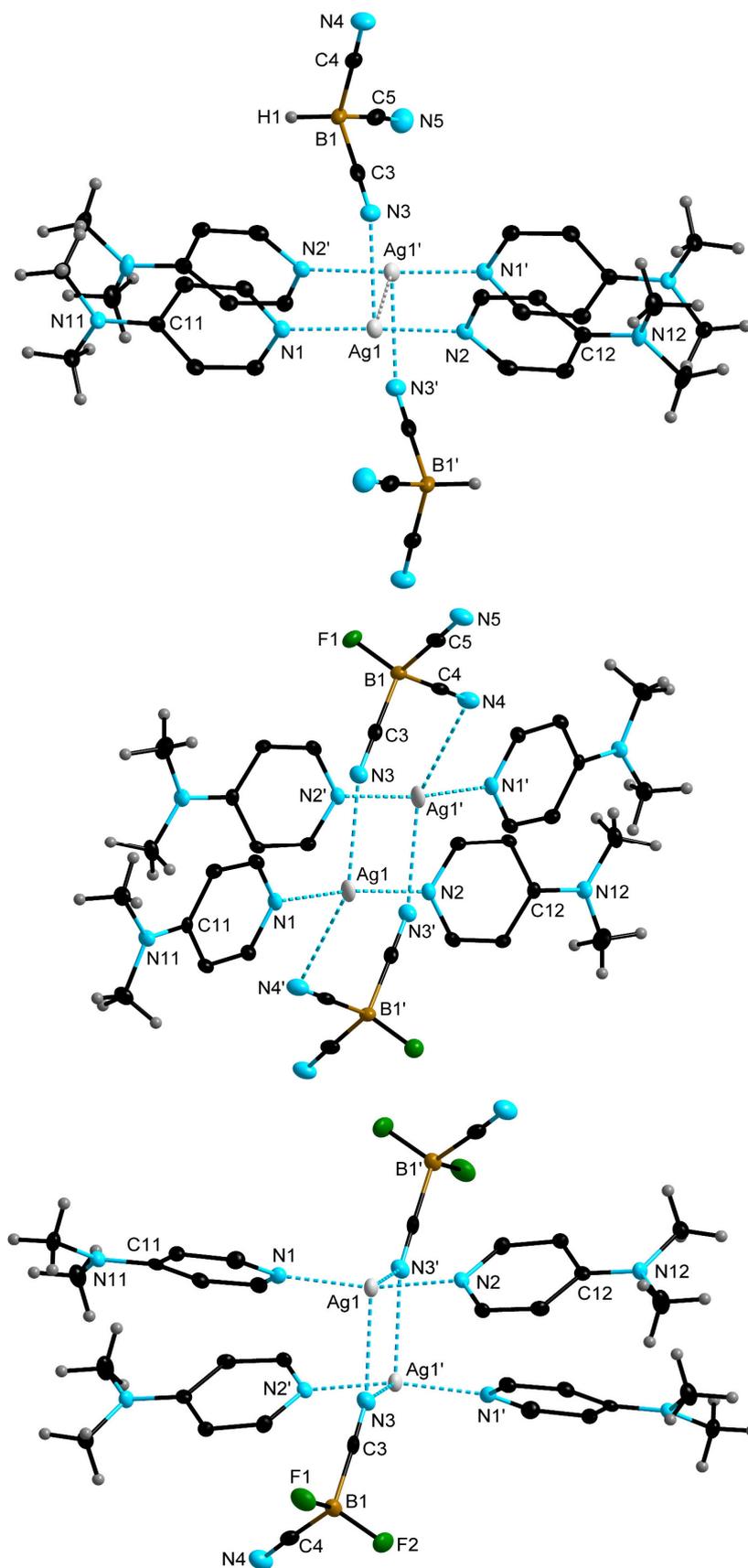


Abbildung 6.4.13 Molekülstrukturen von $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}_2(\text{CN})_2\}]_2$ (von oben nach unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In der Struktur von $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ bilden je zwei parallel zueinander liegende $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]^+$ -Kationen über schwache Silber-Silber-Wechselwirkungen eine dimere Silber(I)-Einheit mit einer verzerrten H-förmigen Koordinationssphäre aus (vgl. Abbildung 6.4.13). Mit $3.2060(4)$ Å ist der Ag–Ag-Abstand länger als in ${}^2_\infty[\text{Ag}_2(\text{bpy})(\text{CN})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ ($2.7814(2)$ Å) oder in ähnlichen dinuklearen Silber(I)-Komplexen^[215-217] und ist ähnlich zu dem in $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2(\textit{p}\text{-Hydroxyphenylacetat})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[214] mit $3.2697(10)$ Å und deutet auf schwache Silber-Silber-Wechselwirkungen hin. Desweiteren koordiniert das $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion über ein Stickstoffatom einer Cyanogruppe mit einem relativ langen Ag–N-Abstand von $2.737(2)$ Å an das Silber(I)-Kation. Auch in der Struktur $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ wird eine dimere Silber(I)-Einheit gebildet. Diese basiert jedoch nicht auf einer Silber-Silber-Wechselwirkung, sondern resultiert aus der verbrückenden Koordination zweier Stickstoffatome der Cyanogruppen des $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions zwischen zwei $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]^+$ -Kationen (vgl. Abbildung 6.4.13). Die Ag–N-Bindungslängen mit $2.871(2)$ (Ag1–N3) bzw. $3.140(2)$ Å (Ag1'–N4) sind länger als in $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$. Verbindung $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}_2(\text{CN})_2\}]_2$ liegt ebenfalls als Dimer vor. Hier koordiniert lediglich eine Cyanogruppe über das Stickstoffatom verbrückend zwischen zwei $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]^+$ -Kationen. Der Ag–N-Abstand ist mit $2.723(3)$ Å relativ ähnlich zu dem in $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ mit $2.737(2)$ Å. Die N–Ag–N-Bindungswinkel zwischen dem DMAP-Liganden, Silber(I)-Kation und der Cyanogruppen der Borat-Anionen in den Molekülstrukturen der Verbindungen $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}_2(\text{CN})_2\}]_2$ betragen annähernd 90° (vgl. Tabelle 6.4.5).

Das Gegenion des $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]^+$ -Kations in der Struktur im Kristall von ${}^1_\infty\{[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{Ag}(\text{DMAP})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ ist das eindimensionale, anionische Koordinationspolymer ${}^1_\infty[\text{Ag}(\text{DMAP})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]^-$ (Abbildung 6.4.14). In dem eindimensionalen Koordinationspolymer werden die Silber(I)-Kationen verzerrt tetraedrisch von einem DMAP-Liganden und drei Stickstoffatome der Cyanogruppen unterschiedlicher $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen koordiniert. Dabei weisen die N–Ag–N-Bindungswinkel Werte zwischen $96.35(6)$ und $122.53(7)^\circ$ auf. In dem Koordinationspolymer ist der Ag–N-Abstand zwischen DMAP-Ligand und Silber(I)-Kation mit $2.292(2)$ Å um etwas mehr als 15 pm aufgeweitet als in dem $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]^+$ -Kation ($2.127(2)$ bzw. $2.128(2)$ Å). Für die Stickstoffatome der Cyanogruppen liegen Ag–N-Bindungslängen zwischen $2.220(2)$ und $2.359(2)$ Å und sind somit relativ ähnlich zu den Ag–N-Abständen in den zuvor vorgestellten Silber(I)-Verbindungen mit Pyridin-Liganden. Desweiteren kommt es in der Struktur von

$^1_{\infty}\{[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{Ag}(\text{DMAP})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen eines $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions und den Silber(I)-Kationen zweier $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]^+$ -Kationen. Die $\text{Ag}\cdots\text{H}-\text{B}$ -Wechselwirkungen sind relativ schwach und haben einen hohen elektrostatischen Anteil.^[124]

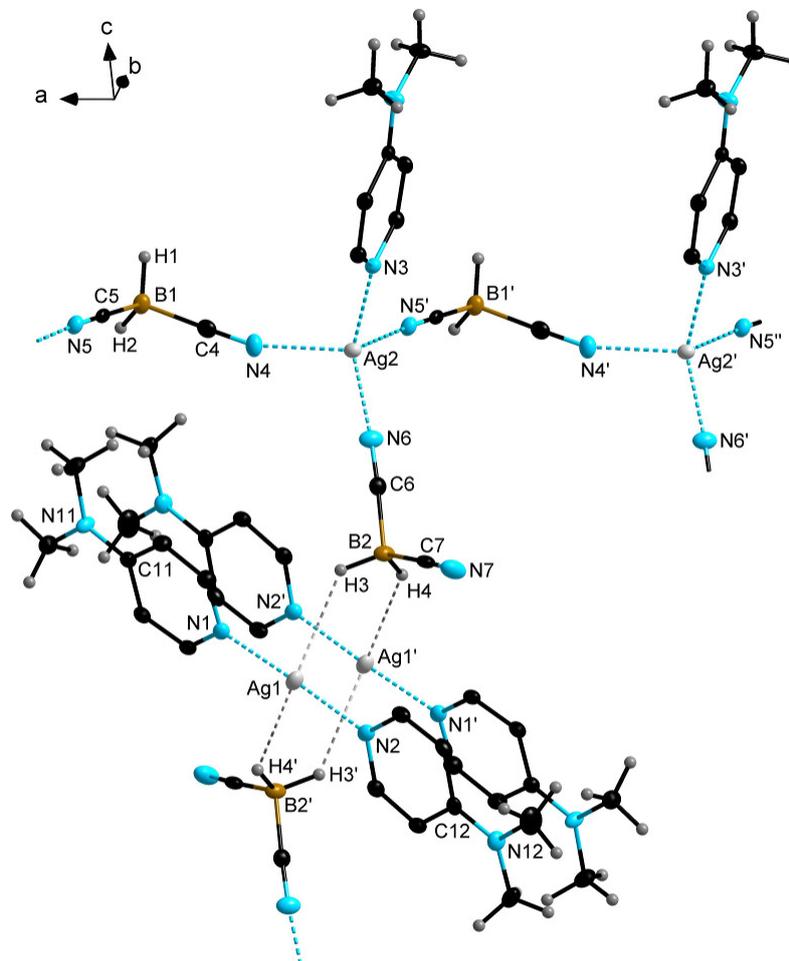


Abbildung 6.4.14 Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $^1_{\infty}\{[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{Ag}(\text{DMAP})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: $\text{Ag}2-\text{N}3$ 2.292(2), $\text{Ag}2-\text{N}4$ 2.334(2), $\text{Ag}2-\text{N}5'$ 2.359(2), $\text{Ag}2-\text{N}6$ 2.220(2); $\text{N}3-\text{Ag}2-\text{N}4$ 107.88(7), $\text{N}3-\text{Ag}2-\text{N}5'$ 96.35(6), $\text{N}3-\text{Ag}2-\text{N}6$ 122.53(7), $\text{N}4-\text{Ag}2-\text{N}5'$ 104.53(6), $\text{N}4-\text{Ag}2-\text{N}6$ 109.55(7), $\text{N}5'-\text{Ag}2-\text{N}6$ 114.10(7), $\text{Ag}2-\text{N}4-\text{C}4$ 161.3(2), $\text{Ag}2-\text{N}5'-\text{C}5$ 177.1(2), $\text{Ag}2-\text{N}6-\text{C}6$ 174.9(2); $\text{B}2-\text{H}3$ 1.07(3), $\text{Ag}1\cdots\text{H}3$ 2.73(3), $\text{Ag}1\cdots\text{B}2$ 3.559(3), $\text{B}2-\text{H}3\cdots\text{Ag}1$ 133(2); $\text{B}2-\text{H}4$ 1.06(3), $\text{Ag}1'\cdots\text{H}4$ 2.86(3), $\text{Ag}1'\cdots\text{B}2$ 3.706(3); $\text{B}2-\text{H}4\cdots\text{Ag}1'$ 137(2).

Anhand der untersuchten Einkristalle von Silber(I)-Salzen bzw. Komplexen, welche die Cyanoborat-Anionen $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ enthalten, wird ersichtlich, dass $\text{Ag}\cdots\text{H}-\text{B}$ -Wechselwirkungen lediglich in den Salzen und Komplexen des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions zwischen den Silberatomen und den Wasserstoffatomen des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions vorliegen. Die $\text{H}\cdots\text{Ag}$ -Abstände für diese Verbindungen liegen in einem Bereich von 2.28 bis 2.87 Å und sind ähnlich zu denen in der Literatur beschriebenen Silber-Wasserstoff-Wechselwirkungen.^[218-221] Der kürzeste $\text{H}\cdots\text{Ag}$ -Abstand für einen Silber(I)-Komplex des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions liegt in der

Verbindung $^1_{\infty}[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ vor und beträgt 3.26 Å. Dieser Unterschied in den $\text{Ag}\cdots\text{H}\text{-B}$ -Wechselwirkungen ist vermutlich auf die Natur des jeweiligen Hydridocyanoborat-Anions zurückzuführen. So besitzt das $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion eine geringere Basizität als das $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion und ist folglich das schwächer koordinierende Anion. Dies belegen auch die N–H-Schwingungsfrequenzen der Verbindungen $[\text{nOct}_3\text{NH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $[\text{nOct}_3\text{NH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (vgl. Tabelle 2.3.1 Kapitel 2.3).^[38, 106-107] Die höhere Basizität des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions und das daraus resultierende höhere Donorvermögen begünstigt vermutlich die Ausbildung von Silber-Wasserstoffbrückenbindungen. Dies belegen auch die unterschiedlichen Ag–N-Abstände, die in den meisten Fällen in den Molekülstrukturen von Silber(I)-Komplexen des Cyanoborat-Anions $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ (2.079(3)–2.481(4) Å) kürzer sind als in denen von Komplexen des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions (2.202(2)–2.737(2) Å). Eine Verschiebung der BH-Streckschwingungen zu deutlich niedrigeren Werten in den IR-Spektren der Silber(I)-Komplexe, was ein weiterer Nachweis von $\text{Ag}\cdots\text{H}\text{-B}$ -Wechselwirkungen wäre,^[197, 222-223] wurde nicht beobachtet.

Die Cyanoborat-Anionen in den vorgestellten Molekülstrukturen der Silber(I)-Komplexe bzw. deren Koordinationspolymere sind tetraedrisch aufgebaut und die experimentell bestimmten Bindungsparameter sind ähnlich zu literaturbekannten Strukturen mit den Cyanoborat-Anionen $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$.^[67, 106, 109] Tabelle 6.4.6 gibt eine Übersicht über die experimentell bestimmten Bindungsparameter der Anionen $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$.

Geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse der bereits 2013 von Sakharov strukturell charakterisierten Verbindung $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})_2\text{NO}_3]$ wurden, wie in Unterkapitel 6.2 beschrieben, aus Lösungen der isolierten Feststoffe aus den Umsetzungen von AgNO_3 mit 3,5-Lutidin und $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ bzw. $\text{K}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ erhalten.^[224] $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})_2\text{NO}_3]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Das Silberatom wird von zwei Stickstoffatomen der 3,5-Lutidin-Liganden und zwei Sauerstoffatomen des Nitrato-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abbildung 6.4.15). Der Ag–N-Abstand von 2.202(2) Å ist nahezu identisch zu dem in der Struktur von Sakharov und ähnlich zu denen in der Verbindung $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ ^[225] (2.190(3) bzw. 2.205(2) Å). Mit 2.648(2) Å liegt die Ag–O-Bindungslänge in einem ähnlichen Bereich wie sie für die Komplexe $[\text{Ag}(3\text{-CNPY})_2\text{NO}_3]$ (2.736(9) Å)^[202] und $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$ (2.651(4) Å)^[226] beobachtet werden.

Tabelle 6.4.6 Ausgewählte experimentelle Bindungsparameter^[a] in den Cyanoborat-Anionen in den Strukturen der Silber(I)-Komplexe mit mono- und bidentaten Stickstoffliganden.^[b]

Verbindung	d(B-C)	d(C-N)	d(B-X) ^[c]	∠(B-C-N)	∠(C-B-C)	∠(C-B-X) ^[c]
¹ _∞ [Ag(bpy){BH(CN) ₃ }]	1.579(9)	1.131(11)	1.12(2)	175.0(6)	111.4(5)	107(2)
² _∞ [Ag ₂ (bpy)(μ-CN){BH(CN) ₃ }]	1.593(3)	1.142(3)	1.09(3)	176.7(2)	109.45(15)	109.5(11)
³ _∞ [Ag(Py){BH(CN) ₃ }]	1.594(3)	1.141(3)	1.08(2)	177.3(2)	109.7(2)	109.2(12)
³ _∞ [Ag(4-NCPy){BH(CN) ₃ }]	1.597(4)	1.147(4)	1.09(3)	178.2(3)	109.3(2)	110(2)
¹ _∞ [Ag(3,5-Me ₂ Py){BH(CN) ₃ }]	1.590(3)	1.141(3)	1.05(3)	178.8(2)	109.6(2)	109.4(14)
[Ag(DMAP) ₂ {BH(CN) ₃ }]	1.592(3)	1.145(3)	1.07(2)	177.3(2)	109.4(2)	109.6(12)
¹ _∞ [Ag(bpy){BH ₂ (CN) ₂ }]	1.586(3)	1.142(2)	1.08(3)	177.2(2)	110.7(2)	109.1(13)
¹ _∞ [Ag(Py){BH ₂ (CN) ₂ }]	1.585(3)	1.140(3)	1.08(3)	178.4(2)	110.0(2)	110(2)
¹ _∞ [Ag ₂ (4-tBuPy) ₂ {BH ₂ (CN) ₂ }]	1.587(6)	1.136(5)	0.990(6)	178.6(4)	108.6(3)	109.9(4)
[Ag(4-NCPy){BH ₂ (CN) ₂ }] ₂	1.581(6)	1.144(6)	1.11(6)	178.6(5)	110.3(4)	108.8(4)
² _∞ [Ag(3-NCPy){BH ₂ (CN) ₂ }]	1.585(7)	1.144(5)	1.07(4)	177.7(4)	110.5(5)	109.5(2)
¹ _∞ [Ag(3,5-Me ₂ Py){BH ₂ (CN) ₂ }]	1.587(4)	1.149(3)	1.14(3)	177.1(3)	110.8(2)	109.4(15)
¹ _∞ {[Ag(DMAP) ₂][Ag(DMAP){BH ₂ (CN) ₂]} ₂	1.587(3)	1.142(3)	1.08(3)	178.1(2)	110.2(2)	108.6(15)
¹ _∞ [Ag(bpy){BF(CN) ₃ }]	1.615(5)	1.141(4)	1.385(4)	175.7(4)	106.9(3)	111.9(3)
[Ag(DMAP) ₂ {BF(CN) ₃ }]	1.614(3)	1.143(3)	1.399(3)	178.8(2)	108.4(2)	110.5(2)
[Ag ₂ (DMAP) ₄ {BF ₂ (CN) ₂ }] ₂	1.636(5)	1.142(4)	1.383(4)	178.0(3)	107.3(3)	109.5(3)

[a] Gegebenenfalls Mittelwerte; [b] d in Å, ∠ in °; [c] X = H, F.

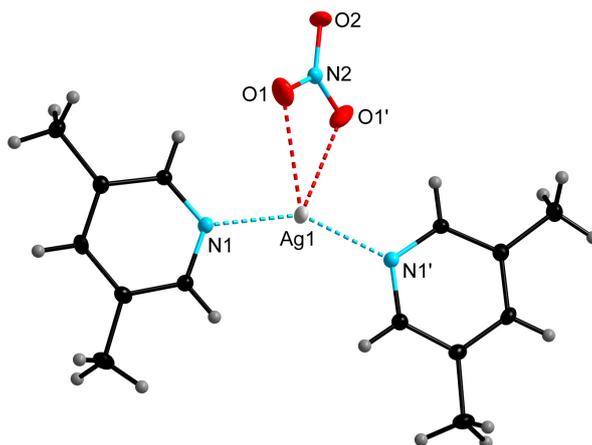


Abbildung 6.4.15 Eine Formeleinheit von $[\text{Ag}(\text{3,5-Me}_2\text{Py})_2\text{NO}_3]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: Ag1-N1 2.202(2), Ag1-O1 2.648(2), N2-O1 1.248(2), N2-O2 1.236(3); N1-Ag1-N1' 147.87(9), N1-Ag1-O1 85.69(6), N1-Ag1-O1' 125.51(6), O1-Ag1-O1' 47.92(5), O1-N2-O2 120.48(13).

Geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse der Verbindung $[\text{Ag}(\text{4-}t\text{BuPy})_3\text{NO}_3]$ wurden aus einer Acetonitril-Lösung des isolierten Feststoffes aus der Reaktion von AgNO_3 mit 4-*tert*-Butylpyridin und $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ erhalten. Die Verbindung $[\text{Ag}(\text{4-}t\text{BuPy})_3\text{NO}_3]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Das Silberatom wird von drei 4-*tert*-Butylpyridin-Liganden und einem Nitrato-Liganden koordiniert (Abbildung 6.4.16). In der Struktur liegen für die 4-*tert*-Butylpyridin-Liganden unterschiedliche Ag–N-Bindungslängen mit 2.233(3), 2.298(3) und 2.317(3) \AA vor. Für die Sauerstoffatome des Nitrato-Liganden werden in der Struktur von $[\text{Ag}(\text{4-}t\text{BuPy})_3\text{NO}_3]$ ein kleiner (2.718(4) \AA) und ein großer (2.936(3) \AA) Ag–O-Abstand gefunden. Die N–Ag–N-Bindungswinkeln liegen zwischen 103.02(11) und 126.88(11) $^\circ$ und N–Ag–O-Bindungswinkeln 85.11(10) und 124.24(12) $^\circ$.

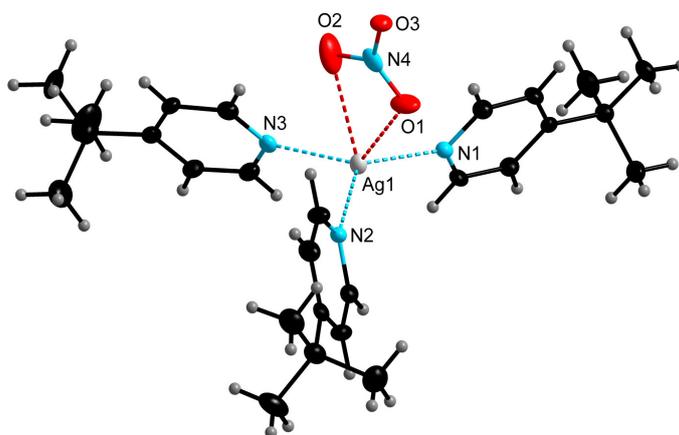


Abbildung 6.4.16 Eine Formeleinheit von $[\text{Ag}(\text{4-}t\text{BuPy})_3\text{NO}_3]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: Ag1-N1 2.233(3), Ag1-N2 2.298(3), Ag1-N3 2.317(3), Ag1-O1 2.718(4), Ag1-O2 2.936(3), N4-O1 1.245(4), N4-O2 1.249(4), N4-O3 1.253(4); N1-Ag1-N2 125.37(11), N1-Ag1-N3 126.88(11), N2-Ag1-N3 103.02(11), N1-Ag1-O1 85.11(10), N1-Ag1-O2 106.85(10), N2-Ag1-O1 83.67(11), N2-Ag1-O2 101.66(11), N3-Ag1-O1 124.24(12), N3-Ag1-O2 80.22(11), O1-N4-O2 120.3(4), O1-N4-O3 119.9(4), O2-N4-O3 119.8(4).

6.5 Schwingungsspektroskopie

Ausgewählte experimentelle Bandenpositionen aus den IR-Spektren der Silber(I)-Komplexe mit mono- und bidentaten Stickstoff-Liganden sind in Tabelle 6.5.1 zusammengestellt.

Tabelle 6.5.1 Schwingungsspektroskopische Daten der Silber(I)-Komplexe mit mono- und bidentaten Stickstoff-Liganden.^[a]

Verbindung	IR	
	$\tilde{\nu}(\text{BH})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$
$^1_{\infty}[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$	–	2239, 2219
$^2_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$	–	2239
$^1_{\infty}[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	2433	2229
$^2_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	2412	2224
$^2_{\infty}[\text{Ag}(4\text{-CNPY})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	2469	2261, 2239
$[\text{Ag}(3\text{-CNPY})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	2461, 2413	2255, 2239
$^1_{\infty}[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	2414	2239
$^1_{\infty}[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	2396, 2375	2221
$^1_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	2412	2224
$^1_{\infty}[\text{Ag}(4\text{-tBuPy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	2382, 2371	2261, 2210
$[\text{Ag}(4\text{-CNPY})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$	2388	2253, 2223
$^2_{\infty}[\text{Ag}(3\text{-NCPY})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	2388	2239, 2214
$^1_{\infty}[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	2388, 2327	2231, 2210

[a] Bandenposition in cm^{-1} .

Die CN-Schwingungsbanden bei 2239 und 2219 cm^{-1} für das $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion in $^1_{\infty}[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ und $^2_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ sind nahezu identisch mit den Bandenpositionen wie sie für die Verbindung $^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ (2242 und 2215 cm^{-1}) beobachtet werden. Für das $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion in den verschiedenen Silber(I)-Verbindungen liegen die CN-Streckschwingungen in einem Bereich von 2224 bis 2261 cm^{-1} und die BH-Schwingungsbanden zwischen 2412 und 2469 cm^{-1} . Diese sind relativ ähnlich zu denen des Silber(I)-Salzes $\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (vgl. Tabelle 3.5.1 in Kapitel 3.5). Die CN-Schwingungsbanden für die Silber(I)-Komplexe bzw. Koordinationspolymere mit $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen werden bei Wellenzahlen von 2210 bis 2261 cm^{-1} detektiert und liegen somit im erwarteten Bereich für das $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion. Für die BH-Schwingungen liegen die Schwingungsbanden zwischen 3327 und 2412 cm^{-1} und sind relativ ähnlich zu denen der Silber(I)-Verbindungen $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ und $^1_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ (vgl. Tabelle 3.5.1 und 5.4.4.1 in Kapitel 5.4.4).

7. KUPFER(I/II)-KOMPLEXE VON BORAT-ANIONEN MIT BI- UND TRIDENTATEN *N*-DONOR-LIGANDEN

7.1 Einführung

Kupferkomplexe mit chelatisierenden *N*-Donor-Liganden, wie z. B. Bipyridin, Phenanthrolin oder Terpyridin und ihre funktionalisierten Derivate, sind durch ihre bioaktiven, elektrochemischen, photophysikalischen und katalytischen Eigenschaften für viele Anwendungsbereiche interessant.

Neben Ruthenium(II)-Komplexen stehen in letzter Zeit zunehmend Kupfer(II)-Komplexe, aufgrund der großen Bedeutung von Kupfer(II)-Ionen in Biosystemen, im Fokus der Entwicklung neuer Medikamente insbesondere in der Krebstherapie als Antitumor-mittel.^[227-228]

Kupfer(I)-Komplexe von Halogeniden und Pseudohalogeniden mit Phenanthrolin-Liganden zeigen eine einzigartige Lumineszenz, wodurch sie potenziell im Bereich der Optoelektronik Anwendung finden und für das Design von OLEDs eingesetzt werden können.^[229-230]

In den letzten Jahren wurden zudem von Kupfer(II)-Komplexen berichtet, welche sich für Komponenten in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSCs), welche von Grätzel und Mitarbeitern entwickelt wurden,^[231-232] eignen.^[233-238] Dabei zeigte sich, dass die Kupferkomplexe sehr effizient im Elektronentransfer sind und folglich als Redox-Paare eingesetzt werden können.^[239-240] Dies und ihre zu den bisher eingesetzten Ruthenium(II)-Komplexen ähnlichen photophysikalischen Eigenschaften machen sie zu einer umweltfreundlicheren und kostengünstigeren Alternative.^[240-241]

Während sich Kupfer(I)-Komplexe mit Bipyridin- und Phenanthrolin-Liganden als äußerst effiziente Katalysatoren in Ullmann-artigen Kreuzkupplungsreaktionen erwiesen haben, zeigen Kupfer(II)-Komplexe mit Terpyridin-Liganden sehr gute katalytische Eigenschaften in der Oxidation von Alkoholen.^[242-245]

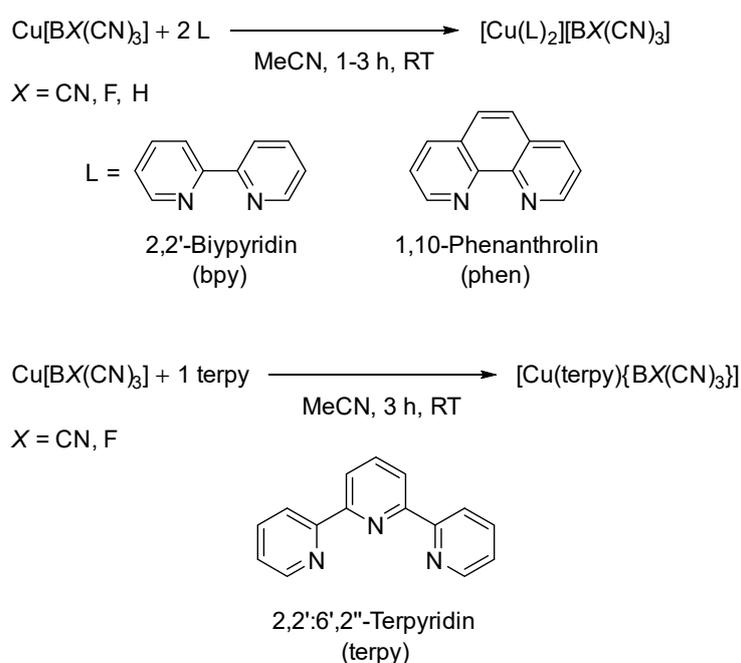
Dieses Kapitel stellt Synthesen neuer auf Cyanoborat-Anionen basierender Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe mit sowohl zwei- als auch dreizähligen *N*-Donor-Liganden vor. Diese wurden strukturell charakterisiert, die elektrochemischen Eigenschaften untersucht und ausgewählte Kupfer(I)-Komplexe hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in Ullmann-artigen Kreuzkupplungsreaktionen getestet.

Die Synthese und Molekülstruktur im Kristall der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$ wurde veröffentlicht in: [246] „*Convenient Synthesis of Perfluoroalkyltrifluoroborates*“ J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *J. Fluor. Chem.* **2018**, 206, 54–60. (Mit freundlicher Genehmigung des Elsevier Verlags)

7.2 Synthesen

7.2.1 Synthesen von Kupfer(I)-Komplexen

Durch Umsetzung der in Kapitel 3 vorgestellten Kupfer(I)-Borate $\text{Cu}[\text{BX}(\text{CN})_3]$ ($X = \text{CN}, \text{F}, \text{H}$) mit zwei Äquivalenten der zweizähligen Liganden 2,2'-Bipyridin (bpy) und 1,10-Phenanthrolin (phen) in Acetonitril bei Raumtemperatur wurden die tetraedrischen Kupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BX}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{BX}(\text{CN})_3]$ ($X = \text{CN}, \text{F}, \text{H}$) in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten. Die Herstellung der Komplexe $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{B}(\text{CN})_4\}]$ und $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ erfolgt nach der gleichen Syntheseroute unter Umsetzung von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ bzw. $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ mit einem Äquivalent 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) in Acetonitril (7.2.1.1). Die Kupfer(I)-Komplexe sind oxidationsempfindlich und können problemlos über mehrere Woche unter nicht inerten Bedingungen gelagert werden.



Schema 7.2.1.1 Syntheserouten zur Herstellung von Kupfer(I)-Komplexen mit bi- und tridentaten *N*-Donor-Liganden.

7.2.2 Synthesen von Kupfer(II)-Komplexen

Um die chemischen Eigenschaften der Kupfer(II)-Komplexe basierend auf Borat-Anionen zu steuern, wurden für die Herstellung der paramagnetischen Kupfer(II)-Komplexe neben den für die Synthese von Kupfer(I)-Komplexen verwendeten Liganden 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin und 2,2':6',2''-Terpyridin auch die dreizähligen *N*-Donor-Liganden 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbpy) und 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin (bpp) eingesetzt. (Abbildung 7.2.2.1). In den Kupfer(II)-Komplexen fanden als Anionen neben dem

Tetracyanoborat-Anion ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$) sowohl Cyanoborat-Anionen mit Hydrid-, Fluorid-, Alkoxy-, Alkyl- und Perfluoralkyl-Gruppen, als auch die Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ und $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$, Verwendung.

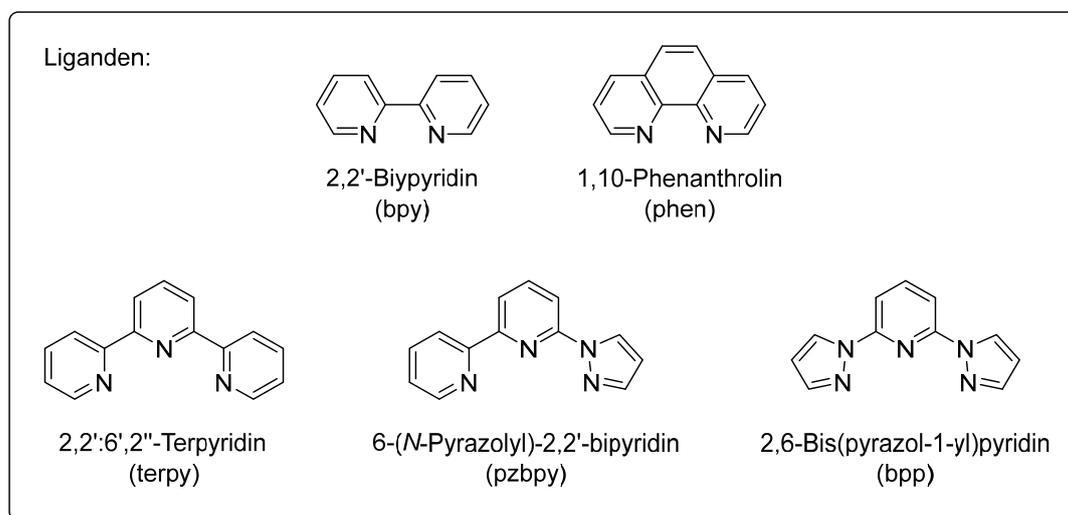
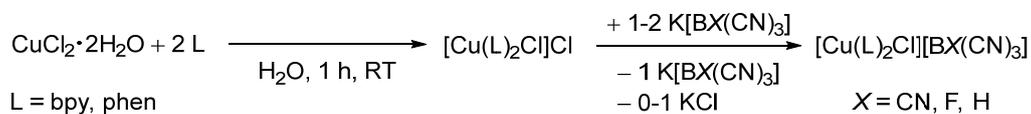


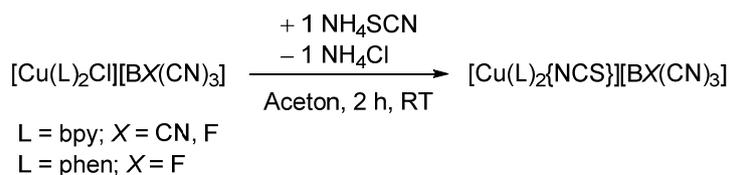
Abbildung 7.2.2.1 Übersicht über die für die Synthese von Kupfer(II)-Komplexen verwendeten Liganden.

Für die Synthese von Kupfer(II)-Komplexen mit bidentaten *N*-Donor-Liganden ist die Wahl eines geeigneten Kupfer(II)-Salzes als Startmaterial entscheidend. So zeigten erste Syntheseveruche von Kupfer(II)-Komplexen mit den Liganden 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin nach Umsetzung von Kupfer(II)-chlorid mit zwei Äquivalenten Ligand und anschließender Metathese mit den Kalium-Salzen $\text{K}[\text{BX}(\text{CN})_3]$ ($X = \text{CN}, \text{F}, \text{H}$) keinen vollständigen Austausch der Cl^- -Anionen gegen die Cyanoborat-Anionen (Schema 7.2.2.1). Ergebnisse der Elementar- und der Einkristallstrukturanalysen bestätigten, dass ausgehend von Kupfer(II)-chlorid ausschließlich die Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{L})_2\text{Cl}][\text{BX}(\text{CN})_3]$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{phen}; X = \text{CN}, \text{F}, \text{H}$) gebildet werden.



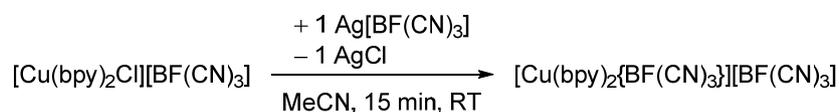
Schema 7.2.2.1 Synthese der Kupfer(II)-Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{L})_2\text{Cl}][\text{BX}(\text{CN})_3]$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{phen}; X = \text{CN}, \text{F}, \text{H}$).

Der Chlorido-Ligand in diesen Kupfer(II)-Komplexen kann gegen andere Pseudohalogenide, wie z. B. Thiocyanat (SCN^-), ausgetauscht werden. Durch Umsetzung der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ mit NH_4SCN in Aceton und anschließender Filtration und Entfernung des Lösemittels werden die Isothiocyanat-Komplexe $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{NCS}\}][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{NCS}\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2\{\text{NCS}\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ erhalten (Schema 7.2.2.2).



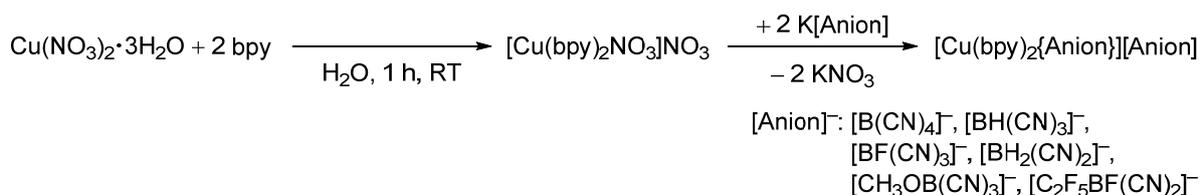
Schema 7.2.2.2 Synthese der Isothiocyanat-Komplexe $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{NCS}\}][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{NCS}\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2\{\text{NCS}\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$.

Eine Möglichkeit, die Bis(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe von Cyanoborat-Anionen zu synthetisieren, besteht darin, die Bis(2,2'-bipyridin)monochlorokupfer(II)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{L})_2\text{Cl}][\text{BX}(\text{CN})_3]$ mit den korrespondierenden Silber(I)-Boraten $\text{Ag}[\text{BX}(\text{CN})_3]$ ($X = \text{CN}, \text{F}, \text{H}$) umzusetzen und die Bildung von AgCl als Triebkraft der Reaktion auszunutzen. In einer Testreaktion wurde so der Komplex $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ hergestellt (Schema 7.2.2.3).



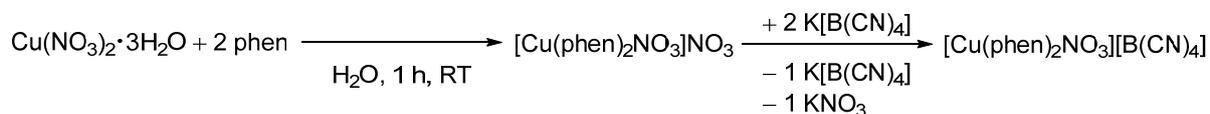
Schema 7.2.2.3 Synthese von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$.

Da wie in der obigen Syntheseroute der Bis(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe zwei Syntheseschritte notwendig sind, wurde eine weitere Synthese ausgehend von Kupfer(II)-nitrat entwickelt. Durch Umsetzen von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit zwei Äquivalenten 2,2'-Bipyridin und anschließender Umsalzung mit den Kalium-Salzen der entsprechenden Cyanoborat-Anionen wurden unterschiedliche Kupfer(II)-Komplexe erhalten (Schema 7.2.2.4).



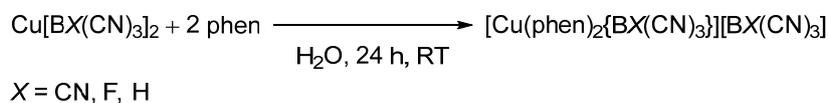
Schema 7.2.2.4 Synthese unterschiedlicher Bis(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe.

Für die Synthese der Bis(1,10-phenanthrolin)kupfer(II)-Komplexe hingegen ist Kupfer(II)-Nitrat-Trihydrat nicht als Startmaterial geeignet, da auch hier die Metathese nicht vollständig abläuft und der Bis(1,10-phenanthrolin)mononitratokupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{CN})_4]$ erhalten wird, welcher mittels Elementar- und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurde (Schema 7.2.2.5).



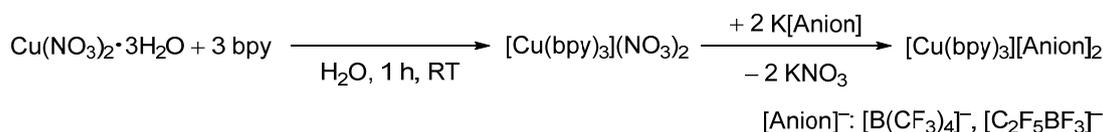
Schema 7.2.2.5 Synthese von $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{CN})_4]$.

Durch eine alternative Synthesemethode ausgehend von den Kupfer(II)-Boraten $\text{Cu}[\text{BX}(\text{CN})_3]_2$ ($X = \text{CN}, \text{F}, \text{H}$) sind die Bis(1,10-phenanthrolin)kupfer(II)-Komplexe durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten 1,10-Phenanthrolin in Wasser bei Raumtemperatur zugänglich (Schema 7.2.2.6).



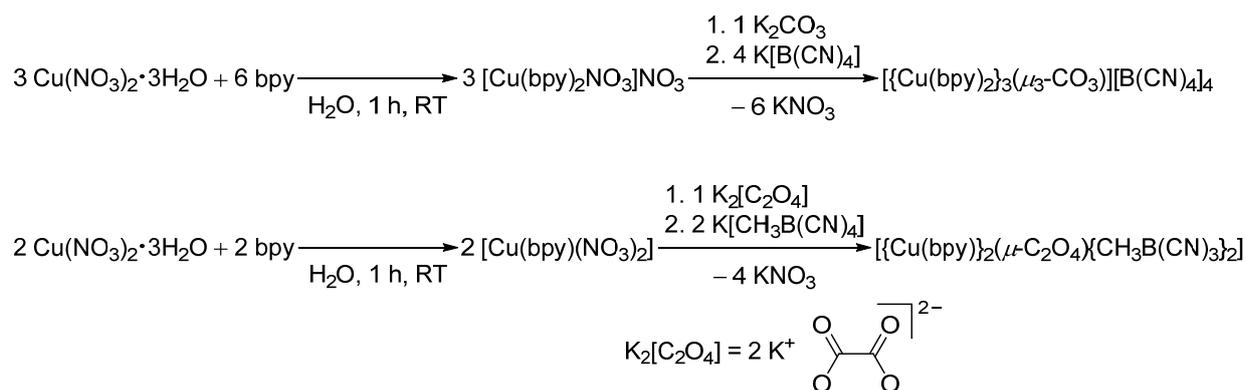
Schema 7.2.2.6 Synthese der Kupfer(II)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{phen})_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}][\text{BH}(\text{CN})_3]$.

Die Herstellung der Tris(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]_2$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$ erfolgt nach der gleichen Syntheseroute, wie sie für die Bis(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe erläutert wurde, durch Umsetzen von Kupfer(II)-nitrat mit drei Äquivalenten 2,2'-Bipyridin (7.2.2.7).^[246]



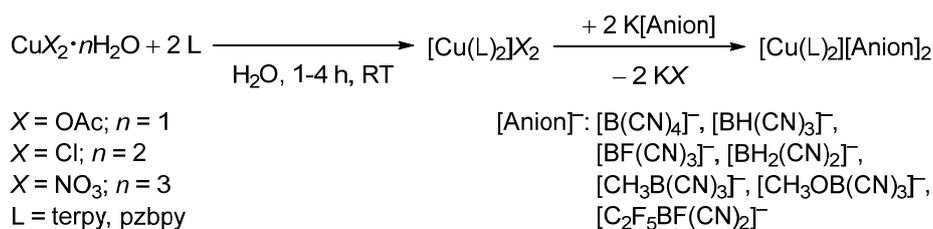
Schema 7.2.2.7 Synthese von Tris(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]_2$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$.

Desweiteren wurden neben den Bis- und Tris(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexen auch der trinukleare Carbonat-Komplex $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2\}_3(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{B}(\text{CN})_4]_4$ und der binukleare Oxalato-Komplex $[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4)\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ hergestellt (Schema 7.2.2.8).



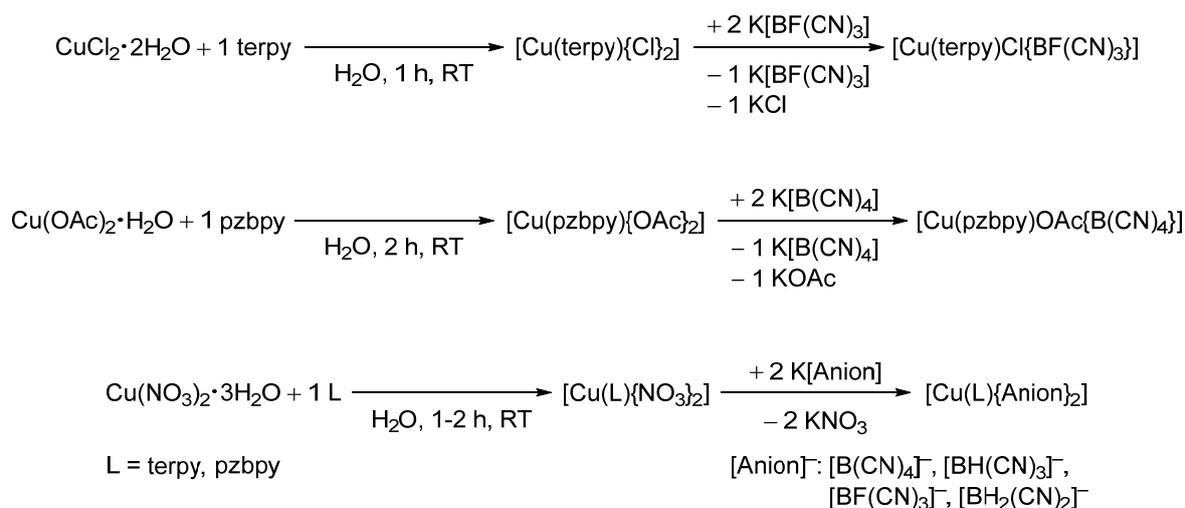
Schema 7.2.2.8 Synthese von $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2\}_3(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{B}(\text{CN})_4]_4$ und $[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$.

Für die Synthese der Bis(2,2':6',2''-terpyridin)kupfer(II)- und Bis(6-(*N*-pyrazolyl)-2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe eignen sich sowohl $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, als auch $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als Startmaterialien. Diese werden mit zwei Äquivalenten 2,2':6',2''-Terpyridin bzw. 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin umgesetzt und die Produkte mit dem Kalium-Salz des entsprechenden Cyanoborat-Anions gefällt (Schema 7.2.2.9).



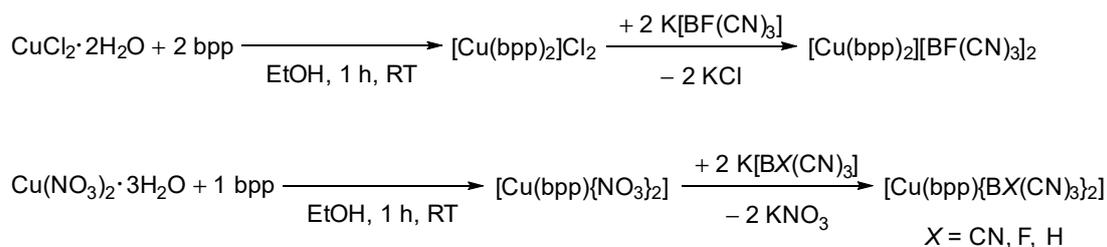
Schema 7.2.2.9 Synthese der Bis(2,2':6',2''-terpyridin)kupfer(II)- und Bis(6-(*N*-pyrazolyl)-2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe.

Im Gegensatz dazu sind die Kupfer(II)-Salze $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ für die Herstellung der Mono(2,2':6',2''-terpyridin)kupfer(II)- und Mono(6-(*N*-pyrazolyl)-2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe von Cyanoborat-Anionen nicht geeignet, da auch hier keine vollständige Umsalzung stattfindet. Dies wurde durch die Isolierung der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{pzbpy})\text{OAc}][\text{B}(\text{CN})_4]$ bestätigt. Die Synthese der Mono(2,2':6',2''-terpyridin)kupfer(II)- und Mono(6-(*N*-pyrazolyl)-2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe erfolgt durch Umsetzung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit einem Äquivalent Ligand und anschließender Metathese (Schema 7.2.2.10).



Schema 7.2.2.10 Synthese der Mono(2,2':6',2''-terpyridin)kupfer(II)- und Mono(6-(*N*-pyrazolyl)-2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe.

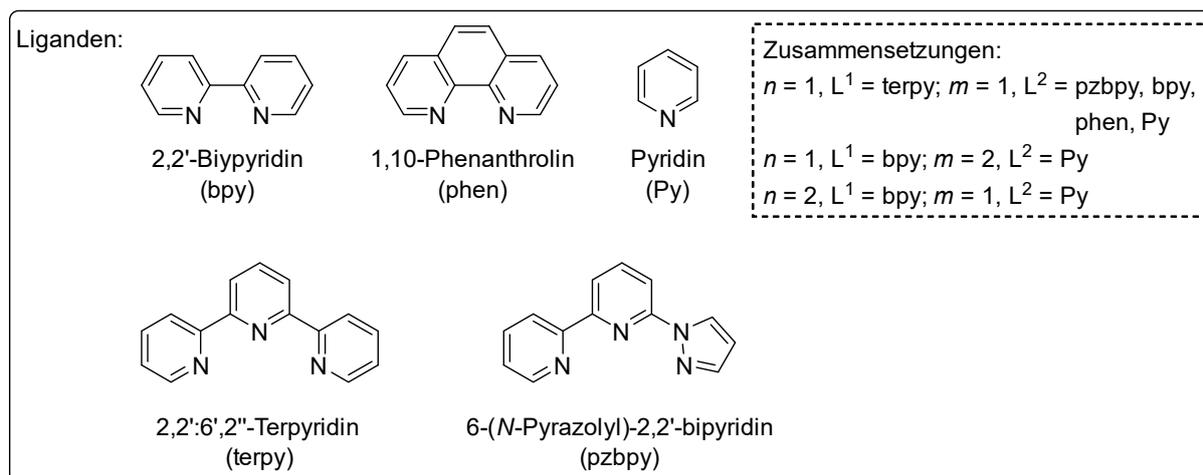
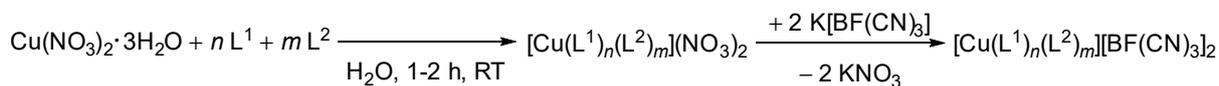
Die Synthese der Mono- und Bis(2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridin)kupfer(II)-Komplexe erfolgt nach der gleichen Syntheseroute, wie sie für die Bis(2,2':6',2''-terpyridin)kupfer(II)-Komplexe erläutert wurde, durch Umsetzen von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit einem oder zwei Äquivalenten 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin-Liganden wurde anstelle von Wasser Ethanol als Lösemittel verwendet (Schema 7.2.2.11).



Schema 7.2.2.11 Synthese der Mono- und Bis(bis(pyrazol-1-yl)pyridin)kupfer(II)-Komplexe.

7.2.3 Synthesen heteroleptischer Kupfer(II)-Komplexe

Heteroleptische Kupfer(II)-Komplexe des Cyanoborat-Anions $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ wurden ausgehend von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hergestellt, welches mit Pyridin, 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin, 2,2':6',2''-Terpyridin und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin in der gewünschten Stöchiometrie umgesetzt wurde und die Produkte durch Zugabe von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ gefällt wurden (7.2.3.1).



Schema 7.2.3.1 Synthese heteroleptischer Kupfer(II)-Komplexe.

7.3 Einkristallstrukturanalysen

Die Cyanoborat-Anionen in den folgenden vorgestellten Molekülstrukturen der Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe mit *N*-Donor-Liganden sind tetraedrisch aufgebaut. Die experimentell bestimmten Bindungsparameter in den Cyanoborat-Anionen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ sind ähnlich zu denen der in vorherigen Kapiteln vorgestellten Einkristallstrukturen und bereits literaturbekannten Molekülstrukturen dieser Borat-Anionen.^[62, 67, 106, 109, 133] In den Tabellen 7.3.1 und 7.3.2 am Ende dieses Unterkapitels sind die experimentellen Bindungsparameter der Cyanoborat-Anionen in den Molekülstrukturen der Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe aufgeführt.

7.3.1 Einkristallstrukturen von Kupfer(I)-Komplexen

Geeignete Kristalle für Strukturuntersuchungen durch Röntgenstrahlbeugung der Kupfer(I)-Komplexe wurden durch langsames Abdampfen des Lösemittels aus ihren Acetonitril-Lösungen erhalten.

Der Bis(2,2'-bipyridin)kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $I222$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3] \cdot \text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ in der tetragonalen Raumgruppe $P4_1$. Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in der Tabelle 12.5.6.1 zusammengestellt und ausgewählte Bindungsparameter in der Tabelle 7.3.1.1 aufgeführt. In Abbildung 7.3.1.1 sind die Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3] \cdot \text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ im Kristall dargestellt.

Tabelle 7.3.1.1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Molekülstrukturen der Kupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3] \cdot \text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ ($[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$), $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$.^[a]

Parameter	$[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$	$[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$	$[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$	$[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$
$d(\text{Cu1-N1})$	2.023(2)	2.044(5)	2.052(5)	2.0169(15)
$d(\text{Cu1-N2})$	2.023(2)	2.025(5)	2.052(3)	2.051(2)
$d(\text{Cu1-N3})$	2.023(2)	2.020(5)	2.053(3)	2.0263(15)
$d(\text{Cu1-N4})$	2.023(2)	2.001(5)	2.053(3)	2.044(2)
$\angle(\text{N1-Cu1-N2})$	81.62(10)	80.0(2)	81.51(12)	82.64(6)
$\angle(\text{N1-Cu1-N3})$	112.51(10)	123.4(2)	107.11(8)	128.64(6)
$\angle(\text{N1-Cu1-N4})$	139.72(10)	125.1(2)	148.78(8)	128.26(6)
$\angle(\text{N2-Cu1-N3})$	139.72(10)	124.4(2)	148.78(8)	126.06(6)
$\angle(\text{N2-Cu1-N4})$	112.51(10)	126.9(2)	107.11(8)	113.46(6)
$\angle(\text{N3-Cu1-N4})$	81.62(10)	83.1(2)	81.52(12)	82.56(6)

[a] d in Å, \angle in °.

In den Bis(2,2'-bipyridin)kupfer(I)-Komplexen werden die Cu^{1+} -Kationen durch vier Stickstoffatome von zwei Bipyridin-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abbildung 7.3.1.1). Die Bisswinkel zwischen den Stickstoffatomen eines Bipyridin-Liganden und dem Cu^{1+} -Kation mit $81.0(2)$ – $83.1(2)^\circ$ sind deutlich kleiner als 109.5° , was auf die starre Geometrie des Bipyridin-Liganden zurückzuführen ist und verdeutlichen die pseudo-tetraedrische Geometrie. Die Diederwinkel, welche durch die Ebenen zwischen dem Metallion und den Stickstoffatomen jedes bidentaten Bipyridin-Liganden definiert sind, betragen in $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ $89.65(15)^\circ$ und $63.62(6)^\circ$ in $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]\cdot\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$. Die übrigen N–Cu–N-Bindungswinkel zwischen den beiden Liganden und den Cu^{1+} -Kation liegen in einem Bereich von $112.51(10)$ bis $139.72(10)^\circ$ (Tabelle 7.3.1.1).

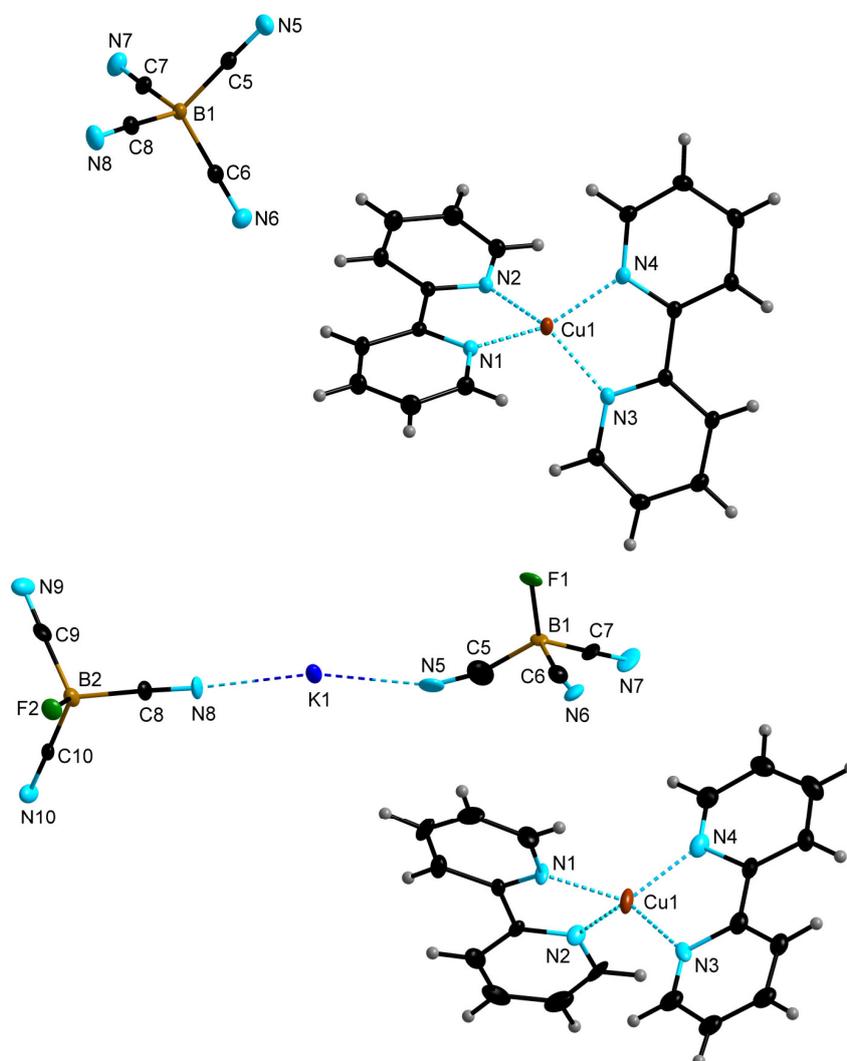


Abbildung 7.3.1.1 Je eine Formeleinheit von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ (oben) und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]\cdot\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Cu–N-Bindungslängen in beiden Verbindungen liegen zwischen $2.001(5)$ und $2.044(5)$ Å und stehen in guter Übereinstimmung zu denen anderer Bis(2,2'-bipyridin)kupfer(I)-

Komplexe mit den Anionen ClO_4^- ,^[247] $[\text{CuCl}_2]^-$,^[248] CF_3SO_3^- ^[249] und $[\text{BF}_4]^-$.^[243] Die $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen in der Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3] \cdot \text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ weisen eine Fehlordnung über mehrere Positionen auf. Das Kalium-Kation wird von zwei Stickstoffatomen der $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen koordiniert. Die K–N-Abstände betragen 2.782(8) und 2.83(2) Å.

Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcm* und $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Einzelheiten zu den Messungen sind im Anhang in den Tabellen 12.5.6.2 zusammengestellt und ausgewählte Bindungsparameter in der Tabelle 7.3.1.1 aufgeführt.

Ähnlich zu denen in den Bis(2,2'-bipyridin)kupfer(I)-Komplexen weisen die $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{1+}$ -Kationen in den Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$ eine pseudotetraedrische Geometrie auf (Abbildung 7.3.1.2). Der Diederwinkel in $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ mit $48.74(7)^\circ$ ist im Vergleich zu dem von $83.23(6)^\circ$ in $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$ deutlich kleiner. Die Bisswinkel zwischen den Stickstoffatomen eines Phenanthrolin-Liganden und dem Cu^{1+} -Kation weisen Werte von $81.51(12)$ bis $82.64(6)^\circ$ auf. Die übrigen N–Cu–N-Bindungswinkel unterscheiden sich stark und liegen in einem Bereich von $107.11(8)$ bis $148.78(8)^\circ$ (Tabelle 7.3.1.1).

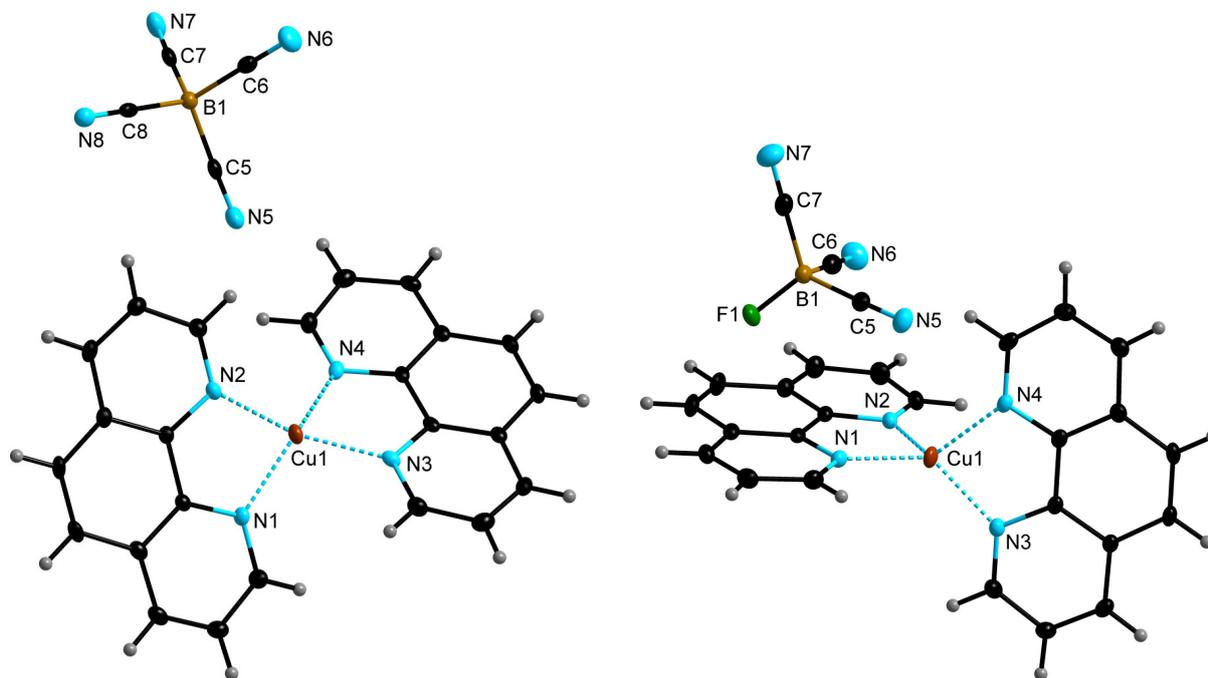


Abbildung 7.3.1.2 Je eine Formeleinheit von $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ (links) und $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In der Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$ sind die Cu–N-Abstände etwas kleiner als für $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ und sind ähnlich zu den beobachteten Werten in $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{ClO}_4]$ (2.048(8)–2.053(9) Å),^[250] $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{CuBr}_2]$ (2.006(8)–2.071(5) Å),^[250]

[Cu(dmphen)₂]Br·H₂O (dmphen = 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin; 2.027(5)–2.053(5) Å)^[251] und [Cu(dmphen)₂]NO₃·2H₂O (2.027(4)–2.049(4) Å)^[251] (vgl. Tabelle 7.3.1).

Die Kupfer(I)-Komplexe [Cu(terpy){B(CN)₄}] und [Cu(terpy){BF(CN)₄}] kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in den Tabellen 12.5.6.2 und 12.5.6.3 zusammengefasst und ausgewählte Bindungsparameter in der Tabelle 7.3.1.2 aufgeführt. Ausschnitte aus den Molekülstrukturen von [Cu(terpy){B(CN)₄}] und [Cu(terpy){BF(CN)₄}] im Kristall sind in Abbildung 7.3.1.3 dargestellt.

Tabelle 7.3.1.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Molekülstrukturen der Kupfer(I)-Komplexe [Cu(terpy){B(CN)₄}] und [Cu(terpy){BF(CN)₃}.^[a]

Parameter	[Cu(terpy){B(CN) ₄ }	[Cu(terpy){BF(CN) ₃ }
<i>d</i> (Cu1–N1)	2.195(2)	2.289(2)
<i>d</i> (Cu1–N2)	2.091(2)	2.093(2)
<i>d</i> (Cu1–N3)	2.341(2)	2.241(2)
<i>d</i> (Cu1–N4)	1.954(2)	1.949(2)
<i>d</i> (Cu1–N5')	1.980(2)	1.979(2)
∠(N1–Cu1–N2)	75.80(8)	73.87(8)
∠(N1–Cu1–N3)	148.87(7)	148.12(7)
∠(N1–Cu1–N4)	105.42(8)	96.97(8)
∠(N1–Cu1–N5')	100.66(8)	100.37(8)
∠(N2–Cu1–N3)	73.30(8)	74.73(7)
∠(N2–Cu1–N4)	132.70(8)	134.97(7)
∠(N2–Cu1–N5')	116.16(8)	114.68(7)
∠(N3–Cu1–N4)	92.89(8)	101.25(8)
∠(N3–Cu1–N5')	96.19(8)	97.53(8)
∠(N4–Cu1–N5)	110.09(8)	110.33(8)
∠(Cu1–N4–C4)	164.5(2)	172.2(2)
∠(Cu1–N5–C5)	176.7(2)	174.5(2)

[a] *d* in Å, ∠ in °.

Die Kupfer(I)-Kationen werden von drei Stickstoffatomen eines Terpyridin-Ligand und zwei Cyanogruppen des entsprechenden Cyanoborat-Anions koordiniert. Dabei koordinieren die Anionen [B(CN)₄][–] und [BF(CN)₃][–] verbrückend zwischen den Metallzentren unter Bildung von eindimensionalen Koordinationspolymeren (Abbildung 7.3.1.3).

Die Koordinationsgeometrie der Cu¹⁺-Kationen in den Molekülstrukturen von [Cu(terpy){B(CN)₄}] und [Cu(terpy){BF(CN)₄}] ist am besten als verzerrt trigonal-bipyramidal zu beschreiben, was eine ungewöhnliche Koordination für Kupfer(I) (3d¹⁰) ist. Die Kupfer(II)-Komplexe [Cu(terpy)][AuBr₂(CN)₂]^[252] und [Cu(terpy)][AuCl₂(CN)₂]^[253] weisen ebenfalls eine

trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung auf. Die Verzerrung ist auf die geometrischen Beschränkungen des chelatisierenden Terpyridin-Liganden zurückzuführen. Das Stickstoffatom des mittleren Pyridins in dem Terpyridin-Liganden und je eine Cyanogruppe von zwei $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ bzw. $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen bilden die Dreiecksfläche, was durch die Winkelsumme der $\text{N}2\text{-Cu}1\text{-N}4$ -, $\text{N}2\text{-Cu}1\text{-N}5'$ - und $\text{N}4\text{-Cu}1\text{-N}5'$ -Bindungswinkel von ca. 358° belegt wird. Die beiden äußeren Pyridinmoleküle des Liganden bilden die Spitzen der trigonalen Bipyramide. Für den Terpyridin-Liganden werden folglich zwei lange ($2.195(2)$ – $2.341(2)$ Å) Cu-N_{ax} -Bindungslängen und eine kurze ($2.091(2)$ bzw. $2.093(2)$ Å) $\text{Cu-N}_{\text{äq}}$ -Bindungslänge beobachtet. Die Cu-N -Abstände zwischen den Stickstoffatomen der Cyanogruppen und den Kupferatomen in den beiden Verbindungen sind nahezu identisch und liegen in einem Bereich von $1.949(2)$ bis $1.980(2)$ Å.

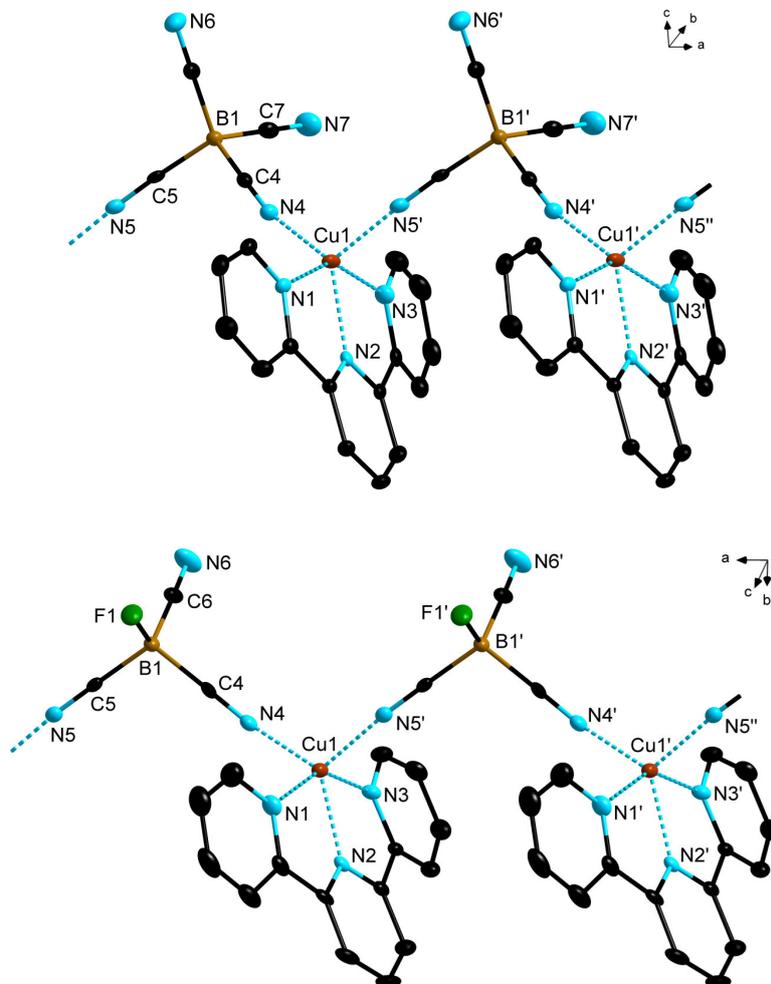


Abbildung 7.3.1.3 Ausschnitte aus den eindimensionalen Netzwerkstrukturen von $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{B}(\text{CN})_4\}]$ (oben) und $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ (unten, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2':6',2''-Terpyridin-Liganden sind nicht dargestellt).

In den Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{B}(\text{CN})_4\}]$ und $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_4\}]$ werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den nicht an Kupfer koordinierenden

Stickstoffatomen der Cyanoborat-Anionen und den Wasserstoffatomen der Terpyridin-Liganden ausgebildet, wodurch die einzelnen Kettenstränge untereinander verknüpft werden. Die H⋯N-Abstände weisen Werte von 2.539(2) bis 2.778(2) Å auf, woraus geschlossen werden kann, dass es sich hierbei um schwache Wasserstoffbrückenbindungen mit elektrostatischen Wasserstoff-Stickstoff-Wechselwirkungen handelt.^[124]

Die Verbindung $[\text{CuK}(\mu\text{-terpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Details zum Beugungsexperiment siehe Anhang Tabelle 12.5.6.3). In der Molekülstruktur von $[\text{CuK}(\mu\text{-terpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ im Kristall koordinieren zwei Terpyridin-Liganden über vier Stickstoffatome, in einer zweizähligen Konfiguration, verzerrt tetraedrisch an das Cu^{1+} -Kation. Der Diederwinkel beträgt $66.62(6)^\circ$, welcher durch die Ebenen zwischen dem Metallion und den Stickstoffatomen der zweizähligen gebundenen Terpyridin-Liganden definiert ist. Der dritte Pyridinring jedes Terpyridin-Liganden koordiniert an das Kalium-Kation, dessen stark verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre durch die Koordination von vier $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen vervollständigt wird (Abbildung 7.3.1.4). Die resultierende Molekülstruktur lässt sich als Ausschnitt einer Doppelhelix beschreiben. Dieses Strukturmotiv wurde bereits für die Molekülstrukturen von $[\text{Cu}_2(\mu\text{-terpy})_2][\text{PF}_6]_2$,^[254] $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{terpy})_2][\text{PF}_6]_2$ (Ph_2terpy = 6,6''-Diphenyl-2,2':6',2''-terpyridin)^[254] und $[\text{Cu}_2(\text{NCCH}_3)_2(\mu\text{-terpy})_2][\text{BPh}_4]_2$ diskutiert.^[255]

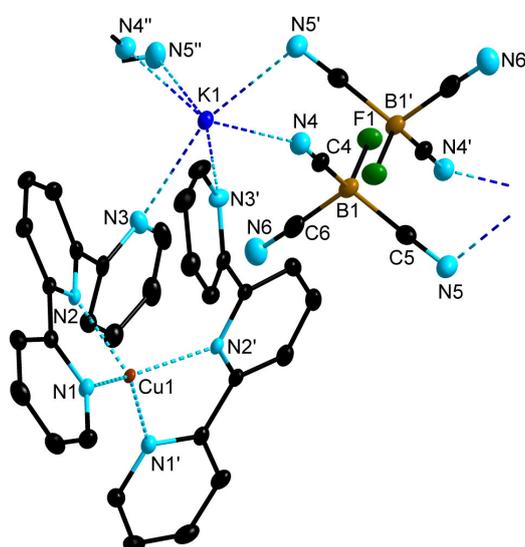


Abbildung 7.3.1.4 Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $[\text{CuK}(\mu\text{-terpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2':6',2''-Terpyridin-Liganden sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Cu1–N1 1.991(2), Cu1–N2 2.066(2), K1–N3 2.925(6), K1–N4 2.804(2), K1–N5' 2.946(2); N1–Cu1–N2 81.33(8), N1–Cu1–N1' 123.91(12), N1–Cu1–N2' 136.58(7), N2–Cu1–N2' 104.52(11), N3–K1–N4 84.92(6), N3–K1–N5' 163.66(6), N4–K1–N4'' 156.67(9), N4–K1–N5' 88.64(6).

Die Pyridinringe des Terpyridin-Liganden, die chelatisierend an das Kupferzentrum binden, weichen mit einem Winkel von $170.7(2)^\circ$ von der Koplanarität ab. Der dritte Pyridinring, der

an das Kalium-Kation bindet, ist aus dieser Ebene des Liganden um $-141.1(2)^\circ$ verdrillt. Die Cu–N-Bindungslängen zwischen den Terpyridin-Liganden und dem Kupfer(I)-Kation von $1.991(2)$ und $2.066(2)$ Å sind im Vergleich zu denen in den Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{B}(\text{CN})_4\}]$ und $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_4\}]$ leicht verkürzt (vgl. Tabelle 7.3.1.2). Die K–N-Abstände sind ähnlich zu denen in der Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]\cdot\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ und weisen Werte zwischen $2.804(2)$ bis $2.946(2)$ Å auf.

7.3.2 Einkristallstrukturen von Kupfer(II)-Komplexen

Für Strukturuntersuchungen durch Röntgenstrahlbeugung geeignete Kristalle der homoleptischen Kupfer(II)-Komplexe wurden entweder durch langsames Abdampfen des Lösemittels aus ihren Acetonitril-Lösungen oder durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in diese Lösungen erhalten.

Im Folgenden wird unter anderem eine Serie an Molekülstrukturen von fünffach-kooordinierten Kupfer(II)-Komplexen der Form $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{X}]\text{Y}$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{Y}]\text{Y}$, $[\text{Cu}(\text{L}^2)\text{X}]\text{Y}$ und $[\text{Cu}(\text{L}^2)\text{Y}_2]$ ($\text{L}^1 = \text{bpy}$, phen ; $\text{L}^2 = \text{terpy}$, pzbpy , bpp ; $\text{X} = \text{Cl}$, NO_3 , SCN , OAc ; $\text{Y} = [\text{BX}(\text{CN})_3]$ ($\text{X} = \text{CN}$, F , H)) diskutiert. Molekülstrukturen von fünffach-kooordinierten Kupfer(II)-Komplexen nehmen durch ihre umfangreiche Variabilität zwischen der idealisierten quadratisch-pyramidalen und trigonal-bipyramidalen Geometrie eine Sonderstellung ein.^[256-257] Um die Koordinationsgeometrie der quadratisch-pyramidal oder trigonal-bipyramidal fünffach-kooordinierten Kupfer(II)-Komplexe eindeutig zu bestimmen, entwickelte die Arbeitsgruppe um Addison speziell für fünffach-kooordinierte Systeme den systematisierten Indexparameter τ .^[258] Der Indexparameter τ wird durch die Formel $\tau = (\beta - \alpha)/60$ berechnet. Der Winkel α ist der zweitgrößte und β der größte bestimmte Bindungswinkel in der Molekülstruktur. Für eine perfekte quadratisch-pyramidale Geometrie ist $\tau = 0$ und für die perfekte trigonal-bipyramidale Geometrie ist $\tau = 1$.^[258]

Die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$ kristallisieren alle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und sind isotyp. Einzelheiten zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in der Tabelle 12.5.6.4 zusammengefasst und ausgewählte Bindungsparameter in der Tabelle 7.3.2.1 aufgeführt. In Abbildung 7.3.2.1 sind je eine Formeleinheit der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$ im Kristall dargestellt. Die Cu^{2+} -Kationen in den Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$ werden von zwei

Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Liganden und einem Chloro-Liganden verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, wie die Indexparameter τ von 0.83, 0.82 und 0.69 zeigen. Die beiden Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Liganden besitzen je ein Stickstoffatom (N2 und N4), das die apikale Position der trigonalen Bipyramide besetzt und ein Stickstoffatom (N1 und N3), welches die äquatoriale Position belegt. Dies spiegelt sich auch in den Cu–N-Abständen, welche für $d(\text{Cu}-\text{N}_{\text{ax.}})$ mit 1.970(2)–1.9831(13) Å im Gegensatz zu $d(\text{Cu}-\text{N}_{\text{äq.}})$ von 2.080(2)–2.1328(14) Å leicht verkürzt sind und den N2–Cu1–N4-Bindungswinkeln von 174.64(8)–175.73(8)° wider.

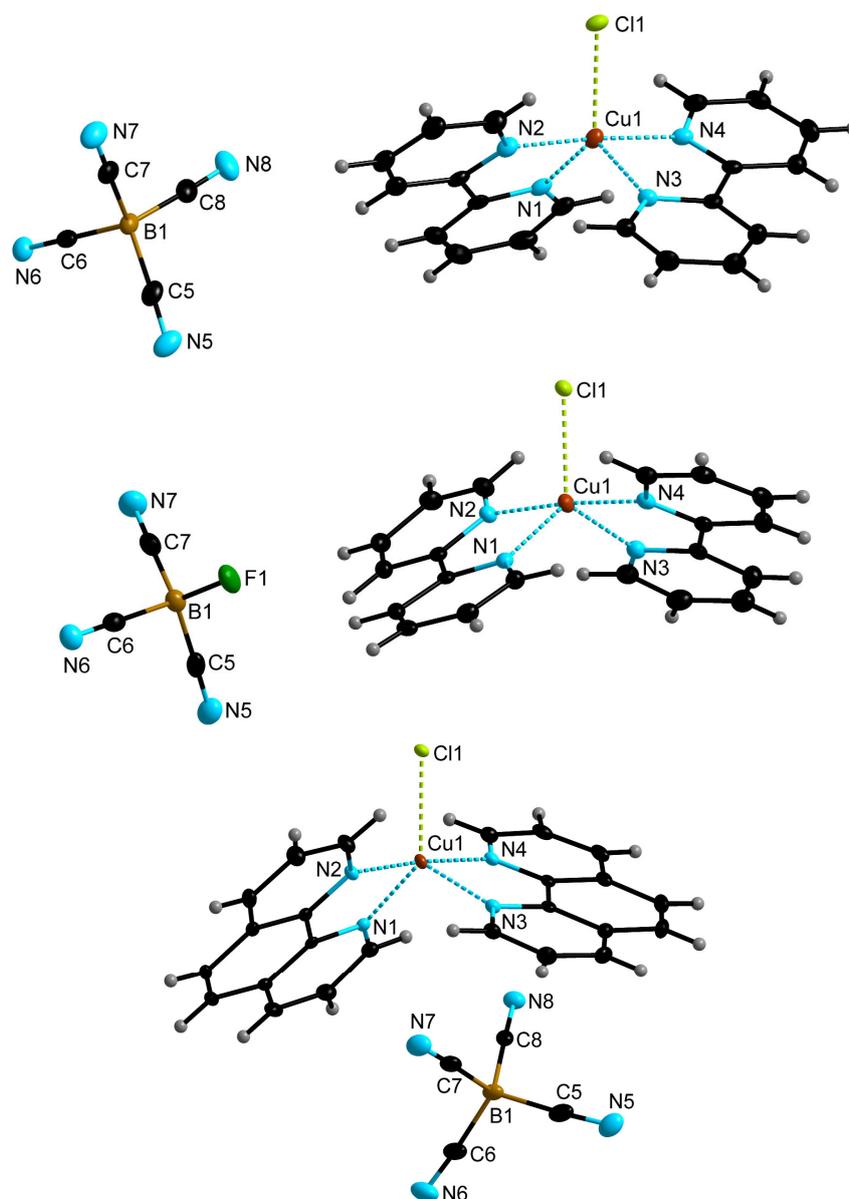


Abbildung 7.3.2.1 Je eine Formeleinheit von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (von oben nach unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 7.3.2.1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Molekülstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe [Cu(bpy)₂Cl][B(CN)₄], [Cu(bpy)₂Cl][BF(CN)₃], [Cu(phen)₂Cl][B(CN)₄], [Cu(bpy)₂NO₃][B(CN)₄], [Cu(bpy)₂NO₃][BF(CN)₃] und [Cu(phen)₂NO₃][B(CN)₄].^[a]

Parameter	[Cu(bpy) ₂ Cl][B(CN) ₄]	[Cu(bpy) ₂ Cl][BF(CN) ₃]	[Cu(phen) ₂ Cl][B(CN) ₄]	Parameter	[Cu(bpy) ₂ NO ₃][B(CN) ₄]	[Cu(bpy) ₂ NO ₃][BF(CN) ₃]	[Cu(phen) ₂ NO ₃][B(CN) ₄]
d(Cu1-N1)	2.085(2)	2.080(2)	2.0918(13)	d(Cu1-N1)	2.0373(13)	2.0589(14)	2.139(2)
d(Cu1-N2)	1.970(2)	1.974(2)	1.9831(13)	d(Cu1-N2)	1.9743(13)	1.9741(14)	1.984(2)
d(Cu1-N3)	2.098(2)	2.094(2)	2.1328(14)	d(Cu1-N3)	2.0988(13)	2.0636(14)	2.034(2)
d(Cu1-N4)	1.979(2)	1.976(2)	1.9906(13)	d(Cu1-N4)	1.9800(13)	1.9725(14)	1.980(2)
d(Cu1-C1)	2.3186(6)	2.3305(5)	2.3100(4)	d(Cu1-O1)	2.1056(11)	2.2775(15)	2.080(2)
∠(N1-Cu1-N2)	79.72(8)	80.00(7)	81.25(5)	d(Cu1-O2)	2.6812(15)	2.548(2)	2.698(2)
∠(N1-Cu1-N3)	118.09(7)	119.35(6)	115.51(5)	∠(N1-Cu1-N2)	80.89(5)	81.01(6)	81.27(7)
∠(N1-Cu1-N4)	99.15(7)	98.04(7)	96.21(5)	∠(N1-Cu1-N3)	120.62(5)	129.84(5)	124.48(7)
∠(N2-Cu1-N3)	96.88(7)	96.49(7)	96.33(5)	∠(N1-Cu1-N4)	100.36(5)	99.07(6)	99.41(7)
∠(N2-Cu1-N4)	175.73(8)	174.64(7)	174.88(5)	∠(N2-Cu1-N3)	97.51(5)	102.12(6)	97.35(8)
∠(N3-Cu1-N4)	79.98(7)	80.06(7)	80.70(5)	∠(N2-Cu1-N4)	177.99(5)	176.10(5)	179.32(8)
∠(N1-Cu1-C1)	126.17(5)	125.58(5)	133.66(4)	∠(N3-Cu1-N4)	80.50(5)	80.86(6)	82.25(8)
∠(N2-Cu1-C1)	92.04(6)	93.18(5)	92.02(4)	∠(N1-Cu1-O1)	139.48(5)	134.92(5)	90.55(7)
∠(N3-Cu1-C1)	115.69(5)	115.05(5)	110.78(4)	∠(N1-Cu1-O2)	87.25(5)	82.65(5)	140.05(6)
∠(N4-Cu1-C1)	91.93(6)	92.00(5)	92.94(4)	∠(N2-Cu1-O1)	91.29(5)	88.24(5)	89.24(7)
				∠(N2-Cu1-O2)	83.31(5)	83.96(6)	84.33(7)
				∠(N3-Cu1-O1)	99.76(5)	95.19(5)	144.91(7)
				∠(N3-Cu1-O2)	152.03(5)	147.43(5)	94.16(7)
				∠(N4-Cu1-O1)	88.77(5)	88.98(5)	90.77(7)
				∠(N4-Cu1-O2)	97.78(5)	93.17(5)	95.14(7)
τ ^[b]	0.83	0.82	0.69	τ ^[b]	0.64	0.69	0.65

[a] *d* in Å, ∠ in °; [b] τ = (β - α)/60.

Desweiteren weist der Komplex $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$ etwas längere Cu–N-Bindungen auf als die Komplexe $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (Tabelle 7.3.2.1). Die verbleibende äquatoriale Position in der trigonalen Bipyramide besetzt der Chloro-Ligand (Cl1) mit Cu–Cl-Abständen von 2.3100(4)–2.3305(5) Å. Die Cu–Cl- und Cu–N-Abstände sind ähnlich zu denen wie sie für literaturbekannte Molekülstrukturen von Kupfer(II)-Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{L})_2\text{X}]\text{Y}$ ((L = bpy, phen; X = Cl; Y = Anion) berichtet werden.^[259-270] Die Bisswinkel zwischen den Stickstoffatomen eines Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Liganden und dem Cu^{1+} -Kation betragen 79.72(8)–81.25(5)°, während die übrigen N–Cu–N-Bindungswinkel in einem Bereich zwischen 96.21(5)–119.35(8)° liegen (Tabelle 7.3.1). Die N–Cu–Cl-Bindungswinkel betragen 91.93(6)–133.66(4)°.

Die Kupfer(II)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{NO}_3][\text{BF}(\text{CN})_3]$ kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Der Komplex $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{CN})_4]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in der Tabelle 12.5.6.5 zusammengestellt. In der Tabelle 7.3.2.1 sind ausgewählte Bindungsparameter aufgeführt und in Abbildung 7.3.2.2 sind die Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{NO}_3][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{CN})_4]$ im Kristall dargestellt. Wie in den Molekülstrukturen der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$ weisen die Cu^{2+} -Kationen in den Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{NO}_3][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{CN})_4]$ eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung auf, wie die Indexparameter τ von 0.64, 0.69 und 0.65 zeigen. Die beiden Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Liganden besitzen je ein Stickstoffatom (N2 und N4), das die apikale Position der trigonalen Bipyramide besetzt und ein Stickstoffatom (N1 und N3), welches an die äquatoriale Position koordiniert. Die verbleibende äquatoriale Position in der trigonalen Bipyramide besetzt ein Sauerstoffatom des Nitrato-Liganden (O1). Die axialen (1.974(2)–1.984(2) Å) und äquatorialen Cu–N-Abstände (2.034(2)–2.139(2) Å) sind ähnlich zu denen in den Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (vgl. Tabelle 7.3.2.1). Für den Nitrato-Liganden werden zwei unterschiedliche Cu–O-Bindungslängen gefunden. So sind die Cu1–O1-Abstände mit 2.080(2)–2.2775(15) Å deutlich kürzer als die Cu1–O2-Abstände, welche in einem Bereich zwischen 2.548(2) und 2.698(2) Å liegen (Tabelle 7.3.2.1). Von unterschiedlichen Cu–O-Bindungslängen zwischen den Cu^{2+} -Kationen und den Sauerstoffatomen des Nitrato-Liganden wurde für die literaturbekannten Molekülstrukturen von Bis(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-^[271-273]

und Bis(1,10-phenanthrolin)kupfer(II)-Komplexen^[228, 274] berichtet. Die axialen N2–Cu1–N4-Bindungswinkel betragen 177.99(5), 176.10(5) und 179.32(8)° und weichen leicht vom idealen 180°-Winkel ab. Für die äquatorialen N–Cu–N- und N–Cu–O-Bindungswinkel werden Werte in Bereichen zwischen 120.62(5)–129.84(5)° und 90.55(7)–144.91(7)° beobachtet (Tabelle 7.3.2.1).

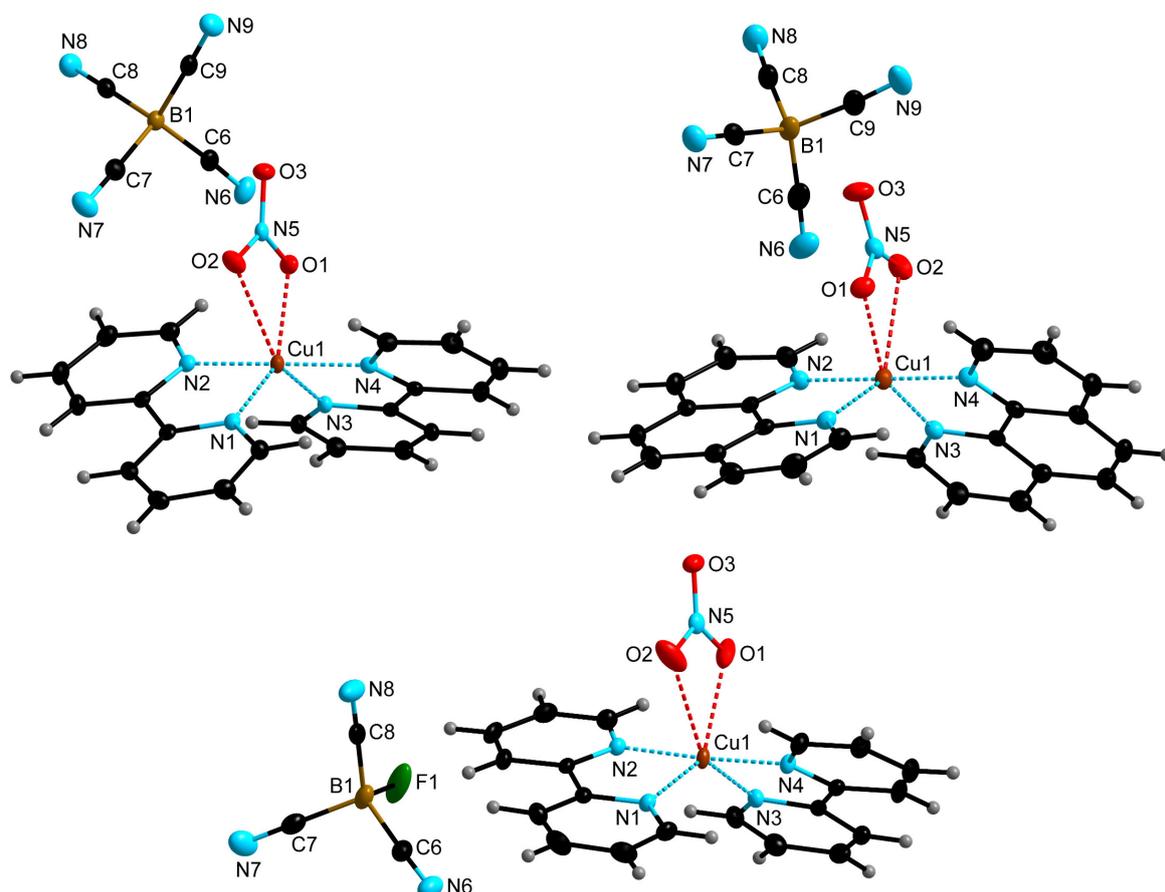


Abbildung 7.3.2.2 Je eine Formeleinheit von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{CN})_4]$ (links oben), $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{CN})_4]$ (rechts oben) und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Der Kupfer(II)-Komplex $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2\}_3(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{B}(\text{CN})_4]_4$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ (Details zum Beugungsexperiment siehe Anhang Tabelle 12.5.6.6). Die Molekülstruktur besteht aus dem vierfach positiv geladenen trinuklearen Kation $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2\}_3(\mu_3\text{-CO}_3)]^{4+}$ und vier $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen als Gegenionen. Zusätzlich kristallisiert pro Formeleinheit ein Lösemittelmolekül Acetonitril aus. Bisher sind nur drei Molekülstrukturen von Kupfer(II)-Komplexen mit ähnlichem Strukturmotiv bekannt. Dies sind die Komplexe $[\{\text{Cu}(\text{Medpt})_3\}_3(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{ClO}_4]_4$,^[275] $[\{\text{Cu}([\text{15}]\text{aneN}_3\text{O}_2)_3\}_3(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{ClO}_4]_4$ ^[276] und $[\{\text{Cu}(\text{tren})_3\}_3(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{ClO}_4]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.^[277] Anstelle des zweizähligen 2,2'-Bipyridin-Liganden wurden für diese Komplexe Bis(3-aminopropyl)methylamin (Medpt) und Tris(2-

aminoethyl)amin (tren), sowie der oxa-aza-Makrocyclus ([15]aneN₃O₂) als chelatisierende Liganden verwendet. Jedes Cu²⁺-Kation wird von je vier Stickstoffatomen von zwei Bipyridin-Liganden und einem Sauerstoffatom des CO₃²⁻-Anions koordiniert. Nach dem Addison-Kriterium^[258] weisen die drei Kupfer(II)-Kationen jeweils unterschiedliche Geometrien auf. Der Indexparameter τ beträgt für das Cu²⁺-Kation Cu1 0.53 und liegt somit zwischen der trigonal-bipyramidalen ($\tau = 1$) und quadratisch-pyramidalen ($\tau = 0$) Geometrie, sodass keine Aussage über die Geometrie der koordinativen Umgebung des Kations getroffen werden kann. Während das Cu²⁺-Kation Cu2 ($\tau = 0.73$) verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert ist, weist Cu3 ($\tau = 0.23$) eine verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie auf (Abbildung 7.3.2.3).

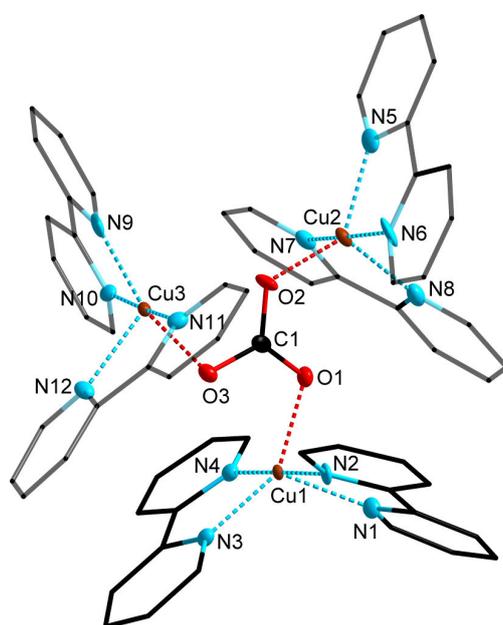


Abbildung 7.3.2.3 Molekülstruktur des $[\{Cu(bpy)_2\}_3(\mu_3-CO_3)]^{4+}$ -Kations im Kristall von $[\{Cu(bpy)_2\}_3(\mu_3-CO_3)][B(CN)_4] \cdot CH_3CN$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2'-Bipyridin-Liganden sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Cu1–N1 2.157(6), Cu1–N2 1.983(3), Cu1–N3 2.046(6), Cu1–N4 1.979(5), Cu1–O1 2.039(2), Cu2–N5 2.046(6), Cu2–N6 2.006(6), Cu2–N7 1.982(5), Cu2–N8 2.137(6), Cu2–O2 1.979(4), Cu3–N9 2.001(5), Cu3–N10 1.984(5), Cu3–N11 2.008(5), Cu3–N12 2.180(5), Cu3–O3 1.963(4), C1–O1 1.266(8), C1–O2 1.283(7), C1–O3 1.306(8); N1–Cu1–N2 79.6(2), N1–Cu1–N3 119.5(2), N1–Cu1–N4 99.9(2), N2–Cu1–N3 98.5(2), N2–Cu1–N4 178.9(2), N3–Cu1–N4 80.9(2), N1–Cu1–O1 93.1(2), N2–Cu1–O1 87.8(2), N3–Cu1–O1 147.4(2), N4–Cu1–O1 93.2(2), N5–Cu2–N6 80.2(2), N5–Cu2–N7 97.5(2), N5–Cu2–N8 110.3(2), N6–Cu2–N7 175.4(2), N6–Cu2–N8 97.1(2), N7–Cu2–N8 79.9(2), N5–Cu2–O2 131.7(2), N6–Cu2–O2 92.9(2), N7–Cu2–O2 91.6(2), N8–Cu2–O2 118.1(2), N9–Cu3–N10 81.3(2), N9–Cu3–N11 95.0(2), N9–Cu3–N12 108.7(2), N10–Cu3–N11 176.3(2), N10–Cu3–N12 102.3(2), N11–Cu3–N12 78.6(2), N9–Cu3–O3 162.3(2), N10–Cu3–O3 92.4(2), N11–Cu3–O3 91.2(2), N12–Cu3–O3 88.8(2).

Dies bringen auch die Winkelsummen zum Ausdruck, welche in der Dreiecksfläche der trigonalen Bipyramide aufgespannt zwischen den Atomen O2, N5 und O8 360.1° und in der Vierecksfläche der quadratischen Pyramide (O3, N9, N10, N11) 359.9° betragen und desweiteren die N6–Cu2–N7- (175.4(2)°), N9–Cu3–O3- (162.3(2)°) und N10–Cu3–N11-

Bindungswinkel ($176.3(2)^\circ$). Die Cu–N-Abstände von $1.979(5)$ – $2.180(5)$ Å liegen in ähnlichen Bereichen, wie die bereits vorgestellten Molekülstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe beobachtet werden (vgl. Tabelle 7.3.2.1). Die Cu–O-Bindungslängen betragen $2.039(2)$, $1.979(4)$ und $1.963(4)$ Å und sind vergleichbar mit denen in den Molekülstrukturen von $[\{\text{Cu}(\text{Medpt})\}_3(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{ClO}_4]_4$ ($1.963(9)$ – $1.980(8)$ Å),^[275] $[\{\text{Cu}([\text{15}]\text{aneN}_3\text{O}_2)\}_3(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{ClO}_4]_4$ ($1.935(7)$ Å)^[276] und $[\{\text{Cu}(\text{tren})\}_3(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{ClO}_4]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($1.922(8)$ – $1.933(6)$ Å).^[277]

Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{NCS}\}][\text{B}(\text{CN})_4]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Details zum Beugungsexperiment siehe Anhang Tabelle 12.5.6.6). Das Kupfer(II)-Kation ist fünffach koordiniert und wird verzerrt trigonal-bipyramidal ($\tau = 0.57$) von zwei Bipyridin- und dem Thiocyanato-Liganden koordiniert (Abbildung 7.3.2.4). Das Thiocyanat-Ion koordiniert über das Stickstoffatom an das Kupferzentrum, wodurch der Isothiocyanat-Komplex gebildet wird. Die Atome N1, N3 und N5 besetzen die äquatorialen und N2 und N4 die apikalen Positionen der trigonalen Bipyramide. Die Bisswinkel zwischen den Stickstoffatomen eines Bipyridin-Liganden und dem Cu^{2+} -Kation betragen $80.65(11)$ und $79.08(11)^\circ$. Der axiale N2–Cu1–N4-Bindungswinkel in der trigonalen Bipyramide ist $174.03(12)^\circ$. Die verbleibenden N–Cu–N-Bindungswinkel weisen Werte zwischen $94.60(12)$ und $139.86(11)^\circ$ auf. Die Cu–N-Bindungslängen zwischen den Bipyridin-Liganden und dem Cu^{2+} -Kation sind ähnlich zu denen der bereits vorgestellten Molekülstrukturen.

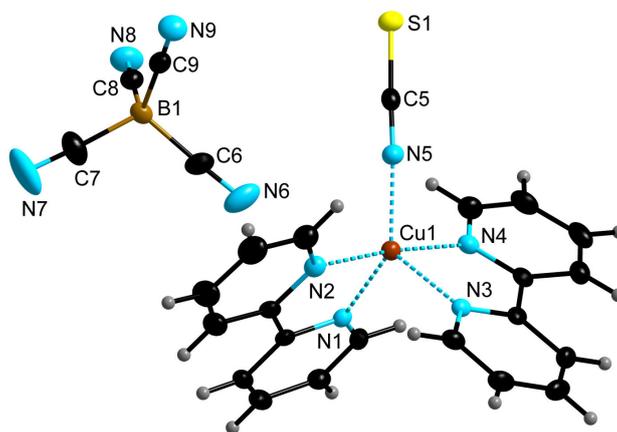


Abbildung 7.3.2.4 Eine Formeleinheit von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{NCS}\}][\text{B}(\text{CN})_4]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel $[\circ]$: Cu1–N1 $2.049(3)$, Cu1–N2 $1.981(3)$, Cu1–N3 $2.158(3)$, Cu1–N4 $2.004(3)$, Cu1–N5 $1.983(3)$, N5–C5 $1.163(5)$, S1–C5 $1.634(4)$; N1–Cu1–N2 $80.65(11)$, N1–Cu1–N3 $104.35(10)$, N1–Cu1–N4 $95.24(11)$, N1–Cu1–N5 $139.86(11)$, N2–Cu1–N3 $97.86(11)$, N2–Cu1–N4 $174.03(12)$, N2–Cu1–N5 $94.60(12)$, N3–Cu1–N4 $79.08(11)$, N3–Cu1–N5 $115.77(11)$, N4–Cu1–N5 $91.33(12)$, Cu1–N5–C5 $156.3(3)$, N5–C5–S1 $177.9(3)$.

Mit $1.983(3)$ Å ist der Abstand zwischen dem Stickstoffatom des Thiocyanat-Ions und dem Kupfer(II)-Kation ähnlich zu denen von Komplexen des Typs $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{NCS}\}]\text{X}$ ($\text{X} = [\text{BF}_4]^-$,^[278] SCN^- ,^[279] NO_3^- ,^[280] $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$,^[281] ClO_4^- ,^[282-283] $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$,^[284] $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^-$)^[285]. Die Linearität

(177.9(3)°) und die Bindungslängen (N5–C5 1.163(5) Å, S1–C5 1.634(4) Å) des SCN⁻-Anions werden durch die Koordination an das Cu²⁺-Kation nicht beeinflusst.^[286]

Die Kupfer(II)-Komplexe [Cu(bpy)₂{BH(CN)₃}] [BH(CN)₃], [Cu(bpy)₂{BF(CN)₃}] [BF(CN)₃] und [Cu(phen)₂{BH(CN)₃}] [BH(CN)₃] kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c*. Der Komplex [Cu(bpy)₂{B(CN)₄}] [B(CN)₄] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* und [Cu(phen)₂{BF(CN)₃}] [BF(CN)₃] in der triklinen Raumgruppe *P*1̄. Ein [BF(CN)₃]⁻-Anion in der Molekülstruktur der Verbindung [Cu(phen)₂{BF(CN)₃}] [BF(CN)₃] ist über mehrere Positionen fehlgeordnet. Zusätzlich kristallisieren in den Molekülstrukturen von [Cu(phen)₂{BH(CN)₃}] [BH(CN)₃] und [Cu(phen)₂{BF(CN)₃}] [BF(CN)₃] pro Formeleinheit 0.67 MeCN-Moleküle aus. Einzelheiten zu den Messungen sind im Anhang in den Tabellen 12.5.6.9 und 12.5.6.10 zusammengefasst und ausgewählte experimentelle Bindungsparameter in der Tabelle 7.3.2.2 aufgeführt. In Abbildung 7.3.2.5 sind die Molekülstrukturen der Komplexe [Cu(bpy)₂{B(CN)₄}] [B(CN)₄] [Cu(bpy)₂{BH(CN)₃}] [BH(CN)₃] und [Cu(bpy)₂{BF(CN)₃}] [BF(CN)₃] und in Abbildung 7.3.2.6 die Molekülstrukturen von [Cu(phen)₂{BH(CN)₃}] [BH(CN)₃] und [Cu(phen)₂{BF(CN)₃}] [BF(CN)₃] im Kristall dargestellt. In allen Molekülstrukturen weist das Cu²⁺-Kation eine Koordinationszahl von fünf auf. Das Kupfer(II)-Kation wird verzerrt trigonal-bipyramidal ($\tau = 0.76\text{--}0.93$) von zwei Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Liganden und einem Cyanoborat-Anion koordiniert, während das zweite Borat-Anion keine Bindung mit dem Cu²⁺-Kation eingeht (Abbildungen 7.3.2.5 und 7.3.2.6). Die Cyanoborat-Anionen koordinieren dabei über eines der Stickstoffatome der Cyanogruppe an das Kupferzentrum. Die beiden Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Liganden besitzen je ein Stickstoffatom (N2 und N4), das die apikale Position der trigonalen Bipyramide besetzt, und ein Stickstoffatom (N1 und N3), welches an die äquatoriale Position koordiniert. Die verbleibende äquatoriale Position in der trigonalen Bipyramide wird durch das Stickstoffatom (N5) der Cyanogruppe des Borat-Anions besetzt. Für die axialen N2–Cu1–N4-Bindungswinkel in der trigonalen Bipyramide liegen die Werte in einem Bereich von 176.18(7)–179.18(6)° und für die äquatorialen N–Cu–N-Bindungswinkel zwischen 101.81(6) und 130.21(6)°. Die Bisswinkel zwischen den Stickstoffatomen eines Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Liganden und dem Cu²⁺-Kation sind in den Bis(1,10-phenanthrolin)kupfer(II)-Komplexen (81.70(9)–82.1(3)°) etwas größer, als in den Bis(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexen (80.48(8)–81.06(6)°). Die axialen Cu–N-Bindungslängen (1.9717(14)–1.990(2) Å) sind im Gegensatz zu den äquatorialen Cu–N-Bindungslängen (2.034(2)–2.133(7) Å) leicht verkürzt, was eine Stauchung der trigonalen Bipyramide entlang der N2–Cu1–N4-Achse zur Folge hat.

Tabelle 7.3.2.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Molekülstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe [Cu(bpy)₂{B(CN)₄}]₂[B(CN)₃], [Cu(bpy)₂{B(CN)₃}]₂[BH(CN)₃][BF(CN)₃], [Cu(bpy)₂{BF(CN)₃}]₂[B(CN)₃], [Cu(phen)₂{B(CN)₃}]₂[BH(CN)₃] und [Cu(phen)₂{BF(CN)₃}]₂[BF(CN)₃].^[a]

Parameter	[Cu(bpy) ₂ {B(CN) ₄ }] ₂ [B(CN) ₃]	[Cu(bpy) ₂ {B(CN) ₃ }] ₂ [BH(CN) ₃]	[Cu(bpy) ₂ {BF(CN) ₃ }] ₂ [B(CN) ₃]	[Cu(phen) ₂ {B(CN) ₃ }] ₂ [BH(CN) ₃]	[Cu(phen) ₂ {BF(CN) ₃ }] ₂ [BF(CN) ₃]
d(Cu1-N1)	2.034(2)	2.072(2)	2.0652(15)	2.065(2)	2.058(6)
d(Cu1-N2)	1.972(2)	1.979(2)	1.9717(14)	1.990(2)	1.979(7)
d(Cu1-N3)	2.065(2)	2.065(2)	2.0552(14)	2.062(2)	2.063(6)
d(Cu1-N4)	1.985(2)	1.980(2)	1.9706(14)	1.988(2)	1.989(6)
d(Cu1-N5)	2.121(2)	2.054(2)	2.058(2)	2.054(2)	2.113(7)
∠(N1-Cu1-N2)	81.06(6)	80.48(8)	80.62(6)	81.70(9)	81.8(3)
∠(N1-Cu1-N3)	130.21(6)	119.19(7)	118.67(5)	125.11(9)	127.3(2)
∠(N1-Cu1-N4)	100.46(7)	98.42(8)	98.98(6)	97.32(9)	99.3(3)
∠(N1-Cu1-N5)	127.98(7)	122.04(8)	121.80(6)	116.69(9)	117.0(3)
∠(N2-Cu1-N3)	100.91(7)	97.83(8)	98.62(6)	98.22(9)	96.7(3)
∠(N2-Cu1-N4)	176.18(7)	177.70(8)	179.18(6)	178.76(9)	178.7(3)
∠(N2-Cu1-N5)	89.36(7)	91.66(8)	90.92(6)	87.86(9)	86.6(3)
∠(N3-Cu1-N4)	80.83(7)	80.90(8)	80.93(6)	81.71(9)	82.1(3)
∠(N3-Cu1-N5)	101.81(6)	118.77(8)	119.53(6)	118.17(9)	115.6(3)
∠(N4-Cu1-N5)	86.95(7)	90.64(8)	89.90(6)	93.26(9)	92.6(3)
∠(Cu1-N5-C5)	160.8(2)	166.9(2)	170.12(14)	164.2(2)	164.4(7)
τ ^[b]	0.76	0.93	0.97	0.89	0.86

[a] d in Å, ∠ in °; [b] τ = (β - α)/60.

Die Cu–N-Abstände von 2.054(2)–2.133(7) Å zwischen dem koordinierenden Stickstoffatom der Cyanogruppe des entsprechenden Cyanoborat-Anions und dem Cu²⁺-Kation zeigen keine signifikanten Unterschiede, sodass keine Aussage darüber getroffen werden kann, welches Cyanoborat-Anion stärker an das Kupferzentrum koordiniert (Tabelle 7.3.2.2). Die experimentell bestimmten Bindungsparameter in den Molekülstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe mit koordinierten Cyanoborat-Anionen stehen in guter Übereinstimmung mit denen von literaturbekannten Molekülstrukturen mit Anionen, welche ebenfalls Cyanogruppen besitzen, wie z. B. Tricyanomethanid- ([C(CN)₃]⁻),^[287] Cyanat- (OCN⁻),^[288] Dicyanamid- ([N(CN)₂]⁻)^[289-292] und Octacyanowolframat-Anionen ([W(CN)₈]³⁻).^[293]

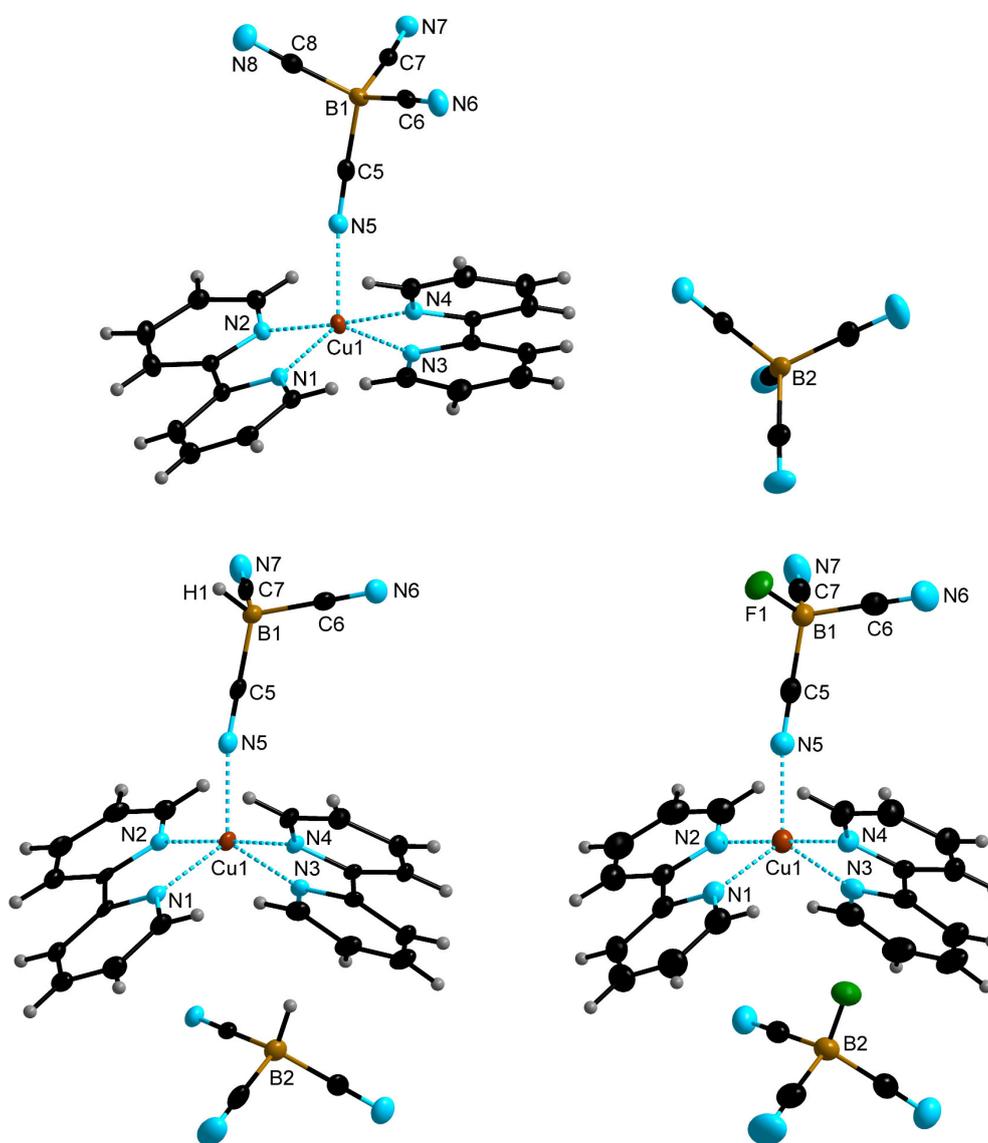


Abbildung 7.3.2.5 Je eine Formeleinheit von [Cu(bpy)₂[B(CN)₄]][B(CN)₄] (oben), [Cu(bpy)₂{BH(CN)₃}] [BH(CN)₃] (links unten) und [Cu(bpy)₂{BF(CN)₃}] [BF(CN)₃] (rechts unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

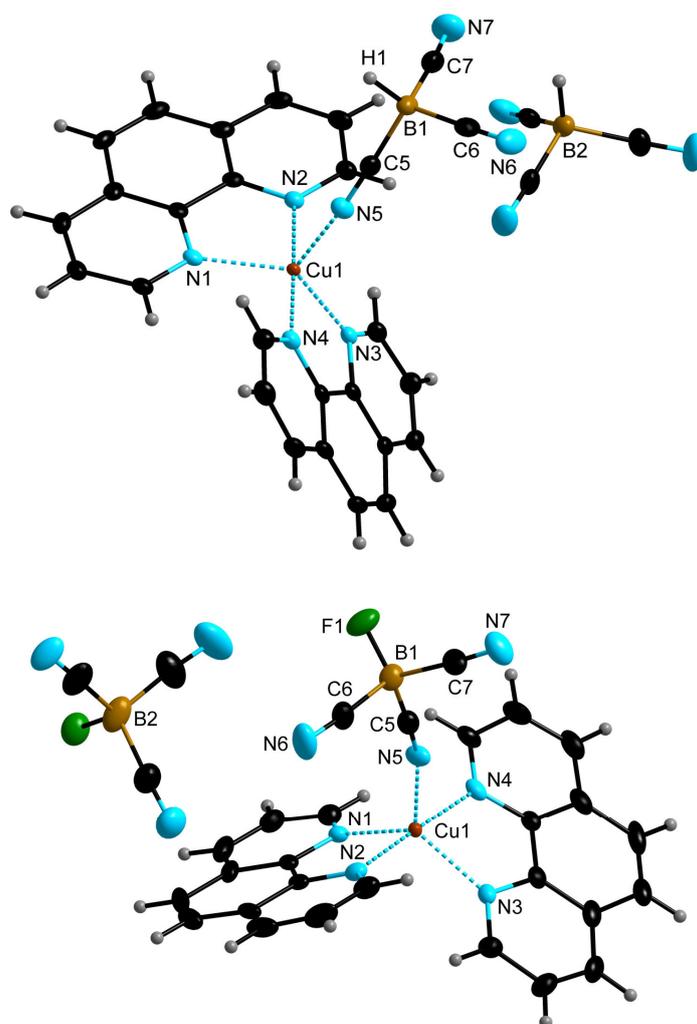


Abbildung 7.3.2.6 Je eine Formeleinheit von $[\text{Cu}(\text{phen})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ (oben) und $[\text{Cu}(\text{phen})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Details zum Beugungsexperiment siehe Anhang Tabelle 12.5.6.11). Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Molekülstrukturen der Bis(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe weist das Kupfer(II)-Kation in der Struktur von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$ keine trigonal-bipyramidale Geometrie auf, sondern wird oktaedrisch von zwei Bipyridin-Liganden und zwei Stickstoffatomen der Cyanogruppen von je einem $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion koordiniert (Abbildung 7.3.2.7). Die Cyanoborat-Anionen sind in der *cis*-Konfiguration angeordnet. Das Oktaeder ist aufgrund des Jahn-Teller-Effekts stark verzerrt und weicht von der idealen Oktaeder-Geometrie ab.^[147, 294] Die Koordination von zwei $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen an das Cu^{2+} -Kation kann damit begründet werden, dass dieses Anion stärker koordinierend ist als die Cyanoborat-Anionen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$. Dies ist auf die größere Basizität bzw. das bessere Donorvermögen des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions zurückzuführen. Dieser Trend

wird durch die Frequenzen der NH-Streckschwingungen der korrespondierenden Tri-*n*-octylammonium-Salze bestätigt, welche ein Maß für die koordinierenden Eigenschaften der Borat-Anionen sind (vgl. Tabelle 2.3.1 Kapitel 2.3).^[38, 106-107] Für die koordinierenden Stickstoffatome der Cyanogruppen werden zwei stark unterschiedliche Cu–N-Abstände (2.014(3) Å (Cu1–N5) und 2.875(3) Å (Cu1–N6)) gefunden, welche kürzer sind als die Summe der van-der-Waals-Radien von Kupfer und Stickstoff (2.95 Å).^[295] Die Bipyridin-Liganden besitzen je ein Stickstoffatom (N2 und N4), welche die axialen Positionen und ein Stickstoffatom (N1 und N3), das die äquatorialen Positionen des Oktaeders besetzen. Die äquatorialen Cu–N-Bindungen (2.037(3) und 2.188(3) Å) sind etwas länger als die axialen (1.973(2) und 1.986(3) Å), wodurch das Oktaeder entlang der N2–Cu1–N4-Achse gestaucht ist. Der Bindungswinkel N2–Cu1–N4-Achse beträgt 174.09(10)° und die verbleibenden N–Cu–N-Bindungswinkel liegen zwischen 78.59(10) und 169.36(9)°. Die bestimmten Bindungsparameter in der Molekülstruktur von [Cu(bpy)₂{BH₂(CN)₂}₂] sind ähnlich zu denen in den Strukturen von [Cu(bpy)₂{Ag(CN)₂}₂]^[296] und ^{1-∞}[Cu(bpy)₂{Pt(CN)₄}].^[297]

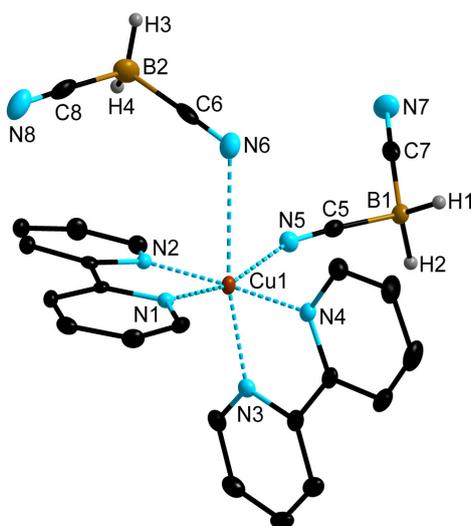


Abbildung 7.3.2.7 Eine Formeleinheit von [Cu(bpy)₂{BH₂(CN)₂}₂] im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2'-Bipyridin-Liganden sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Cu1–N1 2.037(3), Cu1–N2 1.973(2), Cu1–N3 2.188(3), Cu1–N4 1.986(3), Cu1–N5 2.014(3), Cu1–N6 2.875(3); N1–Cu1–N2 81.17(10), N1–Cu1–N3 103.76(10), N1–Cu1–N4 92.97(11), N1–Cu1–N5 163.12(11), N1–Cu1–N6 84.70(10), N2–Cu1–N3 101.96(10), N2–Cu1–N4 174.09(10), N2–Cu1–N5 96.68(11), N2–Cu1–N6 85.53(9), N3–Cu1–N4 78.59(10), N3–Cu1–N5 93.08(10), N3–Cu1–N6 169.36(9), N4–Cu1–N5 89.15(11), N4–Cu1–N6 94.72(9), N5–Cu1–N6 78.43(10), Cu1–N5–C5 163.3(), Cu1–N6–C6 113.0(2).

Die Tris(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]_2$ kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $I2/a$ und $C2/c$. Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in der Tabelle 12.5.6.11 zusammengefasst und ausgewählte experimentelle Bindungsparameter in den Molekülstrukturen in der Tabelle 7.3.2.3 aufgeführt.

Tabelle 7.3.2.3 Ausgewählte experimentelle Bindungslängen und -winkel in den $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Kationen von $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]_2$.^[a]

Parameter	$[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$ ^[246]	$[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]_2$
$d(\text{Cu1-N1})$	2.026(2)	2.039(2)
$d(\text{Cu1-N2})$	2.293(2)	2.273(2)
$d(\text{Cu1-N3})$	2.047(2)	2.047(2)
$\angle(\text{N1-Cu1-N1}')$	80.13(9)	80.09(9)
$\angle(\text{N1-Cu1-N2})$	89.95(6)	95.86(6)
$\angle(\text{N1-Cu1-N3})$	165.56(7)	170.35(6)
$\angle(\text{N1-Cu1-N3}')$	96.34(7)	94.52(6)
$\angle(\text{N2-Cu1-N2}')$	179.56(8)	171.19(8)
$\angle(\text{N2-Cu1-N3})$	76.02(6)	76.12(6)

[a] d in Å, \angle in °.

Die Cu^{2+} -Kationen in den Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]_2$ werden von sechs Stickstoffatomen der drei Bipyridin-Liganden koordiniert. Die Kupfer(II)-Zentren in den $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Kationen, die sich auf einer zweizähligen Achse befinden, zeigen verzerrt oktaedrische Koordination (Abbildung 7.3.2.8). Dies ist auf den Aufbau des Bipyridin-Liganden und den daraus resultierenden Bisswinkeln von $76.02(6)$ – $80.13(9)^\circ$ (Tabelle 7.3.2.3) zurückzuführen. Die Jahn-Teller-Verzerrung spiegelt sich in den stark unterschiedlichen Cu–N-Abständen von $2.293(3)$ Å bzw. $2.273(3)$ Å im Vergleich zu denen von 2.026 – $2.047(3)$ Å wider. Die Oktaeder in den Strukturen von $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]_2$ sind beide entlang der $\text{N2-Cu1-N2}'$ -Achse gestreckt, wobei der $\text{N2-Cu1-N2}'$ -Bindungswinkel von $171.19(8)^\circ$ in der Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]_2$ kleiner ist, als der in der Struktur von $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$ mit $179.56(8)^\circ$. Die gefundenen Bindungslängen und Bindungswinkel stehen in guter Übereinstimmung zu denen in den Molekülstrukturen anderer Tris(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe, wie z. B. $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{ClO}_4]_2$,^[298-300] $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$,^[301] $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$,^[302] $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{BPh}_4]_2$ ^[303] und $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$.^[304] Die Bindungsparameter in den Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ und $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ ähneln denen von $[\text{2MOP}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$ ^[305] (2MOP = 2-Methyl-3-oxazolidin-1'-spiropyrrolidinium) und $\text{Cs}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$.^[10]

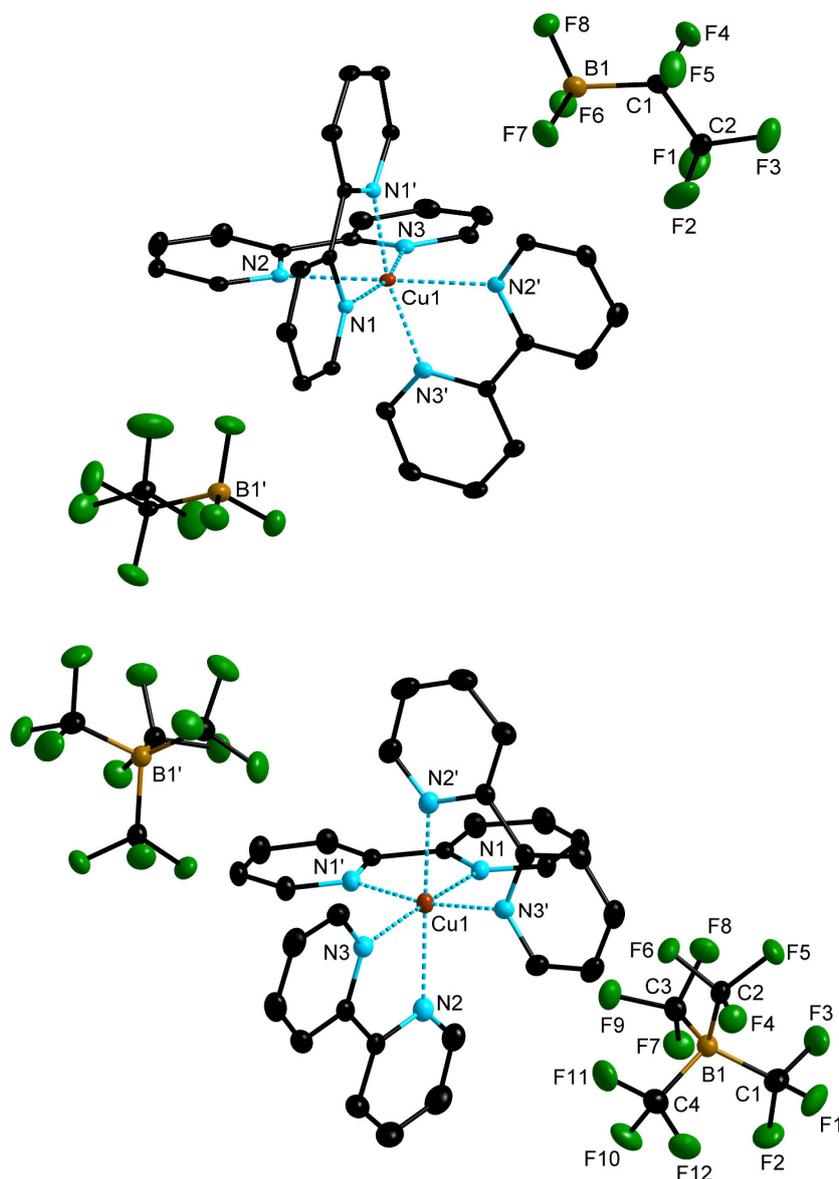


Abbildung 7.3.2.8 Je eine Formeleinheit von $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$ ^[246] (oben) und $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]_2$ (unten) im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2'-Bipyridin-Liganden sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in dem $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ -Anion: B1–C1 163.0(4), C1–C2 152.2(3), B1–F1 138.6(3), B1–F2 140.3(3), B1–F3 139.0(3), C1–F4 137.9(2), C1–F5 137.9(3), C2–F6 133.0(3), C2–F7 134.1(3), C2–F8 132.5(3); B1–C1–C2 118.6(2) und in dem $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion: B1–C1 1.619(3), B1–C2 1.617(3), B1–C3 1.621(3), B1–C4 1.626(3), C1–F1 1.356(3), C1–F2 1.359(2), C1–F3 1.360(3); C1–B1–C2 110.0(2), C1–B1–C3 109.5(2), C1–B1–C4 109.6(2), C2–B1–C3 109.3(2), C2–B1–C4 109.1(2), C3–B1–C4 109.4(2), B1–C1–F1 114.1(2), B1–C1–F2 113.7(2), B1–C1–F3 113.2(2), F1–C1–F2 105.1(2), F1–C1–F3 104.9(2), F2–C1–F3 104.7(2).

Der dinukleare Kupfer(II)-Komplex $[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Details zum Beugungsexperiment siehe Anhang Tabelle 12.5.6.6). Ein $[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anion ist über mehrere Positionen fehlgeordnet. Jedes Kupfer(II)-Zentrum wird durch zwei Stickstoffatome eines 2,2'-Bipyridin-Liganden, zwei Sauerstoffatome des Oxalato-Liganden und zwei Stickstoffatome der Cyanogruppe zweier unterschiedlicher $[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen in einer verzerrt oktaedrischen Geometrie koordiniert (Abbildung 7.3.2.9). Der Oxalato-Ligand koordiniert verbrückend zwischen den beiden Cu^{2+} -Kationen. Die $[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen koordinieren ebenfalls verbrückend zwischen den Kupfer(II)-Zentren unter Ausbildung eines dreidimensionalen Koordinationspolymers. Die Stickstoffatome der Bipyridin- und die Sauerstoffatome des Oxalato-Liganden besetzen die äquatorialen Positionen des Oktaeders und bilden die Basisebene, während die Stickstoffatome der Cyanogruppen der Borat-Anionen an die apikalen Positionen des Oktaeders koordinieren. Die Cu–N-Bindungslängen zwischen den Bipyridin-Liganden und den Cu^{2+} -Kation weisen Werte von 1.969(3)–1.982(3) Å auf und die Cu–O-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 1.959(2) bis 1.991(2) Å. Die Cu–N- und Cu–O-Abstände sind ähnlich zu denen in den Molekülstrukturen der Komplexe $\{[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\{\text{NO}_3\}_2]\},^{[306]}$ $[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)[\text{ClO}_4]_2\},^{[307]}$ $[\{\text{Cu}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\{\text{NO}_3\}_2\},^{[308]}$ $[\{\text{Cu}(\text{phen})\}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)[\text{NO}_3]_2\},^{[309]}$ und $[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{DMF})_2][\text{ClO}_4]_2$ (DMF = Dimethylformamid).^[310] Die Cu–N-Abstände zwischen den Cu^{2+} -Kationen und den Cyanoborat-Anionen von 2.330(3) bis 2.609(3) Å sind signifikant länger, so dass die beiden Oktaeder entlang der N5–Cu1–N10'- und der N7'–Cu2–N8-Achse gestreckt sind. Die axialen N5–Cu1–N10'- und N7'–Cu2–N8-Bindungswinkel betragen 176.5(3) bzw. 177.97°. Für die Bisswinkel zwischen den Stickstoffatomen der Bipyridin-Liganden und dem Cu^{2+} -Kation (82.02(11) und 82.29(11)°) werden im Vergleich zu den Bisswinkeln zwischen den Cu^{2+} -Kationen und dem Oxalato-Liganden (85.31(9) und 85.48(9)°) kleinere Werte beobachtet.

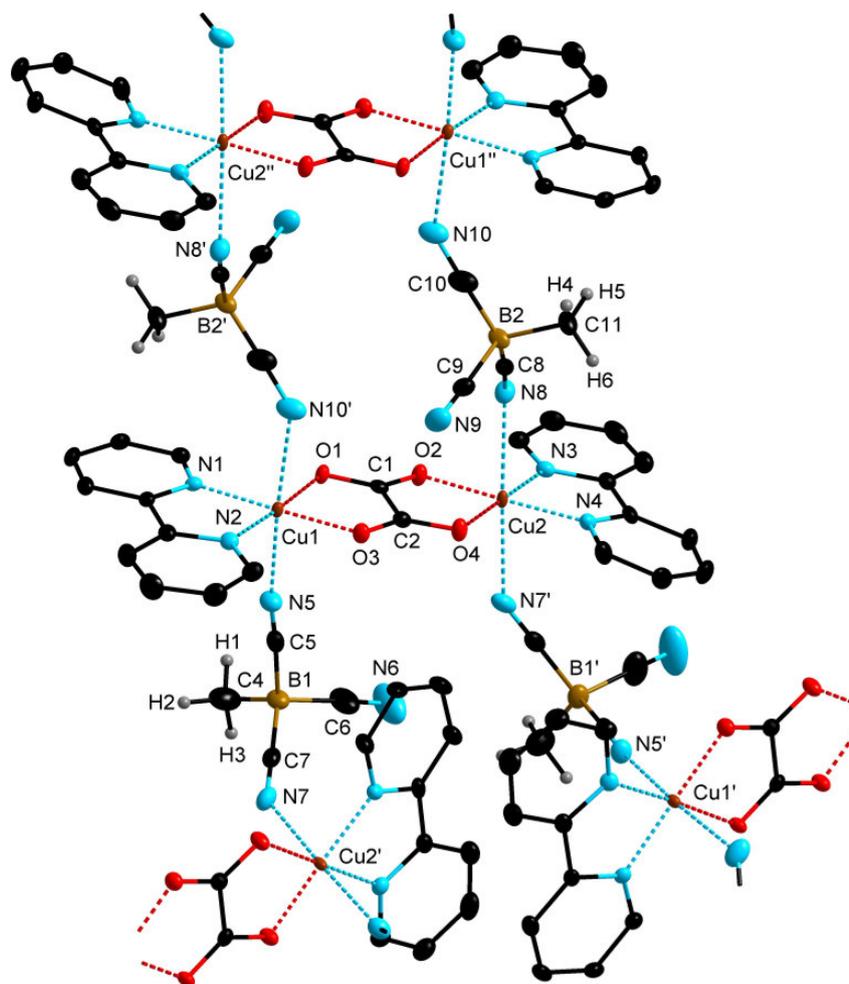


Abbildung 7.3.2.9 Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ im Kristall (Schwingeellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2'-Bipyridin-Liganden sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Cu1–N1 1.982(3), Cu1–N2 1.969(3), Cu1–N5 2.330(3), Cu1–N10' 2.550(11), Cu1–O1 1.963(2), Cu1–O3 1.991(2), Cu2–N3 1.973(3), Cu2–N4 1.978(3), Cu2–N8 2.609(3), Cu2–N7' 2.512(3), Cu2–O2 1.959(2), Cu2–O4 1.972(2), C1–O1 1.256(4), C1–O2 1.249(4), C2–O3 1.255(4), C2–O4 1.258(4), C1–C2 1.546(4); N1–Cu1–N2 82.02(11), N1–Cu1–N5 92.28(11), N1–Cu1–N10' 90.4(3), N2–Cu1–N5 93.1(1), N2–Cu1–N10' 89.4(2), N5–Cu1–N10' 176.5(3), N1–Cu1–O1 95.56(10), N1–Cu1–O3 177.8(1), N2–Cu1–O1 176.79(10), N2–Cu1–O3 98.04(10), N5–Cu1–O1 89.09(10), N5–Cu1–O3 89.75(10), N10'–Cu1–O1 88.4(2), N10'–Cu1–O3 87.6(3), O1–Cu1–O3 85.31(9), N3–Cu2–N4 82.29(11), N3–Cu2–N7' 87.59(11), N3–Cu2–N8 92.09(11), N4–Cu2–N7' 82.55(11), N7'–Cu2–N8 177.97(9), N3–Cu2–N4 82.29(11), N3–Cu2–O2 94.78(10), N3–Cu2–O4 179.47(10), N4–Cu2–O2 177.07(10), N4–Cu2–O4 97.45(10), N7'–Cu2–O2 97.36(9), N7'–Cu2–O4 91.90(9), N8–Cu2–O2 84.66(9), N8–Cu2–O4 88.40(10), O2–Cu2–O4 85.48(9).

Die homoleptischen Kupfer(II)-Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{L})_2][\text{BX}(\text{CN})_3]_2$ ($\text{L} = \text{terpy}, \text{pzbpy}, \text{bpp}$; $\text{X} = \text{CN}, \text{F}, \text{CH}_3$) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Komplexe $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ in den monoklinen Raumgruppen $P2_1$ bzw. $P2_1/c$. Die 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin-Liganden in den Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ sind über mehrere Positionen fehlgeordnet. Einzelheiten zu den Messungen sind im Anhang in den Tabellen 12.5.6.12 und 12.5.6.13 zusammengestellt und ausgewählte Bindungsparameter in der Tabelle 7.3.2.4 aufgeführt.

Tabelle 7.3.2.4 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Molekülstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe [Cu(terpy)₂][B(CN)₄]₂, [Cu(terpy)₂][BH(CN)₃]₂, [Cu(terpy)₂][CH₃B(CN)₃]₂, [Cu(pzppy)₂][B(CN)₄]₂, [Cu(pzppy)₂][BH(CN)₃]₂ und [Cu(bpp)₂][BF(CN)₃]₂.^[a]

Parameter	[Cu(terpy) ₂][B(CN) ₄] ₂	[Cu(terpy) ₂][BH(CN) ₃] ₂	[Cu(terpy) ₂][CH ₃ B(CN) ₃] ₂	[Cu(pzppy) ₂][B(CN) ₄] ₂	[Cu(pzppy) ₂][BH(CN) ₃] ₂	[Cu(bpp) ₂][BF(CN) ₃] ₂
d(Cu1–N1)	2.196(2)	2.307(3)	2.226(2)	2.170(11)	2.22(2)	2.316(2)
d(Cu1–N2)	1.9946(15)	2.034(3)	1.976(2)	2.005(11)	1.988(7)	2.033(2)
d(Cu1–N3)	2.2070(15)	2.260(3)	2.206(7)	2.296(10)	2.40(2)	2.297(2)
d(Cu1–N4)	2.132(2)	2.068(3)	2.148(2)	2.071(6)	1.99(2)	2.071(2)
d(Cu1–N5)	1.9591(15)	1.952(3)	1.964(2)	1.992(7)	1.968(6)	1.985(2)
d(Cu1–N6)	2.1647(15)	2.059(4)	2.134(2)	2.053(10)	2.33(2)	2.057(2)
∠(N1–Cu1–N2)	77.23(6)	75.23(13)	77.16(7)	77.3(4)	77.5(6)	74.74(7)
∠(N1–Cu1–N3)	154.61(6)	151.65(12)	153.78(8)	152.8(4)	154.5(7)	149.71(7)
∠(N1–Cu1–N4)	97.15(6)	93.46(12)	93.72(7)	90.0(4)	91.5(9)	96.39(7)
∠(N1–Cu1–N5)	107.87(6)	103.08(13)	98.78(7)	110.8(3)	101.5(6)	109.25(7)
∠(N1–Cu1–N6)	87.48(6)	90.37(12)	89.10(7)	98.5(5)	94.0(8)	88.06(7)
∠(N2–Cu1–N3)	77.50(6)	76.49(13)	77.79(7)	75.7(4)	77.1(4)	74.98(7)
∠(N2–Cu1–N4)	99.51(6)	99.32(13)	95.50(8)	106.3(3)	100.5(6)	103.44(7)
∠(N2–Cu1–N5)	174.77(6)	177.44(14)	172.66(8)	170.8(4)	178.9(3)	175.68(7)
∠(N2–Cu1–N6)	103.60(6)	101.97(13)	107.40(8)	101.0(4)	103.0(5)	100.28(7)
∠(N3–Cu1–N4)	89.33(6)	93.03(13)	96.33(7)	89.4(4)	90.8(8)	89.67(7)
∠(N3–Cu1–N5)	97.45(6)	105.25(13)	106.94(8)	96.3(4)	103.9(4)	101.04(7)
∠(N3–Cu1–N6)	96.15(6)	93.52(13)	91.00(7)	89.4(4)	93.9(6)	98.22(7)
∠(N4–Cu1–N5)	78.92(6)	78.79(14)	78.54(8)	78.5(3)	78.9(6)	78.00(7)
∠(N4–Cu1–N6)	156.87(6)	158.65(13)	156.96(8)	152.5(4)	156.4(7)	156.21(7)
∠(N5–Cu1–N6)	78.10(6)	79.88(14)	78.43(8)	74.1(4)	77.5(5)	78.47(7)

[a] d in Å, ∠ in °.

Abbildung 7.3.2.10 zeigt die Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]_2$ im Kristall und in Abbildung 7.3.2.11 sind die Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Cu}(\text{bpp})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ dargestellt. Für alle Kupfer(II)-Komplexe sind in den Molekülstrukturen die dreizähligen Liganden 2,2':6',2''-Terpyridin, 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin bzw. 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin meridional angeordnet. Die Kupfer(II)-Zentren in den $[\text{Cu}(\text{terpy})_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2]^{2+}$ und $[\text{Cu}(\text{bpp})_2]^{2+}$ -Kationen zeigen eine, für Cu^{2+} ($3d^9$) übliche, verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung, welche auf dem Jahn-Teller-Effekt basiert.^[147, 294, 311] Die Cu–N-Bindungslängen können in drei Gruppen unterteilt werden. So sind die Cu–N-Bindungen der N1–Cu1–N3-Achse lang (2.170(11)–2.40(2) Å), die der N2–Cu1–N5-Achse kurz (1.9591(15)–2.033(2) Å) und für die der N4–Cu1–N6-Achse (2.053(10)–2.1647(15) Å) liegen diese zwischen beiden Extremen, wobei die Cu1–N6-Bindungslänge in der Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ mit 2.33(2) Å eine Ausnahme ist (Tabelle 7.3.2.4). Die zu erwartenden kurzen Cu1–N2- und Cu1–N5-Abstände ergeben sich aufgrund der starren Struktur der 2,2':6',2''-Terpyridin-, 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin- und 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin-Liganden. In den Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ sind die Oktaeder der Kationen $[\text{Cu}(\text{terpy})_2]^{2+}$ und $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2]^{2+}$ entlang der N2–Cu1–N5-Achse gestaucht, während in den Strukturen von $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$, $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $[\text{Cu}(\text{bpp})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ eine Streckung der Oktaeder entlang der N1–Cu1–N3-Achse beobachtet wird. Die N1–Cu1–N3-, N2–Cu1–N5- und N4–Cu1–N6-Bindungswinkel liegen in Bereichen zwischen 149.71(7)–154.61(6)°, 172.66(8)–178.9(3)° und 152.5(4)–158.65(13)°. Die verbleibenden N–Cu–N-Bindungswinkel weisen Werte zwischen 75.7(4) und 110.8(3)° auf. Die experimentell bestimmten Bindungsparameter in den vorgestellten Molekülstrukturen der oktaedrischen Kupfer(II)-Komplexe sind ähnlich zu denen von literaturbekanntem Bis(2,2':6',2''-terpyridin)-^[311-318] und Bis(2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridin)kupfer(II)-Komplexen.^[319-320]

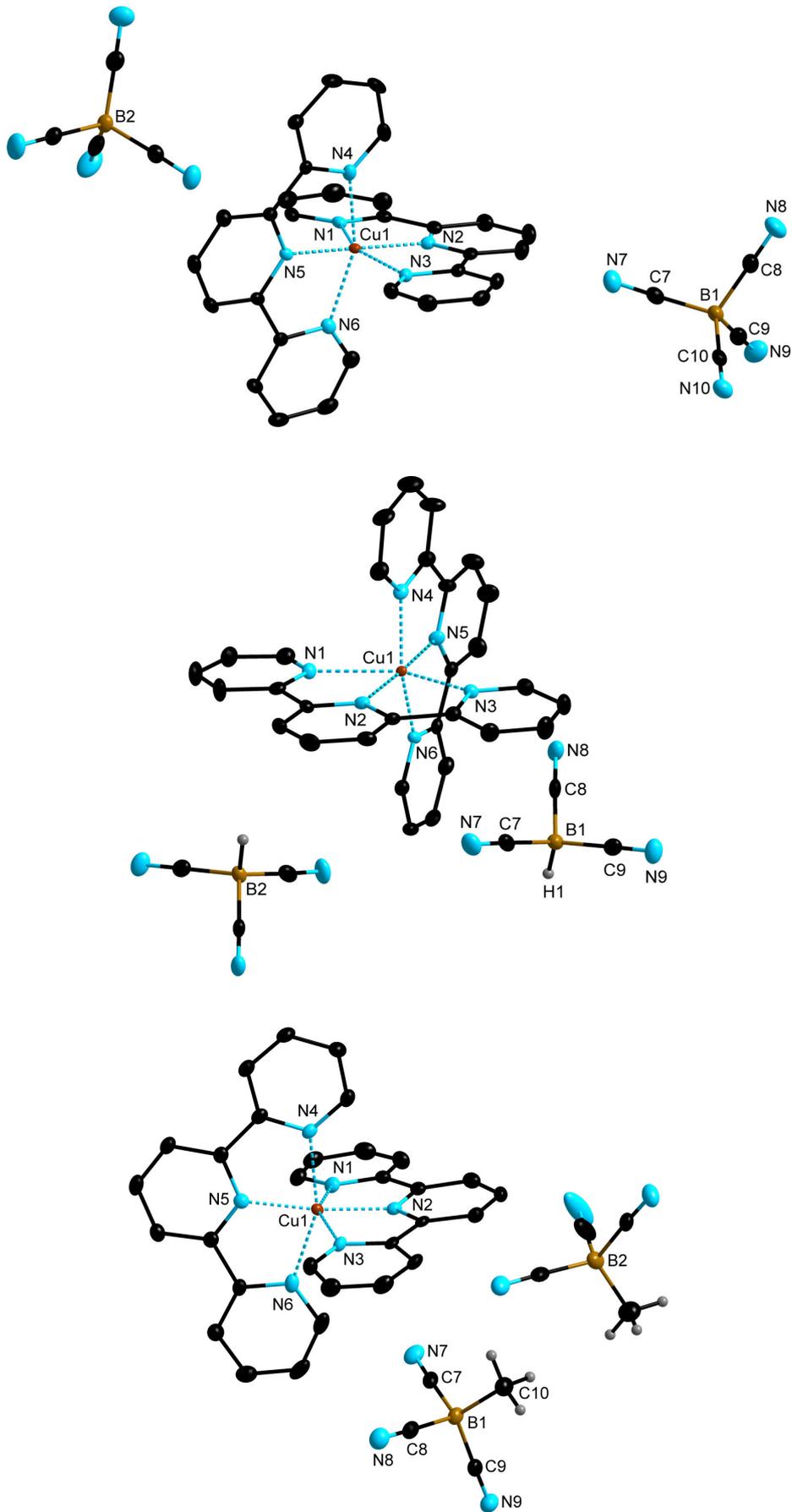


Abbildung 7.3.2.10 Je eine Formeleinheit von $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]_2$ (von oben nach unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2':6',2''-Terpyridin-Liganden sind nicht dargestellt).

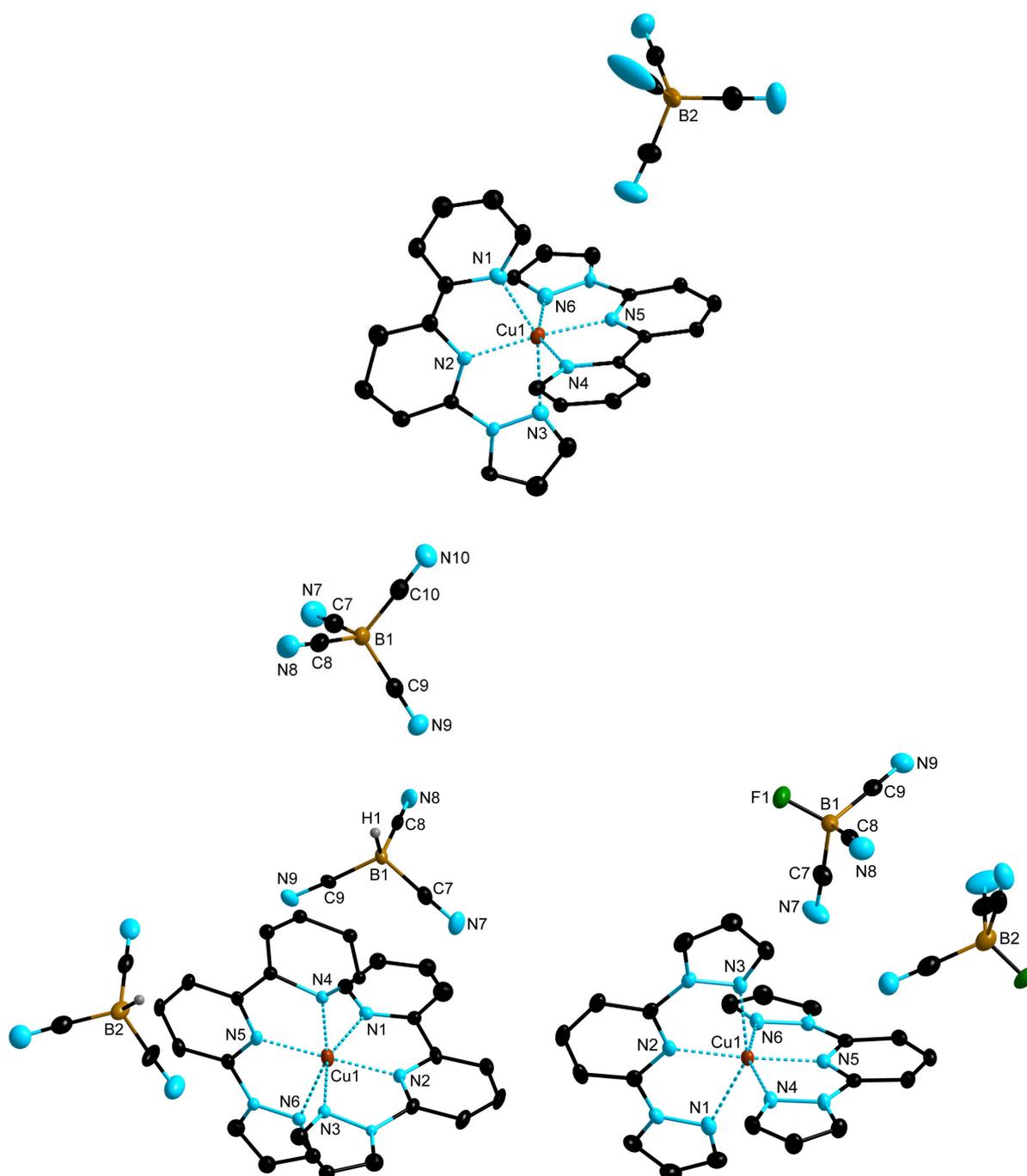


Abbildung 7.3.2.11 Je eine Formeleinheit von $[\text{Cu}(\text{pzbpz})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (oben), $[\text{Cu}(\text{pzbpz})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ (unten links) und $[\text{Cu}(\text{bpp})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ (unten rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 6-(*N*-Pyrazoly)-2,2'-bipyridin- und der 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin-Liganden sind nicht dargestellt).

Die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{terpy})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$ und $[\text{Cu}(\text{bpp})(\text{H}_2\text{O})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2][\text{BH}(\text{CN})_3]$ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und der Komplex $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})\{\text{B}(\text{CN})_4\}_2][\text{B}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Einzelheiten zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in den Tabellen 12.5.6.14 und 12.5.6.15 zusammengefasst und ausgewählte Bindungsparameter in der Tabelle 7.3.2.5 aufgeführt. Ausschnitte aus den Molekülstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe

[Cu(terpy)₂{BH(CN)₃}]₂, [Cu(terpy)(H₂O){B(CN)₄}]₂[B(CN)₄]·H₂O und [Cu(bpp)(H₂O){BH(CN)₃}]₂[BH(CN)₃] im Kristall sind in den Abbildungen 7.3.2.12 und 7.3.2.13 dargestellt.

Tabelle 7.3.2.5 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Molekülstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe, [Cu(terpy){BH(CN)₃}]₂, [Cu(terpy)(H₂O){B(CN)₄}]₂[B(CN)₄]·H₂O ([Cu(terpy)(H₂O)**1**]₂·H₂O) und [Cu(bpp)(H₂O){BH(CN)₃}]₂[BH(CN)₃] ([Cu(bpp)(H₂O)**2**]₂).^[a]

Parameter	[Cu(terpy){BH(CN) ₃ }] ₂	Parameter	[Cu(terpy)(H ₂ O) 1] ₂ ·H ₂ O	[Cu(bpp)(H ₂ O) 2] ₂
<i>d</i> (Cu1–N1)	2.021(2)	<i>d</i> (Cu1–N1)	2.046(2)	2.039(2)
<i>d</i> (Cu1–N2)	1.932(2)	<i>d</i> (Cu1–N2)	1.932(2)	1.954(2)
<i>d</i> (Cu1–N3)	2.030(2)	<i>d</i> (Cu1–N3)	2.033(2)	2.027(2)
<i>d</i> (Cu1–N4)	1.975(2)	<i>d</i> (Cu1–N4)	1.984(2)	1.955(2)
<i>d</i> (Cu1–N5')	2.809(2)	<i>d</i> (Cu1–N5')	2.397(2)	2.503(2)
<i>d</i> (Cu1–N7)	2.256(2)	<i>d</i> (Cu1–O1)	2.448(2)	2.3086(15)
∠(N1–Cu1–N2)	80.20(7)	∠(N1–Cu1–N2)	79.74(7)	78.57(6)
∠(N1–Cu1–N3)	160.35(7)	∠(N1–Cu1–N3)	159.72(8)	157.38(6)
∠(N1–Cu1–N4)	101.35(7)	∠(N1–Cu1–N4)	100.96(7)	104.27(6)
∠(N1–Cu1–N5')	91.59(7)	∠(N1–Cu1–N5')	87.78(6)	79.76(6)
∠(N1–Cu1–N7)	94.01(6)	∠(N1–Cu1–O1)	91.00(6)	88.37(6)
∠(N2–Cu1–N3)	80.16(7)	∠(N2–Cu1–N3)	80.02(8)	78.83(6)
∠(N2–Cu1–N4)	162.84(7)	∠(N2–Cu1–N4)	174.30(7)	177.12(6)
∠(N2–Cu1–N5')	77.89(7)	∠(N2–Cu1–N5')	99.59(7)	86.04(6)
∠(N2–Cu1–N7)	102.17(7)	∠(N2–Cu1–O1)	96.57(6)	86.63(6)
∠(N3–Cu1–N4)	97.30(7)	∠(N3–Cu1–N4)	99.05(8)	98.34(6)
∠(N3–Cu1–N5')	83.40(7)	∠(N3–Cu1–N5')	96.82(7)	99.62(6)
∠(N3–Cu1–N7)	90.52(7)	∠(N3–Cu1–O1)	90.06(8)	89.36(6)
∠(N4–Cu1–N5')	84.97(7)	∠(N4–Cu1–N5')	86.09(7)	93.99(6)
∠(N4–Cu1–N7)	94.79(7)	∠(N4–Cu1–O1)	77.79(7)	93.86(6)
∠(N5'–Cu1–N7)	174.33(6)	∠(N5'–Cu1–O1)	163.30(6)	167.08(6)
∠(Cu1–N4–C4)	165.2(2)	∠(Cu1–N4–C4)	166.9(2)	170.6(2)
∠(Cu1–N5'–C5')	147.2(2)	∠(Cu1–N5'–C5')	170.4(2)	142.45(15)
∠(Cu1–N7–C7)	176.1(2)			

[a] *d* in Å, ∠ in °.

In der Molekülstruktur von [Cu(terpy)₂{BH(CN)₃}]₂ wird das Cu²⁺-Kation von drei Stickstoffatomen des 2,2':6',2''-Terpyridin-Liganden und drei Cyanogruppen von drei [BH(CN)₃]⁻-Anionen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die [BH(CN)₃]⁻-Anionen koordinieren verbrückend zwischen zwei [Cu(terpy)]²⁺-Fragmenten, wodurch eine Kettenstruktur gebildet wird, welche als ¹∞[Cu(terpy)₂{BH(CN)₃}]₂ beschrieben werden kann (Abbildung 7.3.2.12). Die Stickstoffatome des Terpyridin-Liganden und das Stickstoffatom N4 besetzen die äquatorialen Positionen im Oktaeder mit Cu–N-Abständen von 1.932(2)–2.030(2) Å. Die Atome N5' und N7 der [BH(CN)₃]⁻-Anionen besetzen die apikalen Positionen im Oktaeder und weisen deutlich

längere Cu–N-Abstände auf, welche sich stark unterscheiden (2.256(2) Å (Cu1–N7) und 2.809(2) Å (Cu1–N5')) und kürzer sind als die Summe der van-der-Waals-Radien von Kupfer und Stickstoff (2.95 Å).^[295] Das Oktaeder ist entlang der N5'–Cu1–N7-Achse gestreckt und der N5'–Cu1–N7-Bindungswinkel beträgt 174.33(6)°.

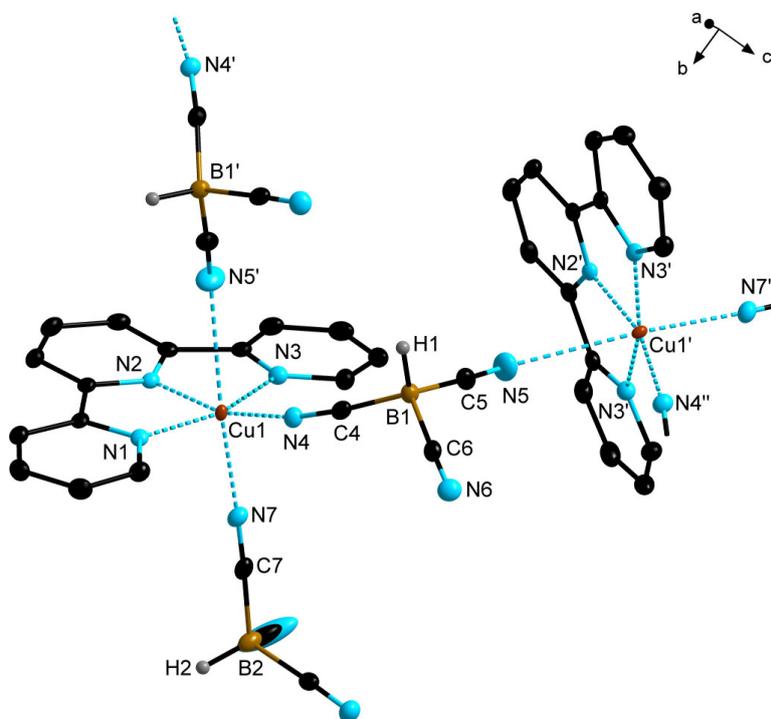


Abbildung 7.3.2.12 Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{terpy})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2':6',2''-Terpyridin-Liganden sind nicht dargestellt).

Die Cu^{2+} -Kationen in den Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})\{\text{B}(\text{CN})_4\}_2][\text{B}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}(\text{bpp})(\text{H}_2\text{O})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2][\text{BH}(\text{CN})_3]$ besitzen ebenfalls eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung. Wie in $[\text{Cu}(\text{terpy})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$ koordinieren die Cyanoborat-Anionen verbrückend zwischen den $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}$ -Fragmenten unter Bildung eindimensionaler Koordinationspolymere. Im Gegensatz zu der Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{terpy})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$ koordiniert nicht das zweite Cyanoborat-Anion an die apikale Position des Oktaeders, sondern ein Sauerstoffatom (O1) des mit auskristallisierten Wassermoleküls (Abbildung 7.3.2.13). Die Cu–N-Bindungslängen sind ähnlich zu denen in der Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{terpy})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$ (Tabelle 7.3.2.5). Ausgenommen sind die Cu1–N5'-Abstände, die mit 2.395(2) und 2.503(2) Å deutlich kleiner sind.

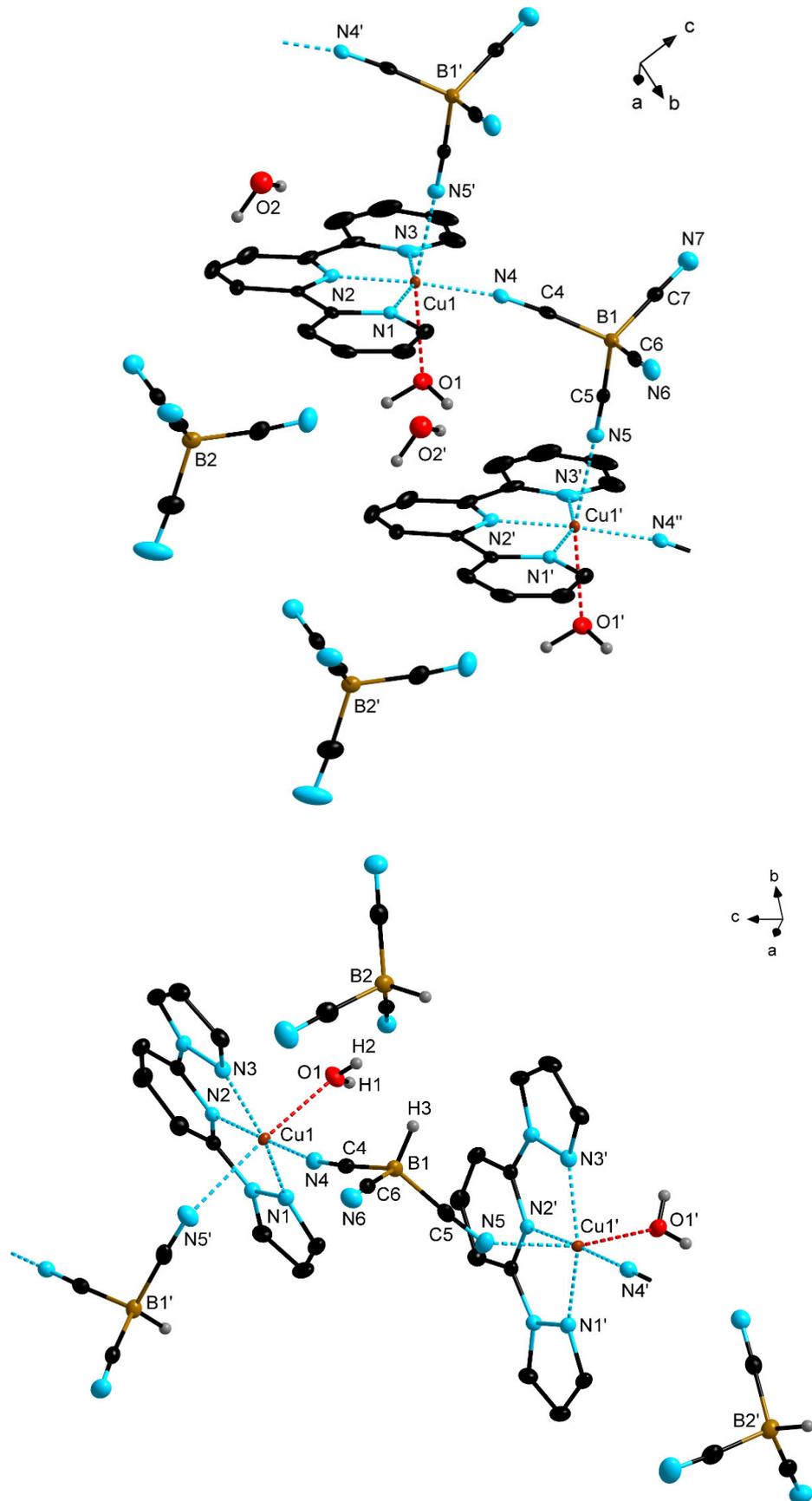


Abbildung 7.3.2.13 Ausschnitte aus den Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})\{\text{B}(\text{CN})_4\}][\text{B}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (oben) und $[\text{Cu}(\text{bpp})(\text{H}_2\text{O})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ (unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2':6',2''-Terpyridin- und der 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin-Liganden sind nicht dargestellt).

Die Cu–O-Abstände betragen 2.448(2) und 2.3086(15) Å. Die Oktaeder in den Molekülstrukturen von [Cu(terpy)(H₂O){B(CN)₄}] [B(CN)₄]·H₂O und [Cu(bpp)(H₂O){BH(CN)₃}] [BH(CN)₃] sind entlang der N5'–Cu1–O1-Achse gestreckt und die N5'–Cu1–O1-Bindungswinkel betragen 163.30(6) und 167.08(6)°.

Die Kupfer(II)-Komplexe [Cu(pzbpby){BF(CN)₃}]₂ und [Cu(bpp){BF(CN)₃}]₂ kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Details zum Beugungsexperiment siehe im Anhang Tabelle 12.5.6.14). Ausgewählte experimentelle Bindungsparameter sind in der Tabelle 7.3.2.6 aufgeführt und Abbildung 7.3.2.14 zeigt je eine Formeleinheit von [Cu(pzbpby){BF(CN)₃}]₂ und [Cu(bpp){BF(CN)₃}]₂ im Kristall.

Tabelle 7.3.2.6 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Molekülstrukturen von [Cu(pzbpby){BF(CN)₃}]₂ und [Cu(bpp){BF(CN)₃}]₂.^[a]

Parameter	[Cu(pzbpby){BF(CN) ₃ }] ₂	[Cu(bpp){BF(CN) ₃ }] ₂
<i>d</i> (Cu1–N1)	1.929(6)	2.006(2)
<i>d</i> (Cu1–N2)	1.951(2)	1.951(2)
<i>d</i> (Cu1–N3)	2.103(6)	2.020(2)
<i>d</i> (Cu1–N4)	1.988(2)	1.978(2)
<i>d</i> (Cu1–N7)	2.191(2)	2.175(2)
∠(N1–Cu1–N2)	79.7(2)	79.23(6)
∠(N1–Cu1–N3)	158.8(3)	156.44(6)
∠(N1–Cu1–N4)	99.3(2)	99.89(7)
∠(N1–Cu1–N7)	96.2(2)	96.96(6)
∠(N2–Cu1–N3)	80.0(2)	78.23(6)
∠(N2–Cu1–N4)	162.21(7)	162.10(7)
∠(N2–Cu1–N7)	105.89(7)	106.05(6)
∠(N3–Cu1–N4)	98.2(2)	99.43(7)
∠(N3–Cu1–N7)	95.2(2)	95.76(6)
∠(N4–Cu1–N7)	91.88(7)	91.83(6)
∠(Cu1–N4–C4)	171.2(2)	170.7(2)
∠(Cu1–N7–C7)	107.3(2)	170.8(2)
τ ^[b]	0.06	0.09

[a] *d* in Å, ∠ in °; [b] τ = (β – α)/60.

Die Cu²⁺-Kationen in den Molekülstrukturen von [Cu(pzbpby){BF(CN)₃}]₂ und [Cu(bpp){BF(CN)₃}]₂ besitzen eine Koordinationszahl von fünf. Die Kupfer(II)-Zentren werden von einem 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin- bzw. 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin-Liganden und zwei Stickstoffatomen der Cyanogruppen von zwei [BF(CN)₃][–]-Anionen koordiniert. Anders als in den Molekülstrukturen der Bis(2,2'-bipyridin)kupfer(I)-Komplexe, wie z. B.

[Cu(bpy)₂{BH(CN)₃}] [BH(CN)₃] und [Cu(bpy)₂{NCS}] [B(CN)₄], in denen das Cu²⁺-Kation eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung besitzt, liegt in den Molekülstrukturen von [Cu(pzbp)₂{BF(CN)₃}]₂ und [Cu(bpp){BF(CN)₃}]₂ eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination vor (Abbildung 7.3.2.14). Dies zeigen die Indexparameter τ von 0.06 und 0.09, welche mittels des Addison-Kriteriums^[258] berechnet wurden. Die Stickstoffatome N1, N2, N3 und N4 bilden die Basisebene der quadratischen Pyramide mit N–Cu–N-Bindungswinkeln zwischen 79.7(2) und 99.89(7)° und Cu–N-Abständen von 1.929(6) bis 2.103(6) Å. Die Bindungswinkel N1–Cu1–N3 und N2–Cu1–N4 weichen jedoch deutlich von 180° ab (Tabelle 7.3.2.6). Das verbleibende [BF(CN)]⁻-Anion koordiniert mit dem Stickstoffatom (N7) der Cyanogruppe an die apikale Position der quadratischen Pyramide. Für die koordinierenden Stickstoffatome der Cyanogruppen werden zwei unterschiedliche Cu–N-Abstände gefunden: Ein kurzer Cu–N_{äq.}-Abstand von 1.988(2) bzw. 1.978(2) Å (Cu1–N4) und ein langer Cu–N_{ax.}-Abstand von 2.191(2) bzw. 2.175(2) Å (Cu1–N7). Für die verbleibenden Cyanogruppen der [BF(CN)₃]⁻-Anionen wird keine Koordination an weitere Kupfer(II)-Zentren beobachtet, da diese Cu–N-Abstände von 4.128(3) bzw. 4.074(2) Å deutlich größer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Kupfer und Stickstoff (2.95 Å) sind.^[295] In der Literatur sind einige Beispiele von Molekülstrukturen fünffach koordinierter Kupfer(II)-Verbindungen mit dreizähligen Liganden bekannt, die sowohl eine trigonal-bipyramidale, als auch eine quadratisch-pyramidale Geometrie aufweisen.^[252-253, 321-326]

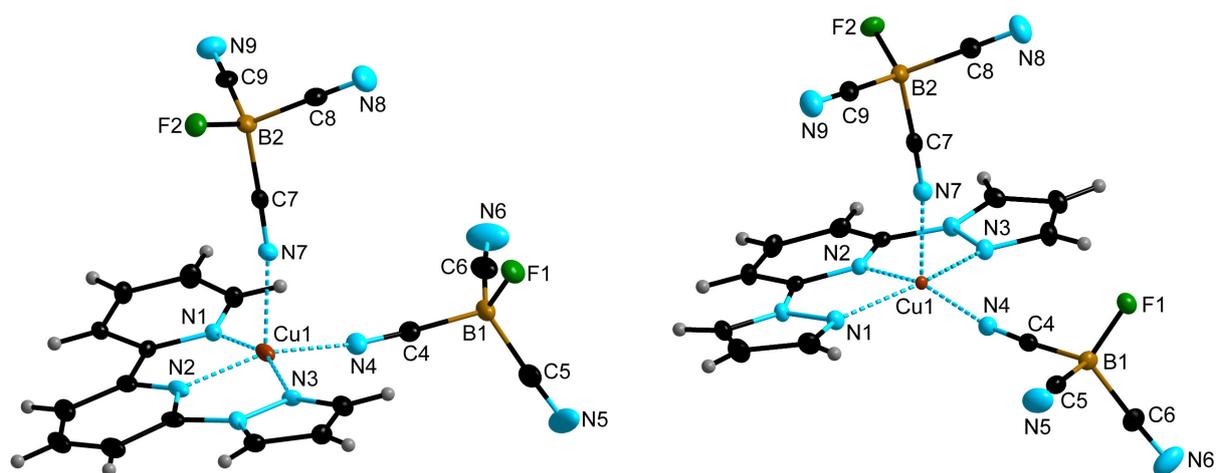


Abbildung 7.3.2.14 Je eine Formeleinheit von [Cu(pzbp)₂{BF(CN)₃}]₂ (links), und [Cu(bpp){BF(CN)₃}]₂ (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Verbindung [Cu(terpy)Cl{B(CN)₄}] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Komplexe [Cu(bpp)Cl{BF(CN)₃}]·H₂O und [Cu(pzbp)OAc{B(CN)₄}] kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/c$ und $P2_1$. Details zu den Beugungsexperimenten sind im

Anhang in den Tabellen 12.5.6.7 und 12.5.6.8 zusammengestellt und ausgewählte Bindungsparameter in Tabelle 7.3.2.7 aufgeführt.

Die Cu^{2+} -Kationen in den Molekülstrukturen von $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}\{\text{B}(\text{CN})_4\}]$ und $[\text{Cu}(\text{bpp})\text{Cl}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ werden verzerrt quadratisch-pyramidal von drei Stickstoffatomen des 2,2':6',2''-Terpyridin- bzw. 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin-Liganden, einem Chloro-Liganden und einem Stickstoffatom des Cyanoborat-Anions $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ koordiniert (Abbildung 7.3.2.15).

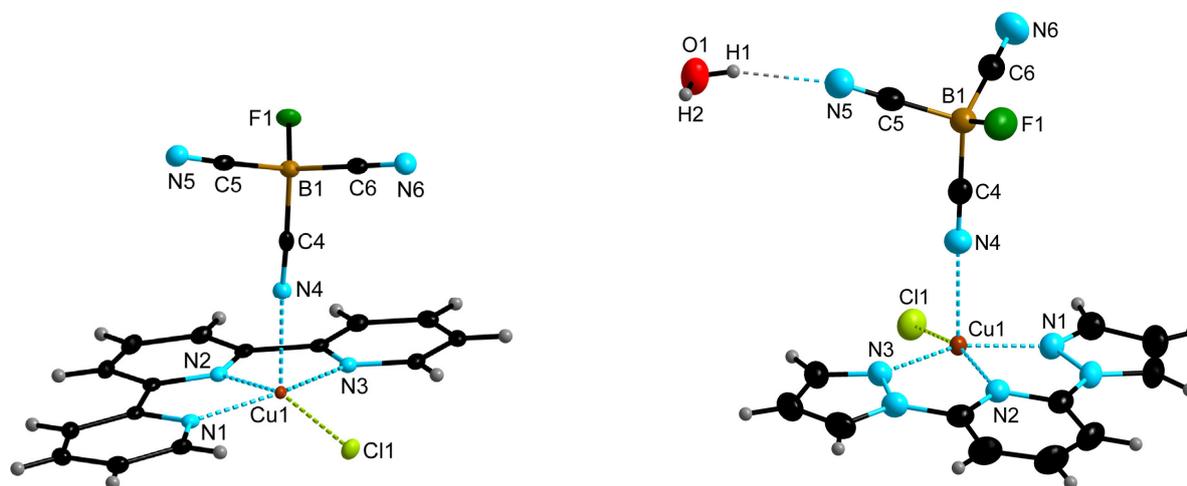


Abbildung 7.3.2.15 Je eine Formeleinheit von $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}\{\text{B}(\text{CN})_4\}]$ (links) und $[\text{Cu}(\text{bpp})\text{Cl}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (rechts) im Kristall (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Basisebene ist durch die Atome N1, N2 und N3 der dreizähligen Liganden und dem Chlorid (Cl1) definiert. Die apikale Position wird von dem Stickstoffatom der Cyanogruppe des $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions besetzt. Die axialen Cu1–N4-Bindungslängen von 2.2526(15) und 2.321(2) Å sind im Vergleich zu den Cu–N-Bindungslängen zwischen dem Cu^{2+} -Kation und dem 2,2':6',2''-Terpyridin- bzw. 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin-Liganden deutlich länger (Tabelle 7.3.2.7). Die Bindungswinkel N1–Cu1–N3 und N2–Cu1–Cl1 von $155.96(7)^\circ$ – $162.66(5)^\circ$ weichen deutlich vom idealen 180° -Winkel ab. Die Cu–Cl-Abstände von 2.2183(4) und 2.2148(6) Å sind ähnlich zu denen in den Molekülstrukturen der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2.231(2) Å)^[327-329] und $[\text{Cu}(\text{dmbpp})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2.317(2) Å; dmbpp = 2,6-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)pyridin).^[330] Die verbleibenden Cyanogruppen der $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen bilden keine Bindungen zu weiteren Kupfer(II)-Zentren aus, da die nächst kleinsten Cu–N-Abstände von 4.319(2) bzw. 4.699(2) Å deutlich größer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Kupfer und Stickstoff (2.95 Å) sind.^[295] In der Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{bpp})\text{Cl}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wassermolekül und dem Stickstoffatom einer Cyanogruppe (H1⋯N5 2.21(4) Å, O1⋯N5 2.997(3) Å).

Tabelle 7.3.2.7 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Molekülstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe [Cu(terpy)Cl{BF(CN)₃}], [Cu(bpp)Cl{BF(CN)₃}]·H₂O und [Cu(pzbp)OAc{BF(CN)₃}].^[a]

Parameter	[Cu(terpy)Cl{BF(CN) ₃ }]	[Cu(bpp)Cl{BF(CN) ₃ }]	Parameter	[Cu(pzbp)OAc{BF(CN) ₃ }]
<i>d</i> (Cu1–N1)	2.0401(15)	2.016(2)	<i>d</i> (Cu1–N1)	2.024(3)
<i>d</i> (Cu1–N2)	1.9534(14)	1.959(2)	<i>d</i> (Cu1–N2)	1.947(3)
<i>d</i> (Cu1–N3)	2.0407(15)	2.011(2)	<i>d</i> (Cu1–N3)	2.036(3)
<i>d</i> (Cu1–N4)	2.2526(15)	2.321(2)	<i>d</i> (Cu1–N4)	2.330(3)
<i>d</i> (Cu1–Cl1)	2.2183(4)	2.2148(6)	<i>d</i> (Cu1–O1)	1.911(3)
∠(N1–Cu1–N2)	79.51(6)	78.43(7)	∠(N1–Cu1–N2)	79.64(12)
∠(N1–Cu1–N3)	158.28(6)	155.96(7)	∠(N1–Cu1–N3)	158.29(13)
∠(N1–Cu1–N4)	95.14(5)	96.47(7)	∠(N1–Cu1–N4)	88.08(13)
∠(N1–Cu1–Cl1)	98.71(4)	100.74(5)	∠(N1–Cu1–O1)	98.68(12)
∠(N2–Cu1–N3)	79.35(6)	78.54(7)	∠(N2–Cu1–N3)	79.18(13)
∠(N2–Cu1–N4)	99.53(5)	97.22(7)	∠(N2–Cu1–N4)	98.76(14)
∠(N2–Cu1–Cl1)	159.42(4)	162.66(5)	∠(N2–Cu1–O1)	170.5(2)
∠(N3–Cu1–N4)	93.22(5)	93.19(7)	∠(N3–Cu1–N4)	99.82(13)
∠(N3–Cu1–Cl1)	99.30(4)	99.15(5)	∠(N3–Cu1–O1)	101.41(12)
∠(N4–Cu1–Cl1)	101.04(4)	100.07(5)	∠(N4–Cu1–O1)	90.56(12)
∠(Cu1–N4–C4)	174.49(14)	176.6(2)	∠(Cu1–N4–C4)	142.9(3)
τ ^[b]	0.02	0.11	τ ^[b]	0.20

[a] *d* in Å, ∠ in °; [b] τ = (β – α)/60.

Das Cu²⁺-Kation in der Molekülstruktur von [Cu(pzbp)OAc{B(CN)₄}] weist ebenfalls eine verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie auf (Abbildung 7.3.2.16).

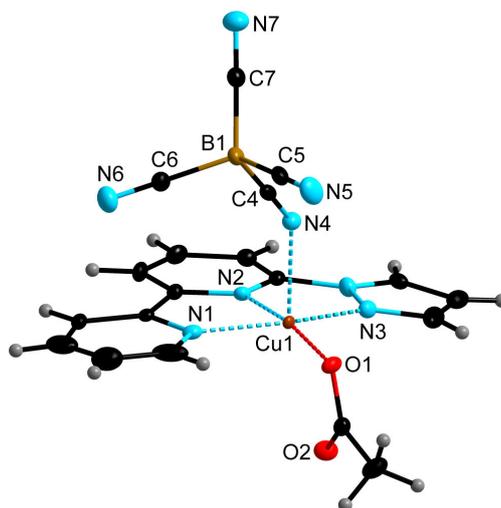


Abbildung 7.3.2.16 Eine Formeleinheit von [Cu(pzbp)OAc{B(CN)₄}] im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Basisebene ist durch die Atome N1, N2 und N3 des 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin-Liganden und das Sauerstoffatom (O1) des Acetat-Liganden definiert. Die apikale Position wird von dem Stickstoffatom der Cyanogruppe des [BF(CN)₃][–]-Anions besetzt. Der axiale Cu1–N4-

Abstand von 2.330(3) Å ist ähnlich zu denen in den Strukturen von [Cu(terpy)Cl{B(CN)₄}] und [Cu(bpp)Cl{BF(CN)₃}]·H₂O (Tabelle 7.3.2.7). Die Cu–N-Bindungslängen zwischen dem 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin-Liganden und dem Cu²⁺-Kation von 1.947(3), 2.023(3) und 2.036(2) Å und die N–Cu–N-Bindungswinkel sind ähnlich zu denen in der Molekülstruktur von [Cu(pzbpby){BF(CN)₃}₂] (vgl. Tabelle 7.3.2.6). Der Cu–O-Abstand beträgt 1.911(3) Å.

7.3.3 Einkristallstrukturen von heteroleptischen Kupfer(II)-Komplexen

Geeignete Kristalle für Strukturuntersuchungen durch Röntgenstrahlbeugung der heteroleptischen Kupfer(II)-Komplexe wurden durch langsames Abdampfen des Lösemittels aus ihren Acetonitril-Lösungen oder durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in diese Lösungen erhalten.

Die heteroleptischen Kupfer(II)-Komplexe [Cu(bpy)(terpy){BF(CN)₄}][BF(CN)₄] und [Cu(phen)(terpy){BF(CN)₄}][BF(CN)₄] kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Einzelheiten zu den Messungen sind im Anhang in der Tabelle 12.5.6.16 zusammengefasst und ausgewählte Bindungsparameter in der Tabelle 7.3.3.1 aufgeführt. In Abbildung 7.3.3.1 sind je eine Formeleinheit von [Cu(bpy)(terpy){BF(CN)₄}][BF(CN)₄] und [Cu(phen)(terpy){BF(CN)₄}][BF(CN)₄] im Kristall dargestellt. Das Cu²⁺-Kation wird verzerrt oktaedrisch von einem Terpyridin-, einem Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Liganden und einem [BF(CN)₃][−]-Anion über das Stickstoffatom der Cyanogruppe koordiniert.

Der Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Ligand besitzt je ein Stickstoffatom (N4), das die apikale Position des Oktaeders besetzt und ein Stickstoffatom (N5), welches an die äquatoriale Position koordiniert. Die Stickstoffatome (N1, N2, N3) des Terpyridin-Liganden besetzen die äquatorialen Positionen des Oktaeders. Die verbleibende apikale Position wird von dem Stickstoffatom der Cyanogruppe koordiniert. Die axialen Cu–N-Abstände (Cu1–N4 2.207(2) und 2.2391(15) Å, Cu1–N6 2.686(2) und 2.714(2) Å) sind signifikant größer als die äquatorialen Cu–N-Abstände von 1.9332(14)–2.047(2) Å (Tabelle 7.3.3.1). Die Bisswinkel zwischen den Stickstoffatomen eines Terpyridin-, Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Liganden und dem Cu²⁺-Kation liegen im Bereich zwischen 78.21(7) und 80.12(6)°. Die axialen N4–Cu1–N6-Bindungswinkel betragen 176.05(7) und 178.04(6)°. Von ähnlichen Strukturmotiven wurde für die Komplexe [Cu(dmbpy)(terpy)PF₆][PF₆] (dmbpy = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin) und [Cu(bpy)(dmterpy)PF₆][PF₆] (dmterpy = 5,5''-Dimethyl-2,2':6',2''-terpyridin) berichtet.^[331]

Tabelle 7.3.3.1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Molekülstrukturen der heteroleptischen Kupfer(II)-Komplexe [Cu(bpy)(terpy){BF(CN)₃}], [Cu(phen)(terpy){BF(CN)₃}], [Cu(Py)(terpy){BF(CN)₃}] und [Cu(bpy)(Py)₂{BF(CN)₃}]^[a]

Parameter	[Cu(bpy)(terpy){BF(CN) ₃ }]	[Cu(phen)(terpy){BF(CN) ₃ }]	[Cu(Py)(terpy){BF(CN) ₃ }]	[Cu(bpy)(Py) ₂ {BF(CN) ₃ }]
d(Cu1-N1)	2.047(2)	2.0437(15)	2.058(2)	2.017(7)
d(Cu1-N2)	1.938(2)	1.9332(14)	1.935(2)	2.006(7)
d(Cu1-N3)	2.045(2)	2.0371(15)	2.045(2)	1.997(7)
d(Cu1-N4)	2.207(2)	2.2391(15)	2.355(2)	2.378(8)
d(Cu1-N5)	1.993(2)	1.9862(14)	1.977(2)	2.022(7)
d(Cu1-N6)	2.686(2)	2.714(2)	2.601(2)	2.833(9)
∠(N1-Cu1-N2)	79.99(7)	80.12(6)	79.98(6)	82.3(3)
∠(N1-Cu1-N3)	156.58(7)	157.69(6)	160.51(6)	166.0(3)
∠(N1-Cu1-N4)	99.51(6)	96.42(6)	84.09(6)	94.8(3)
∠(N1-Cu1-N5)	101.28(7)	101.84(6)	98.36(7)	93.6(3)
∠(N1-Cu1-N6)	86.23(6)	87.06(6)	96.72(7)	74.6(3)
∠(N2-Cu1-N3)	79.77(7)	80.06(6)	80.57(6)	93.6(3)
∠(N2-Cu1-N4)	97.91(6)	100.48(6)	93.20(6)	83.6(3)
∠(N2-Cu1-N5)	176.05(7)	178.04(6)	173.01(7)	175.6(3)
∠(N2-Cu1-N6)	90.61(7)	88.73(6)	82.34(7)	82.3(3)
∠(N3-Cu1-N4)	94.82(6)	97.15(6)	98.30(6)	98.1(3)
∠(N3-Cu1-N5)	99.72(7)	97.99(6)	100.79(6)	90.8(3)
∠(N3-Cu1-N6)	82.33(6)	82.37(6)	79.38(6)	91.6(3)
∠(N4-Cu1-N5)	78.21(7)	79.49(6)	93.38(6)	95.3(3)
∠(N4-Cu1-N6)	170.42(6)	170.57(6)	175.24(7)	163.4(3)
∠(N5-Cu1-N6)	93.21(6)	91.24(6)	91.14(6)	98.0(3)

[a] d in Å, ∠ in °.

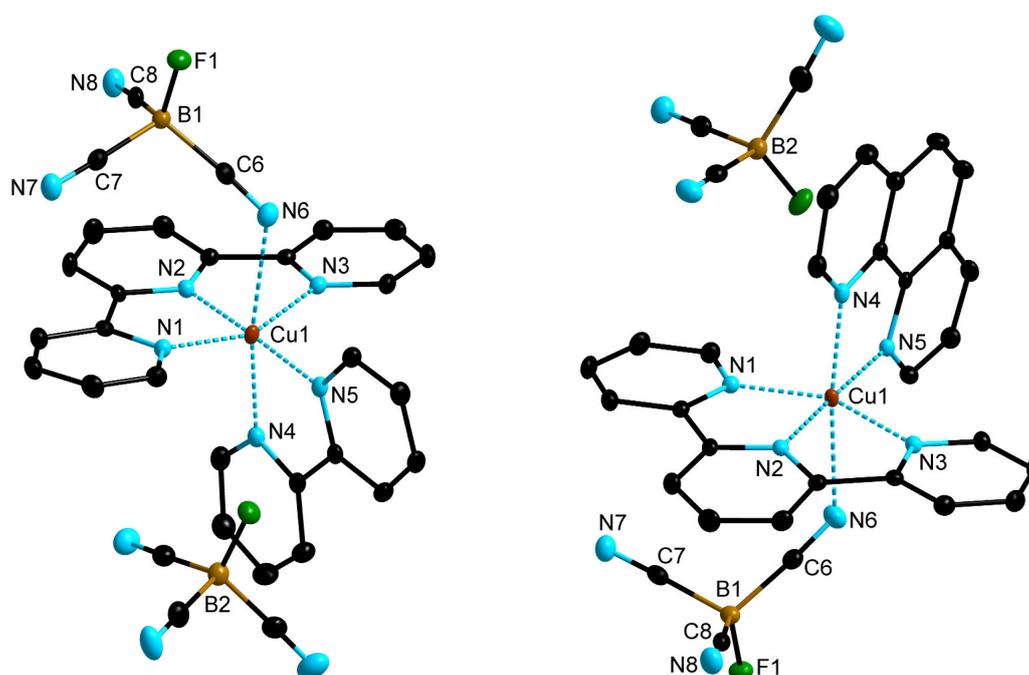


Abbildung 7.3.3.1 Je eine Formeleinheit von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_4\}][\text{BF}(\text{CN})_4]$ (links) und $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_4\}][\text{BF}(\text{CN})_4]$ (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2':6',2''-Terpyridin-, 2,2'-Bipyridin- und 1,10-Phenanthrolin-Liganden sind nicht dargestellt).

Die heteroleptischen Komplexe $[\text{Cu}(\text{Py})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_4\}_2]$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{Py})_2\{\text{BF}(\text{CN})_4\}_2]$ kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/c$ und $P2_1$ (Details zu den Beugungsexperimenten siehe Anhang Tabelle 12.5.6.17). In beiden Molekülstrukturen sind die Cu^{2+} -Kationen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Das Kupfer(II)-Zentrum in der Struktur von $[\text{Cu}(\text{Py})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_4\}_2]$ wird von einem Terpyridin- und einem Pyridin-Liganden und in der Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{Py})_2\{\text{BF}(\text{CN})_4\}_2]$ von einem Bipyridin- und zwei Pyridin-Liganden an den äquatorialen Positionen koordiniert. In beiden Molekülstrukturen koordinieren zwei $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen über ein Stickstoffatom der Cyanogruppe an die apikalen Positionen des Oktaeders (Abbildung 7.3.3.2). Die äquatorialen Cu–N-Bindungslängen von 1.935(2)–2.045(2) Å sind signifikant kürzer als die axialen Cu–N-Abstände mit Werten von 2.335(2) bis 2.833(8) Å (Tabelle 7.3.3.1). Die axialen Cu–N-Abstände unterscheiden sich stark voneinander, wobei der Cu1–N6-Abstand bis zu 50 pm größer ist als der Cu1–N5. Zudem zeigen auch die axialen N5–Cu1–N6-Bindungswinkel von 175.24(7) im Vergleich zu 163.4(3)° signifikante Unterschiede. Die äquatorialen N–Cu–N-Bindungswinkel weisen Werte zwischen 160.51(6) und 175.6(3)°. Die restlichen Bindungswinkel liegen in Bereichen von 74.6(3) bis 98.36(7)°.

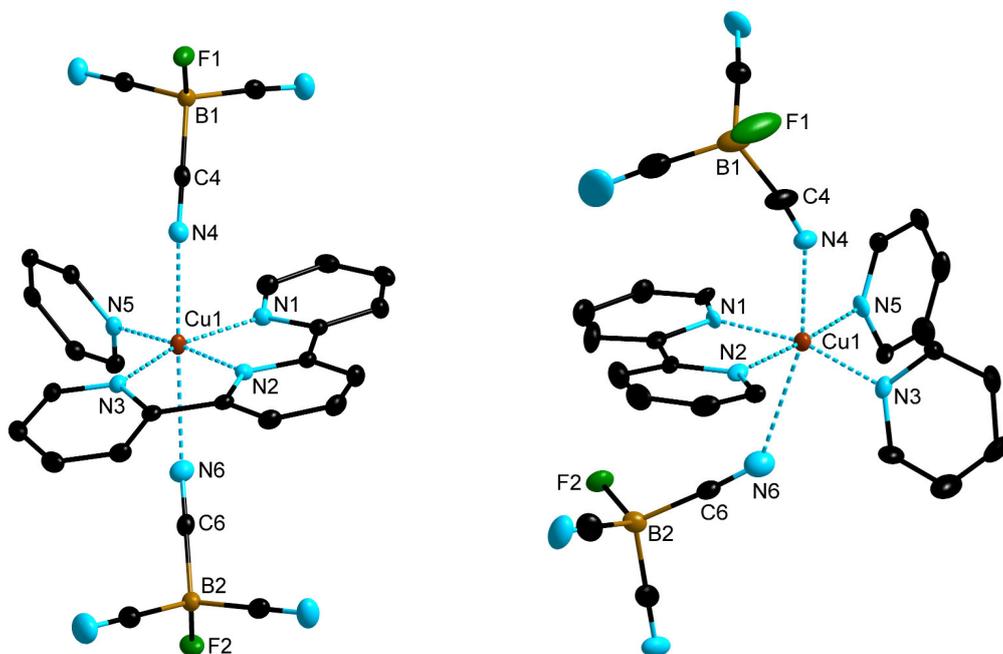


Abbildung 7.3.3.2 Je eine Formeleinheit von $[\text{Cu}(\text{Py})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_4\}_2]$ (links) und $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{Py})_2\{\text{BF}(\text{CN})_4\}_2]$ (rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2':6',2''-Terpyridin-, 2,2'-Bipyridin- und Pyridin-Liganden sind nicht dargestellt).

Tabelle 7.3.1 Ausgewählte experimentelle Bindungsparameter^[a] der Cyanoborat-Anionen in den Molekülstrukturen der Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe.^[b]

Verbindung	d(B-C)	d(C-N)	d(B-X) ^[c]	∠(B-C-N)	∠(C-B-C)	∠(C-B-X) ^[c]
[Cu(bpy) ₂ C][B(CN) ₄]	1.596(3)	1.143(3)	–	178.8(3)	109.5(2)	–
[Cu(bpy) ₂ NO ₃][B(CN) ₄]	1.598(2)	1.144(2)	–	178.1(2)	109.46(13)	–
[Cu(bpy) ₂ (NCS)][B(CN) ₄]	1.591(6)	1.145(5)	–	176.3(6)	109.5(4)	–
[{Cu(bpy) ₂] ₃ (μ ₃ -CO ₃)] ₄ [B(CN) ₄] ₄	1.589(13)	1.150(11)	–	177.0(10)	109.5(7)	–
[Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄]	1.599(2)	1.140(3)	–	176.5(2)	109.5(2)	–
[Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄][B(CN) ₄]	1.596(3)	1.143(3)	–	176.2(2)	109.5(2)	–
[Cu(phen) ₂ C][B(CN) ₄] ₃]	1.599(3)	1.143(3)	–	177.2(2)	109.80(15)	–
[Cu(phen) ₂ NO ₃][B(CN) ₄]	1.596(4)	1.142(6)	–	177.5(3)	109.5(15)	–
[Cu(phen) ₂][B(CN) ₄]	1.597(6)	1.146(5)	–	178.4(5)	109.5(3)	–
[Cu(terpy)[B(CN) ₄]]	1.594(4)	1.141(3)	–	177.1(3)	109.5(2)	–
[Cu(terpy) ₂][B(CN) ₄] ₂	1.596(3)	1.145(3)	–	178.6(3)	109.5(2)	–
[Cu(terpy)(H ₂ O){B(CN) ₄ }] ₂ [B(CN) ₄]	1.595(4)	1.141(3)	–	176.8(2)	109.5(2)	–
[Cu(pzbp) ₂][B(CN) ₄] ₂	1.598(4)	1.142(3)	–	178.6(3)	109.5(2)	–
[Cu(pzbp) ₂ OAc][B(CN) ₄]	1.601(6)	1.135(6)	–	178.3(5)	109.4(3)	–
[Cu(bpy) ₂][BH(CN) ₃][BH(CN) ₃]	1.591(4)	1.145(3)	1.06(3)	177.6(3)	109.8(2)	110.75(15)
[Cu(phen) ₂][BH(CN) ₃][BH(CN) ₃]	1.585(5)	1.143(4)	1.12(3)	177.4(4)	109.9(3)	109(2)
[Cu(terpy) ₂][BH(CN) ₃] ₂	1.591(7)	1.144(6)	1.05(5)	178.6(5)	110.2(4)	109.0(3)
[Cu(terpy)[BH(CN) ₃] ₂]	1.589(3)	1.140(3)	1.09(2)	176.9(4)	110.5(2)	108.5(13)
[Cu(pzbp) ₂][BH(CN) ₃] ₂	1.588(14)	1.133(11)	1.09(12)	178.6(10)	110.5(8)	108(5)
[Cu(bpp)(H ₂ O){BH(CN) ₃ }] ₂ [BH(CN) ₃]	1.594(3)	1.143(3)	1.06(2)	176.7(2)	110.8(2)	108.1(12)
[Cu(bpy) ₂][BH ₂ (CN) ₂][BH ₂ (CN) ₂]	1.590(6)	1.145(5)	1.08(4)	177.0(4)	108.8(3)	108(2)
[{Cu(bpy) ₂] ₂ (μ ₂ -C ₂ O ₄)} ₂][CH ₃ B(CN) ₃] ₂]	1.606(6)	1.145(5)	1.603(6)	176.5(5)	107.5(3)	111.4(3)
[Cu(terpy) ₂][CH ₃ B(CN) ₃] ₂	1.605(4)	1.143(3)	1.618(4)	177.1(3)	107.9(2)	111.0(2)

[a] Gegebenenfalls Mittelwerte; [b] d in Å, ∠ in °; [c] X = H, CH₃.

Tabelle 7.3.2 Ausgewählte experimentelle Bindungsparameter^[a] der Cyanoborat-Anionen in den Molekülstrukturen der Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe.^[b]

Verbindung	<i>d</i> (B–C)	<i>d</i> (C–N)	<i>d</i> (B–F)	\angle (B–C–N)	\angle (C–B–C)	\angle (C–B–F)
[Cu(bpy) ₂][BF(CN) ₃] \cdot K[BF(CN) ₃]	1.618(9)	1.145(9)	1.410(7)	176.1(7)	108.9(4)	110.0(4)
[Cu(bpy) ₂ C][BF(CN) ₃]	1.611(3)	1.141(3)	1.387(3)	178.9(3)	108.1(2)	110.8(2)
[Cu(bpy) ₂ NO ₃][BF(CN) ₃]	1.611(3)	1.143(3)	1.389(2)	178.9(2)	107.8(2)	111.0(2)
[Cu(bpy) ₂][BF(CN) ₃][BF(CN) ₃]	1.609(3)	1.138(2)	1.382(2)	178.0(2)	108.15(15)	110.75(15)
[Cu(phen) ₂][BF(CN) ₃]	1.614(3)	1.144(3)	1.389(2)	178.1(2)	107.6(2)	111.3(2)
[Cu(phen) ₂][BF(CN) ₃][BF(CN) ₃]	1.613(14)	1.131(12)	1.400(11)	176.0(11)	108.7(7)	110.2(8)
[Cu(terpy)][BF(CN) ₃]	1.608(3)	1.143(3)	1.398(3)	177.9(3)	108.7(2)	110.2(2)
[Cu(μ -terpy) ₂][BF(CN) ₃] ₂	1.619(4)	1.142(2)	1.390(3)	177.7(3)	108.3(2)	110.6(2)
[Cu(terpy)Cl][BF(CN) ₃]	1.617(3)	1.144(2)	1.391(2)	177.9(2)	108.61(14)	110.32(15)
[Cu(pzbp) ₂][BF(CN) ₃] ₂	1.617(4)	1.143(3)	1.398(3)	176.1(3)	109.4(2)	109.5(2)
[Cu(bpp)Cl][BF(CN) ₃] \cdot H ₂ O	1.610(3)	1.135(3)	1.391(3)	178.7(3)	108.3(2)	110.7(2)
[Cu(bpp) ₂][BF(CN) ₃] ₂	1.609(4)	1.141(3)	1.402(3)	177.3(2)	109.0(2)	109.9(2)
[Cu(bpp)BF(CN) ₃] ₂	1.613(3)	1.141(3)	1.393(2)	175.9(2)	109.5(2)	109.5(2)
[Cu(bpy)(terpy)BF(CN) ₃][BF(CN) ₃]	1.617(3)	1.141(3)	1.396(3)	176.8(2)	108.1(2)	110.8(2)
[Cu(phen)(terpy)BF(CN) ₃][BF(CN) ₃]	1.632(15)	1.134(15)	1.387(12)	176.3(12)	108.8(9)	110.2(8)
[Cu(Py)(terpy)BF(CN) ₃] ₂	1.613(3)	1.141(3)	1.396(3)	177.6(2)	108.3(2)	110.6(2)
[Cu(bpy)(Py) ₂ BF(CN) ₃] ₂	1.609(3)	1.144(2)	1.401(2)	176.9(2)	108.10(15)	110.8(2)

[a] Gegebenenfalls Mittelwerte; [b] *d* in Å, \angle in °.

7.4 NMR-Spektroskopie

Die Kupfer(I)-Komplexe wurden ^1H -, $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{11}B -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - sowie ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Aufgrund des auftretenden Paramagnetismus der homoleptischen und heteroleptischen Kupfer(II)-Komplexe wurden diese nur ^{11}B -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - sowie ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Ausgenommen sind die Kupfer(II)-Komplexe mit den Cyanoborat-Anionen $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$, $[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]^-$, welche zusätzlich mittels ^1H - sowie $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden. In den Tabellen 7.4.1 und 7.4.2 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Borat-Anionen in den Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen zusammengefasst.

Die chemischen Verschiebungen der ^{11}B -, ^1H - und ^{19}F -Kerne von den Borat-Anionen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$,^[62-63] $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$,^[67, 108] und $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$,^[69, 106] der Kupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{L})_2][\text{BX}(\text{CN})_3]$ (L = bpy, phen; X = CN, F, H) und $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{BX}(\text{CN})_3\}]$ (X = CN, F) werden in den ^1H -, $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -, ^{11}B -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, bzw. ^{19}F -NMR-Spektren bei ihren typischen Resonanzfrequenzen mit den üblichen Aufspaltungsmustern und Kopplungskonstanten detektiert. In Abbildung 7.4.1 sind die ^{11}B -NMR-Spektren ausgewählter Kupfer(I)-Komplexe dargestellt.

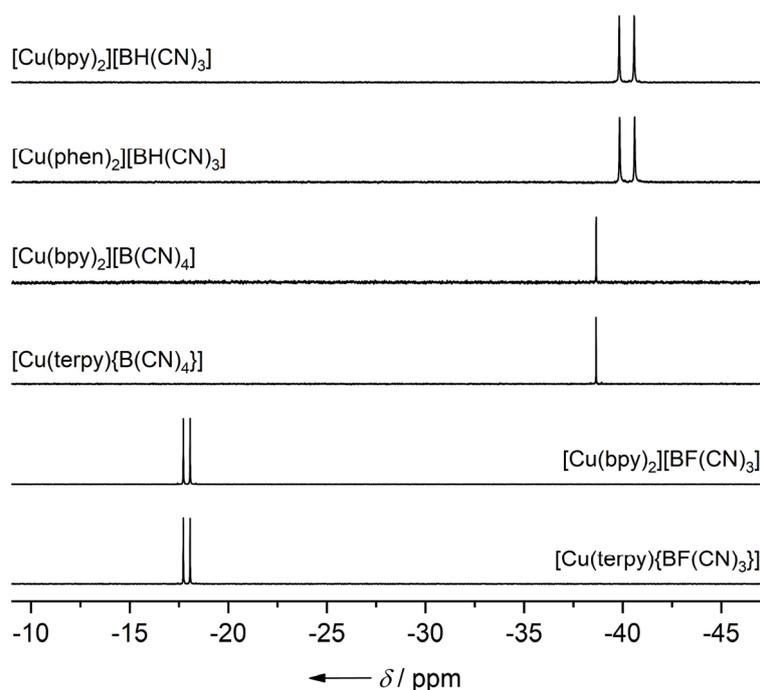


Abbildung 7.4.1 ^{11}B -NMR-Spektren der Kupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{B}(\text{CN})_4\}]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ in CD_3CN (128.4 MHz).

In den ^{11}B -NMR-Spektren der Kupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{B}(\text{CN})_4\}]$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ wird der ^{11}B -Kern des Tetracyanoborat-Anions als scharfes Singulett

bei einer chemischen Verschiebung von ca. -39 ppm beobachtet. Der ^{11}B -Kern des $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$ wird als Dublett mit einer $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstante von 44.3 Hz bei Resonanzfrequenzen von -17.9 bis -18.8 ppm detektiert.

Für die Komplexe $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]$ werden die Signale der Wasserstoffatome des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions in den ^1H -NMR-Spektren als Quartett bei chemischen Verschiebungen von 1.75 ppm mit einer $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von ca. 98 Hz detektiert. Die chemischen Verschiebungen der ^{11}B -NMR-Kerne in den Komplexen sind mit -40.2 ppm ähnlich zu denen von $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (vgl. Tabelle 3.3.1 in Kapitel 3.3). Für die Kupfer(I)-Bipyridin-Komplexe werden in den ^1H -NMR-Spektren die Signale der Wasserstoffatome des 2,2'-Bipyridin-Liganden bei chemischen Verschiebungen in einem Bereich von 7.5 bis 8.6 ppm detektiert. Die Wasserstoffatome des 1,10-Phenanthrolin-Liganden der Bis(1,10-phenanthrolin)kupfer(I)-Komplexe werden bei Resonanzfrequenzen von 7.9 bis 8.9 ppm und die des 2,2':6',2''-Terpyridin-Liganden der Mono(2,2':6',2''-terpyridin)kupfer(I)-Komplexe zwischen 7.3 bis 8.4 ppm beobachtet.

Für die Cyanoborat-Anionen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$, $[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2(\text{CN})]^-$ in den Bis(2,2':6',2''-terpyridin)- und Bis(6-(*N*-pyrazolyl)-2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexen der Form $[\text{Cu}(\text{L})_2][\text{A}]_2$ (A = Borat-Anion) werden die ^{11}B -, ^1H - und ^{19}F -Kerne in den entsprechenden NMR-Spektren bei ihren typischen Resonanzfrequenzen mit den erwartenden Aufspaltungsmustern detektiert (Tabellen 7.4.1 und 7.4.2).^[62-63, 67, 69, 71, 73, 100, 106, 108, 332]

Im Gegensatz dazu werden die Resonanzsignale der NMR-aktiven Kerne von den Borat-Anionen $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ durch das paramagnetische Kupfer(II)-Zentrum in den Kupfer(II)-Komplexen der Form $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\{\text{A}\}][\text{A}]$ und $[\text{Cu}(\text{L}^2)\{\text{A}\}_2]$ (A = Borat-Anion; $\text{L}^1 = \text{bpy}, \text{phen}$; $\text{L}^2 = \text{terpy}, \text{pzbpy}, \text{bpp}$) beeinflusst. Die Wechselwirkungen zwischen dem Cu^{2+} -Kation und den Cyanoborat-Anionen werden durch die freien Koordinationsstellen am Kupfer(II)-Zentrum ermöglicht. Dies verdeutlichen auch die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen der fünffach koordinierten Kupfer(II)-Komplexe (vgl. Kapitel 7.3).

In den ^{11}B -NMR-Spektren der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{L}^2)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ ($\text{L}^1 = \text{bpy}, \text{phen}$; $\text{L}^2 = \text{terpy}, \text{pzbpy}, \text{bpp}$) ist das Signal des ^{11}B -Kerns der $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen, im Vergleich zu den Kupfer(I)-Komplexen oder den Salzen $\text{M}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ ^[67] ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) und $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (siehe Kapitel 3.3 Tabelle 3.3.1), um bis zu 3 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben (Abbildung 7.4.2). Dieser Effekt ist für die Komplexe $[\text{Cu}(\text{L}^2)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ ($\text{L}^2 = \text{terpy}$,

pzbpby, bpp), aufgrund einer zusätzlichen freien Koordinationsstelle stärker, als für die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$. In Abbildung 7.4.2 sind für Vergleichszwecke die ^{11}B -NMR-Spektren von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen des $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions gezeigt.

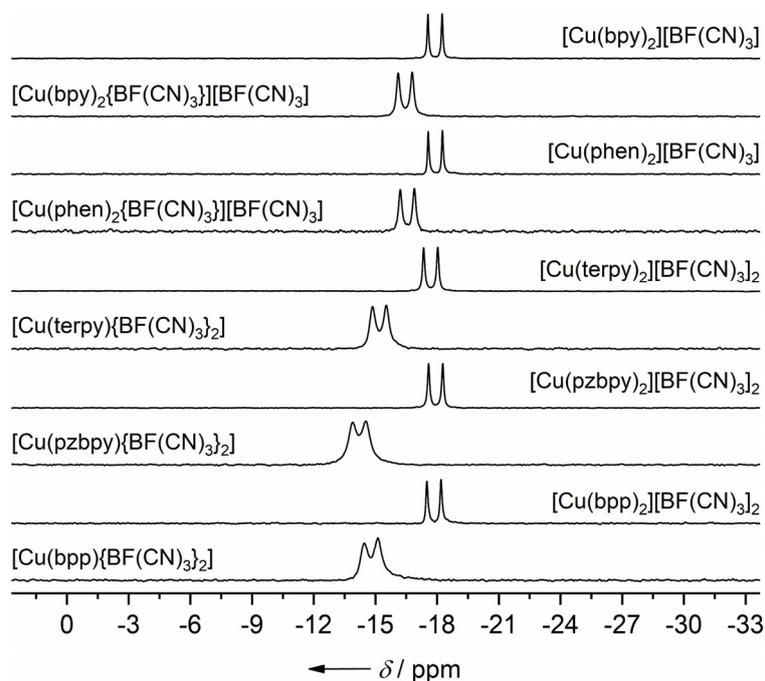


Abbildung 7.4.2 Signale des ^{11}B -Kerns des $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions in den Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen in CD_3CN (64.1 MHz).

Die Wechselwirkungen zwischen dem paramagnetischen Kupfer(II)-Zentrum und dem $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion sind Vergleich zum Anion $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ deutlich stärker. Die Signale des ^{11}B -Kerns in den ^{11}B -NMR-Spektren der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{L}^2)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$ ($\text{L}^2 = \text{terpy}, \text{pzbpby}, \text{bpp}$) und $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ ($\text{L}^1 = \text{bpy}, \text{phen}$) liegen bei Resonanzfrequenzen von -34.1 bis -21.4 ppm und sind, im Gegensatz zum Kupfer(I)-Salz $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (-39.9 ppm), damit um ca. 6 bis 18 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben (Tabelle 7.4.1). Die ^{11}B -NMR-Spektren von den entsprechenden Kupfer(II)-Salzen des Tetracyanoborat-Anions ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$) zeigen, dass dieses nicht wesentlich von dem Paramagnetismus des Kupferzentrums beeinflusst wird. Dieser Befund kann darauf zurückgeführt werden, dass das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion die geringste Basizität besitzt und somit das am schwächsten koordinierende Anion der hier aufgeführten Cyanoborat-Anionen ist. Dagegen ist das Fluorocyanoborat-Anion $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ im Vergleich zu dem Hydrido-Analogon das schwächer koordinierende Anion, was die extreme Beeinflussung der Verschiebungen der NMR-Signale der Kupfer(II)-Komplexe des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions erklärt. Dieser Trend wird durch die sinkende Protonenaffinität (*PA*) der Cyanoborat-Anionen bestätigt (vgl. Tabelle 2.3.1 in Kapitel 2.3).

Tabelle 7.4.1 Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Borat-Anionen in den Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen.^[a]

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{11}\text{B})$	$^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$	$^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$
[Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄]	–	–38.7	–	–
[Cu(phen) ₂][B(CN) ₄]	–	–38.7	–	–
[Cu(terpy){B(CN) ₄ }	–	–38.6	–	–
[Cu(bpy) ₂ Cl][B(CN) ₄]	–	–38.7	–	–
[Cu(phen) ₂ Cl][B(CN) ₄]	–	–38.6	–	–
[Cu(bpy) ₂ {NCS}][B(CN) ₄]	–	–38.7	–	–
[{Cu(bpy) ₂ } ₃ (μ_3 -CO ₃)] ₄ [B(CN) ₄]	–	–38.7	–	–
[Cu(pzbpyp)OAc][B(CN) ₄]	–	–38.6	–	–
[Cu(bpy) ₂ {B(CN) ₄ }] ₂ [B(CN) ₄]	–	–39.2	–	–
[Cu(phen) ₂ {B(CN) ₄ }] ₂ [B(CN) ₄]	–	–38.5	–	–
[Cu(terpy){B(CN) ₄ } ₂]	–	–37.7	–	–
[Cu(pzbpyp){B(CN) ₄ } ₂]	–	–37.4	–	–
[Cu(pzbpyp){B(CN) ₄ } ₂]	–	–37.4	–	–
[Cu(terpy) ₂][B(CN) ₄] ₂	–	–39.6	–	–
[Cu(pzbpyp) ₂][B(CN) ₄] ₂	–	–39.6	–	–
[Cu(bpp) ₂][B(CN) ₄] ₂	–	–38.5	–	–
[Cu(bpy) ₂][BH(CN) ₃]	1.75	–40.2	97.7	–
[Cu(phen) ₂][BH(CN) ₃]	1.75	–40.2	97.5	–
[Cu(phen) ₂ Cl][BH(CN) ₃]	1.68	–40.2	95.9	–
[Cu(bpy) ₂ Cl][BH(CN) ₃]	0.87	–35.8	95.3	–
[Cu(bpy) ₂ {BH(CN) ₃ }] ₂ [BH(CN) ₃]	–0.22	–31.0	95.9	–
[Cu(phen) ₂ {BH(CN) ₃ }] ₂ [BH(CN) ₃]	0.48	–34.1	96.7	–
[Cu(terpy){BH(CN) ₃ } ₂]	–1.43	–26.9	n.b.	–
[Cu(pzbpyp){BH(CN) ₃ } ₂]	–1.43	–25.7	n.b.	–
[Cu(bpp){BH(CN) ₃ } ₂]	n.b.	–21.4	n.b.	–
[Cu(terpy) ₂][BH(CN) ₃] ₂	1.72	–40.2	97.5	–
[Cu(pzbpyp) ₂][BH(CN) ₃] ₂	1.73	–40.2	97.5	–
[Cu(terpy) ₂][BH ₂ (CN) ₂] ₂	0.85	–41.6	94.0	–
[Cu(bpy) ₂ {BH ₂ (CN) ₂ }] ₂ [BH ₂ (CN) ₂] ^[b]	0.77	–40.8	92.7	–
[Cu(terpy){BH ₂ (CN) ₂ } ₂]	0.51	–39.9	85.5	–
[{Cu(bpy)} ₂ (μ -C ₂ O ₄){CH ₃ B(CN) ₂ } ₂]	0.10	–31.6	–	–
[Cu(terpy) ₂][CH ₃ B(CN) ₃] ₂	–0.02	–32.6	–	–
[Cu(bpy) ₂ {CH ₃ OB(CN) ₃ }] ₂ [CH ₃ OB(CN) ₃]	3.23	–18.2	–	3.5
[Cu(terpy) ₂][CH ₃ OB(CN) ₃] ₂	3.20	–18.6	–	3.4

[a] δ in ppm und J in Hz, Lösemittel CD₃CN; [b] Lösemittel DMSO-D₆; n.b. = nicht beobachtet.

Tabelle 7.4.2 Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Borat-Anionen in den Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen.^[a]

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{19}\text{F})$	$^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$	$^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$
[Cu(bpy) ₂][BF(CN) ₃]	-17.9	-211.9	44.3	-
[Cu(phen) ₂][BF(CN) ₃]	-17.9	-211.8	44.3	-
[Cu(terpy){BF(CN) ₄ }]	-18.8	-211.9	44.3	-
[Cu(bpy) ₂ Cl][BF(CN) ₃]	-17.7	-211.8	44.2	-
[Cu(phen) ₂ Cl][BF(CN) ₃]	-18.0	-210.8	44.5	-
[Cu(terpy)Cl][BF(CN) ₃]	-18.0	-211.8	44.8	-
[Cu(bpy) ₂ {NCS}][BF(CN) ₃]	-17.9	-211.8	44.4	-
[Cu(phen) ₂ {NCS}][BF(CN) ₃]	-17.9	-211.8	44.2	-
[Cu(bpy) ₂ {BF(CN) ₃ }] ₂	-16.2	-212.0	43.5	-
[Cu(phen) ₂ {BF(CN) ₃ }] ₂	-16.5	-212.0	43.9	-
[Cu(terpy){BF(CN) ₃ }] ₂	-15.2	-212.5	42.7	-
[Cu(pzbpby){BF(CN) ₃ }] ₂	-14.7	-212.6	42.4	-
[Cu(bpp){BF(CN) ₃ }] ₂	-14.8	-212.6	42.9	-
[Cu(terpy) ₂][BF(CN) ₃] ₂	-17.7	-211.4	44.1	-
[Cu(pzbpby) ₂][BF(CN) ₃] ₂	-18.8	-211.8	44.3	-
[Cu(bpp) ₂][(BF(CN) ₃) ₂]	-17.8	-211.9	44.2	-
[Cu(bpy) ₂ {C ₂ F ₅ BF(CN) ₂ }] [C ₂ F ₅ BF(CN) ₂]	-10.8	-82.8 ^[b] , -132.2 ^[c] , -219.4 ^[d]	49.1	24.6
[Cu(terpy) ₂][C ₂ F ₅ BF(CN) ₂] ₂	-12.1	-82.8 ^[b] , -132.2 ^[c] , -219.2 ^[d]	50.2	25.1
[Cu(terpy) ₂][C ₂ F ₅ BF ₂ (CN) ₂] ₂	-2.9	-83.5 ^[b] , -136.5 ^[c] , -167.1 ^[d]	51.0	23.3
[Cu(bpy) ₃][C ₂ F ₅ BF ₃] ₂	-0.7	-84.4 ^[b] , -137.2 ^[c] , -154.3 ^[d]	40.7	19.5
[Cu(bpy) ₃][B(CF ₃) ₄] ₂	-19.1	-62.9	-	25.9
[Cu(pzbpby)(terpy)][BF(CN) ₃] ₂	-17.9	-211.8	44.3	-
[Cu(bpy)(terpy){BF(CN) ₃ }] ₂	-17.8	-212.0	44.1	-
[Cu(phen)(terpy){BF(CN) ₃ }] ₂	-17.9	-212.0	44.2	-
[Cu(Py)(terpy){BF(CN) ₃ }] ₂	-17.5	-212.1	43.8	-
[Cu(bpy) ₂ (Py)][BF(CN) ₃] ₂	-17.2	-211.6	44.1	-
[Cu(bpy)(Py) ₂ BF(CN) ₃] ₂	-16.9	-211.9	43.2	-

[a] δ in ppm und J in Hz, Lösemittel CD₃CN; [b] CF₃CF₂; [c] CF₃CF₂; [d] BF, BF₂, BF₃; n.b. = nicht beobachtet.

7.5 Elektrochemische Eigenschaften

Die elektrochemischen Eigenschaften der Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe wurden durch cyclovoltammetrische Messungen an Lösungen in Acetonitril mittels einer GC-Elektrode (GC = Glassy-Carbon) untersucht. Tabelle 7.5.1 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen ausgewählter Kupfer(I)-Komplexe mit unterschiedlichen *N*-Donor-Liganden.

Tabelle 7.5.1 Oxidations- (E_{pa}) und Reduktionspotentiale (E_{pc}), sowie die Halbstufenpotentiale ($E_{1/2}$) ausgewählter Kupfer(I)-Komplexe.^[a]

Verbindung	$v^{[b]}$	$\text{Cu}^{1+/2+}$				Ligand			
		$E_{pa}^{[c]}$	$E_{pc}^{[c]}$	$E_{1/2}^{[c]}$	$\Delta E^{[d]}$	$E_{pa}^{[c]}$	$E_{pc}^{[c]}$	$E_{1/2}^{[c]}$	$\Delta E^{[d]}$
[Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄]	15	-0.18	-0.33	-0.26	150	-2.53	-2.66	-2.60	130
	25	-0.19	-0.33	-0.26	140	–	–	–	–
	50	-0.19	-0.33	-0.26	140	–	–	–	–
[Cu(bpy) ₂][BF(CN) ₃]	15	-0.23	-0.35	-0.29	120	-2.55	-2.67	-2.61	120
[Cu(phen) ₂][B(CN) ₄]	15	-0.24	-0.46	-0.35	220	–	-2.42 ^[e]	–	–
	25	-0.24	-0.46	-0.35	220	-2.58 ^[f]	-2.70 ^[f]	-2.64 ^[f]	120
	50	-0.25	-0.47	-0.36	220	–	–	–	–
[Cu(phen) ₂][BF(CN) ₃]	15	-0.32	-0.49	-0.41	170	–	-2.48 ^[e]	–	–
[Cu(terpy){B(CN) ₄ }]	15	-0.56	-0.68	-0.62	120	-2.60 ^[f]	-2.73 ^[f]	-2.67 ^[f]	130
	25	-0.56	-0.68	-0.62	120	-2.48	-2.58	-2.53	100
	50	-0.57	-0.67	-0.62	100	–	–	–	–
[Cu(terpy){BF(CN) ₃ }]	15	-0.56	-0.67	-0.62	110	–	-2.48 ^[e]	–	–
	25	-0.56	-0.67	-0.62	110	-2.47	-2.60	-2.54	130
	50	-0.56	-0.67	-0.62	110	–	–	–	–

[a] Gegen Fc/Fc⁺; GC-Elektrode; Pt-Gegenelektrode; Ag/AgNO₃-Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/[*n*Bu₄N][PF₆]-Lösung; $c = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/[*n*Bu₄N][PF₆]-Lösung; [b] Vorschubgeschwindigkeit v in mV s^{-1} ; [c] E_{pa} , E_{pc} und $E_{1/2}$ in V; [d] ΔE in mV; [e] irreversible Reduktion; [f] quasireversible Reduktion.

Im Vergleich zu den Kupfer(I)-Salzen Cu[B(CN)₄] und Cu[BF(CN)₄] mit einem Halbstufenpotential ($E_{1/2}$) von 0.69 V (vgl. Kapitel 3.6) für die quasireversible Oxidation bzw. Reduktion von $\text{Cu}^{+/2+}$ ist $E_{1/2}$ für die Kupfer(I)-Komplexe [Cu(bpy)₂][BX(CN)₃], [Cu(phen)₂][BX(CN)₃] und [Cu(terpy){BX(CN)₃]} ($X = \text{CN}, \text{F}$) zu deutlich negativeren Potentialen verschoben (Abbildung 7.5.1). Bei den Redoxprozessen der Kupfer(I)-Komplexe handelt es sich um quasireversible Einelektronenübertragungs-Prozesse ($\Delta E = 111\text{--}216 \text{ mV}$, $v = 15 \text{ mV s}^{-1}$). Die Lage der Redoxpotentiale wird im Wesentlichen durch die Eigenschaften der Liganden beeinflusst. Für die Terpyridin-Komplexe [Cu(terpy){B(CN)₄}] und [Cu(terpy){BF(CN)₃}] liegen die Halbstufenpotentiale bei ca. -0.62 V und sind von allen Kupfer(I)-Komplexen am negativsten. Mit Werten von -0.26 V bzw. -0.29 V sind die Halbstufenpotentiale der Verbindungen [Cu(bpy)₂][B(CN)₄] und [Cu(bpy)₂][BF(CN)₄] relativ ähnlich zueinander. Die

Halbstufenpotentiale der Phenanthrolin-Komplexe von -0.36 V bzw. -0.41 V weichen geringfügig voneinander ab und liegen zwischen den Potentialen der Terpyridin- und Bipyridin-Kupfer(I)-Komplexe.

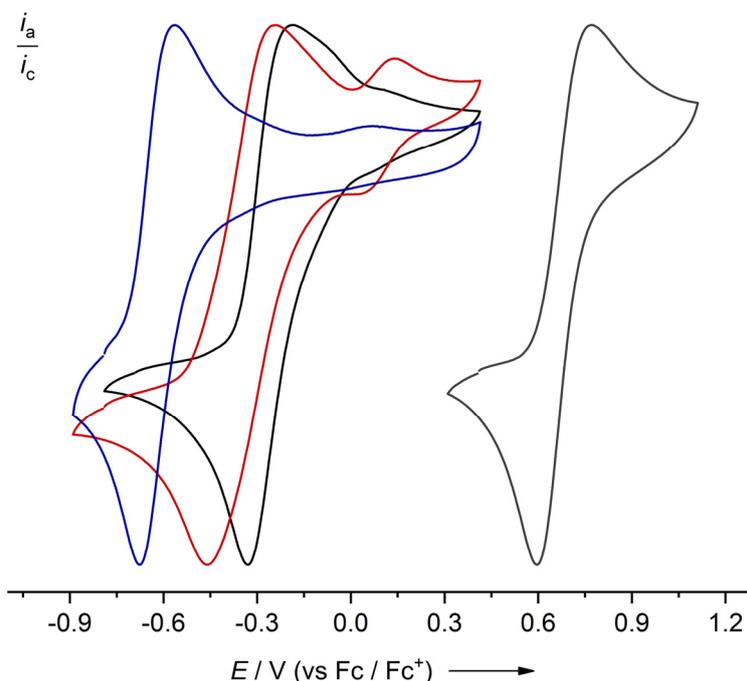


Abbildung 7.5.1 Cyclovoltammogramme von $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (grau), $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ (schwarz), $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ (rot) und $[\text{Cu}(\text{terpy})][\text{B}(\text{CN})_4]$ (blau) (GC-Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung, Vorschubgeschwindigkeit $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung).

Die Redoxpotentiale für die quasireversible Reduktion der Kupfer(II)-Komplexe der Form $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{A}\}][\text{A}]$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2\{\text{A}\}][\text{A}]$ und $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{A}]_2$ ($\text{A} = \text{Cyanoborat-Anion}$) zeigen wie zu erwarten keine signifikanten Unterschiede zu denen der Kupfer(I)-Komplexe (Tabelle 7.5.2 und 7.5.3).

Der Kupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{phen})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ wird bei einem Reduktionspotential (E_{pc}) von -0.46 V zu Cu^+ reduziert ($E_{1/2} = -0.36$ V, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$) und bei einem Oxidationspotential von $E_{\text{pa}} = -0.25$ V zu Cu^{2+} oxidiert. Der quasireversible Reduktionprozess ist ähnlich zu denen der Kupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($E_{\text{pc}} = -0.46$ V, $E_{1/2} = -0.35$ V, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$) und $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$ ($E_{\text{pc}} = -0.49$ V, $E_{1/2} = -0.41$ V, $v = 15 \text{ mV s}^{-1}$).

Die Redoxpotentiale ($E_{1/2}$) der Bis(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{BX}(\text{CN})_3\}][\text{BX}(\text{CN})_3]$ ($X = \text{CN, F, H}$) zeigen leichte Unterschiede und liegen mit -0.21 bis -0.24 V ($v = 15 \text{ mV s}^{-1}$) in ähnlichen Bereichen wie die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ (vgl. Tabelle 7.5.1). Die Kupfer(II)-Komplexe, welche sowohl ein Cyanoborat-Anion als auch ein Cl^- bzw. SCN^- -Anion als Gegenion besitzen, zeigen deutliche Unterschiede in ihrem elektrochemischen Verhalten. So werden die Redoxprozesse bei

deutlich negativeren Potentialen detektiert. Die Reduktion der Isothiocyanat-Komplexe $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{NCS}\}][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{NCS}\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ zu Cu^+ erfolgt bei Potentialen von -0.37 bzw. -0.38 V und die Oxidation zu Cu^{2+} bei -0.24 bzw. -0.25 V, wodurch Halbstufenpotentiale von -0.31 V resultieren. In der Reihe der Bis(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe weisen die Verbindungen mit Cl^- -Anionen mit -0.39 V die negativsten Redoxpotentiale auf (Tabelle 7.5.2).

Die Halbstufenpotentiale der quasireversiblen Reduktion bzw. Oxidation der Tris(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]_2$ sind mit -0.28 und -0.29 V nahezu identisch. In Abbildung 7.5.2 sind die Cyclovoltammogramme der unterschiedlichen Kupfer(II)-Komplexe mit Bipyridin-Liganden dargestellt.

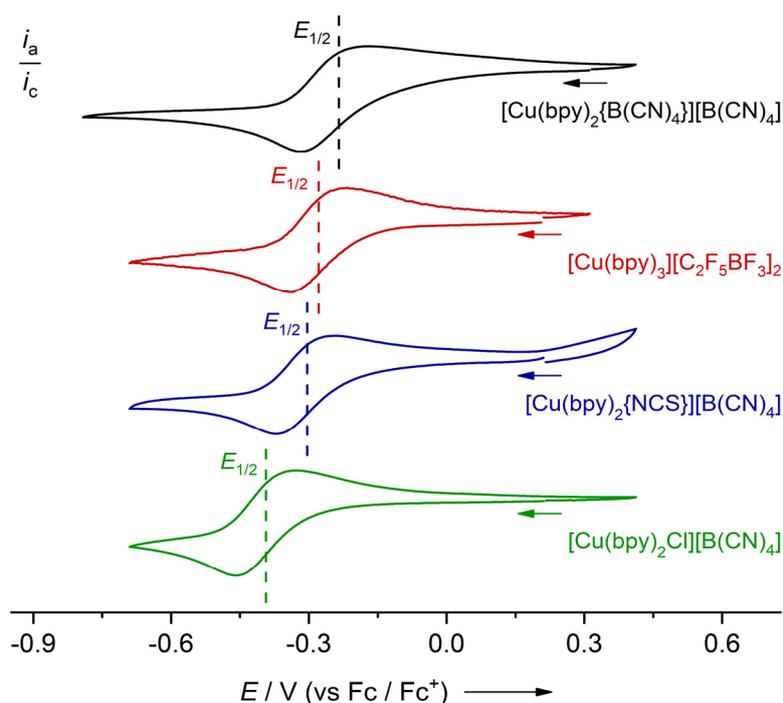


Abbildung 7.5.2 Cyclovoltammogramme von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (schwarz), $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$ (rot), $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{NCS}\}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (blau) und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]^*$ (grün) (GC-Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung, Vorschubgeschwindigkeit $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $*v = 15 \text{ mV s}^{-1}$ $c = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung).

Die Bis(2,2':6',2''-terpyridin)kupfer(II)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$, $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ weisen für die quasireversiblen Einelektronenübertragungs-Prozesse von Cu^{2+} zu Cu^+ nahezu identische Redoxpotentiale ($E_{1/2}$ ca. -0.62 V) auf (Tabelle 7.5.3). Der ebenfalls oktaedrische Kupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ besitzt hingegen ein deutlich zu positiveren Potentialen verschobenes Halbstufenpotential von -0.25 V, da der Ligand 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin schwächere σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften aufweist, was eine geringere Elektronendichte an dem

Metallzentrum zur Folge hat.^[333] Im Gegensatz dazu werden für die die Mono(2,2':6',2''-terpyridin)- und Mono(6-(*N*-pyrazolyl)-2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe zwei Prozesse bei den cyclovoltammetrischen Untersuchungen beobachtet. Zum einen wird eine irreversible Reduktion bei Potentialen in einem Bereich zwischen -0.16 und -0.20 V und zum anderen ein quasireversibler Reduktions- bzw. Oxidationsprozess mit Halbstufenpotentialen von -0.60 bis -0.62 V für die Mono(2,2':6',2''-terpyridin)kupfer(II)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$, $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ und $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{B}(\text{CN})_4\}_2]$ beobachtet. Diese Prozesse werden für den Komplex $[\text{Cu}(\text{pzbpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$, wie zuvor schon für die Verbindung $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$, bei positiveren Potentialen detektiert (Tabelle 7.5.3). Das Reduktionspotential der irreversiblen Reduktion ist -0.01 V und das Halbstufenpotential der quasireversiblen Reduktion -0.28 V. Abbildung 7.5.3 zeigt einen Vergleich zwischen den Cyclovoltammogrammen der Mono(2,2':6',2''-terpyridin)- zu den korrespondierenden Bis(2,2':6',2''-terpyridin)kupfer(II)-Komplexe und zwischen den Verbindungen $[\text{Cu}(\text{pzbpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ und $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Daraus wird ersichtlich, dass die Potentiale der quasireversiblen Reduktionen der einfach koordinierten Kupfer(II)-Komplexe nahezu identisch zu den Reduktions- bzw. Oxidationspotentialen der zweifach koordinierten Kupfer(II)-Komplexe sind (vgl. Tabelle 7.5.3).

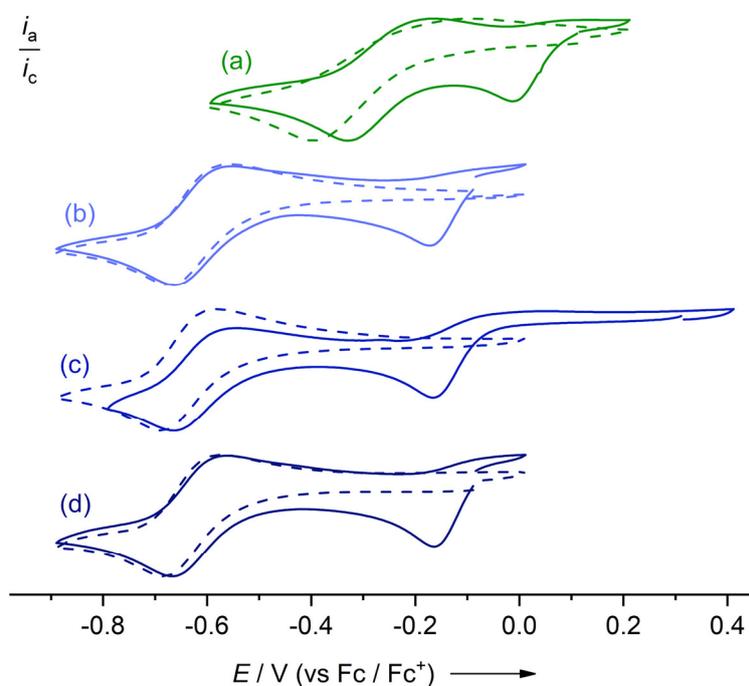


Abbildung 7.5.3 Cyclovoltammogramme von (a) $[\text{Cu}(\text{pzbpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ (—) und $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (- - -), (b) $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$ (—) und $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ (- - -), (c) $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ (—) und $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ (- - -) und (d) $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{B}(\text{CN})_4\}_2]$ (—) und $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (- - -) (GC-Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO₃-Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung, Vorschubgeschwindigkeit v (a, b) = 25 mV s^{-1} , v (c, d) = 15 mV s^{-1} $c = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung).

Dies lässt vermuten, dass bei der irreversiblen Reduktion eine Umlagerung der Liganden, unter Bildung der zweifach koordinierten oktaedrischen Kupfer(II)-Komplexe, stattfindet. Dadurch ist die quasireversible Reduktion zu Cu^+ bei ähnlichen Potentialen zu beobachten wie für die Bis(2,2':6',2''-terpyridin)- und Bis(6-(*N*-pyrazolyl)-2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexe.

Für cyclovoltammetrische Messungen in einem Potentialbereich von 1.5 bis -2.8 V werden sowohl für die Kupfer(I)-, als auch für die Kupfer(II)-Komplexe insgesamt drei elektrochemische Prozesse beobachtet. In Abbildung 7.5.4 ist exemplarisch das Cyclovoltammogramm des Komplexes $[\text{Cu}(\text{pzbbpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ über einen Bereich von 1.5 bis -2.8 V dargestellt.

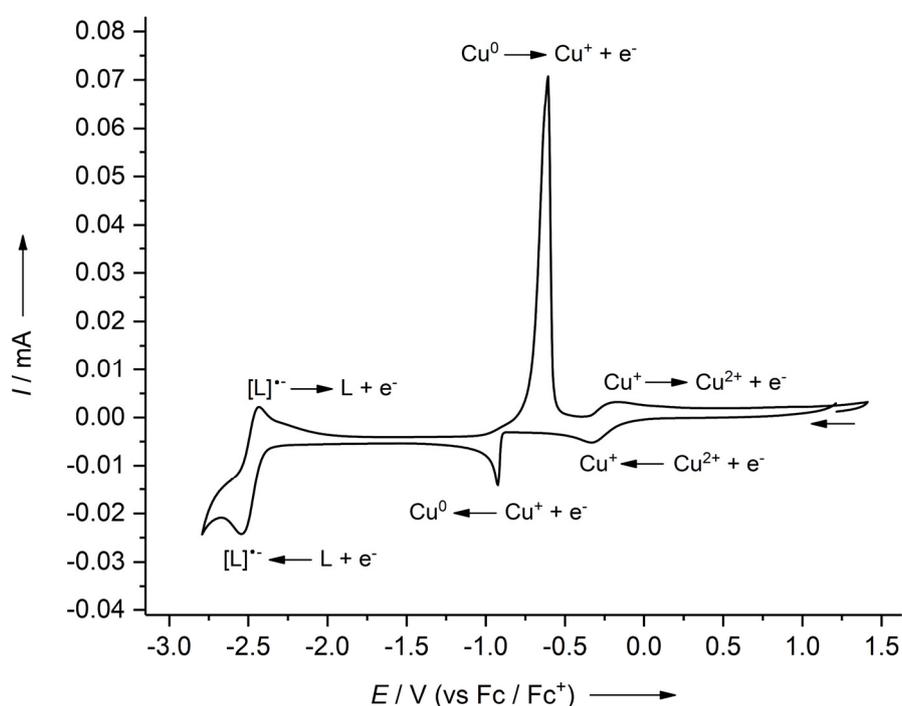


Abbildung 7.5.4 Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}(\text{pzbbpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (GC-Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung, Vorschubgeschwindigkeit $v = 15 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung).

Neben der zuvor beschriebenen quasireversiblen Reduktion bzw. Oxidation des Redoxpaares $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ werden eine irreversible Reduktion, eine irreversible Oxidation und ein quasireversibler Reduktionprozess beobachtet (Abbildung 7.5.4).

Die irreversible Reduktion wird für alle untersuchten Komplexe, außer für die Bis(1,10-phenanthrolin)kupfer-Komplexe $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2[\text{BF}(\text{CN})_3]][\text{BF}(\text{CN})_3]$, in einem Bereich von -0.89 bis -1.70 V und die irreversible Oxidation bei ca. -0.60 V detektiert (Tabellen 7.5.2 und 7.5.3). Bei diesen beiden irreversiblen Prozessen wird zunächst die Cu^+ -Spezies zu Cu^0 reduziert, wobei elementares Kupfer an der Elektrode abgeschieden wird, woraus das scharfe Signal für irreversible Oxidation von Cu^0 zu

Cu^+ resultiert. Diese beiden elektrochemischen Prozesse wurden zuvor schon für die Verbindungen $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$, $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$ nachgewiesen (vgl. Kapitel 3.6 und 5.2.6).

Durch die Reduktion von Cu^+ zu Cu^0 und der Abscheidung des elementaren Kupfers an der Elektrode liegen die Liganden der entsprechenden Kupfer-Komplexe frei in Lösung vor. Dadurch kann in einem quasireversiblen Reduktionsprozess ein Elektron, unter Bildung eines Radikalanions ($\text{L}^{\bullet-}$), auf den Liganden übertragen werden und bei der Oxidation wieder abgespalten werden. Die Halbstufenpotentiale der quasireversiblen Reduktion bzw. Oxidation der Liganden liegen für 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin bei -2.48 bzw. -2.49 V, 2,2':6',2''-Terpyridin bei ca. -2.30 V und 2,2'-Bipyridin bei ca. -2.60 V (siehe Tabellen 7.5.1, 7.5.2 und 7.5.3).^[334] Im Gegensatz dazu werden für die 1,10-Phenanthrolin-Komplexe nur eine irreversible Reduktion und ein quasireversibler Prozess, bei Reduktionspotentialen in einem Bereich zwischen -2.42 und -2.71 V detektiert (Abbildung 7.5.5).

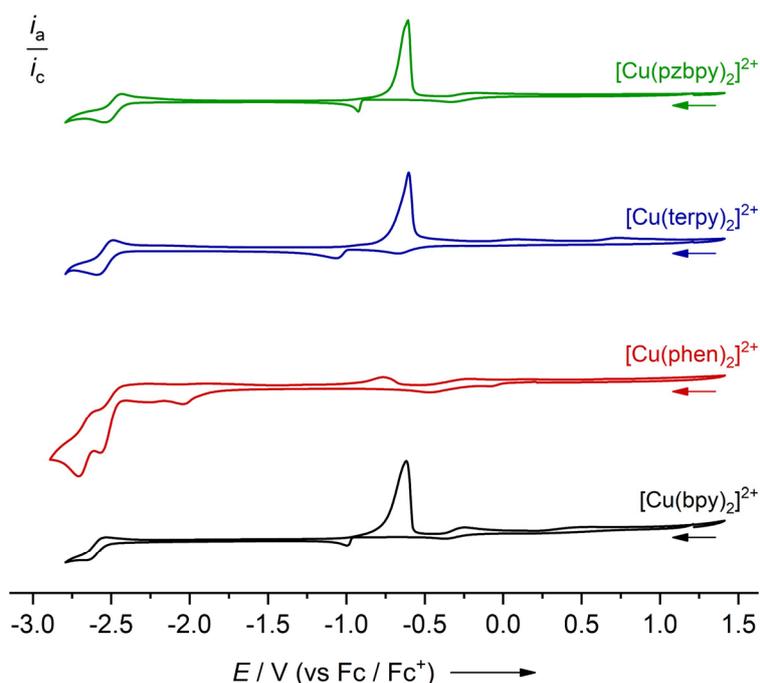


Abbildung 7.5.5 Cyclovoltammogramme von $[\text{Cu}(\text{pzbpby})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (grün), $[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_2^*$ (blau), $[\text{Cu}(\text{phen})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (rot) und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (schwarz) (GC-Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung, Vorschubgeschwindigkeit $v = 15 \text{ mV s}^{-1}$, $*v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ $c = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung).

Die cyclovoltametrischen Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften der Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe zeigen, dass die Halbstufenpotentiale der quasireversiblen Oxidation bzw. Reduktion stark durch die Wahl des Liganden beeinflusst werden und die unterschiedlichen Cyanoborat-Anionen keinen signifikanten Einfluss auf die Redoxpotentiale ausüben.

Tabelle 7.5.2 Oxidations- (E_{pa}) und Reduktionspotentiale (E_{pc}), sowie die Halbstufenpotentiale ($E_{1/2}$) ausgewählter Kupfer(II)-Komplexe. [a]

Verbindung	$\nu^{[b]}$	$Cu^{1+/2+}$						$Cu^{0/1+}$			$\Delta E^{[d]}$
		$E_{pa}^{[c]}$	$E_{pc}^{[c]}$	$E_{1/2}^{[c]}$	$\Delta E^{[d]}$	$E_{pa}^{[c]}$	$E_{pc}^{[c]}$	$E_{1/2}^{[c]}$	$E_{pa}^{[c]}$	$E_{pc}^{[c]}$	
[Cu(bpy) ₂ {B(CN) ₄ }][B(CN) ₄]	15	-0.16	-0.32	-0.24	160	-0.55	n.b.	-2.53	-2.66	-2.59	130
	25	-0.17	-0.32	-0.25	150	-	-	-	-	-	-
	50	-0.18	-0.31	-0.25	130	-	-	-	-	-	-
[Cu(bpy) ₂ {BF(CN) ₃ }][BF(CN) ₃]	15	-0.11	-0.30	-0.20	190	-0.55	n.b.	-2.52	-2.71	-2.62	190
	15	-0.14	-0.30	-0.22	160	-	-	-	-	-	-
[Cu(bpy) ₂ {BH(CN) ₃ }][BH(CN) ₃]	25	-0.14	-0.30	-0.22	160	-0.63	-1.09	-2.50	-2.65	-2.58	150
	50	-0.15	-0.30	-0.23	170	-	-	-	-	-	-
[Cu(bpy) ₂][C ₂ F ₅ BF ₃] ₂	25	-0.22	-0.34	-0.280	120	-	-	-	-	-	-
	50	-0.22	-0.35	-0.29	130	-0.60	-1.70	-2.54	-2.65	-2.60	110
	100	-0.22	-0.35	-0.29	130	-	-	-	-	-	-
[Cu(bpy) ₂][B(CF ₃) ₄] ₂	25	-0.22	-0.35	-0.29	130	-	-	-	-	-	-
	50	-0.23	-0.35	-0.29	120	-0.60	-1.11	-2.56	-2.65	-2.61	90
	100	-0.22	-0.35	-0.29	130	-	-	-	-	-	-
[Cu(bpy) ₂ Cl][B(CN) ₄]	15	-0.33	-0.46	-0.40	130	-0.64	-1.11	-2.53	-2.68	-2.61	150
[Cu(bpy) ₂ Cl][BF(CN) ₃]	15	-0.32	-0.45	-0.39	130	-0.64	n.b.	-2.54	-2.66	-2.60	120
[Cu(bpy) ₂ {NCS}][B(CN) ₄]	15	-0.24	-0.37	-0.31	130	-0.62	-0.99	-2.53	-2.66	-2.59	130
	25	-0.24	-0.37	-0.31	130	-	-	-	-	-	-
[Cu(bpy) ₂ {NCS}][BF(CN) ₃]	15	-0.25	-0.38	-0.32	130	-0.63	-1.00	-2.54	-2.67	-2.61	130
	25	-0.25	-0.38	-0.32	130	-	-	-	-	-	-
	50	-0.26	-0.38	-0.32	120	-	-	-	-	-	-
[Cu(phen) ₂ {BF(CN) ₃ }][BF(CN) ₃]	15	-0.25	-0.46	-0.36	210	n.b.	n.b.	-2.60 ^[f]	-2.71 ^[f]	-2.66 ^[f]	110
	25	-0.25	-0.46	-0.36	210	-	-	-	-	-	-
	50	-0.24	-0.48	-0.36	240	-	-	-	-	-	-

[a] Gegen Fc/Fc⁺; GC-Elektrode; Pt-Gegenelektrode; Ag/AgNO₃-Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/[*n*Bu₄N][PF₆]-Lösung; $c = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/[*n*Bu₄N][PF₆]-Lösung; [b] Vorschubgeschwindigkeit v in mV s^{-1} ; [c] E_{pa} , E_{pc} und $E_{1/2}$ in V; [d] ΔE in mV; [e] irreversible Reduktion; [f] quasireversible Reduktion; n.b. = nicht beobachtet.

Tabelle 7.5.3 Oxidations- (E_{pa}) und Reduktionspotentiale (E_{pc}), sowie die Halbstufenpotentiale ($E_{1/2}$) ausgewählter Kupfer(II)-Komplexe.^[a]

Verbindung	$\nu^{[b]}$	Reduktionsprozess			$Cu^{1+/2+}$			$Cu^{0/1+}$			Ligand		
		$E_{pa}^{[c]}$	$E_{pc}^{[c]}$	$\Delta E^{[d]}$	$E_{pa}^{[c]}$	$E_{pc}^{[c]}$	$E_{1/2}^{[c]}$	$E_{pa}^{[c]}$	$E_{pc}^{[c]}$	$E_{1/2}^{[c]}$	$E_{pa}^{[c]}$	$E_{pc}^{[c]}$	$\Delta E^{[d]}$
[Cu(terpy) ₂][B(CN) ₄] ₂	15	-0.57	-0.68	110	-	-	-0.63	-2.48	-2.59	-2.54	-2.48	-2.59	110
[Cu(terpy) ₂][BF(CN) ₃] ₂	15	-0.58	-0.69	110	-0.55	-0.96	-0.64	-2.47	-2.60	-2.54	-2.47	-2.60	130
[Cu(terpy) ₂][BH(CN) ₃] ₂	15	-0.55	-0.67	120	-0.617	-0.959	-0.61	-2.47	-2.59	-2.53	-2.47	-2.59	120
	25	-0.56	-0.67	110	-	-	-0.62	-	-	-	-	-	-
	15	-0.56	-0.67	110	-	-	-0.62	-	-	-	-	-	-
[Cu(terpy) ₂][C ₂ F ₅ BF(CN) ₂] ₂	25	-0.56	-0.67	110	-0.60	-1.06	-0.62	-2.49	-2.59	-2.54	-2.49	-2.59	100
	50	-0.56	-0.67	110	-	-	-0.62	-	-	-	-	-	-
[Cu(terpy) ₂][B(CN) ₄] ₂	15	-0.56	-0.67	110	-	-	-0.62	-	-	-	-	-	-
	25	-0.56	-0.67	110	-0.59	-0.93	-0.62	-2.47	-2.59	-2.53	-2.47	-2.59	120
	50	-0.57	-0.67	100	-	-	-0.62	-	-	-	-	-	-
[Cu(terpy) ₂][BF(CN) ₃] ₂	15	-0.55	-0.67	120	-0.60	-0.90	-0.61	-2.42	-2.61	-2.52	-2.42	-2.61	190
	25	-0.55	-0.66	110	-	-	-0.61	-	-	-	-	-	-
	50	-0.54	-0.66	120	-	-	-0.60	-	-	-	-	-	-
[Cu(terpy) ₂][BH(CN) ₃] ₂	15	-0.55	-0.69	140	-0.61	-1.00	-0.62	-2.46	-2.59	-2.53	-2.46	-2.59	130
	25	-0.55	-0.66	110	-	-	-0.61	-	-	-	-	-	-
	50	-0.55	-0.66	110	-	-	-0.61	-	-	-	-	-	-
[Cu(pzbpv) ₂][B(CN) ₄] ₂	15	-0.11	-0.38	270	-0.61	-0.92	-0.25	-2.43	-2.54	-2.49	-2.43	-2.54	110
	25	-0.10	-0.40	300	-	-	-0.25	-	-	-	-	-	-
	50	-0.080	-0.41	330	-	-	-0.25	-	-	-	-	-	-
[Cu(pzbpv) ₂][BF(CN) ₃] ₂	15	-0.17	-0.38	210	-0.61	-0.89	-0.28	-2.42	-2.53	-2.48	-2.42	-2.53	110
	25	-0.17	-0.38	210	-	-	-0.28	-	-	-	-	-	-
	50	-0.02	-0.34	190	-	-	-0.25	-	-	-	-	-	-

[a] Gegen Fc/Fc⁺; GC-Elektrode; Pt-Gegenelektrode; Ag/AgNO₃-Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/[*n*Bu₄N][PF₆]-Lösung; $c = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/[*n*Bu₄N][PF₆]-Lösung; [b] Vorschubgeschwindigkeit v in mV s^{-1} ; [c] E_{pa} , E_{pc} und $E_{1/2}$ in V; [d] ΔE in mV.

Die Cyclovoltammogramme der heteroleptischen Kupfer(II)-Komplexe sind in Abbildung 7.5.6 dargestellt und ausgewählte Daten der Messungen in der Tabelle 7.5.4 zusammengefasst.

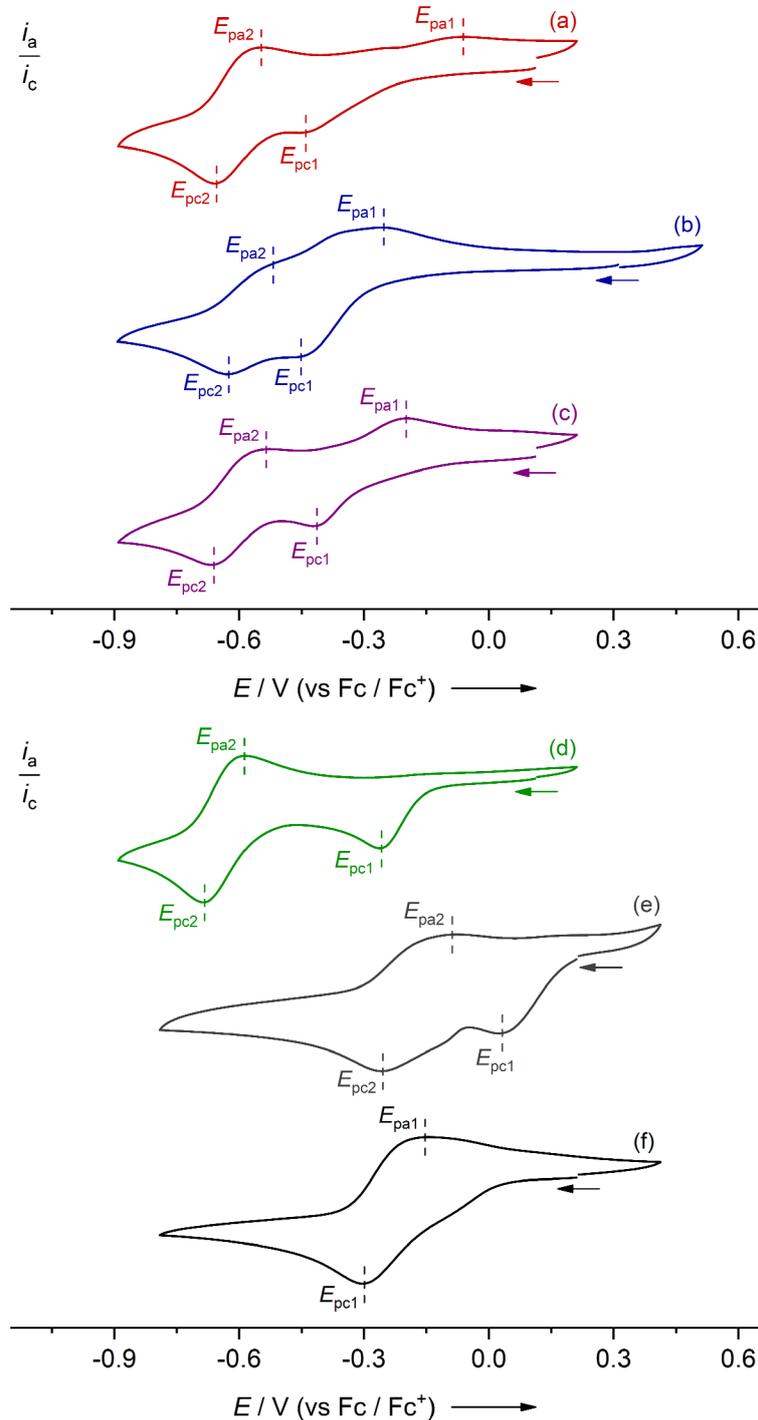


Abbildung 7.5.6 Cyclovoltammogramme von (a) $[\text{Cu}(\text{pz bpy})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$, (b) $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$, (c) $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$, (d) $[\text{Cu}(\text{Py})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$, (e) $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{Py})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ und (f) $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{Py})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (GC-Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO₃-Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung, Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung).

Für die Komplexe $[\text{Cu}(\text{pz bpy})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$, $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ werden je zwei Oxidations- und zwei Reduktions-

prozesse beobachtet. Die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{pz bpy})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ haben gemeinsam, dass sie eine quasireversible Reduktion bzw. Oxidation bei einem nahezu identischen Halbstufenpotential von -0.60 V aufweisen. Die Halbstufenpotentiale sind relativ ähnlich zu denen der Bis(2,2':6',2''-terpyridin)kupfer(II)-Komplexe mit Potentialen von ca. -0.62 V. Dadurch kann dieser Prozess auf die Wechselwirkung des Kupfer(II)-Zentrums mit dem Terpyridin-Liganden unter Bildung des $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}$ -Kations, welches zu Cu^+ reduziert wird, zurückgeführt werden. Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ weicht mit einem Halbstufenpotential von -0.50 V deutlich von den beiden anderen Komplexen ab. Die zusätzlichen Oxidations- ($E_{\text{pa}1}$) und Reduktionspotentiale ($E_{\text{pc}1}$), welche für alle drei Verbindungen beobachtet werden, können nicht eindeutig elektrochemischen Prozessen zugeordnet werden, an denen Kupfer(II)-Spezies mit 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin-, 1,10-Phenanthrolin- und 2,2'-Bipyridin-Liganden beteiligt sind, da diese sehr große Potentialabstände (ΔE) von 220–440 mV aufweisen. Jedoch liegen die Halbstufenpotentiale von -0.26 , -0.33 und -0.31 V nahe in Bereichen der homoleptischen Komplexe (vgl. Tabellen 7.5.2 und 7.5.3).

Der Komplex $[\text{Cu}(\text{Py})(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ zeigt ein ähnliches elektrochemisches Verhalten und Reduktions- und Oxidationspotentiale, wie sie für die Mono(2,2':6',2''-terpyridin)kupfer(II)-Komplexe diskutiert wurden. Bei einem Reduktionspotential von -0.26 V ist eine irreversible Reduktion und bei einem Halbstufenpotential von -0.64 V die quasireversible Reduktion bzw. Oxidation zu detektieren. Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{Py})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ weist ebenfalls eine irreversible Reduktion (-0.03 V) und eine quasireversible Reduktion (-0.17 V) auf. Das Halbstufenpotential der quasireversiblen Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^+ ist im Vergleich zu dem der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ ($E_{1/2} = -0.21$ V) um 40 mV zu höheren Potentialen verschoben.

Für den heteroleptischen Kupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{Py})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ ist das Halbstufenpotential der quasireversiblen Reduktion -0.22 V und damit identisch zu dem des analogen homoleptischen Komplexes $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$.

Tabelle 7.5.4 Oxidations- (E_{pa}) und Reduktionspotentiale (E_{pc}), sowie die Halbstufenpotentiale ($E_{1/2}$) der heteroleptischen Kupfer(II)-Komplexe.^[a]

Verbindung	$v^{[b]}$	erster Prozess			zweiter Prozess			$\Delta E^{[d]}$
		$E_{pa1}^{[c]}$	$E_{1/2}^{[c]}$	$E_{pc1}^{[c]}$	$E_{pa2}^{[c]}$	$E_{1/2}^{[c]}$	$E_{pc2}^{[c]}$	
[Cu(pzbp)(terpy)][BF(CN) ₃] ₂	50	-0.06	(-0.26)	-0.45	-0.54	-0.60	-0.66	120
	100	-0.05	(-0.26)	-0.47	-0.54	-0.60	-0.66	120
	150	-0.04	(-0.26)	-0.48	-0.53	-0.60	-0.66	130
[Cu(bpy)(terpy){BF(CN) ₃ }] ₂	50	-0.20	-0.31	-0.42	-0.53	-0.60	-0.67	140
	150	-0.19	-0.32	-0.44	-0.52	-0.60	-0.67	150
[Cu(phen)(terpy){BF(CN) ₃ }] ₂	50	-0.18	(-0.33)	(-0.48)	-	-	-0.64	-
	100	-0.16	(-0.33)	(-0.49)	(-0.35)	(-0.50)	-0.65	300
	150	-0.15	(-0.34)	(-0.52)	(-0.35)	(-0.50)	-0.65	300
[Cu(Py)(terpy){BF(CN) ₃ }] ₂	50	-	-	-0.26	-	-0.64	-0.69	110
	150	-	-	-0.28	-	-0.64	-0.69	110
[Cu(bpy) ₂ (Py){BF(CN) ₃ }] ₂	50	-0.14	-0.22	-0.30	-	-	-	-
	100	-0.14	-0.22	-0.30	-	-	-	-
	150	-0.14	-0.23	-0.31	-	-	-	-
[Cu(bpy)(Py) ₂ {BF(CN) ₃ }] ₂	50	-	-	-0.03	-0.08	-0.17	-0.26	180
	100	-	-	-0.01	-0.08	-0.17	-0.26	180
	150	-	-	-0.01	-0.09	-0.18	-0.27	180

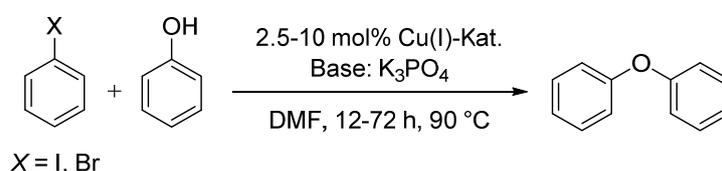
[a] Gegen Fc/Fc⁺; GC-Elektrode; Pt-Gegenelektrode; Ag/AgNO₃-Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $n\text{Bu}_4\text{N}^+[\text{PF}_6]^-$ -Lösung; $c = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $n\text{Bu}_4\text{N}^+[\text{PF}_6]^-$ -Lösung; [b] Vorschubgeschwindigkeit v in mV s^{-1} ; [c] E_{pa} , E_{pc} und $E_{1/2}$ in V; [d] ΔE in mV.

7.6 Erste Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften der Kupfer(I)-Komplexe am Beispiel der Ullmann-artigen Kreuzkupplung

Diarylether sind wichtige Bausteine für die Synthese von Naturstoffen, Pharmazeutika oder funktionalisierten Polymeren.^[335-338] Fritz Ullmann entwickelte 1903 die erste Kupfervermittelte Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Phenolaten zur Herstellung von Diarylethern.^[339] Neben der Synthese von Alkyl- und Alrylethern ist die Ullmann-Kupplung eine nützliche Methode zur Knüpfung von C(Aryl)-C-, C(Aryl)-N- und C(Aryl)-S-Bindungen.^[340-341] Nachteile der klassischen Kreuzkupplung unter Ullmann-Bedingungen sind die stöchiometrischen Mengen an Kupfersalz, starke Basen, lange Reaktionszeiten und die hohen Temperaturen (120–250 °C), welche der schlechten Nucleophilie der Phenolate und der geringen Reaktivität der Arylhalogeniden geschuldet sind.^[340, 342-343]

Über die letzten Jahre wurde die Ullmann-Kupplung weiterentwickelt, sodass die Kreuzkupplungsreaktionen unter deutlich milderen Bedingungen durchgeführt werden können. Dabei zeigte sich, dass sich vor allem Systeme von CuI unter Zugabe von unterschiedlichen Liganden, wie z. B. 1-10-Phenanthrolin, 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin und *N,N*-Dimethylglycin, als Katalysator eignen.^[244, 344-346] Im Jahre 2008 berichteten Hu und Mitarbeiter über eine milde und effiziente Arylierung von Phenol-Derivaten und aliphatischen Alkoholen mit Arylhalogeniden unter Verwendung des luftstabilen Kupfer(I)-Komplexes [Cu(bpy)₂][BF₄] als Katalysator.^[243]

Da die vorgestellten Kupfer(I)-Komplexe der Form [Cu(L)₂][BX(CN)₃] (L = bpy, phen; X = CN, F, H) und [Cu(terpy)][BX(CN)₃] (X = CN, F) dem Katalysator [Cu(bpy)₂][BF₄] ähnlich und ebenfalls oxidationsunempfindlich sind, wurden diese hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität für die Ullmann-artigen C-O-Bindungsknüpfung untersucht. Für die ersten Versuche der Ullmann-artigen Kreuzkupplung wurden Iodbenzol, Brombenzol und Phenol als Substrate ausgewählt. Zunächst wurden die Kreuzkupplungsreaktionen bei 90 °C in Dimethylformamid mit einer Reaktionszeit von 24 Stunden unter Verwendung von 5 mol% Kupfer(I)-Katalysator und der Base K₃PO₄ durchgeführt. In späteren Verlauf wurden die Reaktionsparameter variiert um deren Einfluss auf die Katalyse zu untersuchen (Schema 7.6.1).



Schema 7.6.1 Kupfer(I)-katalysierte Ullmann-artige Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Phenol.

Zu Beginn der Testreihe wurden Kreuzkupplungsreaktionen von Iod- bzw. Brombenzol mit Phenol bei 90 °C für 24 Stunden in DMF ohne Katalysator als Kontrollexperiment durchgeführt. Wie erwartet wurde auch nach 24 Stunden kein Diphenylether gebildet. Für die Kreuzkupplungsreaktion von Iodbenzol mit Phenol unter den oben genannten Bedingungen zeigten die Komplexe $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ die höchste katalytische Aktivität mit Ausbeuten von bis zu 79 bzw. 70% (Tabelle 7.6.1). Für die Umsetzungen mit den Komplexen der Cyanoborat-Anionen $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ als Katalysatoren wurden etwas niedrigere Ausbeuten von 46–60% erhalten, wobei die Kupfer(I)-Katalysatoren mit $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen eine leicht höhere katalytische Aktivität zeigten (Tabelle 7.6.1). Der Komplex $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{B}(\text{CN})_4\}]$ weist mit einer Ausbeute an Diphenylether von 41% die geringste katalytische Aktivität auf. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass der dreizählige Ligand 2,2':6',2''-Terpyridin schlechter für den Katalysezyklus geeignet ist. In den Katalysatoren des Typs $[\text{Cu}(\text{L})_2][\text{BX}(\text{CN})_3]$ (L = bpy, phen; X = CN, F, H) kann ein Ligand leichter abgespalten werden, um die katalytisch aktive Spezies mit zwei freien Koordinationsstellen zu bilden. Im Komplex $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{B}(\text{CN})_4\}]$ koordiniert der 2,2':6',2''-Terpyridin-Ligand über drei Stickstoffatome an das Kupferzentrum und es steht somit nur eine freie Koordinationsstelle für die Katalyse zur Verfügung. Daher müsste eine Pyridyl-Gruppe des Liganden von dem Kupferzentrum dissoziieren, um eine weitere freie Koordinationsstelle zu generieren. Sollte eine Pyridyl-Gruppe vom Metallzentrum dissoziieren, wird eine zweite Koordinationsstelle frei. Aber durch die vorgegebene Struktur des Liganden ist es dennoch wahrscheinlich, dass das Metallzentrum sterisch beträchtlich abgeschirmt ist.

Desweiteren wurde untersucht, ob die Kreuzkupplungsreaktion mit ligandenfreien Kupfer(I)-Salzen ebenfalls katalysiert werden kann. So katalysiert das Kupfer(I)-Salz $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ die Reaktion ebenfalls und das Produkt wurde in einer Ausbeute von 46% isoliert. Jedoch wurde mit keinem der getesteten Katalysatoren die in der Literatur berichtete Ausbeute von 85% erreicht.^[243] Daher wurde die Kreuzkupplung mit dem in der Literatur verwendeten Katalysator $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}_4]$ mehrmals durchgeführt, aber auch hier betrug die maximale Ausbeute an isoliertem Diphenylether lediglich 53% und ist somit ähnlich mit der Kupfer(I)-Katalysatoren mit Cyanoborat-Anionen.

Für die Ullmann-artige Kreuzkupplung von Brombenzol mit Phenol werden im Allgemeinen schlechtere Ausbeuten erhalten (Tabelle 7.6.1). Grund dafür ist, dass Bromid eine schlechtere Abgangsgruppe ist als Iodid. Auch für diese Kreuzkupplungsreaktion wurden für die Kupfer(I)-Komplexe mit Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Liganden und dem Tetracyanoborat-Anion

([B(CN)₄]⁻) die höchsten isolierten Ausbeuten erhalten, während der Komplex [Cu(terpy){B(CN)₄}] die geringste katalytische Aktivität aufgewiesen hat (Tabelle 7.6.2). Wie schon für die Kreuzkupplung von Iodbenzol mit Phenol wurde die Literatursausbeute von 95% (Ausbeute quantifiziert bei GC-MS-Analyse)^[243] weder für die Kupfer(I)-Katalysatoren mit Cyanoborat-Anionen noch mit [Cu(bpy)₂][BF₄] erreicht.

Tabelle 7.6.1 Isolierte Ausbeuten an Diphenylether bei der Kreuzkupplung von Iod- bzw. Brombenzol mit Phenol (Base: K₃PO₄, 5 mol% Kupfer(I)-Katalysator, 24 Stunden, 90 °C, DMF).

Katalysator	ArX	Ausbeute ^[a]	ArX	Ausbeute ^[a]
[Cu(bpy) ₂][BF ₄]	Iodbenzol	40%	Brombenzol	40%
		47%		47%
		53%		
Cu[B(CN) ₄]	Iodbenzol	46%	Brombenzol	20%
[Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄]	Iodbenzol	50%	Brombenzol	57%
		79%		
[Cu(bpy) ₂][BF(CN) ₃]	Iodbenzol	58%		
[Cu(bpy) ₂][BH(CN) ₃]	Iodbenzol	46%		
		55%		
[Cu(phen) ₂][B(CN) ₄]	Iodbenzol	70%	Brombenzol	53%
[Cu(phen) ₂][BF(CN) ₃]	Iodbenzol	60%		
[Cu(phen) ₂][BH(CN) ₃]	Iodbenzol	58%	Brombenzol	50%
[Cu(terpy){B(CN) ₄ }]	Iodbenzol	41%	Brombenzol	39%

[a] isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung.

Desweiteren wurden die Reaktionsparameter der Ullmann-artigen Kreuzkupplung variiert, um den Einfluss auf die Ausbeuten der Reaktionen zu untersuchen und die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Daher wurden sowohl der Einfluss der Reaktionszeit als auch der Katalysatormenge untersucht. Als Katalysatoren wurden die Komplexe [Cu(bpy)₂][B(CN)₄] und [Cu(phen)₂][B(CN)₄] gewählt, welche bei vorangegangenen Versuchen die höchste katalytische Aktivität zeigten. Tabelle 7.6.2 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse und Reaktionsparameter der durchgeführten Kreuzkupplungsreaktionen. Es zeigte sich, dass eine Verkürzung der Reaktionszeit von 24 auf 12 Stunden bzw. eine Erhöhung auf 72 Stunden keine signifikante Auswirkung auf die Reaktion zu Diphenylether hat und die Ausbeuten relativ ähnlich zu denen mit einer Reaktionszeit von 24 Stunden sind. Einen signifikanten Einfluss hat hingegen die Menge an Katalysator, werden nur 2.5 mol% des Kupfer(I)-Katalysators eingesetzt, hat dies Ausbeuteverluste von bis zu 30% zur Folge, während mit einer

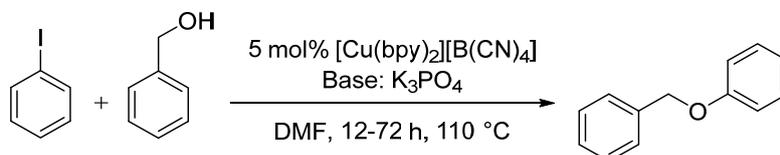
Katalysatormenge von 10 mol% keine besseren Ausbeuten an isoliertem Produkt erhalten wurden.

Tabelle 7.6.2 Variation der Reaktionsbedingungen der Kupfer(I)-katalysierten Ullmann-artigen Kreuzkupplungen von Arylhalogeniden (ArX, X = Br, I) mit Phenol in Dimethylformamid.

Eingang	ArX	Alkohol	Base	Katalysator	T / Dauer	Ausbeute ^[a]
1	1 Äq. Iodbenzol	1.5 Äq. Phenol	K ₃ PO ₄	2.5 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄]	90 °C / 24 h	37%
2	1 Äq. Iodbenzol	1.5 Äq. Phenol	K ₃ PO ₄	2.5 mol% [Cu(phen) ₂][B(CN) ₄]	90 °C / 24 h	41%
3	1 Äq. Iodbenzol	1.5 Äq. Phenol	K ₃ PO ₄	10 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄]	90 °C / 24 h	56%
4	1 Äq. Brombenzol	1.5 Äq. Phenol	K ₃ PO ₄	10 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄]	90 °C / 24 h	53%
5	1 Äq. Iodbenzol	1.5 Äq. Phenol	K ₃ PO ₄	5 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄]	90 °C / 12 h	56%
6	1 Äq. Iodbenzol	1.5 Äq. Phenol	K ₃ PO ₄	5 mol% [Cu(phen) ₂][B(CN) ₄]	90 °C / 12 h	53%
7	1 Äq. Iodbenzol	1.5 Äq. Phenol	K ₃ PO ₄	5 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄]	90 °C / 72 h	45%
8	1 Äq. Brombenzol	1.5 Äq. Phenol	K ₃ PO ₄	5 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄]	90 °C / 72 h	60%

[a] isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung.

In einem weiteren Testversuch wurde eine Kupplungsreaktion von Iodbenzol mit Benzylalkohol unter Verwendung des Komplexes [Cu(bpy)₂][B(CN)₄] als Katalysator durchgeführt (Schema 7.6.2). Jedoch wurde das Produkt Benzylphenylether nur in einer Ausbeute von 34% isoliert.



Schema 7.6.2 Kupfer(I)-katalysierte Kreuzkupplung von Iodbenzol mit Benzylalkohol.

Die ersten Untersuchungen zeigen, dass die Kupfer(I)-Komplexe des Typs [Cu(L)₂][BX(CN)₃] (L = bpy, phen; X = CN, F, H) als Katalysatoren für Ullmann-artige Kreuzkupplungsreaktionen geeignet sind. Jedoch bedarf es weiterer Optimierung der Reaktionsbedingungen, um die Ausbeuten zu steigern. Zudem gilt es weitere Substrate zu testen, um den Einfluss funktioneller Gruppen zu untersuchen.

8. EISEN(II/III)-KOMPLEXE VON BORAT-ANIONEN MIT BI- UND TRIDENTATEN *N*-DONOR-LIGANDEN

8.1 Einführung

1888 gelang Fritz Blau erstmals die Synthese des Chelat-Liganden 2,2'-Bipyridin, welcher mittlerweile einer der am häufigsten verwendeten Liganden in der Komplexchemie ist.^[347] So ist eine Vielzahl von Metallkomplexen mit Bipyridin-Liganden bekannt und wurde hinsichtlich ihrer Eigenschaften intensiv untersucht.^[348]

Ruthenium(II)-Bipyridin-Komplexe sind wichtige Komponenten in Farbstoffsolarzellen (DSSCs = dye-sensitized solar cells) und sie gehören zu den leistungsfähigsten Photosensibilisatoren.^[349-352] Neben anderen Additiven wie z. B. Ionischen Flüssigkeiten^[353] als Elektrolyten und den lichtabsorbierenden Farbstoffen wird in den meisten kommerziell erhältlichen DSSCs das Iodid-Triiodid-Redoxpaar für den Ladungstransfer der Elektronen eingesetzt. Dieses Redoxpaar ermöglicht die Herstellung von hocheffizienten Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von bis zu 11.1%.^[98] Jedoch zeigen diese Iod-Elektrolyte einige Einschränkungen, wie z. B. langfristige Stabilität oder Inkompatibilität mit metallischen Komponenten aufgrund von Korrosion.^[236, 354-355] Um diese Probleme zu lösen, wurden Redoxpaare basierend auf Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Komplexen entwickelt.^[356-359] Farbstoffsolarzellen mit Elektrolyten, welche das Redoxpaar $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2/[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ enthalten, sind mit einem Wirkungsgrad von ca. 14% deutlich effizienter als solche mit dem Iodid-Triiodid-Redoxpaar.^[79, 97] Anhand dieser vielversprechenden Ergebnisse wurde in vorangegangenen Arbeiten im Arbeitskreis eine Vielzahl an Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Komplexen mit zwei- und dreizähligen *N*-Donor-Liganden basierend auf Cyanoborat-Anionen synthetisiert und ihre Eigenschaften untersucht.^[84, 99] Es wurde gezeigt, dass diese in Elektrolytmischungen für DSSCs hohe Wirkungsgrade erzielen.^[100]

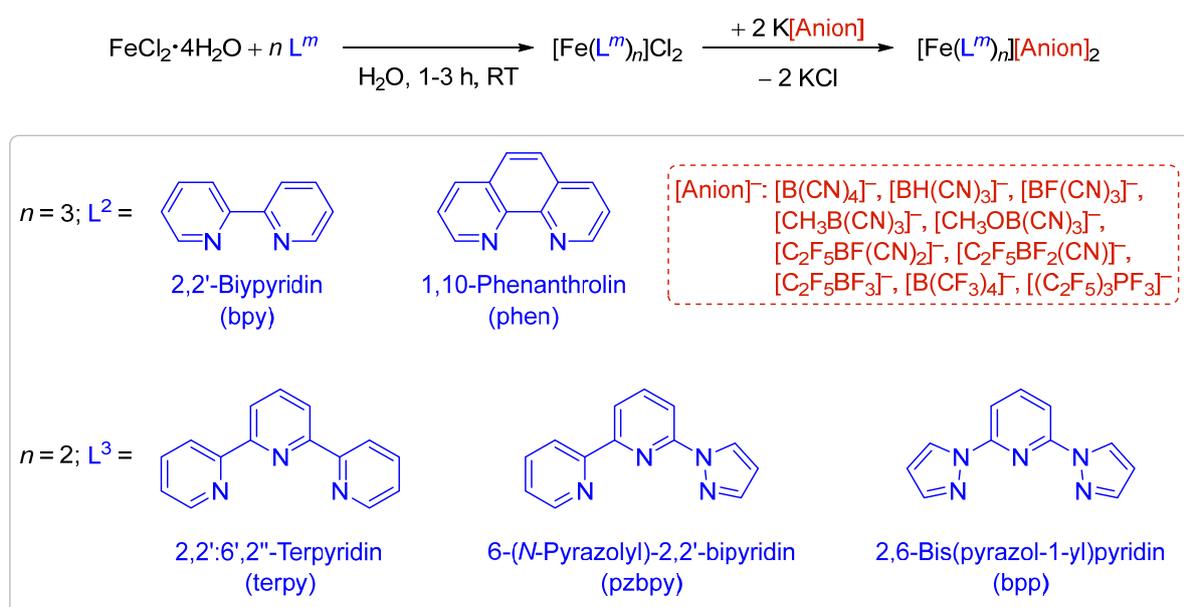
In letzter Zeit rücken auch Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-Komplexe mit Bipyridin-Liganden in den Fokus für elektrochemische Anwendungsgebiete.^[360-363]

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese neuer Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe mit sowohl zwei- als auch dreizähligen *N*-Donor-Liganden. Diese wurden NMR-spektroskopisch und zum Teil strukturell charakterisiert und die elektrochemischen Eigenschaften untersucht.

8.2 Synthesen

Für die Untersuchungen der von Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexen basierend auf Borat-Anionen wurden sowohl bidentate *N*-Donor-Liganden, wie z. B. 2,2'-Bipyridin (bpy) und 1,10-Phenanthrolin (phen), als auch die tridentaten Liganden 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy), 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbpy) und 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin (bpp), verwendet, da durch die Variation der Liganden die chemischen Eigenschaften der erhaltenen Systeme angepasst werden können.^[333] Als Anionen kamen neben den Cyanoborat-Anionen mit Hydrid-, Fluorid-, Alkoxy-, Alkyl- und Perfluoralkyl-Substituenten auch die Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$, $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ und $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ zu Vergleichszwecken zum Einsatz.

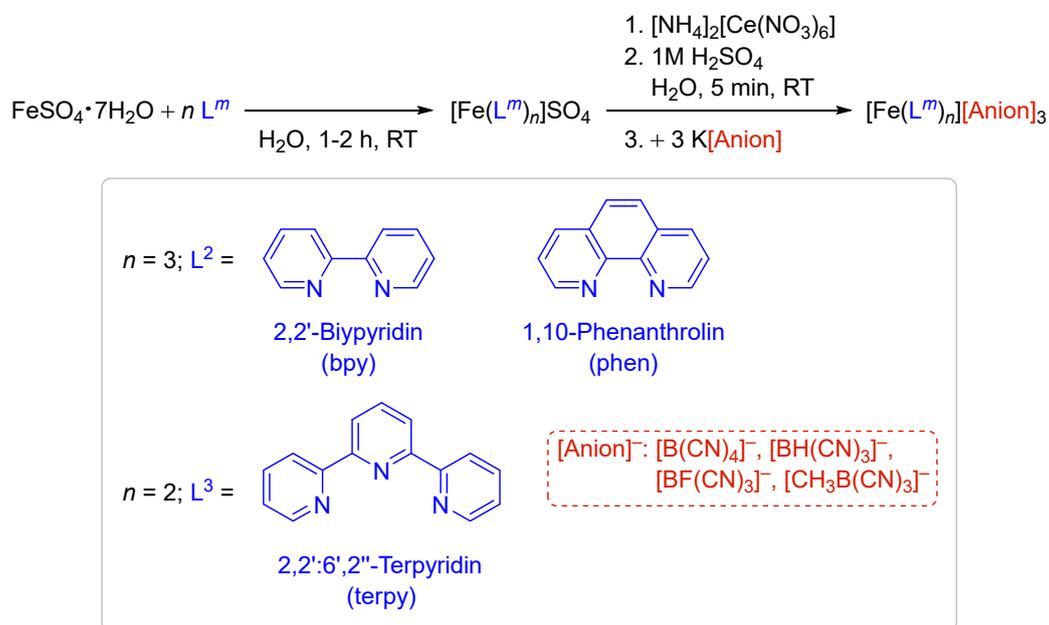
Die Herstellung der Eisen(II)-Komplexe erfolgt durch Umsetzung von Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat mit den entsprechenden Liganden. In einer anschließenden Metathese mit den Kalium-Salzen der unterschiedlichen Anionen werden die Eisen(II)-Komplexe gefällt und als Feststoffe isoliert (Schema 8.2.1). Eine Übersicht über die so erhaltenen Eisen(II)-Komplexe ist in Tabelle 8.2.1 gegeben. Während diese Syntheseroute für die Liganden 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin, 2,2':6',2''-Terpyridin und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin sehr gut funktioniert, konnten für die Reaktionen mit dem dreizähligen Liganden 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin keine definierten Produkte isoliert werden, sondern lediglich die Verbindung $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mittels Einkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden.



Schema 8.2.1 Synthese der Eisen(II)-Komplexe mit verschiedenen Liganden (L^m) und Anionen ($[\text{Anion}]^-$).

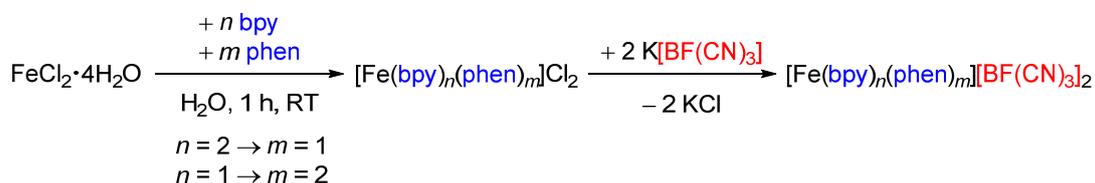
Für die Synthese der Eisen(III)-Komplexe wird zuerst Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat mit den entsprechenden Liganden umgesetzt. Die Oxidation zu den Eisen(III)-Komplexen erfolgt durch

Zugabe von Ammoniumcer(IV)-nitrat und 1 molarer Schwefelsäure. Nach vollständiger Oxidation, welche in Lösung anhand eines Farbumschlages von rot nach blau (bpy bzw. phen) bzw. von violett nach grün (terpy) beobachtet werden kann, werden die Eisen(III)-Komplexe nach Fällung mit den Kalium-Salzen der Cyanoborat-Anionen erhalten (Schema 8.2.2).



Schema 8.2.2 Synthese der Eisen(III)-Komplexe mit verschiedenen Liganden (L^m) und Cyanoborat-Anionen ($[\text{Anion}]^-$).

Die Herstellung der heteroleptischen Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{phen})][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{phen})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$ erfolgt nach der gleichen Syntheseroute, wie sie für die homoleptischen Eisen(II)-Komplexe erläutert wurde, unter Umsetzung von Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat mit 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin in der gewünschten Stöchiometrie (8.2.3).



Schema 8.2.3 Synthese der heteroleptischen Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{phen})][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{phen})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$.

Tabelle 8.2.1 Übersicht über die hergestellten Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe.

Liganden	2,2'-Bipyridin (bpy)	1,10-Phenanthrolin (phen)	2,2':6',2''-Terpyridin (terpy)	6-(<i>N</i> -Pyrazolyl)- 2,2'-Bipyridin (pzbpy)
Eisen(II)- Komplexe	[Fe(bpy) ₃][B(CN) ₄] ₂	[Fe(phen) ₃][B(CN) ₄] ₂	[Fe(terpy) ₂][B(CN) ₄] ₂	[Fe(pzbpy) ₂][B(CN) ₄] ₂
	[Fe(bpy) ₃][BF(CN) ₃] ₂	[Fe(phen) ₃][BF(CN) ₃] ₂	[Fe(terpy) ₂][BF(CN) ₃] ₂	[Fe(pzbpy) ₂][BF(CN) ₃] ₂
	[Fe(bpy) ₃][BH(CN) ₃] ₂	[Fe(phen) ₃][BH(CN) ₃] ₂	[Fe(terpy) ₂][BH(CN) ₃] ₂	[Fe(pzbpy) ₂][BH(CN) ₃] ₂
	[Fe(bpy) ₃][CH ₃ B(CN) ₃] ₂	[Fe(phen) ₃][CH ₃ B(CN) ₃] ₂	[Fe(terpy) ₂][CH ₃ B(CN) ₃] ₂	[Fe(pzbpy) ₂][CH ₃ B(CN) ₃] ₂
	[Fe(bpy) ₃][CH ₃ OB(CN) ₃] ₂	[Fe(phen) ₃][CH ₃ OB(CN) ₃] ₂	[Fe(terpy) ₂][CH ₃ OB(CN) ₃] ₂	[Fe(pzbpy) ₂][CH ₃ OB(CN) ₃] ₂
	[Fe(bpy) ₃][C ₂ F ₅ BF(CN) ₂] ₂	[Fe(phen) ₃][C ₂ F ₅ BF(CN) ₂] ₂	[Fe(terpy) ₂][C ₂ F ₅ BF(CN) ₂] ₂	[Fe(pzbpy) ₂][C ₂ F ₅ BF(CN) ₂] ₂
	[Fe(bpy) ₃][C ₂ F ₅ BF ₂ (CN)] ₂	–	[Fe(terpy) ₂][C ₂ F ₅ BF ₂ (CN)] ₂	–
	[Fe(bpy) ₃][C ₂ F ₅ BF ₃] ₂	[Fe(phen) ₃][C ₂ F ₅ BF ₃] ₂	[Fe(terpy) ₂][C ₂ F ₅ BF ₃] ₂	–
	[Fe(bpy) ₃][B(CF ₃) ₄] ₂	[Fe(phen) ₃][B(CF ₃) ₄] ₂	[Fe(terpy) ₂][B(CF ₃) ₄] ₂	[Fe(pzbpy) ₂][B(CF ₃) ₄] ₂
	[Fe(bpy) ₃][(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃] ₂	[Fe(phen) ₃][(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃] ₂	[Fe(terpy) ₂][(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃] ₂	–
Eisen(III)- Komplexe	[Fe(bpy) ₃][B(CN) ₄] ₃	[Fe(phen) ₃][B(CN) ₄] ₃	[Fe(terpy) ₂][B(CN) ₄] ₃	–
	[Fe(bpy) ₃][CH ₃ B(CN) ₃] ₃	[Fe(phen) ₃][CH ₃ B(CN) ₃] ₃	–	–
	–	[Fe(phen) ₃][BF(CN) ₃] ₃	–	–
	–	[Fe(phen) ₃][BH(CN) ₃] ₃	–	–

8.3 NMR-Spektroskopie

Die Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe wurden ^1H -, $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{11}B -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, ^{19}F - sowie ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. In den Tabellen 8.3.1 und 8.3.2 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Borat-Anionen in den Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-Komplexen zusammengefasst. Die chemischen Verschiebungen der Borat-Anionen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$,^[62-63] $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$,^[67, 108] $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$,^[69, 106] $[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$,^[73, 100] $[\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]^-$,^[332] $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$,^[71] $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2(\text{CN})]^-$,^[71] $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ und $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ ^[10, 49] werden in den ^1H -, $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -, ^{11}B -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, bzw. ^{19}F -NMR-Spektren in den bekannten Verschiebungsbereichen mit den dazu passenden Aufspaltungsmustern detektiert. Exemplarisch sind in Abbildung 8.3.1 die ^{11}B -NMR-Spektren der Borat-Anionen in ihren Eisen(II)-Komplexen dargestellt.

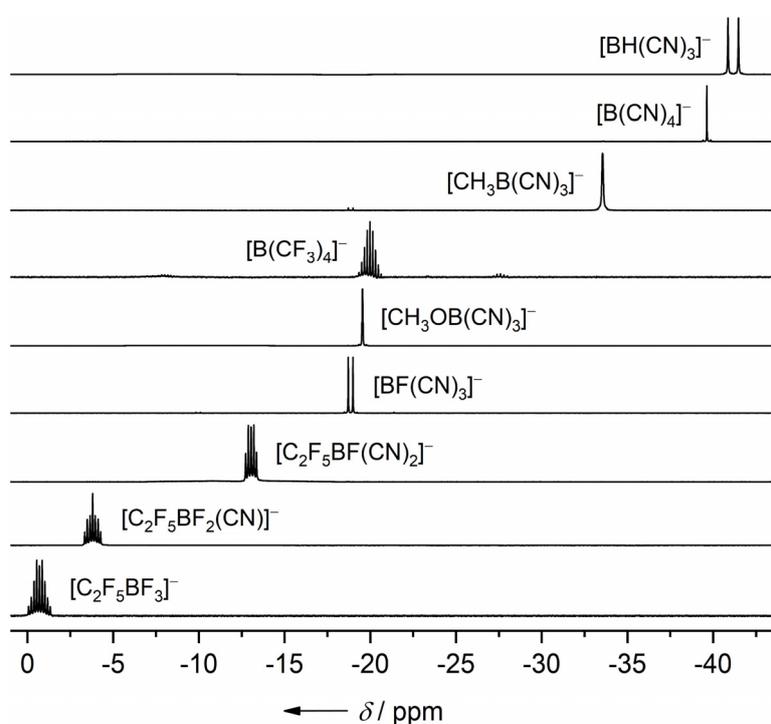


Abbildung 8.3.1 ^{11}B -NMR-Spektren der unterschiedlichen Borat-Anionen in ihren Eisen(II)-Komplexen in CD_3CN (160.5 MHz).

Für die Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]_2$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]_2$ und $[\text{Fe}(\text{terpy})_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]_2$ wird in den ^{31}P -NMR-Spektren das Signal des Phosphorkerns des $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ -Anions bei einer chemischen Verschiebung von ca. -148 ppm beobachtet. Die Verschiebungen der ^{19}F -Kerne werden für die PF_3 -Gruppe bei -45 bzw. -88 ppm, die der CF_2 -Gruppe bei -116 und -117 ppm und für die CF_3 -Gruppe bei -81 und -82 ppm detektiert. Somit stehen die NMR-spektroskopischen-Daten in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten von Salzen des $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ -Anions mit organischen Kationen.^[364-366] In Abbildung 8.3.2 ist als Beispiel das ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{terpy})_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]_2$ gezeigt.

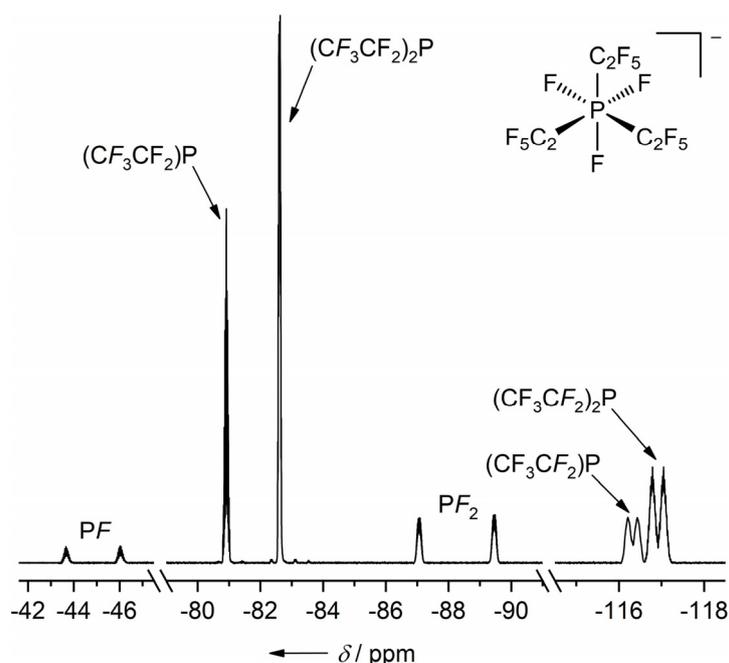


Abbildung 8.3.2 ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PF}_3]_2$ in CD_3CN (376.5 MHz).

Tabelle 8.3.1 Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Borat-Anionen in den Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexen.^[a]

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{11}\text{B})$	$^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$	$^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$	–	–38.6	–	–	123.0	71.5
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_3$	–	–38.7	–	–	–	–
$[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$	–	–39.6	–	–	123.2	70.8
$[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_3$	–	–38.7	–	–	–	–
$[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$	–	–39.6	–	–	123.2	70.9
$[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$	–	–38.7	–	–	–	–
$[\text{Fe}(\text{pzbpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$	–	–38.6	–	–	123.3	70.7
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$	1.74	–40.2	97.6	–	128.2	65.2
$[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$	1.74	–40.2	97.5	–	128.2	64.2
$[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_3$	1.70	–40.3	97.5	–	–	–
$[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$	1.74	–41.2	97.5	–	128.2	65.1
$[\text{Fe}(\text{pzbpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$	1.75	–41.2	97.6	–	128.2	66.5
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]_2$	–0.04	–32.5	–	–	131.4 ^[b] / 4.7 ^[c]	62.1 ^[b] / 44.6 ^[c]
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3$	–0.04	–32.7	–	–	–	–
$[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]_2$	–0.03	–33.6	–	–	131.7 ^[b] / 4.8 ^[c]	62.1 ^[b] / 46.7 ^[c]
$[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3$	–0.07	–32.7	–	–	–	–
$[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]_2$	–0.03	–33.5	–	–	131.7 ^[b] / 4.3 ^[c]	61.8 ^[b] / 44.8 ^[c]
$[\text{Fe}(\text{pzbpy})_2][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]_2$	–0.02	–32.6	–	–	131.8 ^[b] / 4.3 ^[c]	62.4 ^[b] / 44.7 ^[c]
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]_2$	3.20	–19.5	–	3.7	128.8 ^[b] , 53.3 ^[c]	69.9
$[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]_2$	3.18	–19.6	–	3.8	128.8 ^[b] , 53.3 ^[c]	69.9
$[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]_2$	3.20	–19.5	–	3.9	128.8 ^[b] , 53.3 ^[c]	70.2
$[\text{Fe}(\text{pzbpy})_2][\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]_2$	3.20	–19.5	–	3.8	128.8 ^[b] , 53.3 ^[c]	70.1

[a] δ in ppm und J in Hz, Lösemittel CD_3CN ; [b] CN; [c] CH_3 bzw. CH_3O .

Tabelle 8.3.2 Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Borat-Anionen in den Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexen.^[a]

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$	$^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$	$\delta(^{19}\text{F})$	$^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$	$^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$	$^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$
[Fe(bpy) ₃][BF(CN) ₃] ₂	-17.9	127.1	75.4	37.8	-211.7	44.3	-	-
[Fe(phen) ₃][BF(CN) ₃] ₂	-18.9	128.1	74.4	37.1	-211.8	44.3	-	-
[Fe(phen) ₃][BF(CN) ₃] ₃	-18.0	-	-	-	-211.7	44.3	-	-
[Fe(terpy) ₂][BF(CN) ₃] ₂	-18.8	127.1	74.9	37.2	-211.8	44.3	-	-
[Fe(pzbpv) ₂][BF(CN) ₃] ₂	-18.9	127.1	74.9	37.8	-211.7	44.3	-	-
[Fe(bpy) ₂ (phen)][BF(CN) ₃] ₂	-17.9	127.6	74.7	37.7	-211.8	44.3	-	-
[Fe(bpy)(phen) ₂][BF(CN) ₃] ₂	-17.9	127.6	74.7	37.7	-211.8	44.3	-	-
[Fe(bpy) ₃][C ₂ F ₅ BF(CN) ₂] ₂	-13.0	n.b.	-	-	-82.8 ^[b] , -132.2 ^[c] , -219.2 ^[d]	50.8	25.1	6.3
[Fe(phen) ₃][C ₂ F ₅ BF(CN) ₂] ₂	-13.1	n.b.	-	-	-82.8 ^[b] , -132.2 ^[c] , -219.2 ^[d]	50.8	25.1	6.2
[Fe(terpy) ₂][C ₂ F ₅ BF(CN) ₂] ₂	-13.0	n.b.	-	-	-82.8 ^[b] , -132.2 ^[c] , -219.2 ^[d]	50.8	25.6	6.3
[Fe(pzbpv) ₂][C ₂ F ₅ BF(CN) ₂] ₂	-13.0	n.b.	-	-	-82.8 ^[b] , -132.2 ^[c] , -219.2 ^[d]	50.6	25.6	6.3
[Fe(bpy) ₃][C ₂ F ₅ BF ₂ (CN)] ₂	-3.8	n.b.	-	-	-83.5 ^[b] , -136.5 ^[c] , -167.2 ^[d]	51.1	23.1	5.1
[Fe(terpy) ₂][C ₂ F ₅ BF ₂ (CN)] ₂	-3.9	n.b.	-	-	-83.5 ^[b] , -136.5 ^[c] , -167.2 ^[d]	50.9	23.6	5.1
[Fe(bpy) ₃][C ₂ F ₅ BF ₃] ₂	-0.7	-	-	-	-83.5 ^[b] , -137.3 ^[c] , -154.4 ^[d]	41.0	20.4	4.5
[Fe(phen) ₃][C ₂ F ₅ BF ₃] ₂	-0.7	-	-	-	-84.5 ^[b] , -137.2 ^[c] , -154.4 ^[d]	40.3	20.6	4.5
[Fe(terpy) ₂][C ₂ F ₅ BF ₃] ₂	-0.7	-	-	-	-83.5 ^[b] , -137.3 ^[c] , -154.4 ^[d]	40.3	20.4	4.7
[Fe(bpy) ₃][B(CF ₃) ₄] ₂	-20.0	-	-	-	-62.9	-	26.0	-
[Fe(phen) ₃][B(CF ₃) ₄] ₂	-20.0	-	-	-	-62.9	-	26.0	-
[Fe(terpy) ₂][B(CF ₃) ₄] ₂	-20.0	-	-	-	-62.9	-	25.9	-
[Fe(pzbpv) ₂][B(CF ₃) ₄] ₂	-20.0	-	-	-	-62.9	-	25.9	-

[a] δ in ppm und J in Hz, Lösemittel CD₃CN; [b] CF₃CF₂; [c] CF₃CF₂; [d] BF, BF₂ bzw. BF₃; n.b. = nicht beobachtet.

Für die Eisen(II)-Bipyridin-Komplexe werden in den ^1H -NMR-Spektren die drei Signale der Wasserstoffatome der Bipyridin-Liganden bei chemischen Verschiebungen von 8.5, 8.1 und 7.4 ppm detektiert.^[367] In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden die ^{13}C -Kerne des Liganden bei Resonanzen von 160, 155, 140, 128 und 125 ppm beobachtet. In Abbildung 8.3.3 ist exemplarisch für die Eisen(II)-Komplexe mit Bipyridin-Liganden das ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ dargestellt.

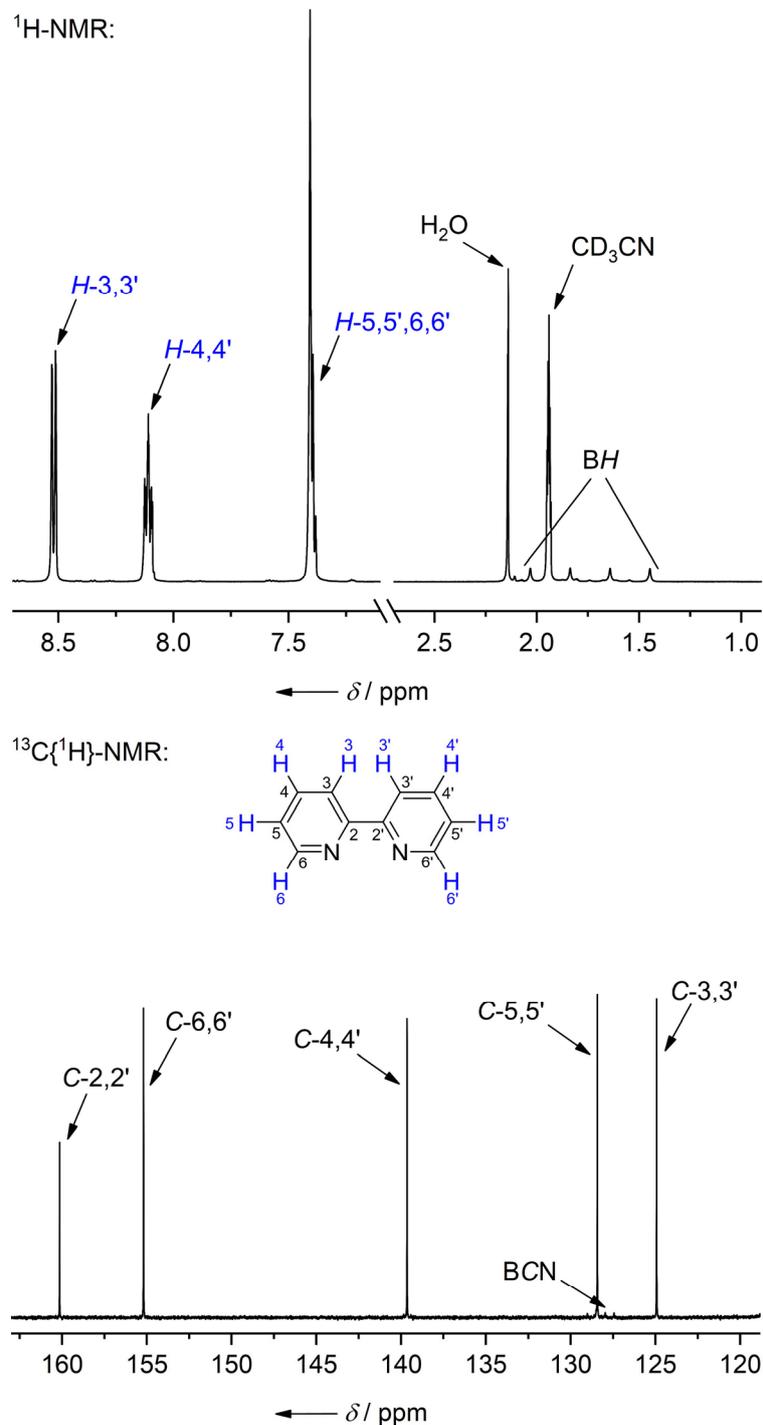


Abbildung 8.3.3 ^1H - (oben) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum (unten) von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ in CD_3CN .

Abbildung 8.3.4 zeigt stellvertretend für die Eisen(II)-Komplexe von 1,10-Phenanthrolin, das ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]_2$. Die Wasserstoffatome des Phenanthrolin-Liganden zeigen in den ^1H -NMR-Spektren vier Signale bei 8.6, 8.3, 7.7 und 7.6 ppm. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden die ^{13}C -Kerne des 1,10-Phenanthrolin-Liganden bei chemischen Verschiebungen von 157, 151, 138, 131, 129 und 127 ppm beobachtet.

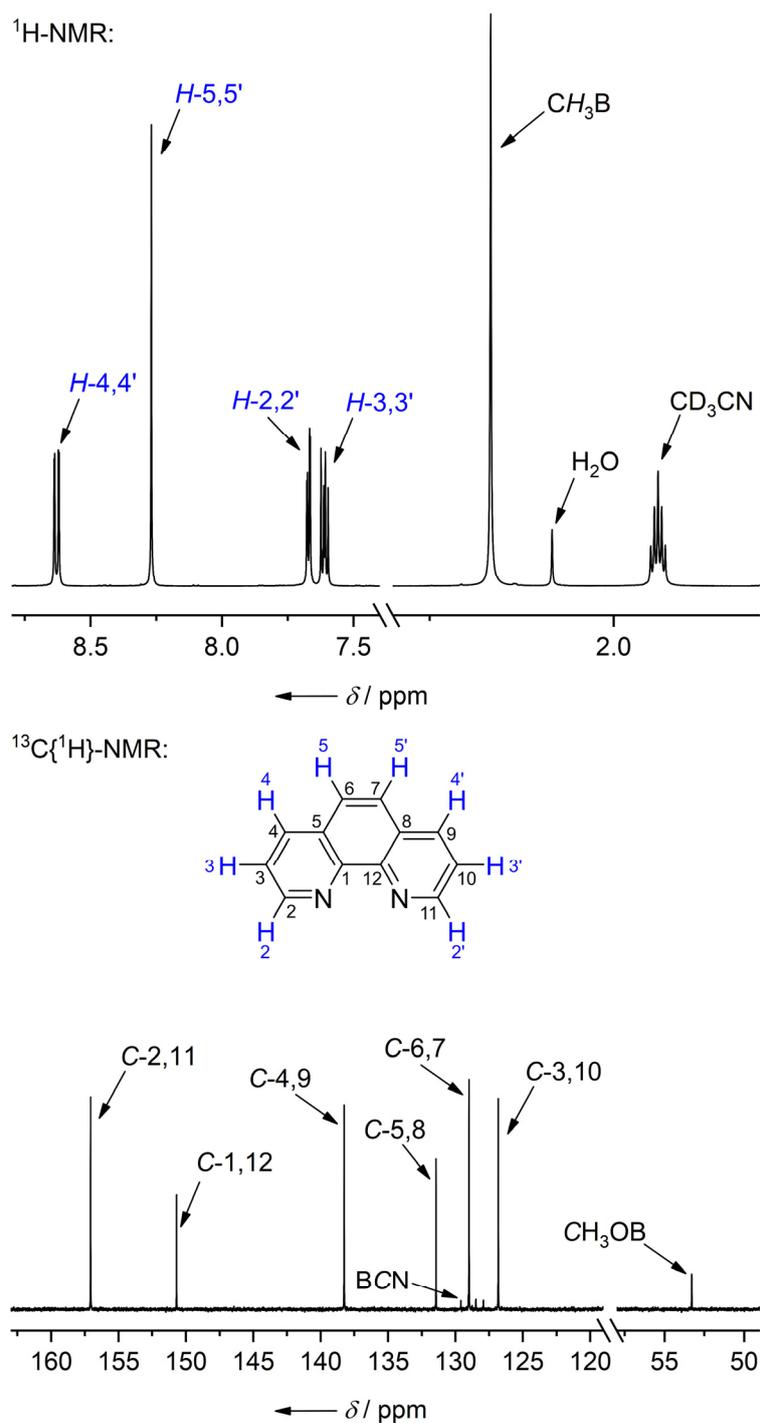


Abbildung 8.3.4 ^1H - (oben) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum (unten) von $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]_2$ in CD_3CN .

In den ^1H -NMR-Spektren der Bis(2,2':6',2''-terpyridin)eisen(II)-Komplexe werden die Wasserstoffatome der Terpyridyl-Liganden bei chemischen Verschiebungen von 8.9, 8.7, 8.5, 7.9 und 7.0 ppm beobachtet und liegen somit im zu erwartenden Bereich für solche Komplexe.^[368-369] Die Signale der ^{13}C -Kerne des Terpyridin-Liganden werden in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei 161, 159, 154, 139, 132 und 125 ppm beobachtet. In Abbildung 8.3.5 ist exemplarisch für die Eisen(II)-Komplexe mit Terpyridyl-Liganden das ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]_2$ gezeigt.

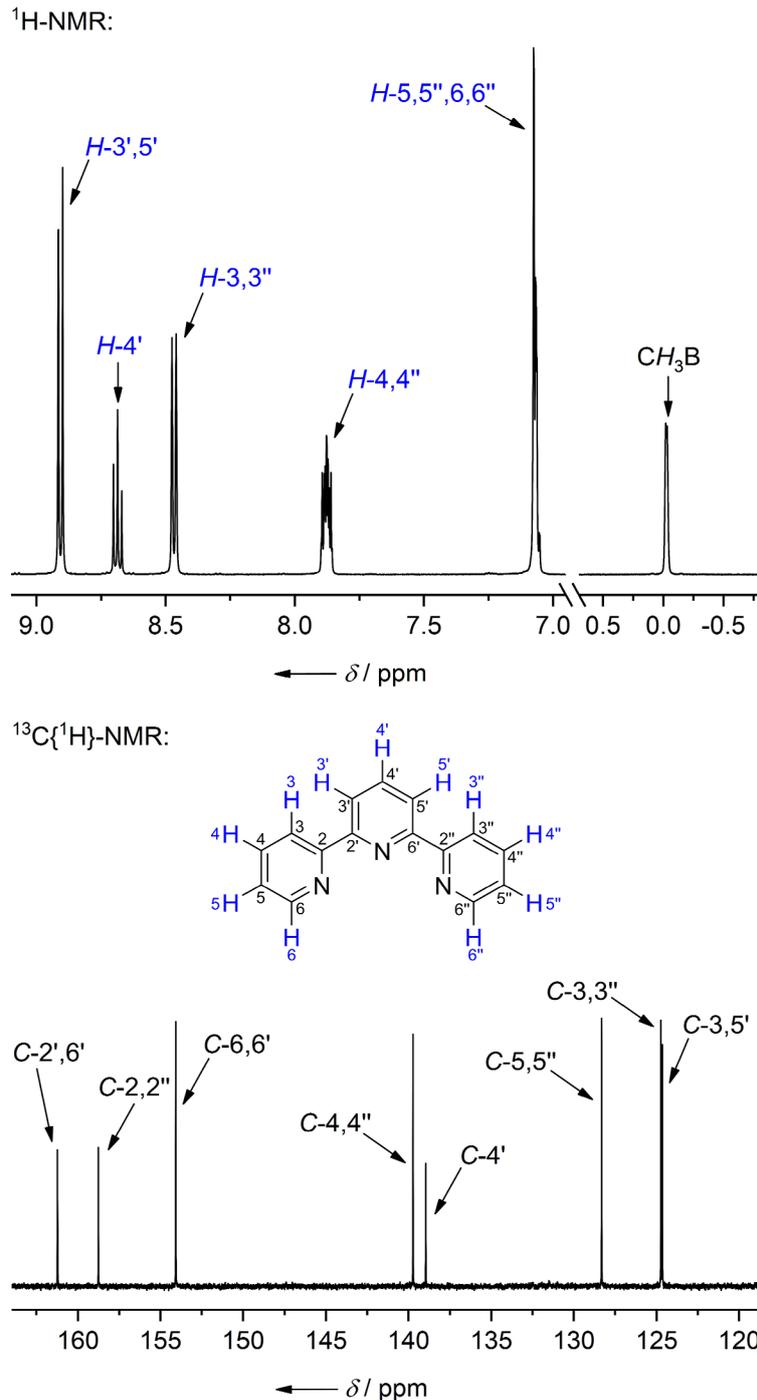
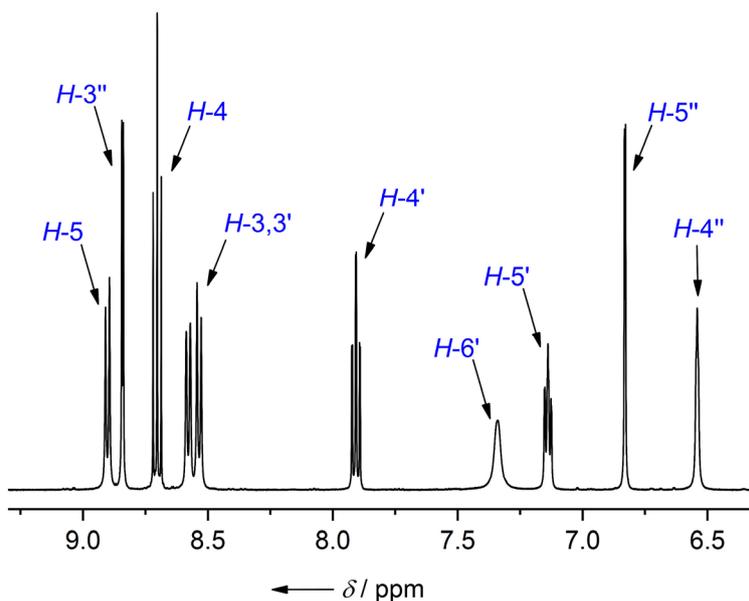


Abbildung 8.3.5 ^1H - (oben) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum (unten) von $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]_2$ in CD_3CN .

In Abbildung 8.3.6 ist exemplarisch für die Bis(6-(*N*-pyrazolyl)-2,2'-bipyridin)eisen(II)-Komplexe das ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{Fe}(\text{pzbp})_2][\text{B}(\text{CF}_3)_4]_2$ dargestellt. Für die Wasserstoffatome des Liganden werden in den ^1H -NMR-Spektren neun Signale bei chemischen Verschiebungen zwischen 8.9 und 6.5 ppm beobachtet. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden für die ^{13}C -Kerne des Liganden bei Resonanzen in einem Bereich von 160–113 ppm beobachtet. Das Signal der ^{13}C -Kerne der CF_3 -Gruppen wurde aufgrund der Kopplung zu den benachbarten Bor- und Fluor-Kernen nicht aufgelöst.

^1H -NMR:



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:

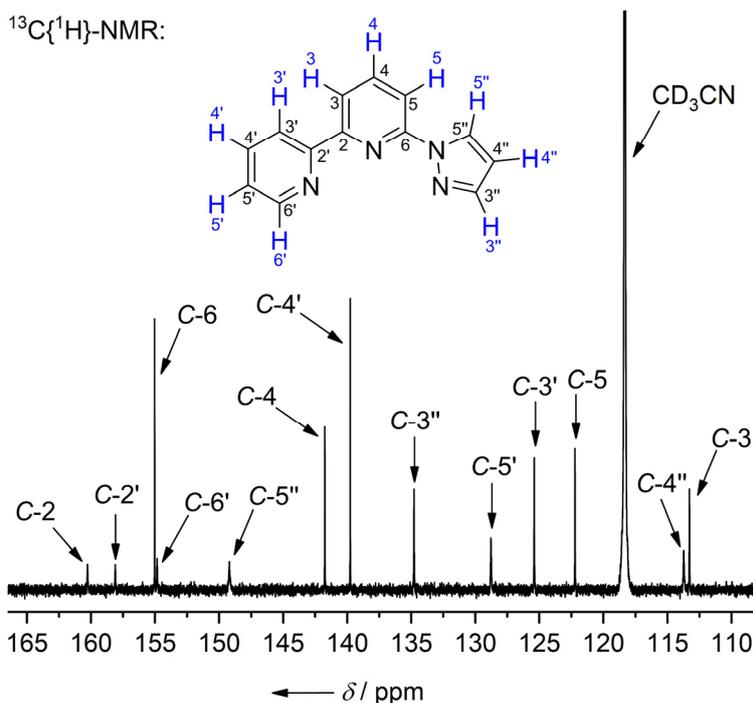


Abbildung 8.3.6 ^1H - (oben) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum (unten) von $[\text{Fe}(\text{pzbp})_2][\text{B}(\text{CF}_3)_4]_2$ in CD_3CN .

8.4 Einkristallstrukturanalysen

Die Cyanoborat-Anionen in den folgenden untersuchten Einkristallen der Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe mit *N*-Donor-Liganden sind tetraedrisch aufgebaut und die experimentell bestimmten Bindungsparameter sind ähnlich zu denen in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Einkristallstrukturen. Am Ende dieses Unterkapitels sind in den Tabellen 8.4.4 und 8.4.5 die experimentellen Bindungsparameter der Cyanoborat-Anionen zusammengefasst.

Geeignete Kristalle für Strukturuntersuchungen durch Röntgenstrahlbeugung der Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe wurden entweder durch langsames Abdampfen des Lösemittels aus ihren Acetonitril-Lösungen oder durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in diese Lösungen erhalten.

Die Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2(\text{CN})]_2$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]_2$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][(\text{C}_2\text{F}_5)\text{PF}_3]_2$ kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $C2/c$, Cc , $P2_1/n$ bzw. $P2_1/c$ und die Verbindung $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in den Tabellen 12.5.7.1 bis 12.5.7.3 zusammengefasst. Ausgewählte Bindungsparameter zu den Molekülstrukturen sind in den Tabellen 8.4.1 und 8.4.2 aufgeführt und die Strukturen im Festkörper in den Abbildungen 8.4.1 bis 8.4.3 dargestellt.

In den Tris(2,2'-bipyridin)eisen(II)-Komplexen werden die Fe^{2+} -Kationen durch sechs Stickstoffatome der Bipyridin-Liganden unter Bildung von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Kationen koordiniert. Die $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Kationen weisen dabei eine leicht verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung auf. Die Abweichungen von der idealen oktaedrischen Geometrie wird maßgeblich durch die N–Fe–N-Bindungswinkel der beiden Stickstoffatome eines Bipyridin-Liganden und dem Eisenatom beeinflusst, die Werte zwischen 81.47(7) und 82.05(12)° aufweisen. Desweiteren liegen in den $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Kationen N–Fe–N-Bindungswinkel von 87.27(5)–96.21(11)° und 173.76(5)–173.76(5)° vor (vgl. Tabelle 8.4.1 und 8.4.2). Durch die Bildung der stabilen Komplexkationen $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ können die Fe^{2+} -Kationen keine weitere Koordination zu den Cyanoborat-Anionen eingehen. Die Fe–N-Abstände in den unterschiedlichen Tris(2,2'-bipyridin)eisen(II)-Komplexen sind untereinander sehr ähnlich und liegen zwischen 1.957(3) und 1.980(2) Å. Für alle Komplexe sind die experimentell bestimmten Bindungsparameter ähnlich zu denen von literaturbekannten oktaedrischen Tris(2,2'-bipyridin)eisen(II)-Komplexen.^[370-383]

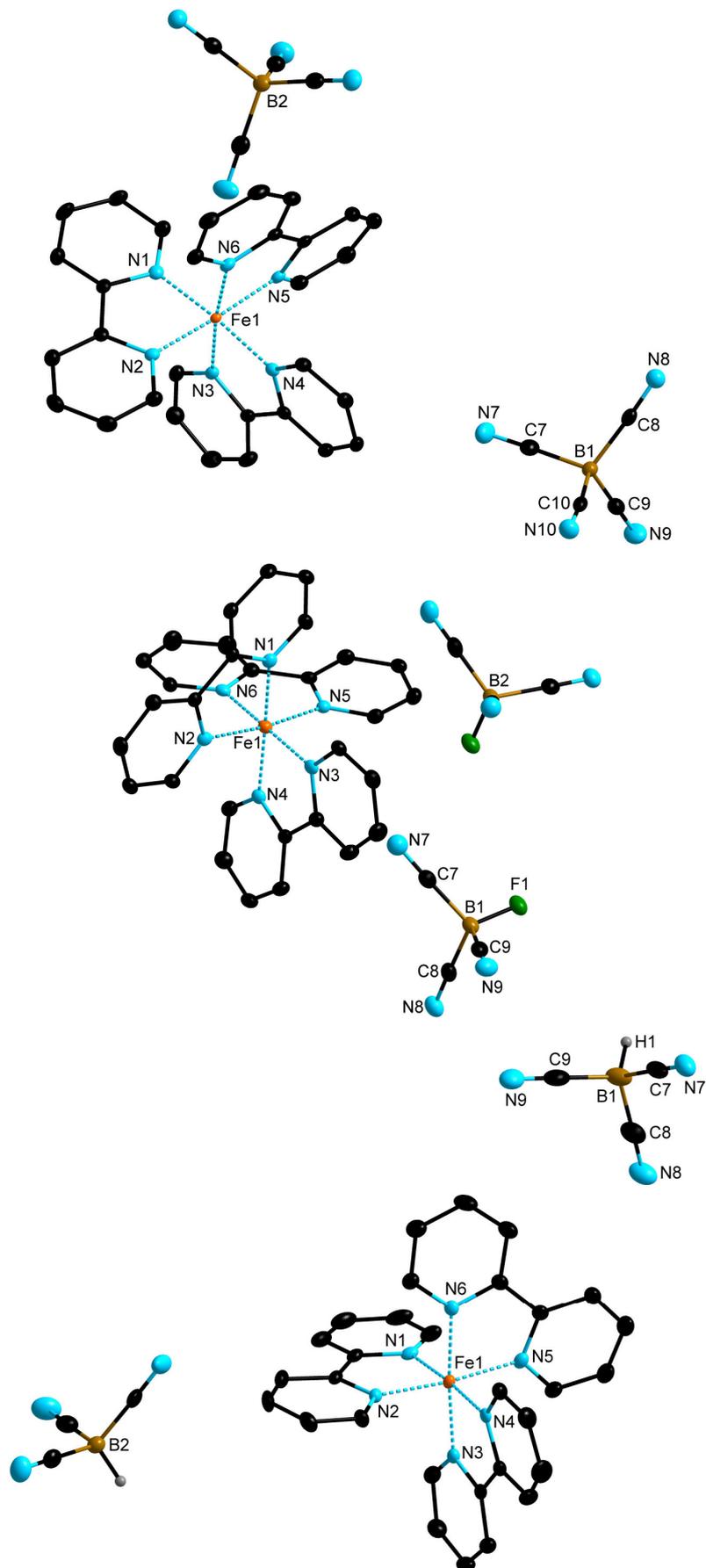


Abbildung 8.4.1 Je eine Formeleinheit von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ (von oben nach unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2'-Bipyridin-Liganden sind nicht dargestellt).

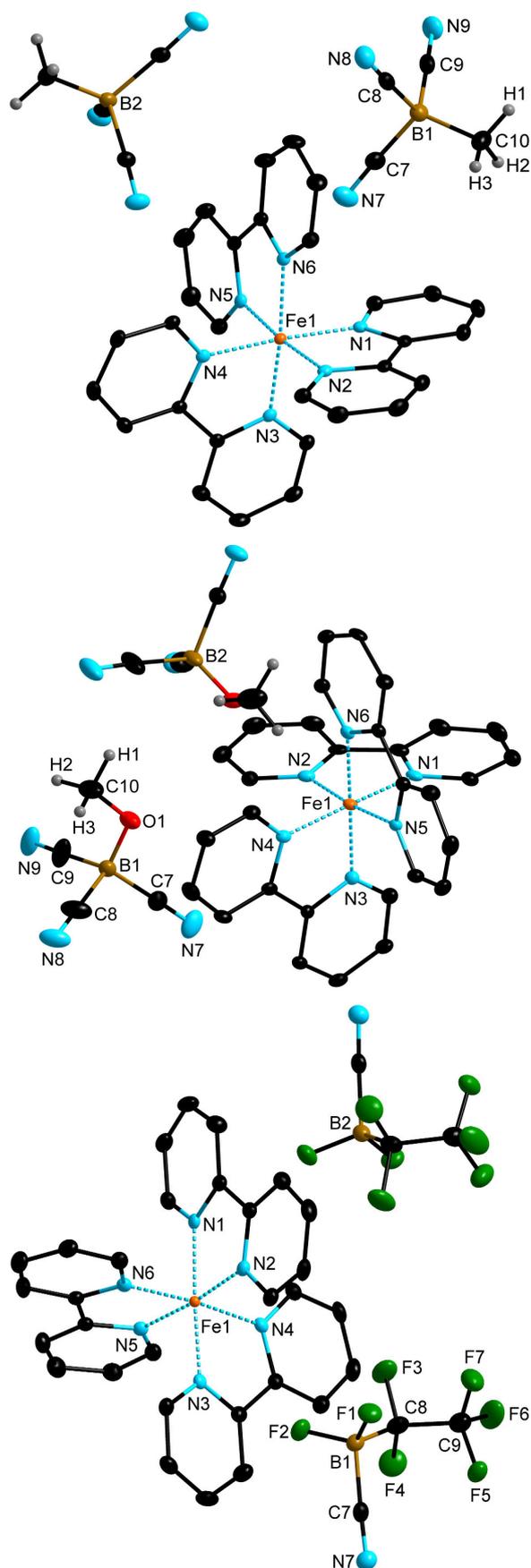


Abbildung 8.4.2 Je eine Formeleinheit von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2(\text{CN})]_2$ (von oben nach unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2'-Bipyridin-Liganden sind nicht dargestellt).

Tabelle 8.4.1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Eisen(II)-Komplexe [Fe(bpy)₃][B(CN)₄]₂, [Fe(bpy)₃][BH(CN)₃]₂, [Fe(bpy)₃][BF(CN)₃]₂, [Fe(bpy)₃][CH₃B(CN)₃]₂, [Fe(bpy)₃][CH₃OB(CN)₃]₂ und [Fe(bpy)₃][C₂F₅BF₂(CN)]₂.^[a]

Parameter	[Fe(bpy) ₃][B(CN) ₄] ₂	[Fe(bpy) ₃][BH(CN) ₃] ₂	[Fe(bpy) ₃][BF(CN) ₃] ₂	[Fe(bpy) ₃][CH ₃ B(CN) ₃] ₂	[Fe(bpy) ₃][CH ₃ OB(CN) ₃] ₂	[Fe(bpy) ₃][C ₂ F ₅ BF ₂ (CN)] ₂
<i>d</i> (Fe1–N1)	1.961(2)	1.962(2)	1.963(2)	1.9658(12)	1.964(3)	1.973(2)
<i>d</i> (Fe1–N2)	1.963(2)	1.9580(15)	1.963(2)	1.9709(12)	1.964(3)	1.959(2)
<i>d</i> (Fe1–N3)	1.968(2)	1.961(2)	1.960(2)	1.9581(12)	1.967(3)	1.973(2)
<i>d</i> (Fe1–N4)	1.980(2)	1.975(2)	1.963(2)	1.9575(12)	1.957(3)	1.959(2)
<i>d</i> (Fe1–N5)	1.970(2)	1.961(2)	1.963(2)	1.9723(12)	1.966(3)	1.975(2)
<i>d</i> (Fe1–N6)	1.960(2)	1.970(2)	1.960(2)	1.9751(12)	1.979(3)	1.975(2)
∠(N1–Fe1–N2)	81.47(7)	81.99(7)	81.53(11)	81.72(5)	82.05(12)	81.76(8)
∠(N1–Fe1–N3)	94.28(7)	94.32(7)	94.48(8)	95.69(5)	93.99(12)	95.91(8)
∠(N1–Fe1–N4)	175.00(7)	175.42(7)	174.01(8)	175.37(5)	174.39(12)	176.72(11)
∠(N1–Fe1–N5)	96.59(7)	95.63(7)	93.74(7)	94.64(5)	95.83(12)	94.41(7)
∠(N1–Fe1–N6)	90.61(7)	89.43(7)	90.20(8)	87.27(5)	88.34(12)	88.08(7)
∠(N2–Fe1–N3)	88.27(6)	90.21(7)	90.20(8)	91.19(5)	89.23(11)	89.97(11)
∠(N2–Fe1–N4)	95.32(7)	95.34(6)	93.74(7)	94.35(5)	94.08(11)	95.91(8)
∠(N2–Fe1–N5)	176.48(6)	174.76(7)	174.01(8)	174.90(5)	174.30(12)	174.47(8)
∠(N2–Fe1–N6)	95.57(7)	93.77(7)	94.49(8)	94.67(5)	92.91(11)	94.41(8)
∠(N3–Fe1–N4)	81.75(7)	81.94(7)	81.81(8)	81.89(5)	81.85(12)	81.75(8)
∠(N3–Fe1–N5)	94.82(6)	94.63(7)	93.85(8)	92.72(5)	96.21(11)	94.41(7)
∠(N3–Fe1–N6)	174.19(6)	174.87(7)	173.82(11)	173.76(5)	177.04(13)	174.47(8)
∠(N4–Fe1–N5)	86.82(6)	87.32(6)	91.20(11)	89.44(5)	88.40(11)	88.08(7)
∠(N4–Fe1–N6)	93.53(7)	94.46(7)	93.85(8)	95.52(5)	95.94(12)	94.41(8)
∠(N5–Fe1–N6)	81.49(7)	81.51(7)	81.81(8)	81.54(5)	81.72(11)	81.43(11)

[a] *d* in Å, ∠ in °.

Tabelle 8.4.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe [Fe(bpy)₃][(C₂F₅)PF₃]₂, [Fe(phen)₃][B(CN)₄]₂, [Fe(phen)₃][BH(CN)₃]₂, [Fe(phen)₃][B(CN)₃]₃, [Fe(phen)₃][B₂O(CN)₆][BF(CN)₃]₂ und [Fe(bpy)₂(phen)][BF(CN)₃]₂.^[a]

Parameter	[Fe(bpy) ₃][(C ₂ F ₅)PF ₃] ₂	[Fe(phen) ₃][B(CN) ₄] ₂	[Fe(phen) ₃][BH(CN) ₃] ₂	[Fe(phen) ₃][B ₂ O(CN) ₆][BF(CN) ₃] ₂	[Fe(bpy) ₂ (phen)][BF(CN) ₃] ₂
d(Fe1–N1)	1.973(2)	1.989(2)	1.977(2)	1.9702(14)	1.972(2)
d(Fe1–N2)	1.972(2)	1.987(2)	1.966(2)	1.9707(15)	1.969(2)
d(Fe1–N3)	1.974(2)	1.978(2)	1.970(2)	1.9630(15)	1.968(2)
d(Fe1–N4)	1.974(2)	1.978(2)	1.974(2)	1.9575(14)	1.970(2)
d(Fe1–N5)	1.963(2)	1.987(2)	1.972(2)	1.9690(15)	1.957(2)
d(Fe1–N6)	1.967(2)	1.989(2)	1.971(2)	1.9755(14)	1.9755(2)
∠(N1–Fe1–N2)	81.52(10)	82.62(6)	82.77(8)	83.41(6)	82.78(10)
∠(N1–Fe1–N3)	94.56(9)	94.94(8)	93.87(8)	93.59(6)	93.71(9)
∠(N1–Fe1–N4)	174.9(1)	176.41(6)	174.66(8)	176.27(6)	173.88(10)
∠(N1–Fe1–N5)	93.54(9)	92.05(7)	95.33(9)	94.38(6)	94.54(10)
∠(N1–Fe1–N6)	90.76(9)	87.33(10)	90.18(8)	87.32(6)	91.64(9)
∠(N2–Fe1–N3)	89.75(9)	91.00(6)	90.58(8)	90.35(6)	87.10(9)
∠(N2–Fe1–N4)	95.37(10)	94.50(7)	93.09(8)	93.88(6)	91.58(9)
∠(N2–Fe1–N5)	173.18(10)	172.67(9)	176.05(8)	176.34(6)	177.31(10)
∠(N2–Fe1–N6)	93.61(9)	92.05(7)	93.72(8)	93.83(6)	96.56(9)
∠(N3–Fe1–N4)	81.35(10)	82.93(11)	82.75(8)	83.84(6)	83.60(9)
∠(N3–Fe1–N5)	95.36(9)	94.49(7)	93.01(8)	92.71(6)	93.23(9)
∠(N3–Fe1–N6)	174.08(10)	176.41(6)	174.43(8)	175.80(6)	173.87(9)
∠(N4–Fe1–N5)	89.89(10)	91.00(7)	89.00(8)	88.45(6)	91.10(9)
∠(N4–Fe1–N6)	93.47(10)	94.94(8)	93.47(8)	94.43(6)	91.35(9)
∠(N5–Fe1–N6)	81.7(1)	82.63(6)	82.80(8)	81.13(6)	83.35(9)

[a] *d* in Å, ∠ in °.

Abbildung 8.4.3 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]_2$ im Kristall. Das Phosphoratom des $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ -Anions ist verzerrt oktaedrisch von jeweils drei Fluoratomen und drei C_2F_5 -Gruppen koordiniert. Die F1-P1-F3 - und F2-P1-C3 -Bindungswinkel sind mit $178.31(10)$ bzw. $177.39(12)^\circ$ fast linear, während der C1-P1-C5 -Winkel mit $170.39(14)^\circ$ deutlich von dem idealen 180° -Winkel abweicht. Die übrigen F-P-F - und der F-P-C -Bindungswinkel liegen zwischen $88.05(12)$ und $93.79(14)^\circ$. Die gemittelten P-F - und P-C -Abstände von $1.624(2)$ bzw. $1.539(5) \text{ \AA}$ sind in etwa identisch zu denen in den Strukturen von $[\text{Ag}(\text{MeCN})_4][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$,^[384] $[\text{Ag}(\text{MeCN})_2][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$,^[384] $[\text{Ag}(\text{Py})_2][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$,^[384] $[\text{Me}_4\text{N}][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ ^[366] und $[\text{Ph}_3\text{PF}][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$.^[365]

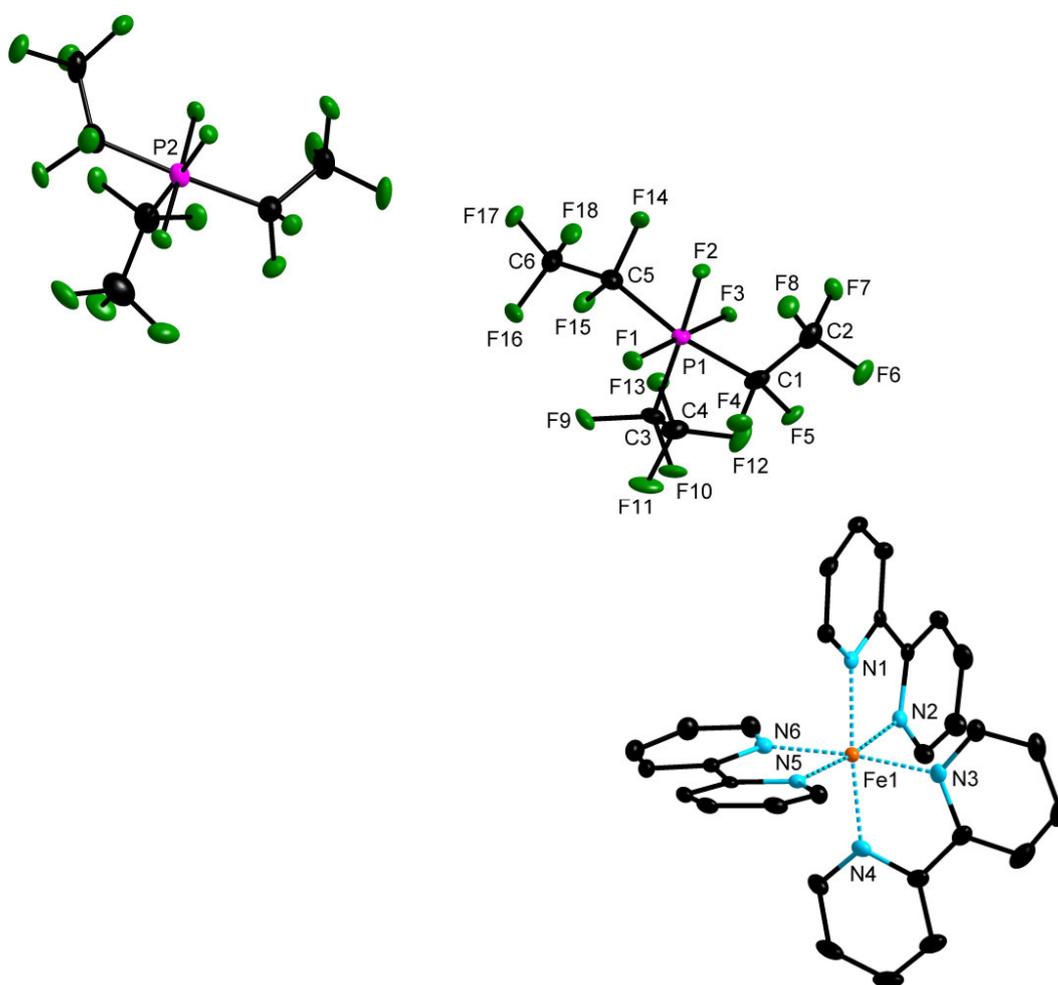


Abbildung 8.4.3 Eine Formeleinheit von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]_2$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2'-Bipyridin-Liganden sind nicht dargestellt).

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [$^\circ$] des $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ -Anions: P1-F1 1.613(2), P1-F2 1.627(2), P1-F3 1.633(2), P1-C1 1.938(3), P1-C3 1.951(3), P1-C5 1.946(3), C1-C2 1.548(5), C3-C4 1.535(5), C5-C6 1.533(5), C-F 1.324(4)–1.376(4); F1-P1-F2 $90.3(1)$, F1-P1-F3 $178.31(10)$, F2-P1-F3 $91.37(9)$, F1-P1-C1 $91.17(12)$, F1-P1-C3 $87.16(12)$, F1-P1-C5 $91.86(12)$, F2-P1-C1 $86.85(11)$, F2-P1-C3 $177.39(12)$, F2-P1-C5 $84.02(11)$, F3-P1-C1 $89.19(12)$, F3-P1-C3 $91.17(12)$, F3-P1-C5 $88.05(12)$, C1-P1-C3 $93.79(14)$, C1-P1-C5 $170.39(14)$, C3-P1-C5 $95.46(13)$, P1-C1-C2 $117.9(2)$, P1-C3-C4 $122.0(2)$, P1-C5-C6 $118.9(3)$.

Die Tris(1,10-phenanthrolin)eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_3$ und $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{B}_2\text{O}(\text{CN})_6][\text{BF}(\text{CN})_3]$ kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $I2/a$ und $P2_1/c$. Details zu den Beugungsexperimenten sind im Anhang in den Tabellen 12.5.7.3 und 12.5.7.4 zusammengestellt. In der Tabelle 8.4.2 sind die wichtigsten experimentell bestimmten Bindungsparameter aufgeführt. Während in Abbildung 8.4.4 die Molekülstrukturen der Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ im Kristall dargestellt sind, zeigt Abbildung 8.4.5 die Molekülstrukturen der Eisen(III)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_3$ und $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{B}_2\text{O}(\text{CN})_6][\text{BF}(\text{CN})_3]$.

Wie in den Strukturen der Tris(2,2'-bipyridin)eisen(II)-Komplexe mit $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Kationen weisen die $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ - bzw. $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ -Kationen eine verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung auf. Die Fe^{2+} - bzw. Fe^{3+} -Kationen werden von sechs Stickstoffatomen der Phenanthrolin-Liganden koordiniert. Die N–Fe–N-Bindungswinkel zwischen beiden Stickstoffatomen eines Phenanthrolin-Liganden und dem Eisenatom weisen Werte von $81.13(6)$ bis $83.84(6)^\circ$ auf. Zudem werden in den $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ - bzw. $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ -Kationen N–Fe–N-Bindungswinkel von $87.33(10)$ – $94.94(8)^\circ$ und $172.67(9)$ – $177.31(10)^\circ$ gefunden (Tabelle 8.4.2). Die Fe–N-Abstände von $1.966(2)$ – $1.989(2)$ Å in den $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ - und $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ -Kationen sind nahezu identisch zu denen in den Molekülstrukturen der Tris(2,2'-bipyridin)eisen(II)-Komplexe. Die experimentell bestimmten Bindungsparameter der $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ - bzw. $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ -Kationen liegen in ähnlichen Bereichen wie sie für andere Tris(1,10-phenanthrolin)eisen(II/III)-Komplexe berichtet wurden.^[252, 375, 377-379, 382, 385-389]

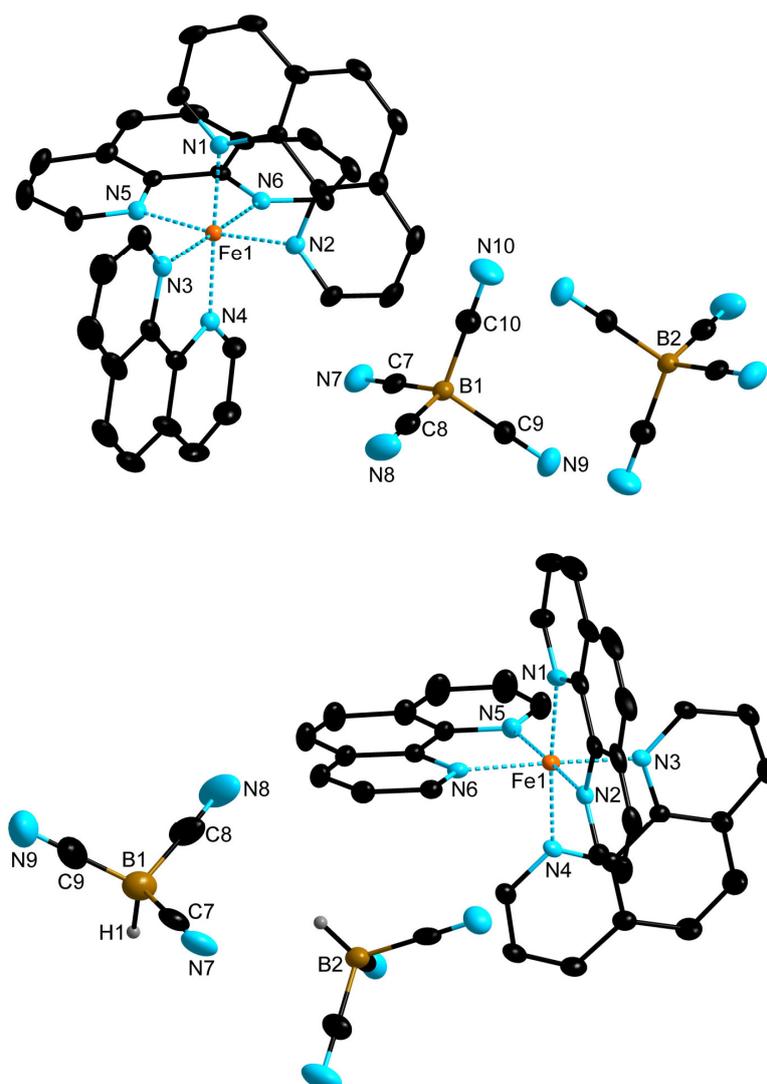


Abbildung 8.4.4 Je eine Formeleinheit von $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{B}(\text{CN})_4]$ (oben) und $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ (unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 1,10-Phenanthrolin-Liganden sind nicht dargestellt).

In Abbildung 8.4.5 ist die Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{B}_2\text{O}(\text{CN})_6][\text{BF}(\text{CN})_3]$ im Kristall dargestellt. Das Cyanoborat-Anion $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ in der Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{B}_2\text{O}(\text{CN})_6][\text{BF}(\text{CN})_3]$ weist eine Fehlordnung über mehrere Positionen auf. In dem bisher unbekanntem $[\text{B}_2\text{O}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Anion werden die beiden Boratome von einem Sauerstoffatom und jeweils drei Cyanogruppen verzerrt tetraedrisch koordiniert. Dies verdeutlichen die C–B–C-Bindungswinkel von $102.7(2)$ bis $108.4(2)^\circ$ und die O–B–C-Bindungswinkel mit Werten zwischen $109.3(2)$ und $117.2(2)^\circ$. Die Cyanogruppen sind mit B–C–N-Bindungswinkeln von $174.9(3)$ – $178.5(3)^\circ$ annähernd linear an die Boratome koordiniert. Mit B–O-Abständen von $1.409(4)$ und $1.415(4)$ Å kann die Oxo-Brücke als symmetrisch beschrieben werden und der B–O–B-Bindungswinkel ist mit $127.6(2)^\circ$ sehr klein.

Die B–O- und C–N-Abstände sind ähnlich zu denen von Cyanoborat-Anionen mit Alkoxy-Gruppen (vgl. Tabelle 8.4.4).

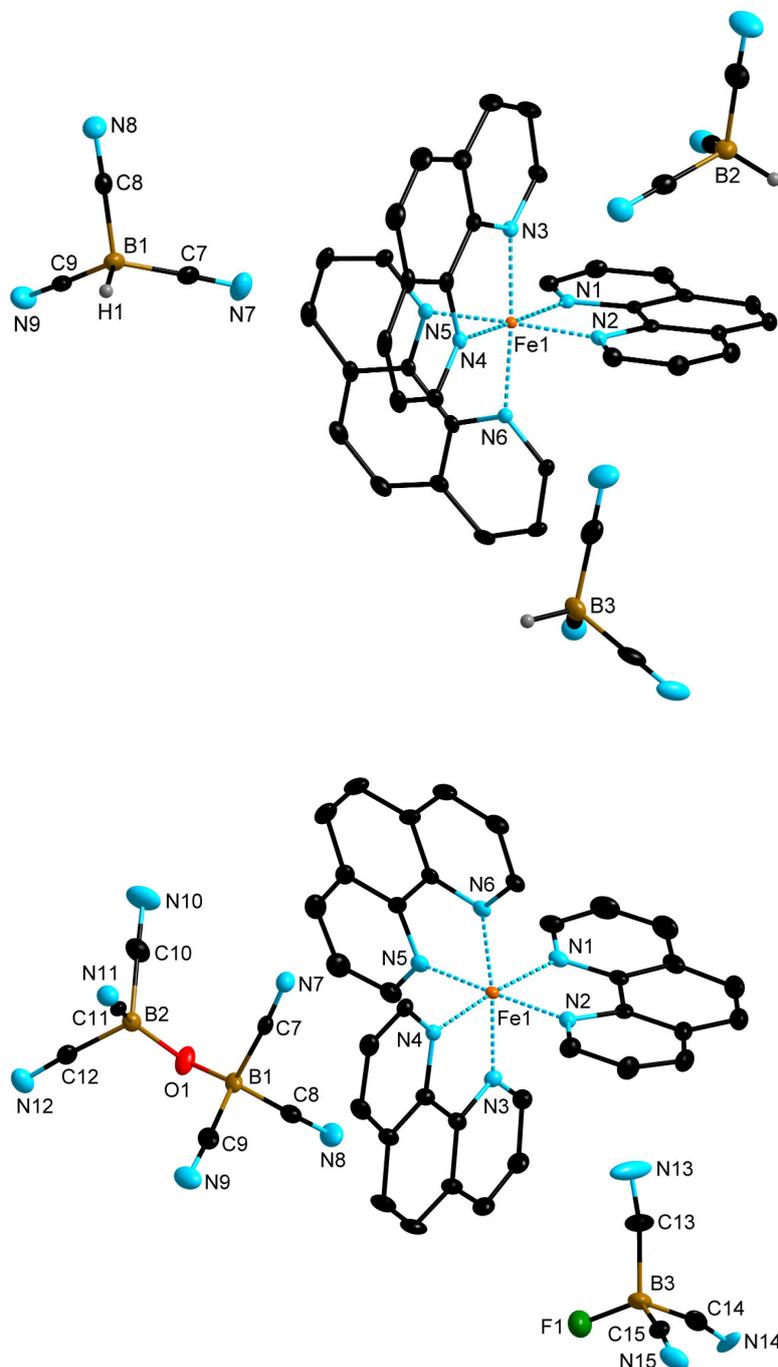


Abbildung 8.4.5 Je eine Formeleinheit von $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_3$ (oben) und $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{B}_2\text{O}(\text{CN})_6][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 1,10-Phenanthrolin-Liganden sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] des $[\text{B}_2\text{O}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Anions: O1–B1 1.409(4), O1–B2 1.415(4), B1–C7 1.629(4), B1–C8 1.613(4), B1–C9 1.630(5), B2–C10 1.617(5), B2–C11 1.625(4), B2–C12 1.617(4), C7–N7 1.141(4), C8–N8 1.144(4), C9–N9 1.147(4); B1–O1–B2 127.6(2), O1–B1–C7 112.8(2), O1–B1–C8 109.4(2), O1–B1–C9 112.4(2), O1–B2–C10 112.2(3), O1–B2–C11 117.2(2), O1–B2–C12 109.3(2), C7–B1–C8 107.0(2), C7–B1–C9 108.4(2), C8–B1–C9 106.6(2), C10–B2–C11 102.7(2), C10–B2–C12 108.8(2), C11–B2–C12 106.1(2), B1–C7–N7 174.9(3), B1–C8–N8 178.5(3), B1–C9–N9 176.4(3), B2–C10–N10 175.6(3), B2–C11–N11 175.9(3), B2–C12–N12 176.7(3).

Der heteroleptische Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{phen})][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppen $I2/a$. Einzelheiten zu dem Beugungsexperiment sind im Anhang in der Tabelle 12.5.7.4 gezeigt und ausgewählte Bindungsparameter in Tabelle 8.4.2 zusammengestellt.

Das Fe^{2+} -Kation ist von sechs Stickstoffatomen der zwei Bipyridin- und einem Phenanthrolin-Liganden unter Bildung des $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ -Kations verzerrt oktaedrisch koordiniert (Abbildung 8.4.6). Die N–Fe–N-Bindungswinkel mit Werten von $81.7(2)$ – $82.2(2)^\circ$, $92.3(2)$ – $94.9(2)^\circ$ und $174.31(15)$ – $175.1(2)^\circ$ sind ähnlich zu denen der homoleptischen $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ -Kationen. Auch die Fe–N-Bindungslängen von $1.965(4)$, $1.971(4)$ und $1.976(4)$ Å sind nahezu identisch zu den Bindungslängen der zuvor vorgestellten Eisen(II)-Komplexe.

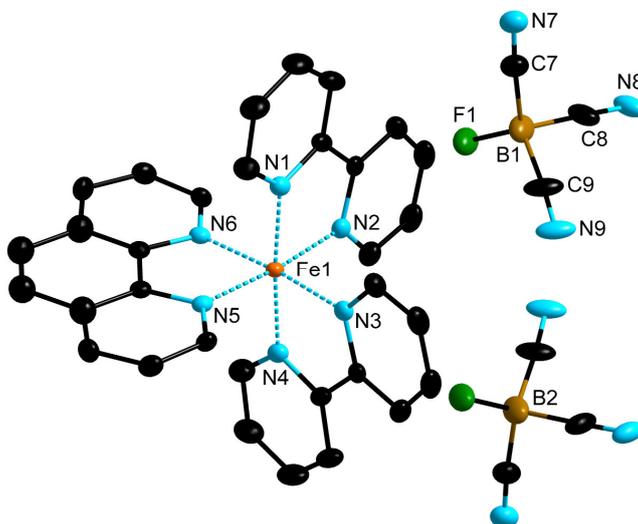


Abbildung 8.4.6 Eine Formeleinheit von $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{phen})][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2'-Bipyridin- und 1,10-Phenanthrolin-Liganden sind nicht dargestellt).

Die Eisen(II)-Komplexe mit tridentaten *N*-Donor-Liganden $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Verbindungen $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Fe}(\text{pzbpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Einzelheiten zu den Messungen sind im Anhang in den Tabellen 12.5.7.5 und 12.5.7.6 aufgeführt und ausgewählte Bindungsparameter in der Tabelle 8.4.3 zusammengestellt. In den Molekülstrukturen der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]_2$ sind die Fe^{2+} -Kationen von sechs Stickstoffatomen der zwei dreizähligen Terpyridin-Liganden verzerrt oktaedrisch koordiniert (Abbildung 8.4.7). Die gemittelten axialen Fe–N-Abstände von $1.881(2)$ Å sind deutlich kürzer als die äquatorialen Fe–N-Abstände von $1.977(2)$ Å. Dies ist auf

die Jahn-Teller-Verzerrung^[147] zurückzuführen und hat zur Folge, dass das Oktaeder entlang der N2–Fe1–N5-Achse gestaucht ist (Tabelle 8.4.3). Die experimentell bestimmten Bindungsparameter der $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ -Kationen sind ähnlich zu denen, die für andere Eisen(II)-Terpyridin-Komplexe berichtet wurden.^[390-393]

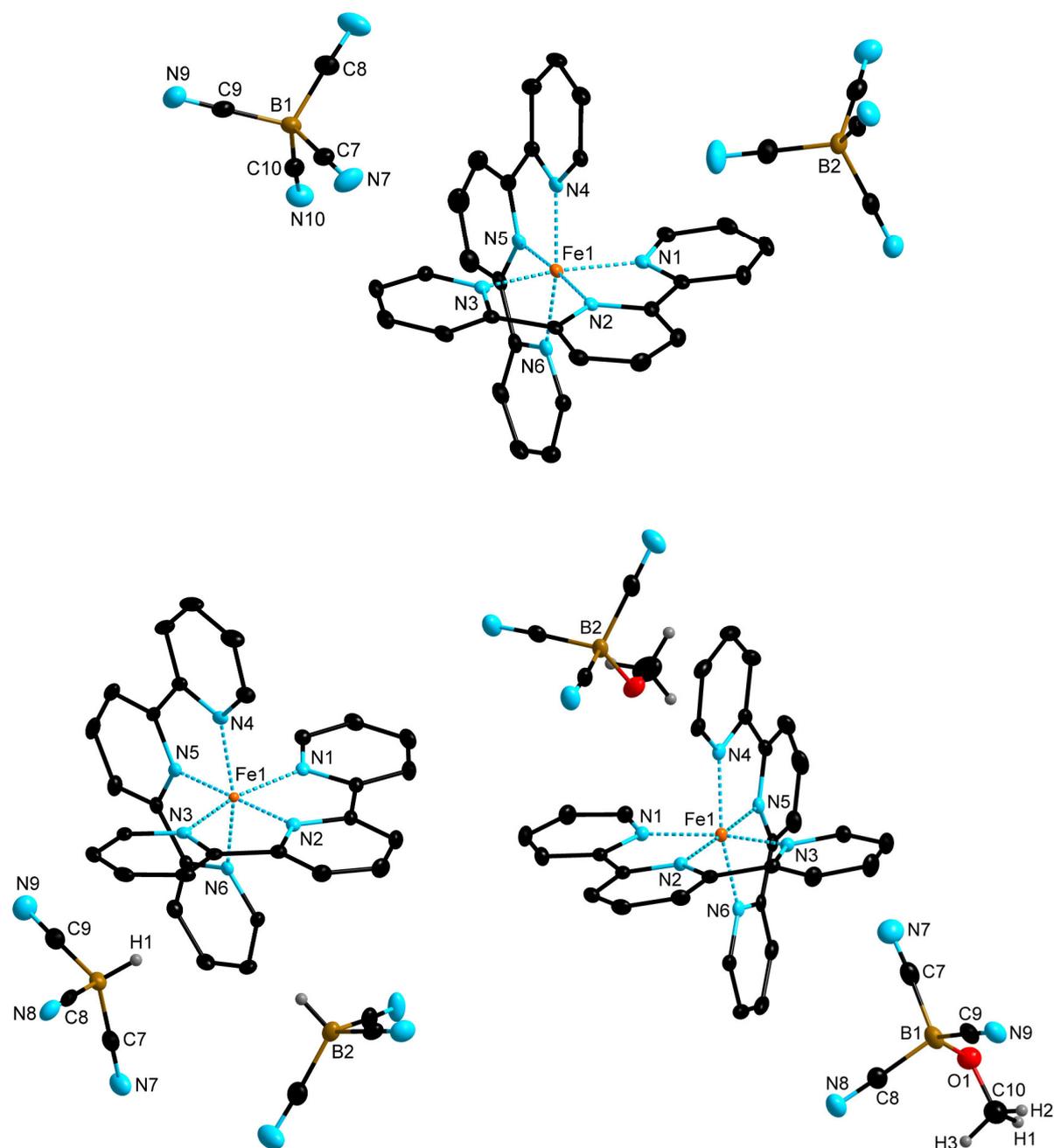


Abbildung 8.4.7 Je eine Formeleinheit von $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (oben), $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ (unten links) und $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]_2$ (unten rechts) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 2,2':6',2''-Terpyridin-Liganden sind nicht dargestellt).

In Abbildung 8.4.8 sind die Molekülstrukturen der Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{pz bpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ dargestellt. Die Fe^{2+} -Kationen werden von sechs Stickstoffatomen der zwei 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-Bipyridin- bzw. 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin-Liganden verzerrt

oktaedrisch koordiniert. Die Fe–N-Bindungslängen und N–Fe–N-Bindungswinkel in den Komplexen $\text{Fe}(\text{pzbpy})_2[\text{B}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ liegen in ähnlichen Bereichen wie die der Bis(2,2':6',2''-terpyridin)eisen(II)-Komplexe und der literaturbekannten Verbindung $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]_2$ (vgl. Tabelle 8.4.3).^[394] Beide Strukturen weisen ebenfalls eine Jahn-Teller-Verzerrung auf, was durch die Stauchung der Oktaeder entlang der N2–Fe1–N5-Achse belegt wird. Für eine Vielzahl an Strukturen von Bis(2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridin)eisen(II)-Komplexen ist der Jahn-Teller-Effekt bekannt und wurde für Untersuchungen von Spin-Crossover-Übergängen, welche einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften solcher Systeme haben, bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht.^[394-400]

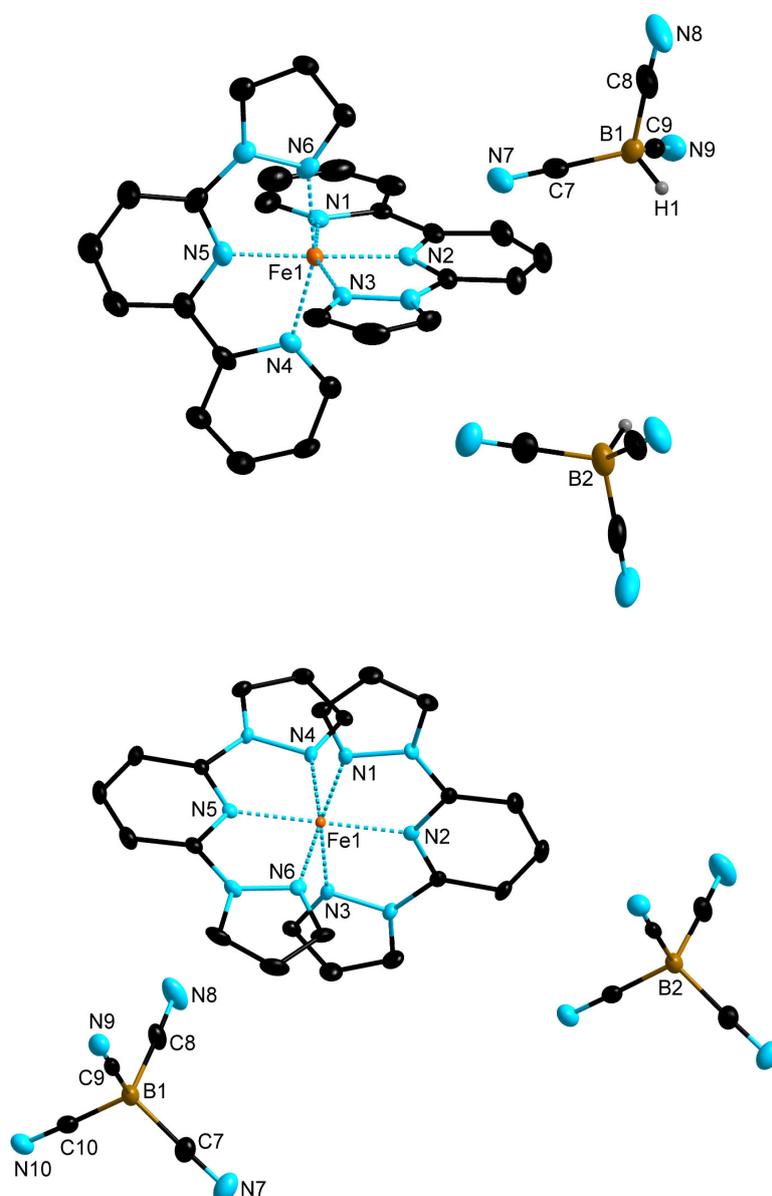


Abbildung 8.4.8 Je eine Formeleinheit von $[\text{Fe}(\text{pzbpy})_2][\text{B}(\text{CN})_3]_2$ (oben) und $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (unten) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin- und der 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin-Liganden sind nicht dargestellt).

Tabelle 8.4.3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Eisen(II)-Komplexe [Fe(terpy)₂][B(CN)₄]₂, [Fe(terpy)₂][BH(CN)₃]₂, [Fe(terpy)₂][CH₃OB(CN)₃]₂, [Fe(pzppy)₂][BH(CN)₃]₂, und [Fe(bpp)₂][B(CN)₄]₂.^[a]

Parameter	[Fe(terpy) ₂][B(CN) ₄] ₂	[Fe(terpy) ₂][BH(CN) ₃] ₂	[Fe(terpy) ₂][CH ₃ OB(CN) ₃] ₂	[Fe(pzppy) ₂][BH(CN) ₃] ₂	[Fe(bpp) ₂][B(CN) ₄] ₂
<i>d</i> (Fe1–N1)	1.984(2)	1.9649(12)	1.983(2)	1.970(2)	1.984(2)
<i>d</i> (Fe1–N2)	1.886(2)	1.8776(12)	1.875(2)	1.885(2)	1.886(2)
<i>d</i> (Fe1–N3)	1.977(2)	1.9701(12)	1.973(2)	1.960(2)	1.977(2)
<i>d</i> (Fe1–N4)	1.976(2)	1.9762(13)	1.969(2)	1.962(2)	1.976(2)
<i>d</i> (Fe1–N5)	1.883(2)	1.8833(12)	1.881(2)	1.886(2)	1.883(2)
<i>d</i> (Fe1–N6)	1.983(2)	1.9850(13)	1.973(2)	1.967(2)	1.983(2)
\angle (N1–Fe1–N2)	80.80(7)	81.15(5)	81.04(7)	80.92(8)	80.34(5)
\angle (N1–Fe1–N3)	161.47(7)	162.26(5)	162.25(7)	161.47(8)	160.64(5)
\angle (N1–Fe1–N4)	87.66(6)	92.02(5)	92.73(7)	90.28(8)	90.34(5)
\angle (N1–Fe1–N5)	101.38(7)	98.03(5)	96.00(7)	100.82(9)	98.89(5)
\angle (N1–Fe1–N6)	94.95(6)	90.97(5)	91.23(7)	92.68(8)	93.76(5)
\angle (N2–Fe1–N3)	80.84(7)	81.16(5)	81.22(7)	80.61(8)	80.30(5)
\angle (N2–Fe1–N4)	102.10(7)	99.40(5)	99.20(7)	101.38(8)	99.96(5)
\angle (N2–Fe1–N5)	176.56(7)	179.06(5)	177.04(7)	176.84(8)	179.18(5)
\angle (N2–Fe1–N6)	96.14(7)	98.75(5)	98.66(7)	97.15(8)	99.58(5)
\angle (N3–Fe1–N4)	93.79(6)	89.62(5)	89.67(7)	91.94(8)	92.73(5)
\angle (N3–Fe1–N5)	97.08(7)	99.68(5)	101.74(7)	97.70(8)	100.47(5)
\angle (N3–Fe1–N6)	89.44(6)	92.96(5)	91.87(7)	91.04(8)	89.74(5)
\angle (N4–Fe1–N5)	80.72(7)	81.06(5)	81.00(7)	81.30(9)	80.29(5)
\angle (N4–Fe1–N6)	161.76(7)	161.85(5)	162.10(7)	161.47(8)	160.43(5)
\angle (N5–Fe1–N6)	81.07(7)	80.80(5)	81.23(7)	80.18(9)	80.18(5)

[a] *d* in Å, \angle in °.

Tabelle 8.4.4 Ausgewählte experimentelle Bindungsparameter^[a] der Cyanoborat-Anionen in den Strukturen der Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe.^[b]

Verbindung	$d(\text{B}-\text{C})$	$d(\text{C}-\text{N})$	$d(\text{B}-\text{X})$ ^[c]	$\angle(\text{B}-\text{C}-\text{N})$	$\angle(\text{C}-\text{B}-\text{C})$	$\angle(\text{C}-\text{B}-\text{X})$ ^[c]
[Fe(bpy) ₃][B(CN) ₄] ₂	1.596(3)	1.145(3)	–	176.5(3)	109.5(2)	–
[Fe(phen) ₃][B(CN) ₄] ₂	1.603(3)	1.147(3)	–	179.2(3)	109.5(2)	–
[Fe(terpy) ₂][B(CN) ₄] ₂	1.593(3)	1.142(3)	–	177.4(2)	109.3(2)	–
[Fe(bpp) ₂][B(CN) ₄] ₃	1.596(3)	1.143(2)	–	178.0(2)	109.47(15)	–
[Fe(bpy) ₃][BH(CN) ₃] ₂	1.595(4)	1.145(3)	1.11(2)	179.1(3)	109.5(2)	109.5(12)
[Fe(phen) ₃][BH(CN) ₃] ₂	1.588(5)	1.145(5)	1.07(3)	177.8(3)	108.8(2)	110.2(14)
[Fe(phen) ₃][BH(CN) ₃] ₃	1.591(3)	1.144(3)	1.11(2)	178.7(2)	109.3(2)	109.6(11)
[Fe(terpy) ₃][BH(CN) ₃] ₂	1.594(3)	1.145(2)	1.000	178.6(2)	109.9(14)	109.0
[Fe(pzbpv) ₂][BH(CN) ₃] ₂	1.589(4)	1.141(4)	1.06(3)	177.9(4)	110.3(2)	109(2)
[Fe(bpy) ₃][BF(CN) ₃] ₂	1.603(4)	1.141(3)	1.392(3)	178.4(3)	108.7(2)	110.2(2)
[Fe(bpy) ₂ (phen)][BF(CN) ₃] ₂	1.622(14)	1.138(10)	1.369(10)	176.3(11)	107.0(8)	111.8(8)
[Fe(bpy) ₃][CH ₃ B(CN) ₃] ₂	1.608(2)	1.146(2)	1.618(2)	177.7(2)	107.27(13)	111.60(14)
[Fe(bpy) ₃][CH ₃ OB(CN) ₃] ₂	1.613(6)	1.145(5)	1.429(5)	177.7(4)	107.4(3)	111.5(3)
[Fe(terpy) ₃][CH ₃ OB(CN) ₃] ₂	1.625(3)	1.143(3)	1.419(3)	175.7(3)	108.0(2)	110.9(2)

[a] Gegebenenfalls Mittelwerte; [b] d in Å, \angle in °; [c] X = H, F, CH₃, OCH₃.**Tabelle 8.4.5** Ausgewählte experimentelle Bindungsparameter^[a] des Cyanoborat-Anions [C₂F₅BF₂(CN)]⁻ in der Struktur von [Fe(bpy)₃][C₂F₅BF₂(CN)]₂.^[b]

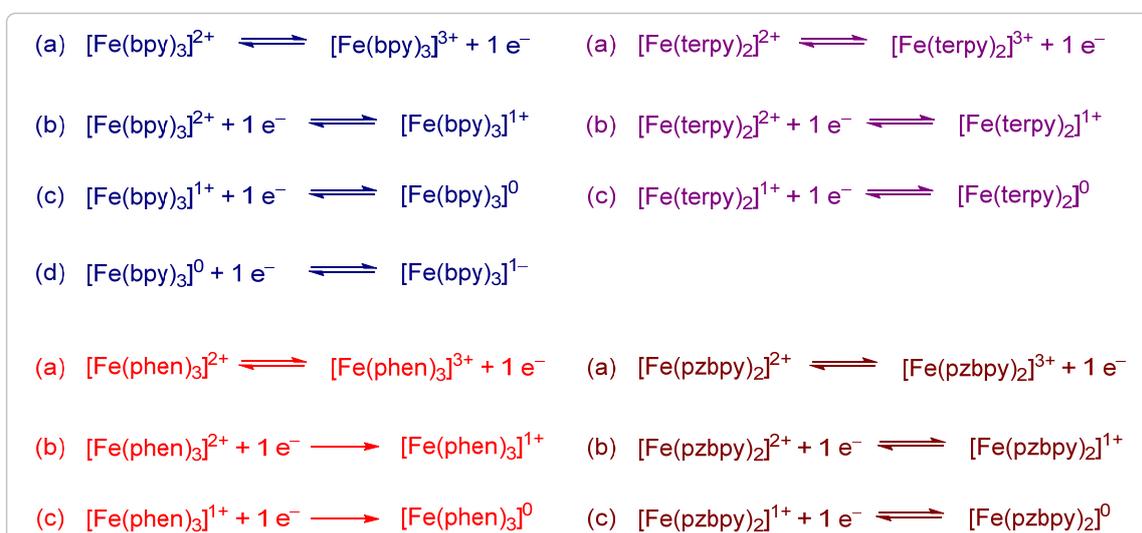
Verbindung	$d(\text{B}-\text{CN})$	$d(\text{B}-\text{F})$	$d(\text{B}-\text{CF}_2\text{CF}_3)$	$d(\text{CF}_2-\text{CF}_3)$	$\angle(\text{B}-\text{C}-\text{N})$	$\angle(\text{C}-\text{B}-\text{C})$	$\angle(\text{C}-\text{B}-\text{F})$	$\angle(\text{B}-\text{CF}_2-\text{CF}_3)$
[Fe(bpy) ₃][C ₂ F ₅ BF ₂ (CN)] ₂	1.642(4)	1.145(3)	1.389(3)	1.640(4)	1.514(4)	108.0(2)	109.3(2)	177.5(3)

[a] Gegebenenfalls Mittelwerte; [b] d in Å, \angle in °.

8.5 Elektrochemische Eigenschaften

Das elektrochemische Verhalten der Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-Komplexe wurde durch cyclovoltammetrische Messungen an Lösungen in Acetonitril mittels einer GC-Elektrode (GC = Glassy-Carbon) untersucht. In der Tabelle 8.5.1 sind die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen zusammengefasst..

Eisen(II)-Komplexe mit Bipyridin- und Terpyridin-Liganden sind hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Redoxprozesse gut untersucht.^[401-407] In Schema 8.5.1 sind die Redoxreaktionen dargestellt wie sie in den Eisenkomplexen ablaufen und in den Cyclovoltammogrammen (Abbildung 8.5.1) beobachtet werden und sind jeweils mit (a), (b), (c) und (d) gekennzeichnet.



Schema 8.5.1 Mögliche Redoxreaktionen der Kationen $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (blau), $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (rot), $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (violett) und $[\text{Fe}(\text{pzbpy})_2]^{2+}$ (braun).

In Abbildung 8.5.1 sind exemplarisch für die verschiedenen Eisenkomplexe die Cyclovoltammogramme der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$, $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Fe}(\text{pzbpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ dargestellt.

Für die Tris(2,2'-bipyridin)eisen(II/III)-Komplexe werden vier reversible Einelektronenübertragungs-Prozesse bei Halbstufenpotentialen von 0.68 (a), -1.74 (b), -1.94 (c) und -2.19 V (d) beobachtet. Die reversible Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} liegt im Vergleich zu den drei weiteren beobachteten reversiblen Reduktionen bei deutlich höheren Potentialen. Dies lässt vermuten, dass die reversible Oxidation ein metallzentrierter Redoxprozess ist. Die reversiblen Reduktionen basieren auf dem stabilisierenden Effekt des Bipyridin-Liganden, welcher die Bildung der unterschiedlichen Oxidationsstufen des Eisens $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{1+}$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^0$ und $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{1-}$ ermöglicht.^[401] Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen

Untersuchungen der Bipyridin-Komplexe zeigen, dass die Wahl des Anions keinen erkennbaren Einfluss auf das Halbstufenpotential der reversiblen Oxidation hat. Die reversible Oxidation der Tris(1,10-phenanthrolin)eisen(II/III)-Komplexe von Fe^{2+} zu Fe^{3+} erfolgt bei 0.69 V und ist somit nahezu identisch zu denen der Tris(2,2'-bipyridin)eisen(II/III)-Komplexe (Abbildung 8.5.1). Desweiteren werden zwei irreversible Reduktionen bei Potentialen von -1.77 und -1.90 V detektiert.

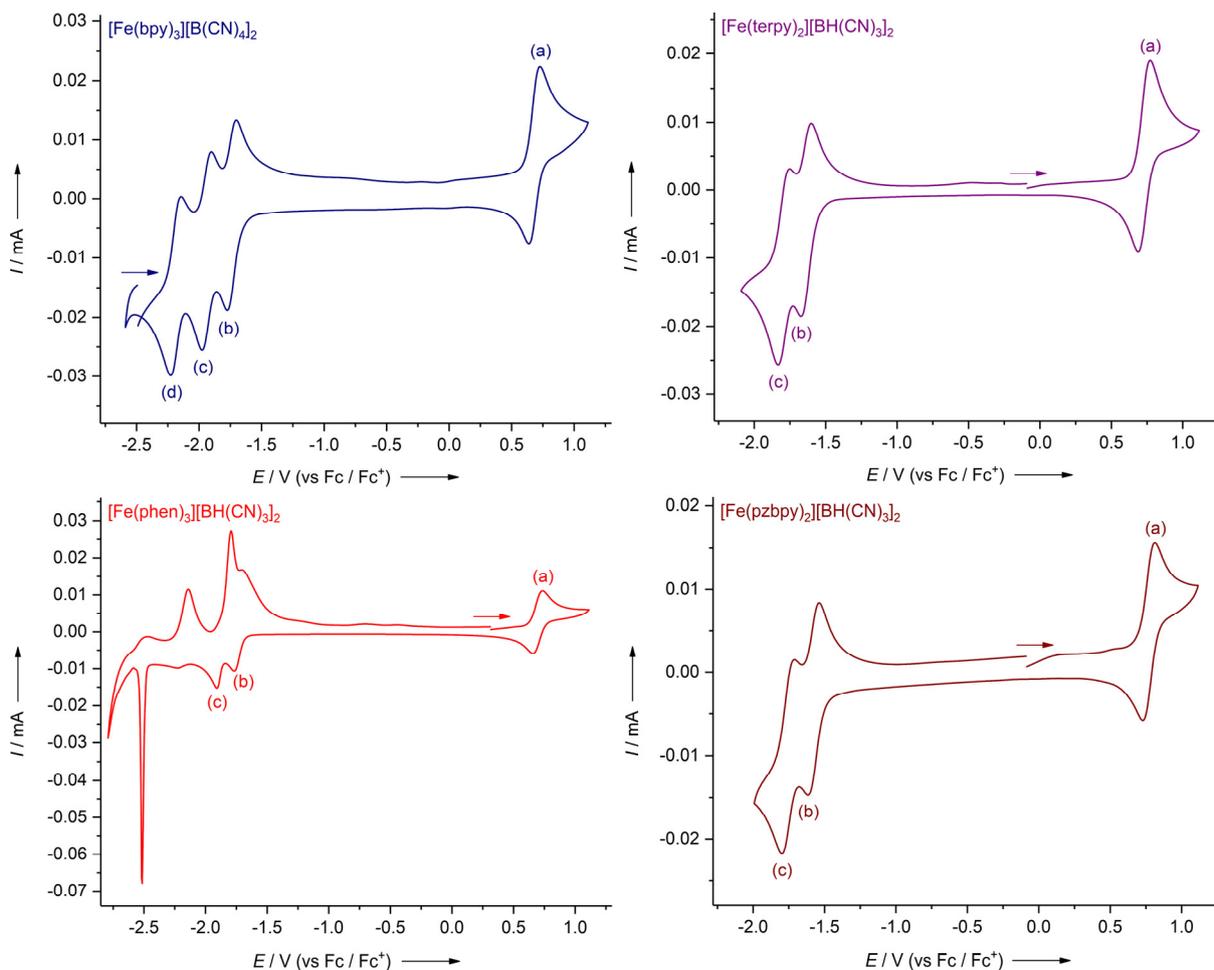


Abbildung 8.5.1 Cyclovoltammogramme von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (blau), $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ (rot), $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ (violett) und $[\text{Fe}(\text{pzbp})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ (braun) in Acetonitril (GC-Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO₃-Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung, Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung).

Für die Bis(2,2':6',2''-terpyridin)eisen(II/III)-Komplexe und Bis(6-(*N*-pyrazolyl)-2,2'-bipyridin)eisen(II)-Komplexe werden jeweils drei reversible Redoxprozesse beobachtet (Abbildung 8.5.1). Das Halbstufenpotential der Eisenkomplexe mit Terpyridin-Liganden liegt für die reversible Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} bei 0.73 V. Im Vergleich dazu ist die reversible Oxidation der Bis(6-(*N*-pyrazolyl)-2,2'-bipyridin)eisen(II)-Komplexe zu leicht höheren Potentialen von ca. 0.76 V verschoben. Grund hierfür ist, dass 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin im

Gegensatz zu 2,2':6',2''-Terpyridin schwächere σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften aufweist, was eine Abnahme der Elektronendichte am Metallzentrum zur Folge hat.^[333] Dies spiegelt sich auch in den beiden reversiblen Reduktionen wider. Diese werden für die Bis(2,2':6',2''-terpyridin)eisen(II/III)-Komplexe mit -1.65 bzw. -1.80 V bei tieferen Potentialen, als für die Bis(6-(*N*-pyrazolyl)-2,2'-bipyridin)eisen(II)-Komplexe (ca. -1.63 und -1.77 V) detektiert.

Die Untersuchungen der heteroleptischen Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{phen})][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{phen})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ machen deutlich, dass die unterschiedlich gewählte Stöchiometrie der Liganden keinen nennenswerten Einfluss auf das Halbstufenpotential der reversiblen Oxidation hat (Abbildung 8.5.2). Die Halbstufenpotentiale der reversiblen Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{phen})][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ und $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{phen})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ betragen jeweils 0.70 V und sind identisch mit denen der homoleptischen Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe mit Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Liganden (vgl. Tabelle 8.5.1).

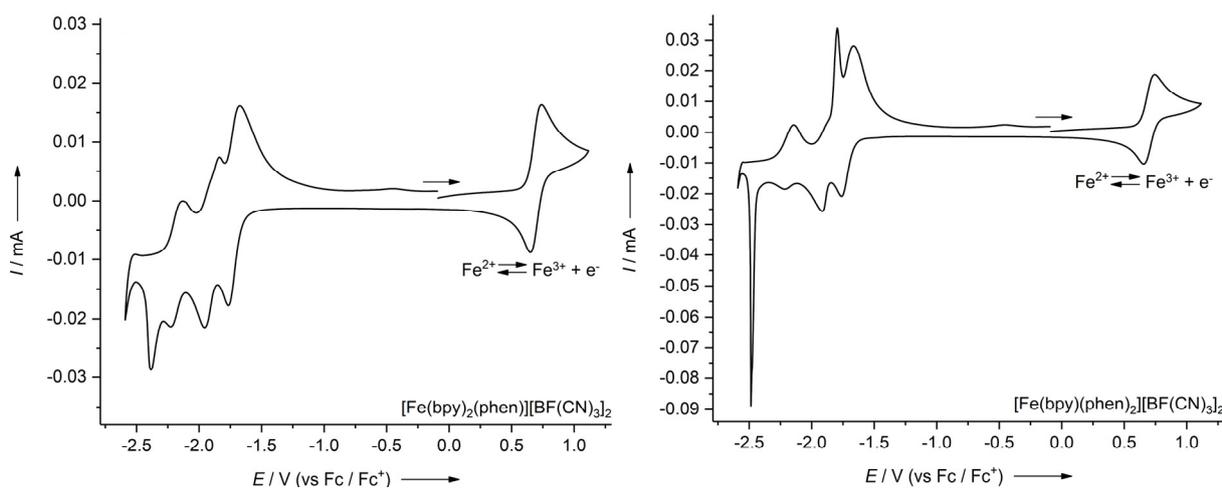


Abbildung 8.5.2 Cyclovoltammogramme von $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{phen})][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ (links; $\text{Fe}^{2+/3+}$: $E_{\text{pa}} = 0.74$ V, $E_{\text{pc}} = 0.65$ V, $E_{1/2} = 0.70$ V, $\Delta E = 90$ mV) und $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{phen})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ (rechts; $\text{Fe}^{2+/3+}$: $E_{\text{pa}} = 0.74$ V, $E_{\text{pc}} = 0.66$ V, $E_{1/2} = 0.70$ V, $\Delta E = 80$ mV) in Acetonitril (GC-Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode, $c(\text{AgNO}_3) = 0.01$ mol L^{-1} in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung, Vorschubgeschwindigkeit $v = 50$ mV s^{-1} , $c = 0.001$ mol L^{-1} in 0.1 mol L^{-1} Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung).

Die Ergebnisse der cyclovoltametrischen Messungen der Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-Komplexe machen deutlich, dass die elektrochemischen Eigenschaften durch die Wahl des Liganden gesteuert werden und die unterschiedlichen Borat-Anionen bzw. das Perfluoralkylfluorophosphat-Anion $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ keinen Einfluss auf die Oxidations- und Reduktionsprozesse haben.

Tabelle 8.5.1 Oxidations- (E_{pa}) und Reduktionspotentiale (E_{pc}) sowie die Halbstufenpotentiale ($E_{1/2}$) ausgewählter Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe^[a]

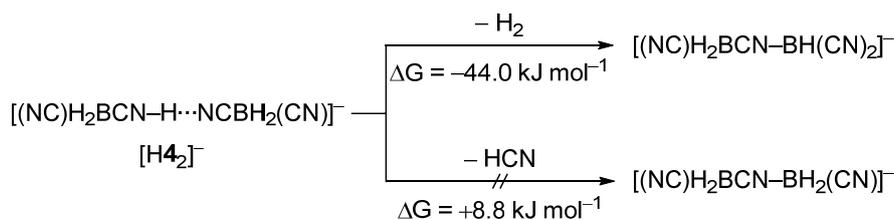
Verbindung	$Fe^{2+/3+}$				$Fe^{3+/0}$				$Fe^{0/1-}$							
	$E_{pa}^{[b]}$	$E_{pc}^{[b]}$	$E_{1/2}^{[b]}$	$\Delta E^{[c]}$	$E_{pa}^{[b]}$	$E_{pc}^{[b]}$	$E_{1/2}^{[b]}$	$\Delta E^{[c]}$	$E_{pa}^{[b]}$	$E_{pc}^{[b]}$	$E_{1/2}^{[b]}$	$\Delta E^{[c]}$				
	V	V	V	mV	V	V	V	mV	V	V	V	mV				
[Fe(bpv) ₃][B(CN) ₄] ₂	0.72	0.64	0.68	80	-1.70	-1.77	-1.74	70	-1.90	-1.98	-1.94	80	-2.14	-2.23	-2.19	90
[Fe(bpv) ₃][B(CN) ₄] ₃	0.71	0.63	0.67	80	-1.71	-1.79	-1.75	80	-1.91	-1.99	-1.95	80	-2.16	-2.24	-2.20	80
[Fe(bpv) ₃][BF(CN) ₃] ₂	0.72	0.64	0.68	80	-1.70	-1.78	-1.74	80	-1.90	-1.98	-1.94	80	-2.14	-2.23	-2.19	90
[Fe(bpv) ₃][BH(CN) ₃] ₂	0.72	0.64	0.68	80	-1.70	-1.77	-1.74	70	-1.90	-1.98	-1.94	80	-2.15	-2.22	-2.19	70
[Fe(bpv) ₃][CH ₃ B(CN) ₃] ₂	0.72	0.64	0.68	80	-1.70	-1.78	-1.74	80	-1.90	-1.97	-1.94	70	-2.15	-2.23	-2.19	80
[Fe(bpv) ₃][CH ₃ B(CN) ₃] ₃	0.73	0.64	0.69	90	-1.70	-1.78	-1.74	80	-1.90	-1.98	-1.94	80	-2.14	-2.23	-2.19	90
[Fe(bpv) ₃][CH ₃ OB(CN) ₃] ₂	0.72	0.64	0.68	80	-1.70	-1.79	-1.75	90	-1.91	-1.98	-1.94	70	-2.15	-2.23	-2.19	80
[Fe(bpv) ₃][C ₂ F ₅ BF(CN) ₂] ₂	0.72	0.64	0.68	80	-1.70	-1.77	-1.74	70	-1.90	-1.98	-1.94	80	-2.14	-2.23	-2.19	90
[Fe(bpv) ₃][C ₂ F ₅ BF ₂ (CN)] ₂	0.72	0.63	0.68	90	-1.71	-1.78	-1.75	70	-1.91	-1.98	-1.94	70	-2.15	-2.23	-2.19	80
[Fe(bpv) ₃][C ₂ F ₅ BF ₃] ₂	0.72	0.64	0.68	80	-1.70	-1.78	-1.74	80	-1.90	-1.97	-1.94	70	-2.15	-2.23	-2.19	80
[Fe(bpv) ₃][B(CF ₃) ₄] ₂	0.72	0.64	0.68	80	-1.70	-1.77	-1.74	70	-1.91	-1.98	-1.94	70	-2.15	-2.23	-2.19	80
[Fe(bpv) ₃][C ₂ F ₅] ₃ PF ₃] ₂	0.72	0.63	0.68	90	-1.70	-1.78	-1.74	80	-1.90	-1.97	-1.94	70	-2.15	-2.23	-2.19	80
[Fe(phen) ₃][B(CN) ₄] ₂	0.73	0.66	0.69	70	-	-1.76	-	-	-	-1.90	-	-	-	-	-	-
[Fe(phen) ₃][BF(CN) ₃] ₂	0.73	0.66	0.69	70	-	-1.76	-	-	-	-1.90	-	-	-	-	-	-
[Fe(phen) ₃][BF(CN) ₃] ₃ ^[d]	0.73	0.65	0.69	80	-	-1.78	-	-	-	-1.90	-	-	-	-	-	-
[Fe(phen) ₃][BH(CN) ₃] ₂	0.73	0.66	0.69	70	-	-1.76	-	-	-	-1.91	-	-	-	-	-	-
[Fe(phen) ₃][BH(CN) ₃] ₃	0.74	0.67	0.71	70	-	-1.77	-	-	-	-1.90	-	-	-	-	-	-
[Fe(bpv) ₃][CH ₃ B(CN) ₃] ₃	0.73	0.66	0.70	70	-	-1.77	-	-	-	-1.91	-	-	-	-	-	-
[Fe(phen) ₃][C ₂ F ₅] ₃ PF ₃] ₂ ^[e]	0.74	0.66	0.70	80	-	-1.76	-	-	-	-1.90	-	-	-	-	-	-
[Fe(terpy) ₂][B(CN) ₄] ₂	0.77	0.68	0.73	90	-1.60	-1.78	-1.64	80	-1.76	-1.84	-1.80	80	-	-	-	-
[Fe(terpy) ₂][B(CN) ₄] ₃ ^[d]	0.77	0.68	0.73	90	-1.61	-1.69	-1.65	80	-1.75	-1.84	-1.80	90	-	-	-	-
[Fe(terpy) ₂][BF(CN) ₃] ₂	0.76	0.68	0.72	80	-1.61	-1.68	-1.65	70	-1.76	-1.84	-1.80	80	-	-	-	-
[Fe(terpy) ₂][BH(CN) ₃] ₂	0.77	0.69	0.73	80	-1.60	-1.68	-1.64	80	-1.75	-1.83	-1.79	80	-	-	-	-
[Fe(terpy) ₂][C ₂ F ₅] ₃ PF ₃] ₂	0.76	0.68	0.72	80	-1.60	-1.69	-1.65	80	-1.76	-1.84	-1.80	80	-	-	-	-
[Fe(pzbpv) ₂][B(CN) ₄] ₂ ^[d]	0.80	0.71	0.76	90	-1.56	-1.64	-1.60	80	-1.72	-1.81	-1.77	90	-	-	-	-
[Fe(pzbpv) ₂][BF(CN) ₃] ₂	0.80	0.71	0.76	90	-1.55	-1.63	-1.59	80	-1.73	-1.81	-1.77	80	-	-	-	-
[Fe(pzbpv) ₂][BH(CN) ₃] ₂	0.81	0.73	0.77	80	-1.54	-1.62	-1.58	80	-1.71	-1.80	-1.76	90	-	-	-	-

[a] Gegen Fc/Fc' ; GC-Elektrode; Pt-Gegenelektrode; Ag/AgNO₃-Referenzelektrode, $c(AgNO_3) = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L⁻¹ Acetonitril/[*n*Bu₄N][PF₆]-Lösung; Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $c = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ in 0.1 mol L⁻¹ Acetonitril/[*n*Bu₄N][PF₆]-Lösung; [b] E_{pa} , E_{pc} und $E_{1/2}$ in V; [c] ΔE in mV; [d] Vorschubgeschwindigkeit $v = 15 \text{ mV s}^{-1}$; [e] Vorschubgeschwindigkeit $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

9. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Schwach und mittelstark koordinierende Cyanoborat-Anionen rücken in den letzten Jahren aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften immer mehr in den Fokus für Anwendungen in elektrochemischen, photochemischen und katalytischen Prozessen sowie in der Grundlagenforschung. Die hier vorliegende Arbeit behandelt die Synthese und Charakterisierung neuer Übergangsmetall-Borate sowie auf Cyanoborat-Anionen basierende Übergangsmetallkomplexe und Koordinationsverbindungen mit *N*-Donor-Liganden und Triphenylphosphan.

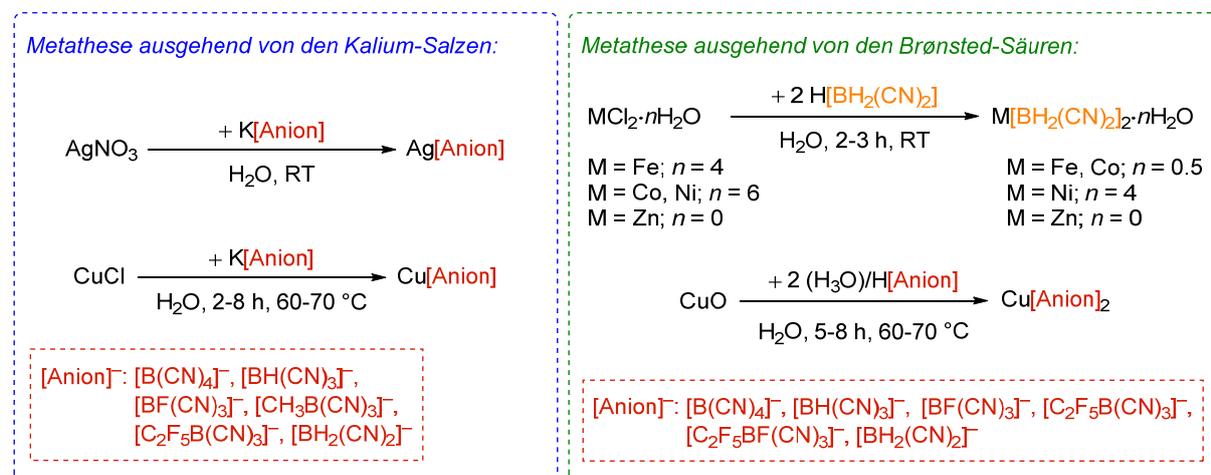
Im Rahmen dieser Arbeit wurden die bereits entwickelten Synthesen der Brønsted-Säuren $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{CN})_4]$, $(\text{H}_3\text{O})[\text{BF}(\text{CN})_3]$, $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ausgehend von ihren Kalium-Salzen optimiert und die Säuren mittels ausgewählter spektroskopischer und thermischer Methoden eingehend untersucht. Die überraschende Bildung des Protonen-Salzes $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ wurde mittels DFT-Rechnungen aufgeklärt. Diese belegten, dass die Bildung des Protonen-Salzes $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ mit $-14.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ exergonisch ist und mit steigender Anzahl der Cyanogruppen und ihrer damit verbundenen abnehmenden Basizität in den Borat-Anionen des Typs $[\text{BX}_{4-n}(\text{CN})_n]^-$ ($X = \text{H, F}; n = 0-3$) die Bildung der H_3O^+ -Salze bevorzugt ist. Der Trend in den Basizitäten wurde auch mittels Infrarot-Spektroskopie anhand der N–H-Schwingungsfrequenz der Kontaktionenpaare $[n\text{Oct}_3\text{NH}][\text{A}]^-$ ($[\text{A}]^- = [\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$) bestimmt. So ist das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion das am schwächsten koordinierende Anion, während die Fluorocyanoborate $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ im Vergleich zu den Hydrido-Analoga die schwächer koordinierenden Anionen sind. Weiterhin wurde gezeigt, dass das Protonen-Salz $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ einen Schmelzpunkt von $56 \text{ }^\circ\text{C}$ besitzt und in wässriger Lösung über mehrere Wochen stabil ist. Lösungen mit unterschiedlichem Gehalt an $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ in der korrespondierenden ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ wurden mittels IR- und NMR-Spektroskopie sowie Cyclovoltammetrie und Konduktometrie intensiv studiert. Dadurch gelang der Nachweis der Bildung des dimeren Anions $[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}-\text{H}\cdots\text{NCBH}_2(\text{CN})]^-$. Dieses ist bei $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil und reagiert bei Raumtemperatur langsam, praktisch ausschließlich unter Wasserstoffentwicklung und nicht unter HCN-Freisetzung, zu dem Lewis-Säure-Base-Addukt $[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}-\text{BH}(\text{CN})_2]^-$ (Schema 9.1).



Schema 9.1 Berechnete freie Enthalpie für die Bildung des [(NC)H₂BCN–BH(CN)₂][–]-Anions (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Das [(NC)H₂BCN–BH(CN)₂][–]-Anion dient als Quelle der Lewis-Säure BH(CN)₂, was in Folgeversuchen anhand der Bildung des Boran-Adduktes BH(CN)₂·Py und des Anions [BHF(CN)₂][–] demonstriert wurde. Somit ist das Boran BH(CN)₂ ein vielversprechender Baustein für die Synthese neuer Cyanoborat-Anionen und weiterer Boran-Addukte. Zudem wurden ausgehend von den Brønsted-Säuren neue Borat-Salze mit Pyridinium-Kationen hergestellt, welche strukturell und spektroskopisch charakterisiert wurden.

Ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit war auch die Entwicklung von Synthesemethoden für die Herstellung neuer auf Cyanoborat-Anionen basierender Übergangsmetall-Salze mit dem Ziel, diese als Startmaterialien zur Herstellung von Übergangsmetallkomplexen und Koordinationsverbindungen einzusetzen. Mittels Metathese wurde eine Vielzahl an Kupfer(I)-, Silber(I)- und weiterer Übergangsmetall-Borate hergestellt und zum großen Teil strukturell charakterisiert. Dabei erwiesen sich die Kalium-Salze der Cyanoborat-Anionen als effiziente Ausgangsverbindungen für die Synthese neuer Kupfer(I)- bzw. Silber(I)-Salze, während die Brønsted-Säuren besonders geeignet für Synthese von Cyano-Boraten mit zweiwertigen Übergangsmetall-Kationen sind. Diese wurden ausgehend von den Metalloxiden und Metallchloriden hergestellt (Schema 9.2).



Schema 9.2 Synthese unterschiedlicher Übergangsmetall-Borate ausgehend von den Kalium-Salzen und den Brønsted-Säuren von Cyanoborat-Anionen.

Diese Übergangsmetall-Borate erwiesen sich als vielseitig einsetzbare Bausteine für die Synthese von anorganisch-organischen Hybridmaterialien sowie unterschiedlicher Übergangsmetallkomplexe. Anorganisch-organische Hybridmaterialien basierend auf Cyanoborat-Anionen sind auf zwei unterschiedlichen Synthesewegen zugänglich. Zum einen wurden Hybridmaterialien mit den Cyanoborat-Anionen $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ durch Umsetzung ihrer Brønsted-Säuren mit elementarem Zink bzw. Eisen in der korrespondierenden Ionischen Flüssigkeit hergestellt. Nachteil dieser Synthese sind die sehr langen Reaktionszeiten von bis zu acht Wochen. Einen deutlich besseren Zugang zu anorganisch-organischen Hybridmaterialien bietet die Ionothermalsynthese in Ionischen Flüssigkeiten, wodurch eine Vielzahl an Hybridmaterialien ausgehend von den Übergangsmetall-Boraten hergestellt wurde. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen zeigten hierbei, dass der strukturelle Aufbau der erhaltenen Koordinationspolymere maßgeblich von der Wahl der Übergangsmetall-Kationen sowie der Ionischen Flüssigkeit beeinflusst wird. Zwei Vertreter der anorganisch-organischen Hybridmaterialien sind in Abbildung 9.1 gezeigt. Ausgewählte Hybridmaterialien wurden mittels Photolumineszenz-Spektroskopie untersucht, wobei diese schwache Lumineszenz zeigten.

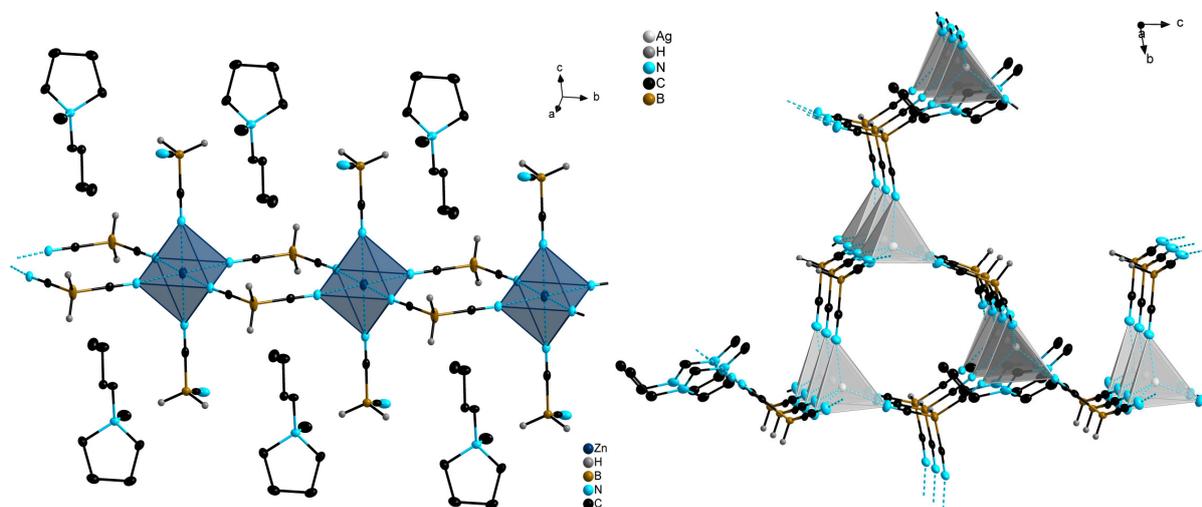


Abbildung 9.1 Ausschnitt aus den zwei- bzw. dreidimensionalen Netzwerkstrukturen von $^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (links) und $^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$ (rechts).

Desweiteren wurden verschiedene Münzmetallkomplexe mit Triphenylphosphan-Liganden synthetisiert, welche spektroskopisch und strukturell charakterisiert wurden. Dabei zeigte sich, dass die dimeren Bis(triphenylphosphan)kupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{Ph}_3\text{P})_2\{\text{BX}(\text{CN})_3\}]_2$ ($X = \text{CN}, \text{F}, \text{H}$) photolumineszieren, wodurch diese für Anwendungen im Bereich der Optik interessant sein könnten.

Durch die Verwendung ausgewählter funktionalisierter Pyridinderivate sowie 2,2'-Bipyridin wurde ausgehend von Silber(I)-Boraten des Typs $\text{Ag}[\text{BX}_n(\text{CN})_{4-n}]$ ($X = \text{F}, \text{H}; n = 1, 2$) ein breites Spektrum unterschiedlicher Silber(I)-Komplexe synthetisiert und mittels Einkristallstrukturanalysen die Molekülstrukturen im Kristall aufgeklärt. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen veranschaulichen, dass in Abhängigkeit der verwendeten Cyanoborat-Anionen und Pyridinderivate ein- oder zweidimensionale Koordinationspolymere oder dimere Struktureinheiten gebildet werden (Abbildung 9.2). Zudem werden in den Molekülstrukturen mit $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen bevorzugt Silber-Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Dieses Verhalten ist auf die höhere Basizität und dem daraus resultierenden stärkeren Donorvermögen des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions zurückzuführen.

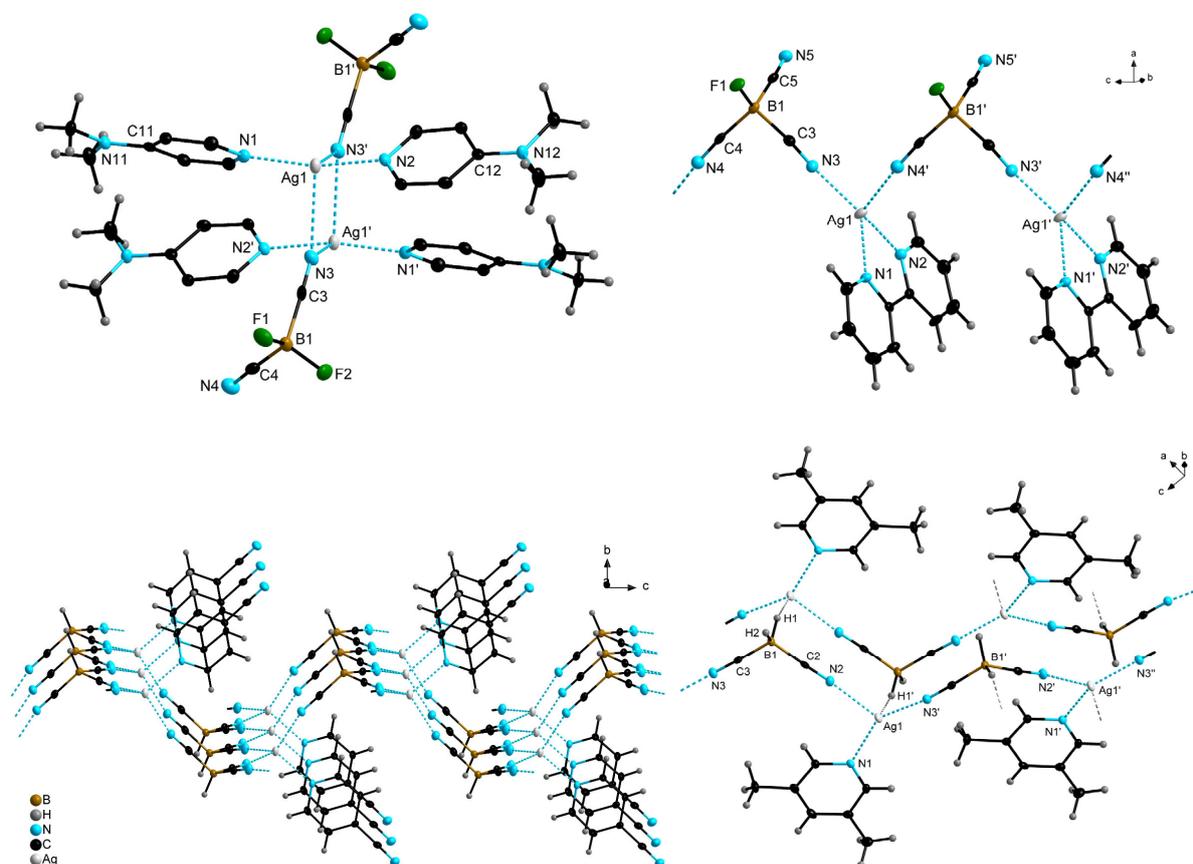
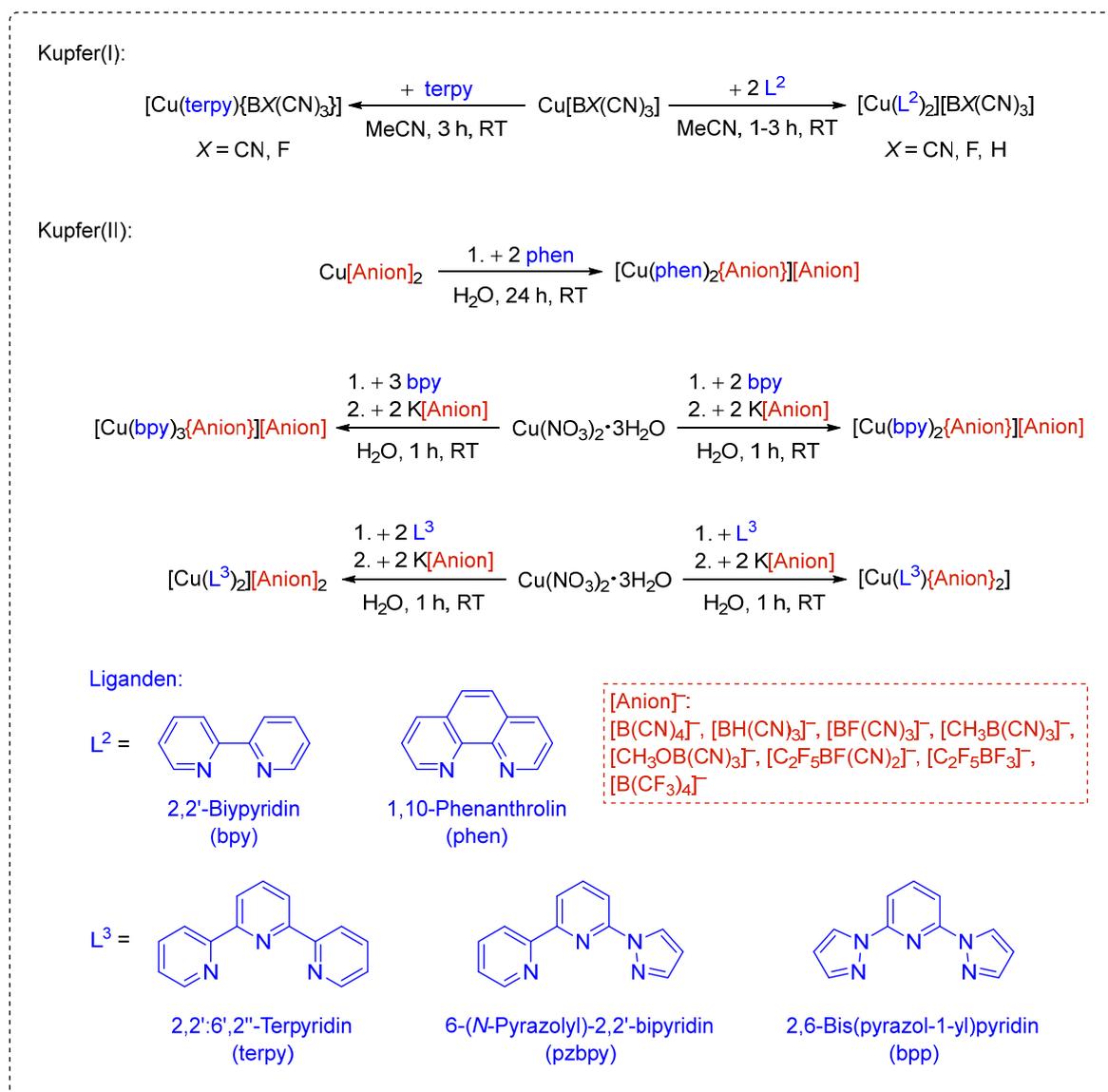


Abbildung 9.2 Dimeres Strukturmotiv $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ (oben links) im Kristall sowie eine Ausschnitte aus den ein- bzw. zweidimensionalen Netzwerkstrukturen von $^1_\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (oben rechts), $^2_\infty[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (unten links) und $^1_\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ (unten rechts).

Für die Forschung und Entwicklung von Farbstoffsolarzellen (DSSCs) stellen Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Komplexe von Cyanoborat-Anionen bereits eine vielversprechende Alternative für das bisher eingesetzte Iodid-Triiodid-Redox-Paar dar. Auch die analogen Kupferkomplexe werden als mögliche DSSCs Komponenten diskutiert und finden darüber hinaus in zahlreichen Katalysereaktionen Anwendung. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl an auf Cyanoborat-Anionen basierender Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe mit *N*-Donor-Liganden hergestellt. So wurden die Kupfer(I)-Komplexe ausgehend von Kupfer(I)-Boraten durch Umsetzung mit den entsprechenden Liganden synthetisiert (Schema 9.3).



Schema 9.3 Übersicht möglicher Synthesewege für die Herstellung von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen mit *N*-Donor-Liganden.

Ein großer Vorteil dieser Kupfer(I)-Komplexe ist, dass diese gegenüber Oxidation durch Luftsauerstoff stabil sind und problemlos unter nicht-inerten Bedingungen gelagert werden

können. Für die Synthese der Kupfer(II)-Komplexe erwies sich Kupfer(II)-Nitrat als das am besten geeignete Startmaterial, da unter Verwendung von Kupfer(II)-Chlorid keine vollständige Umsalzung erfolgte. Kupfer(II)-Nitrat wurde zunächst mit den entsprechenden Liganden umgesetzt und in einer anschließenden Metathese die Borat-Anionen eingeführt (Schema 9.3). Als Liganden dieser Komplexe kamen sowohl zweizählige *N*-Donor-Liganden, wie 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin, als auch die dreizähligen Liganden 2,2':6',2''-Terpyridin, 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin und 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin zum Einsatz.

Neben eingehenden spektroskopischen Untersuchung der synthetisierten Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe konnte von den meisten dieser Verbindungen Einkristallstrukturanalysen angefertigt werden. In Hinblick auf ihren potentiellen Einsatz als Redox-Paare in Farbstoffsolarzellen, wurden ausgewählte Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Im Vergleich zu den Kupfer(I)-Boraten $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_4]$ mit Halbstufenpotentialen ($E_{1/2}$) von 0.69 V liegt $E_{1/2}$ für die Kupfer(I)- bzw. Kupfer(II)-Komplexe mit *N*-Donor-Liganden bei deutlich negativeren Potentialen (Abbildung 9.3). Auch innerhalb der Komplexe werden die Oxidations- und Reduktionspotentiale der quasireversiblen Oxidation bzw. Reduktion von $\text{Cu}^{+/2+}$ stark von den Eigenschaften der entsprechenden Liganden beeinflusst. Die Halbstufenpotentiale der quasireversiblen Oxidation bzw. Reduktion von $\text{Cu}^{+/2+}$ der untersuchten Kupfer(I/II)-Komplexe liegen in Bereichen zwischen -0.22 und -0.64 V. Die Borat-Anionen haben hingegen keinen bemerkenswerten Einfluss auf die Redoxpotentiale. Neben der quasireversiblen Oxidation bzw. Reduktion von $\text{Cu}^{+/2+}$ wurden für alle Komplexe weitere elektrochemische Prozesse beobachtet. So wurden zwei irreversible Prozesse für die Reduktion und Oxidation der Cu^+ -Spezies zu Cu^0 beobachtet, wobei elementares Kupfer an der Elektrode abgeschieden und ein scharfes Signal für die irreversible Oxidation von Cu^0 zu Cu^+ resultiert. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen der cyclovoltammetrischen Untersuchungen an den Verbindungen $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$, $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$. Desweiteren zeigen die Liganden Redoxprozesse bei stark negativen Potentialen von ca. -2.60 V.

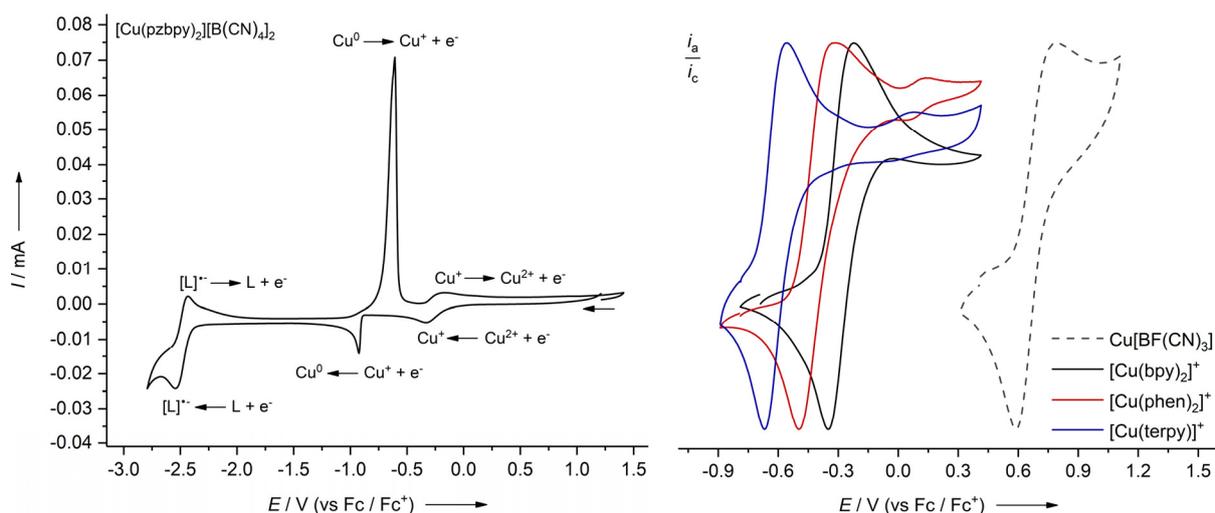


Abbildung 9.3 Cyclovoltammogramm eines ausgewählten Kupfer(I)-Borates (links) und Ausschnitte der reversiblen Oxidation von $\text{Cu}^{+/2+}$ von Boraten mit unterschiedlichen Liganden (rechts).

Der luftstabile Kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}_4]$ wird als effizienter Katalysator in der Ullmann-artigen C–O-Bindungsknüpfung diskutiert. Dies war Anlass zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von Kupfer(I)-Komplexen der Form $[\text{Cu}(\text{L})_2][\text{BX}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{BX}(\text{CN})_3\}]$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{phen}; \text{X} = \text{CN}, \text{F}, \text{H}$) am Beispiel der Ullmann-Kreuzkupplung von Iod- bzw. Brombenzol mit Phenol. Hierbei zeigten die Komplexe $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ die höchste katalytische Aktivität (Tabelle 9.1). Das Kupfer(I)-Salz $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ eignet sich ebenfalls als Katalysator für die Ullmann-artige Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Phenol. Dies zeigt, dass allgemein die Kupfer(I)-Borate $\text{Cu}[\text{BX}(\text{CN})_3]$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{F}, \text{H}, \text{C}_2\text{F}_5, \text{CH}_3$) und $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ interessante Bausteine für die Entwicklung weiterer Katalysatoren sind.

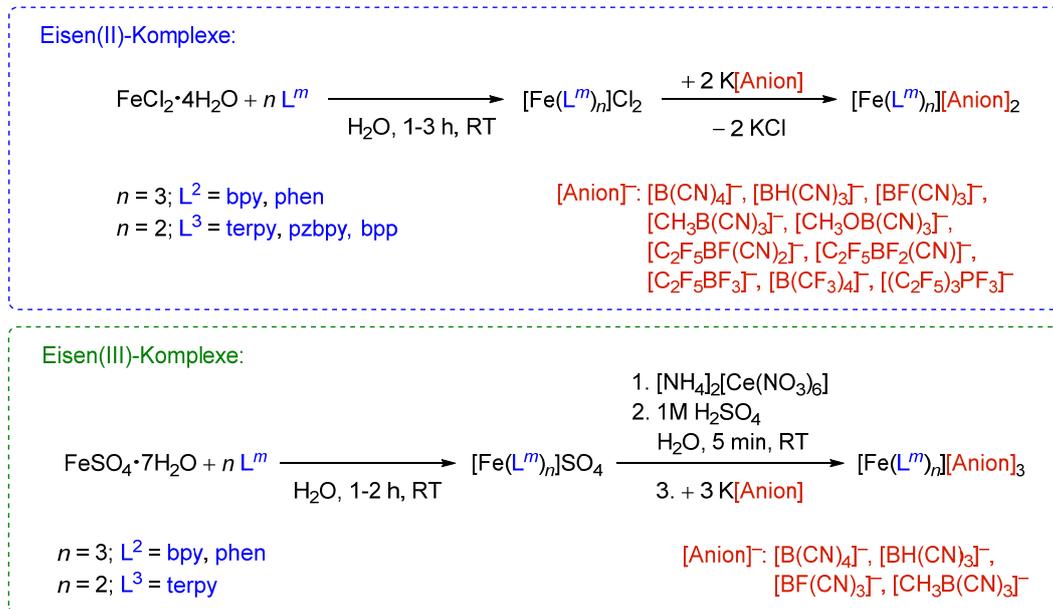
Tabelle 9.1 Isolierte Ausbeuten an Diphenylether bei der Kreuzkupplung von Iod- bzw. Brombenzol mit Phenol (Base: K_3PO_4 , 5 mol% Kupfer(I)-Katalysator, 24 Stunden, 90°C , DMF).

Katalysator	ArX	Ausbeute ^[a]	ArX	Ausbeute ^[a]
$[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}_4]$	Iodbenzol	53%	Brombenzol	47%
$\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$	Iodbenzol	46%	Brombenzol	20%
$[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$	Iodbenzol	79%	Brombenzol	57%
$[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$	Iodbenzol	70%	Brombenzol	53%
$[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{B}(\text{CN})_4\}]$	Iodbenzol	41%	Brombenzol	39%

[a] nach säulenchromatographischer Aufreinigung.

Neben den bereits diskutierten Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Verbindungen gelten auch die entsprechenden Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe als vielversprechende Komponenten von Farbstoffsolarzellen (DSSCs). Daher wurde eine Reihe von Eisen(II/III)-Komplexen, welche von zwei- oder den thermodynamisch stabileren dreizähligen N-Donor-Liganden koordiniert

werden, synthetisiert (Schema 9.4). Durch die Variation der Ligandensphäre werden die elektrochemischen Eigenschaften der erhaltenen Systeme angepasst.



Schema 9.4 Synthesemethoden für die Herstellung von Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexe mit verschiedenen Liganden und Anionen.

Die erhaltenen Komplexe wurden spektroskopisch und teilweise strukturell charakterisiert sowie cyclovoltammetrisch untersucht und dabei die Halbstufenpotentiale der reversiblen Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} ermittelt. Wie schon zuvor für die Kupfer(I/II)-Komplexe beobachtet, hat die Wahl des Anions keinen erkennbaren Einfluss auf das Halbstufenpotential der reversiblen Oxidation. Die Auswirkung der unterschiedlichen Ligandensphäre ist deutlich erkennbar, sodass die Halbstufenpotentiale von 0.68 bis 0.77 V variieren (Abbildung 9.4).

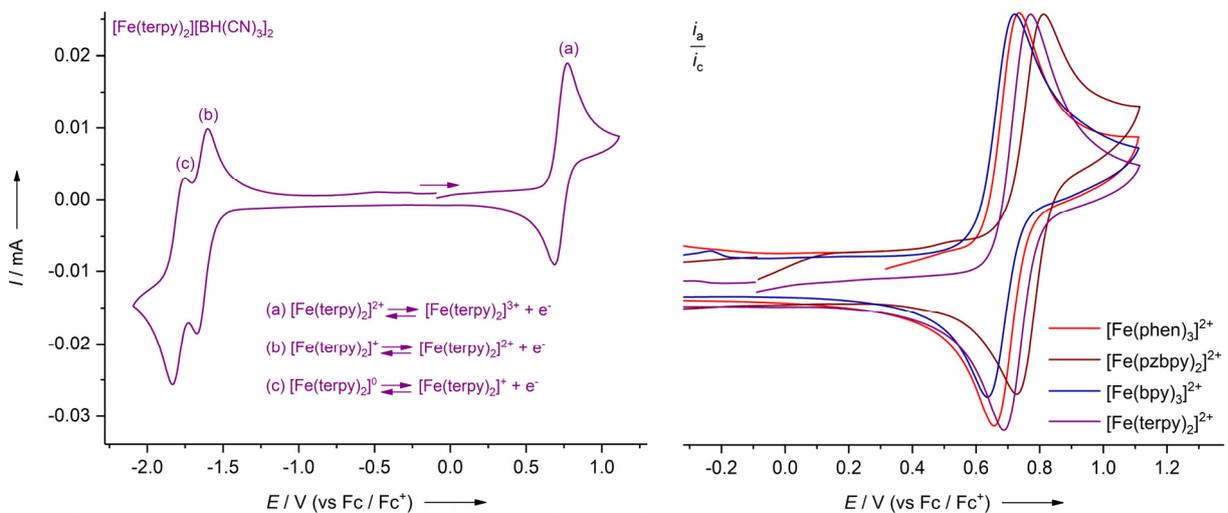


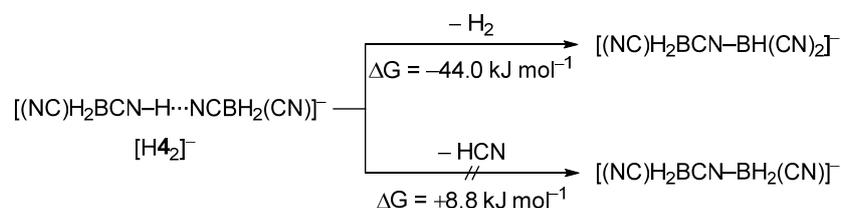
Abbildung 9.4 Cyclovoltammogramm eines ausgewählten Eisen(II)-Borates (links) und Ausschnitte der reversiblen Oxidation von $\text{Fe}^{2+/3+}$ von Boraten mit unterschiedlichen Liganden (rechts).

10. SUMMARY

In recent years, weakly and moderately coordinating cyanoborate anions have attracted more and more interest due to their unique properties. They have thus found application in electrochemical, photochemical and catalytic processes as well as in basic research. This work outlines the synthesis and characterization of novel transition metal borates as well as transition metal complexes based on cyanoborate anions and coordination compounds with *N*-donor ligands and triphenylphosphine.

The syntheses of the Brønsted acids $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{CN})_4]$, $(\text{H}_3\text{O})[\text{BF}(\text{CN})_3]$, $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$ and $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, developed earlier by our group, were optimized and the properties of the obtained acids were investigated in detail. The unprecedented formation of the proton salt $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ was furthermore elucidated by DFT calculations, revealing an exergonic formation of $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($-14.6 \text{ kJ mol}^{-1}$). With an increasing number of CN groups in the anions $[\text{BX}_{4-n}(\text{CN})_n]^-$ ($X = \text{H}, \text{F}; n = 0-3$), which is also accompanied by a decrease in Lewis basicity, the formation of the oxonium salts becomes increasingly favored. This trend is further confirmed by the respective $\tilde{\nu}(\text{NH})$ values of $[n\text{Oct}_3\text{NH}][\text{A}]$ ($[\text{A}]^- = [\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$), which reflect the increasingly weaker coordination ability of the cyanoborate anions. This means that $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ is the most weakly coordinating anion, and the fluorocyanoborate anions $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ and $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ are more weakly-coordinating than their hydrido analogues.

Furthermore, it was shown that $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ has a melting point of $56 \text{ }^\circ\text{C}$ and its aqueous solutions are stable for several weeks. Solutions with varying concentrations of $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ in the corresponding ionic liquid $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ were intensively studied by means of IR and NMR spectroscopy as well as cyclic voltammetry and conductometry. These studies confirmed the formation of the dimeric anion $[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}-\text{H}\cdots\text{NCBH}_2(\text{CN})]^-$, which is stable at $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ and reacts slowly at room temperature with evolution of H_2 (instead of HCN) to the Lewis acid/base adduct $[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}-\text{BH}(\text{CN})_2]^-$. These findings were confirmed by DFT calculations (Scheme 10.1).



Scheme 10.1 Calculated free energies for the formation of $[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}-\text{BH}(\text{CN})_2]^-$ (B3LYP/6-311++G(d,p)).

reaction in neat ionic liquids and yielded a range of inorganic-organic hybrid materials starting from the transition metal cyanoborates. The results of X-ray diffraction experiments showed that the construction of the coordination polymers depends on both the nature of the transition-metal cations and the ionic liquid. Thus, the ionic liquids fulfil several functions by acting as structure directing agent, reaction partner and solvent. Figure 10.1 shows two representatives of the inorganic-organic hybrid materials. Selected hybrid materials were investigated by means of photoluminescence spectroscopy. Hereby weak photoluminescence was observed.

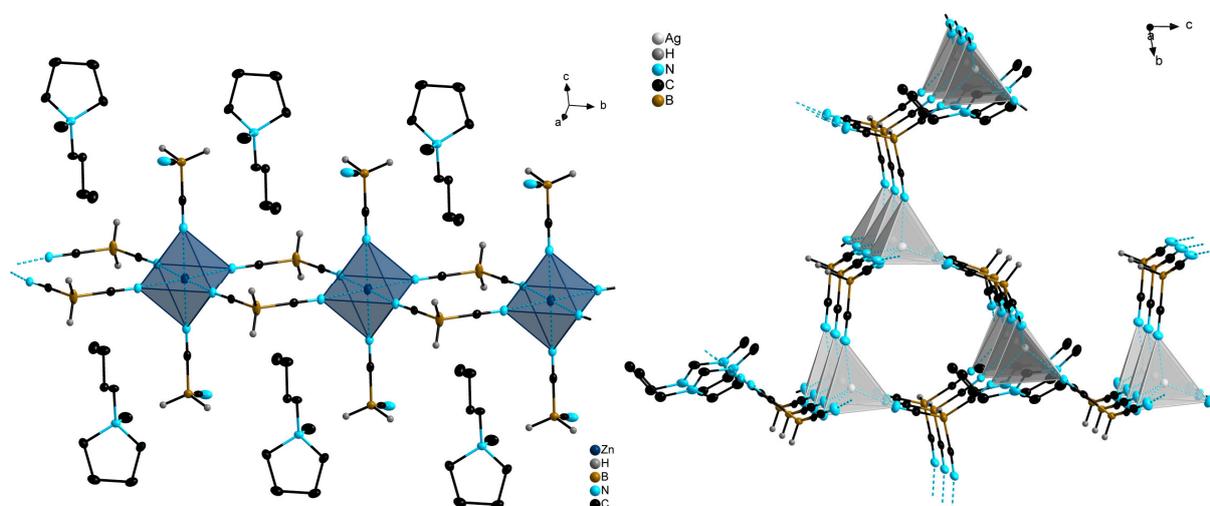


Figure 10.1 Excerpts from the coordination polymers of $^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (left) and $^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$ (right).

In addition, coinage metal complexes with triphenylphosphine ligands were synthesized and investigated by NMR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction analyses. Dimeric compounds of the type $[\text{Cu}(\text{Ph}_3\text{P})_2\{\text{BX}(\text{CN})_3\}]_2$ ($X = \text{CN}, \text{F}, \text{H}$) showed photoluminescence in the solid state, which makes them promising candidates for applications in the field of optics.

A range of different Ag^{I} complexes was obtained from reaction of 2,2'-bipyridine and selected derivatives of pyridine with silver(I) borates such as $\text{Ag}[\text{BX}_n(\text{CN})_{4-n}]$ ($X = \text{F}, \text{H}; n = 1, 2$). In the solid state the silver complexes form one- or two-dimensional coordination polymers or dimeric units (Figure 10.2) depending on the cyanoborate anions and also the pyridine derivatives used. Moreover a preference for silver-hydrogen bonding has been observed in the solid state structures based on the $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ anion. This can be explained with reference to the higher basicity and the resulting stronger donor capacity of the $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ anion.

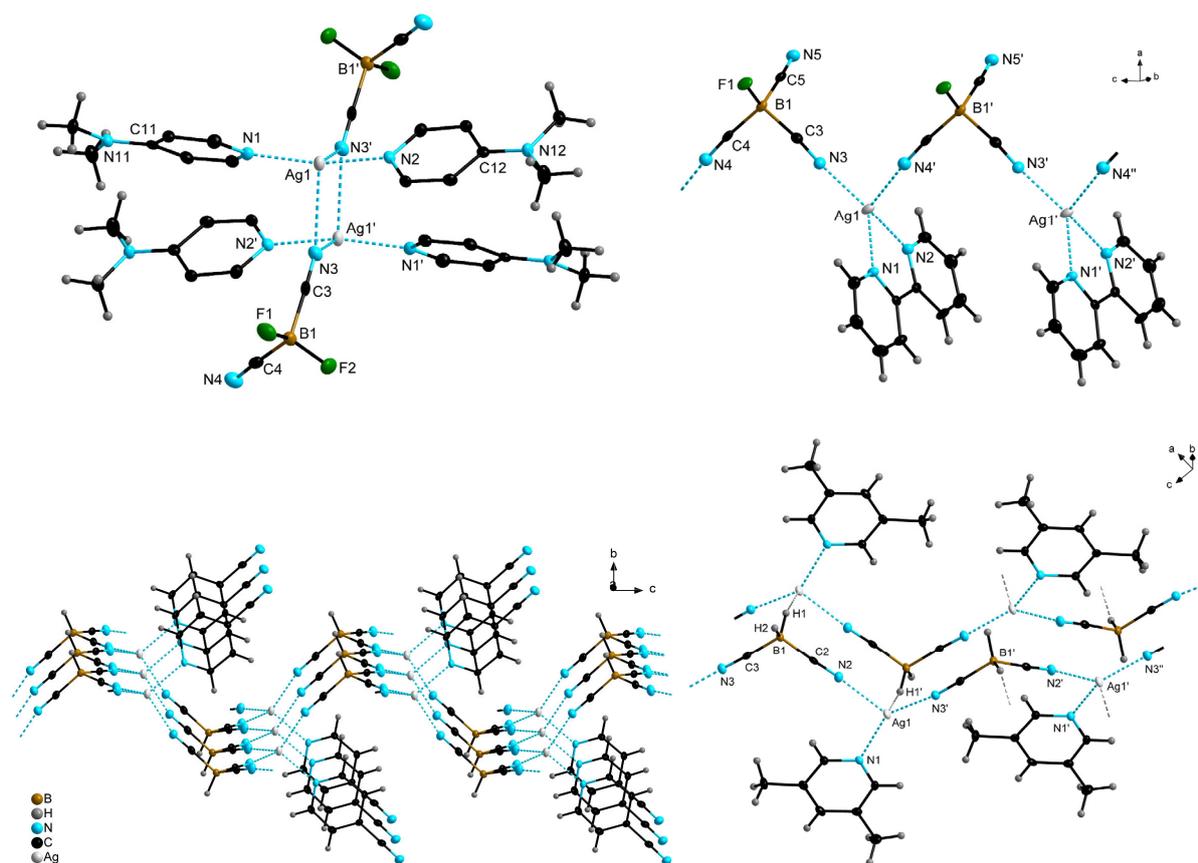
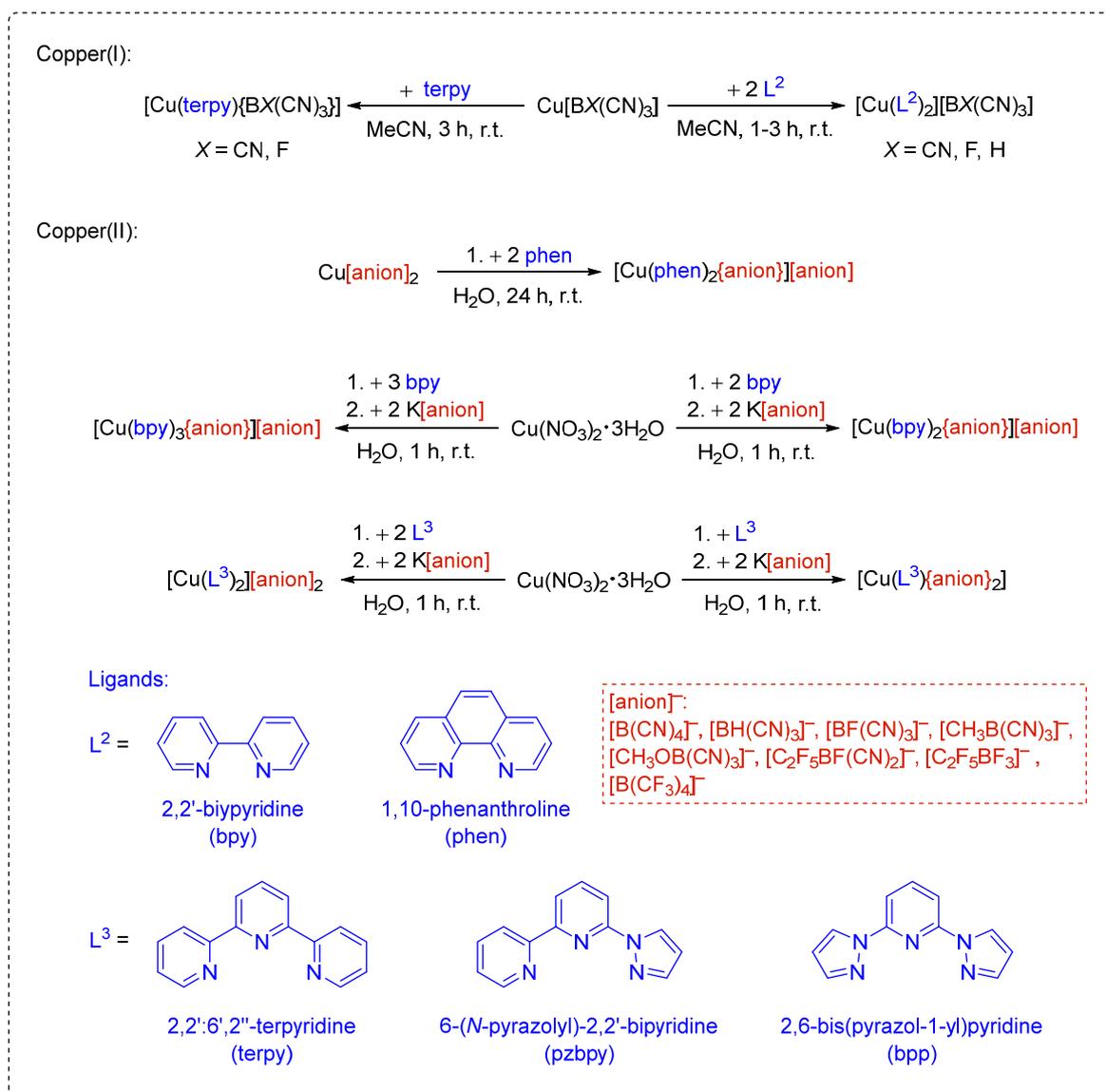


Figure 10.2 Molecular structures of $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ (top left), ${}^1\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (top right), ${}^2\infty[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (bottom left) and ${}^1\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ (bottom right).

Cobalt(II) and cobalt(III) complexes of cyanoborate anions represent a promising alternative for the research and development of dye-sensitized solar cells (DSSCs) as possible alternatives to previously used iodide-triiodide redox couple. Analogous copper complexes have also been discussed as promising components of DSSCs and are furthermore used in numerous catalytic transformations. Therefore, a variety of cyanoborate anion-based Cu^{I} and Cu^{II} complexes with di- and tridentate *N*-donor ligands, such as 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline, as well as the tridentate ligands 2,2':6',2''-terpyridine, 6-(*N*-pyrazolyl)-2,2'-bipyridine and 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine, have been prepared. The air-stable Cu^{I} complexes can be readily synthesized by reacting the copper(I) borates with the corresponding ligands in acetonitrile. Copper(II) nitrate was found to be the most suitable starting material for the synthesis of copper(II) complexes, since complete conversion was not achieved by using copper(II) chloride. Accordingly, copper(II) nitrate was first reacted with the corresponding ligands and then the borate anions were introduced in a subsequent metathesis reaction (Scheme 10.3).



Scheme 10.3 Overview of synthetic routes used for the preparation of copper(I/II) complexes with *N*-donor ligands.

These complexes were studied spectroscopically in some detail, and furthermore their molecular structures were determined in the solid state. In terms of their use as components in DSSCs the electrochemical behavior of the copper(I) and copper(II) complexes was investigated by cyclic voltammetry. In contrast to the borates Cu[B(CN)₄] and Cu[BF(CN)₄], which display a half-wave potential of 0.69 V, those of the copper(I) and copper(II) complexes are observed at negative potentials ranging from -0.22 to -0.64 V (Figure 10.3). The quasi-reversible oxidation and reduction of Cu⁺²⁺ depend strongly on the properties of the corresponding ligands, while no significant influence on the redox potentials was observed for the cyanoborate anions. Besides the quasi-reversible oxidation and reduction further electrochemical processes were detected for all examined copper complexes. An irreversible process was observed for the reduction from Cu⁺ to Cu⁰, wherein elemental copper was

deposited on the electrode. This led to a sharp peak for the irreversible oxidation from Cu^0 to Cu^+ . These two irreversible processes were also observed during cyclic voltammetric studies of the compounds $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$, $\text{Cu}[\text{BF}(\text{CN})_3]$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ and $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$. Furthermore, redox processes induced by the ligands only were observed at highly negative potentials at around -2.60 V (Figure 10.3).

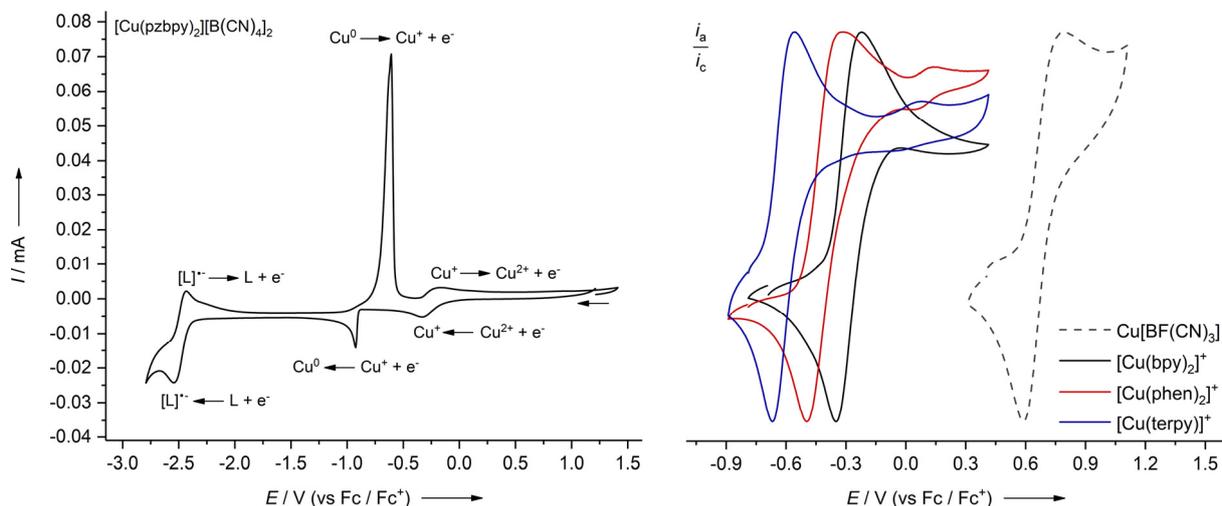


Figure 10.3 Cyclic voltammograms of $[\text{Cu}(\text{pzbpby})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (left) and the reversible oxidation of $\text{Cu}^{+/2+}$ compounds with different N-donor ligands (right).

The air-stable copper(I) complex $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}_4]$ is discussed in the literature as an efficient catalyst for the Ullmann-type C–O bond formation. This encouraged us to undertake preliminary studies on the catalytic properties of copper(I) complexes of the type $[\text{Cu}(\text{L})_2][\text{BX}(\text{CN})_3]$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{phen}; \text{X} = \text{CN}, \text{F}, \text{H}$) and $[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{BX}(\text{CN})_3\}]$ in Ullmann cross-coupling reactions. The highest catalytic activity, we achieved in O-arylation of phenol with aryl halides such as iodo- and bromobenzene was obtained using $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ and $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ as precatalysts (Table 10.1).

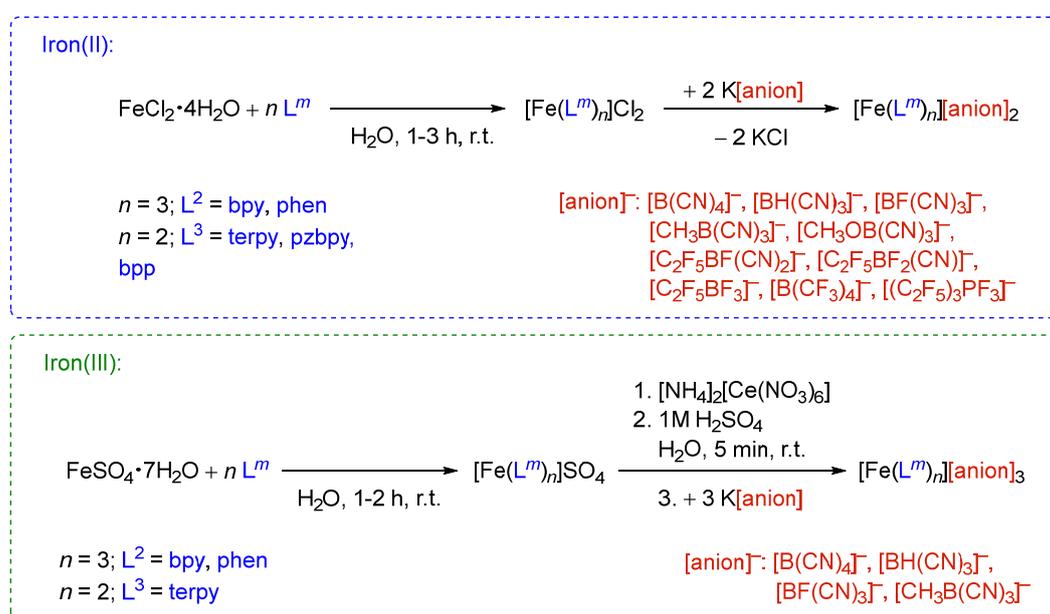
Table 10.1 Isolated yields of diphenyl ether from the cross-coupling reaction of aryl halides with phenol (base: K_3PO_4 , 5 mol% copper(I) catalyst, 24 h, 90°C , dmf).

catalyst	ArX	yield ^[a]	ArX	yield ^[a]
$[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}_4]$	iodobenzene	53%	bromobenzene	47%
$\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$	iodobenzene	46%	bromobenzene	20%
$[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$	iodobenzene	79%	bromobenzene	57%
$[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$	iodobenzene	70%	bromobenzene	53%
$[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{B}(\text{CN})_4\}]$	iodobenzene	41%	bromobenzene	39%

[a] after purification by column chromatography.

The copper(I) borate $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ was also found to be an effective catalyst for the Ullmann-type C–O bond formation, thus reflecting that copper(I) salts, such as $\text{Cu}[\text{BX}(\text{CN})_3]$ ($X = \text{CN}, \text{F}, \text{H}, \text{C}_2\text{F}_5, \text{CH}_3$) and $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, are interesting building blocks for the development of further catalysts.

Besides the copper(I) and copper(II) compounds discussed above, iron(II) and iron(III) complexes have also been envisioned as promising components of dye-sensitized solar cells (DSSCs). Therefore, iron(II) and iron(III) complexes bearing bidentate or thermodynamically more stable tridentate ligands with *N*-donor functions were synthesized (Scheme 10.4). Due to the variation of the ligand sphere around the iron centre, the electrochemical properties of these systems could be tuned.



Scheme 10.4 Synthesis of iron(II) and iron(III) complexes with different ligands and anions.

These complexes were studied in some detail spectroscopically and their molecular structures were also determined in the solid state. In terms of their use as components in DSSCs the electrochemical behavior of the Fe^{2+} to Fe^{3+} complexes was investigated. As previously observed for the copper(I/II) complexes, the choice of cyanoborate anion has no significant effect on the half-wave potential of the reversible oxidation. In contrast, the large impact of ligand sphere is reflected by a distribution of the half-wave potentials over a range from 0.68 to 0.77 V (Figure 10.4).

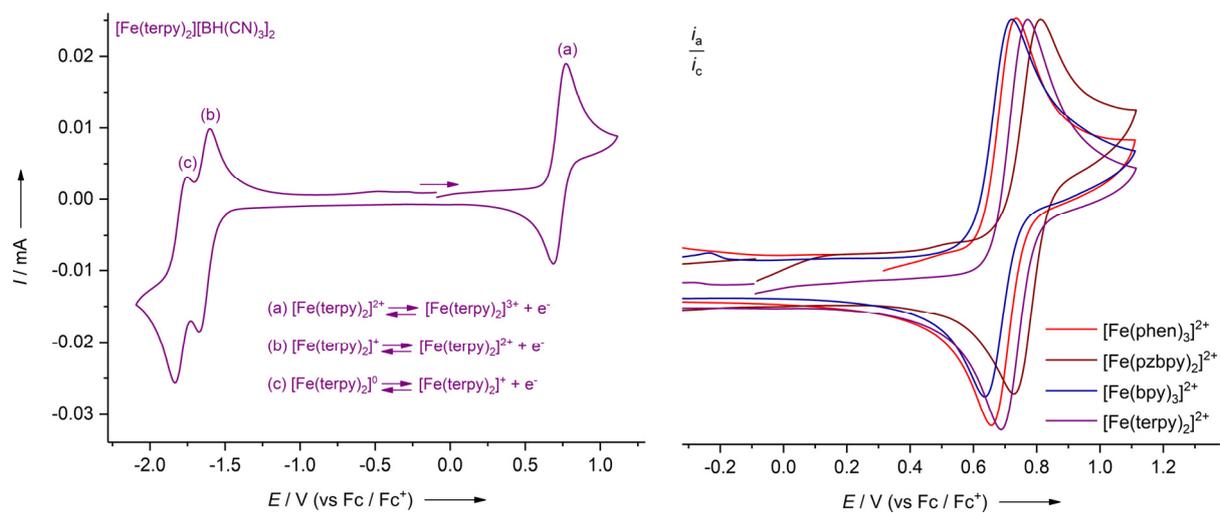


Figure 10.4 Cyclic voltammograms of $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ (left) and the reversible oxidation of $\text{Fe}^{2+/3+}$ compounds with different *N*-donor ligands (right).

11. EXPERIMENTELLER TEIL

11.1 Allgemeine Anmerkungen

Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern nicht explizit in der Versuchsdurchführung vermerkt, wurden alle Arbeitsschritte bei Raumtemperatur durchgeführt. Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit einiger eingesetzter und dargestellter Substanzen wurden alle Arbeitsvorgänge mit diesen Substanzen unter Luftausschluss durchgeführt. Hierzu wurden sämtliche Arbeiten mit diesen Substanzen in trockenen Lösemitteln unter Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0, Linde) mit Hilfe der Schlenk-Technik an einer modifizierten Stockschen Vakuumapparatur mit Glasventilen mit PTFE-Spindeln (Young, London und Rettberg, Göttingen) durchgeführt.^[408-410] Die verwendeten Glasapparaturen wurden zur Trocknung bei 100 °C im Trockenschrank aufbewahrt. Das verwendete Argon wird ohne weitere Trocknung verwendet. Die Einwaage der luft- und hydrolyseempfindlichen Feststoffe erfolgte unter Schutzgasatmosphäre in Inertgasboxen der Firma Innovative Technology.

Lösemittel

Die für Synthesen von hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Substanzen genutzten Lösemittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet, destilliert und unter Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0, Linde) in geeigneten Kolben mit Glasventilen mit PTFE-Spindeln (Young, London und Rettberg, Göttingen) aufbewahrt.^[411] Lösemittel für die physikalischen Messungen, wie z. B. NMR-Spektroskopie (deuterierte Lösemittel) oder Cyclovoltammetrie (Acetonitril), wurden in handelsüblichen Glasgefäßen erworben, nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. Der Wassergehalt der getrockneten Lösemittel wurde mittels Titration nach Karl-Fischer mit einem 831 KF COULOMETER der Firma Metrohm bestimmt.

Startmaterialien

$\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$,^[412] $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$,^[69] $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$,^[67] $\text{K}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$,^[108] $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$,^[63] $\text{K}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$,^[72] $\text{K}[\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]$,^[72] $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$,^[71] $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$,^[71] $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2(\text{CN})]$,^[71] $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$,^[68] $[\text{BMPL}][\text{BH}(\text{CN})_3]$,^[68] $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ^[170] und $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$ ^[71] wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert.

Alle weiteren zur Synthese verwendeten Chemikalien wurden von kommerziellen Quellen bezogen und in der Regel ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

11.2 Analytische Methoden

Kernresonanzspektroskopie

Kernresonanzspektroskopie in Lösung:

Die ^1H -, ^2D -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{15}N -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR Spektren wurden bei 25 °C mit einem Avance 500 (^1H : 500.1 MHz, ^{11}B : 160.5 MHz, ^{13}C : 125.8 MHz, ^{15}N : 50.7 MHz, ^{19}F : 470.5 MHz, ^{31}P : 202.5 MHz), Bruker DPX 400 (^1H : 400.1 MHz, ^{11}B : 128.4 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^{19}F : 376.5 MHz, ^{31}P : 162.0 MHz), Bruker Avance III HD 300 (^1H : 300.2 MHz, ^{11}B : 96.3 MHz, ^{13}C : 75.5 MHz, ^{31}P : 121.5 MHz) oder Bruker Avance 200 (^1H : 199.9 MHz, ^{11}B : 64.1 MHz, ^{13}C : 50.8 MHz, ^{19}F : 188.1 MHz, ^{31}P : 80.94 MHz) NMR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Alle Spektren wurden entsprechend der Empfehlung durch IUPAC referenziert.^[413] Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Resonanzen sind in ppm (parts per million) angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS, ^1H mit $\Delta(^1\text{H}) = 100.000000$ MHz und ^{13}C mit $\Delta(^{13}\text{C}) = 25.145020$ MHz), pures $(\text{CD}_3)_4\text{Si}$ (^2D mit $\Delta(^2\text{D}) = 15.350609$ MHz), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in CDCl_3 (^{11}B with $\Delta(^{11}\text{B}) = 32.083974$ MHz), CCl_3F (^{19}F mit $\Delta(^{19}\text{F}) = 94.094011$ MHz), MeNO_2 pur oder in CDCl_3 (^{15}N mit $\Delta(^{15}\text{N}) = 10.136767$ MHz) und H_3PO_4 (^{31}P mit $\Delta(^{31}\text{P}) = 40.480742$ MHz) als externen Standard.^[413] Als Lösemittel wurden für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen CD_2Cl_2 , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ oder CD_3CN verwendet. Die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale wurden auf die folgenden Restprotonensignale der deuterierten Lösemittel beziehungsweise deren ^{13}C -NMR-Signale kalibriert:^[413]

- CD_2Cl_2 : $\delta(^1\text{H})$: 5.32 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$: 53.84 ppm.
- $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: $\delta(^1\text{H})$: 2.05 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$: 29.84 und 206.26 ppm.
- $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: $\delta(^1\text{H})$: 2.50 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$: 39.52 ppm.
- CD_3CN : $\delta(^1\text{H})$: 1.94 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$: 1.32 und 118.26 ppm.

DOSY-NMR-Messungen von Lösungen von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$, welche unter inerten Bedingungen in NMR-Rohren mit einem Glasventil und einer PTFE-Spindel (Rettberg, Göttingen) und mit einer DMSO-D_6 Kapillare befüllt wurden, wurden an einem Bruker Avance III HD 600 bei 20 °C durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopie am Festkörper:

Die MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen (MAS = magic-angle spinning) im Kristall wurden bei 22 °C mit einem DSX 400 (^1H : 400.1 MHz, ^{11}B : 128.4 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^{15}N : 40.6 MHz, ^{19}F : 376.5 MHz, ^{31}P : 162.0 MHz) der Firma Bruker durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Resonanzen sind in ppm (parts per million) angegeben und beziehen sich auf Adamantan (Tieffeld-Signal $\delta(^{13}\text{C})$: 38.48 ppm) beziehungsweise Glycin ($\delta(^{15}\text{N})$: -342.0 ppm) als externen Standard und wurden entsprechend der Empfehlung durch IUPAC referenziert.^[413] Alle Messungen wurden in "Bottom-Layer"-Rotoren aus Zirkoniumoxid (4 mm) durchgeführt. Die Analysen der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RSHE/MAS-NMR-Spektren von $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{CN})_3]$ und $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ erfolgten nach Korrektur der Basislinien und wurden mit Hilfe des solids line shape analysis module (SOLA – Solid Lineshape Analysis Version 2.2.4, 2013), welches im Software-Paket Bruker TopSpin™ 3.5 pl 6 NMR der Firma Bruker Biospin enthalten ist, simuliert.^[414-415]

Anmerkungen zur Auswertung von NMR-Spektren:

Sofern es die Multiplizität und Intensitätsverteilung (nach Binomialverteilung) der Signale zuließen, wurde für Spektren höherer Ordnung (z. B. AA'BB'-Spinsysteme) eine Auswertung erster Ordnung vorgenommen. Waren diese Kriterien nicht erfüllt, wurden diese Signale als Multipletts (m) aufgeführt.

Verbindungen mit sehr schwachen Resonanzen wie z. B. der Kohlenstoffe der Perfluoralkyl-Gruppen der Cyanoborat-Anionen oder Perfluoralkylfluorophosphat-Anionen konnten trotz Messungen mit erhöhten Scan-Zahlen in den meisten Fällen nicht detektiert werden.

Aufgrund des auftretenden Paramagnetismus von den Kupfer(II)-, Eisen(III)- und Cobalt(II)-Komplexen bzw. Boraten wurde zum größten Teil auf die Angabe der chemischen Verschiebungen der Liganden bzw. der Cyanogruppe des Borat-Anions verzichtet, da sich die Protonen- bzw. ^{13}C -Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren entweder nicht zuordnen ließen oder nicht beobachtet wurden.

Infrarot- und Ramanspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker Alpha Spektrometer mit der ATR-Technik (Diamant- oder Germanium-Kristall) unter Schutzgasatmosphäre mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und in einem Messbereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ und Scan-Raten von 512 bzw. 1024 aufgenommen. Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte mit einem Bruker IFS-120 mit einer Auflösung von

4 cm⁻¹ und einer Anregungswellenlänge von 1064 nm (Nd/YAG Laser) in einem Messbereich von 4000–400 cm⁻¹. Alle Schwingungsspektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Intensität der Signale wurde in folgende Bereiche unterteilt: vs (very strong; sehr stark), s (strong; stark), m (medium; mittel), w (weak; schwach), vw (very weak; sehr schwach).

Hochauflösende Massenspektrometrie

Die Untersuchungen mittels hochauflösender Massenspektrometrie wurden an einem Thermo Scientific Exactive Plus Spektrometer, welches mit einem Orbitrap Mass Analyzer ausgestattet ist, durchgeführt. Die Ionisierung erfolgte mittels Elektrospray-Ionisation (ESI). Hierfür wurden die Proben in Acetonitril bzw. Dichlormethan gelöst und über eine Spritze dem Massen-Spektrometer zugeführt.

GC-MS-Untersuchungen

Die GC-MS-Untersuchungen wurden an einem Varian 320-MS-Massenspektrometer (70 eV) durchgeführt, dem ein Varian 450-GC-Gaschromatograph vorgeschaltet ist. Dieser ist mit einer 30 m langen Varian factor FOUR Silica-Kapillarsäule ausgestattet, die einen Innendurchmesser von 0.25 mm hat. Als Trägergas dient Helium mit einer Durchflussrate von 1 mL min⁻¹. Die Anfangstemperatur von 80 °C wurde zwei Minuten gehalten, anschließend wurde mit einer Heizrate von 20 K min⁻¹ auf 280 °C aufgeheizt und die Endtemperatur zehn Minuten gehalten. Als Lösemittel wurde in der Regel Diethylether verwendet.

Viskositätsmessungen

Die Viskositäten und Dichten von ionischen Flüssigkeiten wurden mit Kugelroll-Viskosimeter Lovis 2000 ME kombiniert mit einem Dichtemessgerät DMA 4100 M der Firma Anton Paar, bei verschiedenen Winkeln und Temperaturen, bestimmt.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät Vario Micro Cube der Firma ELEMENTAR (C, H, N, S) durchgeführt. Die Angabe der Analyseergebnisse erfolgt in Gewichtsprozent.

Elektrochemische Messungen

Cyclovoltammetrie:

Cyclovoltammetrische Messungen wurden in einer Schutzgasatmosphäre mit einem Autolab PGSTAT30 Potentiostat der Firma Metrohm durchgeführt. Eine Standard-Drei-Elektroden-Zelle wurde zur Messung genutzt. Diese beinhaltet als Gegenelektrode eine Platin-Elektrode mit einer Länge von 5 cm, einem Drahtdurchmesser von 0.5 mm, sowie einer Fläche von 89.5 mm². Als Referenzelektrode wurde eine RE-7 *non aqueous reference electrode* (Ag/Ag⁺), Junction: Vycor glass und Silberdraht in einer 0.1 mol L⁻¹ [TBA][PF₆], 0.01 mol L⁻¹ AgNO₃ Acetonitril-Lösung verwendet. Als Arbeitselektroden wurden sowohl eine ESA EE047 GC-Elektrode in Glas (GC = Glassy-Carbon), mit Außendurchmesser von 6 mm, Innendurchmesser von 3 mm und einer Fläche von 7.07 mm², als auch eine Platin-Elektrode mit Außendurchmesser von 6 mm, Innendurchmesser von 3 mm und einer Fläche von 7.07 mm², verwendet. Die Konzentration der jeweiligen zu untersuchenden Verbindung betrug 1·10⁻³ mol L⁻¹ in einer 0.1 mol L⁻¹ [TBA][PF₆] Acetonitril-Lösung. Für cyclovoltammetrische Untersuchungen von oder in Ionischen Flüssigkeiten (ILs) wurde die jeweilige Ionische Flüssigkeit pur eingesetzt und keine weiteren Leitsalze verwendet. Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen wurden gegen Ferrocen als internen Standard referenziert ($E_{1/2} = 0.089$ V vs. Ag/Ag⁺). Hierfür wurde am Ende der Messung Ferrocen zur Probe gegeben und diese erneut gemessen. Für die Auswertung der Cyclovoltogramme wurden die Software-Pakete Nova 1.10 und Nova 1.11 verwendet.

Konduktometrie:

Ionenleitfähigkeitsmessungen wurden mit einem PGSTAT30 Potentiostat (Metrohm) und einer TSC 70 Zelle (rhd Instrumente, Deutschland), welche unter Schutzgasatmosphäre mit 0.1 mL der zu untersuchenden Probe befüllt und verschlossen wurde, durchgeführt. Für die Temperaturregelung (20–80 °C) wurde ein Mikrozellen-HC-Zellenständer verwendet. Messungen von reinen Ionischen Flüssigkeiten und Mischungen von selbigen wurden durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) im Frequenzbereich von 500 kHz bis 800 MHz mit einer Zellkonstante von $K = 18.41$ cm⁻¹ durchgeführt. Die Zellkonstante wurde durch Messung einer Standardlösung (1.278 mS cm⁻¹ bei 20 °C, Hanna Instruments, HI 70031) ermittelt.

Einkristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalysen an Einkristallen erfolgten bei einer Temperatur von 100 K mit einem Bruker SMART Diffraktometer mit einem APEX-Detektor oder einem Bruker X8-Apex II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor mit Mehrschichtspiegeln oder Graphit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Kristallstrukturanalysen an Einkristallen der Verbindungen ${}^3\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ und ${}^3\infty\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ erfolgten bei einer Temperatur von 300 K mit einem Bruker D8 Quest Kappa Diffraktometer mit einem Photon100 CMOS-Detektor mit Mehrschichtspiegeln monochromatisierter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Die Strukturen wurden mit intrinsischen Phasenverfahren gelöst (SHELXT) und die Verfeinerung erfolgte basierend auf der Methode der kleinsten Quadrate von F^2 (SHELXL).^[416-418] Alle Atome, außer Wasserstoffatome, wurden anisotrop verfeinert. Für CH- und BH-Bindungslängen und -winkel wurden idealisierte Werte verwendet. Die Strukturverfeinerungen wurden mit dem Programm ShelXle durchgeführt.^[419] Molekülstrukturen wurden mit dem Programm Diamond 4.4.1 visualisiert.^[420] Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten der Verbindungen $[\text{PPh}_4][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (CCDC 1510632) und $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$ (CCDC 1585537) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) hinterlegt und unter http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif abrufbar.

Pulverdiffraktometrie

Die Aufnahme der Daten der Pulverdiffraktometrie erfolgte mit einem Bruker AXS D8 Discover Da Vinci Pulver-Diffraktometer mit einem Lynx-Eye Detektor in Transmissions-Geometrie. Die Röntgenstrahlung der $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) wurde mit einem Goebel-Spiegel fokussiert und die $\text{Cu-K}\alpha_2$ -Strahlung wurde mittels eines Nickel-Adsorbers eliminiert. Die erhaltenen Beugungsmuster wurden mit dem Bruker AXS Diffrac Software-Paket ausgewertet.^[421-422]

Die simulierten Pulverdiffraktogramme wurden mit dem Mercury 3.10.1, aus den Daten der entsprechenden Einkristallstrukturanalysen, visualisiert.^[423-424]

Lumineszenz-Spektroskopie

Anregungs- und Emissionsspektren wurden mit einem HORIBA Jobin Yvon Spex Fluorolog 3 Spektrometer mit einer 450 W Xenon-Lampe, ausgestattet mit Anregungs- und Emissionsmonochromatoren und einem Photomultiplier Rohr (R928P) mit dem Software-

Paket FluorEssence gemessen. Anregungs- und Emissionsspektren wurden mittels der Standardkorrektur des Herstellers korrigiert. Alle Proben wurden in spektroskopisch reinen Quarzküvetten bei Raumtemperatur oder -196 °C untersucht. Ein zusätzlicher Kantenfilter (GG400, Reichmann Optik) wurde für Emissionsspektren verwendet.

Thermische Analysen

Dynamische Differenzkalorimetrie und DTA/TG-Messungen

DTA/TG- und DSC-Messungen wurden an den Differenzkalorimetern DSC214 Polyma, DSC 204 F1 Phoenix und STA 409 der Firma Netzsch mit Aufheizraten von 5 bis 10 K min^{-1} durchgeführt.

Quantenchemische Rechnungen

DFT-Rechnungen (DFT = Dichtefunktionaltheorie)^[425] wurden unter Verwendung des B3LYP-Funktional^[426-428] mit dem Gaussian09 Programmpaket durchgeführt.^[429] Geometrien wurden optimiert und Energien mit den 6-311++G(d,p) Basissätzen berechnet. Um für die Anionen verbesserte Werte der Energien zu erhalten, wurden diffuse Funktionen verwendet.^[430] Lösemittelleffekte wurden unter Implementierung des CPC-Modells (CPCM = conductor polarizable continuum model)^[431-432] in Gaussian09^[429] mit dem B3LYP/6-311++G(d,p)-Dichtefunktional unter Verwendung der Standardeinstellungen für Wasser berechnet. Die Geometrien wurden im Lösemittelmodell vollständig optimiert. Alle berechneten Strukturen repräsentieren wahre Minima ohne imaginäre Frequenz auf der jeweiligen Hyperoberfläche.

Die DFT-GIAO-NMR-Abschirmungskonstanten^[433] $\sigma(^1\text{H})$, $\sigma(^{11}\text{B})$, $\sigma(^{13}\text{C})$ und $\sigma(^{15}\text{N})$ sowie die Spin-Spin-Kopplungskonstanten wurden mit dem Gaussian09 Programmpaket^[429] mit (B3LYP/6-311++G(2d,p)) berechnet. Die ^{11}B -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^1H -NMR-Abschirmungskonstanten wurden auf die jeweilige chemische Verschiebungsskala $\delta(^{11}\text{B})$, $\delta(^{13}\text{C})$, $\delta(^{15}\text{N})$ und $\delta(^1\text{H})$ unter Verwendung der Vorhersagen für Diboran(6) ($\delta(^{11}\text{B}) = 16.6\text{ ppm}$),^[434] Ammoniak ($\delta(^{15}\text{N}) = -380.3\text{ ppm}$)^[435] und TMS ($\delta(^1\text{H}) = 0\text{ ppm}$) kalibriert.

11.3 Synthesen zu dem Kapitel: Protonen- und Oxonium-Salze von Cyanoborat-Anionen

11.3.1 Synthesen von Brønsted-Säuren basierend auf Cyanoborat-Anionen

$(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{CN})_4]$ ((H₃O)1)

$\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (1.54 g, 10.0 mmol) wurde in Salzsäure (52 mL, 10% v/v) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Et_2O (5 × 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) acht Stunden bei 70 °C getrocknet.

Ausbeute: 1.21 g (9.10 mmol, 91%) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_4\text{H}_3\text{BN}_4\text{O}$ [$134.04 \text{ g mol}^{-1}$]: C 35.88, H 2.26, N 41.84%; gefunden: C 36.03, H 2.37, N 41.70%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 7.37$ (s, 3H, H_3O^+) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 121.9$ (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.8 \text{ Hz}$, 4C, BCN) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, DMSO-D_6): $\delta = -40.2$ (s, 1B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2533$ (w, $\nu(\text{H}_3\text{O}^+)$), 2270 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2228 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2269$ (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$ ((H₃O)2)

$\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (4.94 g, 38.3 mmol) wurde in Salzsäure (115 mL, 10% v/v) gelöst und eineinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Et_2O (4 × 100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) sechs Stunden bei 60 °C getrocknet.

Ausbeute: 3.60 g (33.0 mmol, 86%) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_3\text{H}_4\text{BN}_3\text{O}$ [$108.90 \text{ g mol}^{-1}$]: C 33.09, H 3.70, N 38.59%; gefunden: C 33.51, H 3.87, N 38.59%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 7.17$ (s br, 3H, H_3O^+), 1.68 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.0 \text{ Hz}$, 1H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 7.16$ (s br, 3H, H_3O^+), 1.68 (s, 1H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 127.0$ (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65.8 \text{ Hz}$, 3C, BCN) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, DMSO-D_6): $\delta = -39.9$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.0 \text{ Hz}$, 1B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -39.9$ (s, 1B, BH) ppm.

^1H -ZG/MAS-NMR (400.1 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz): $\delta_{\text{iso}} = 11.4$ (br, 3H, H_3O^+), 2.0 (br, 1H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HPDec/MAS-NMR (100.6 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 10$ kHz): $\delta_{\text{iso}} = 122.5$ (br, 3C, BCN) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RSHE/MAS-NMR (128.4 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz): $\delta_{\text{iso}} = -38.8$ (br, $CQ_{\text{quad}} = 1185$ kHz, $\eta_{\text{quad}} = 0.1$, 1B, BH) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -HPDec/MAS-NMR (40.6 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 12$ kHz): $\delta_{\text{iso}} = -130.5$ (2N, BCN), -133.6 (1N, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2518$ (w, $\nu(\text{H}_3\text{O}^+)$), 2450 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2251 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2462$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2451 (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2252 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

(D_3O)[$\text{BH}(\text{CN})_3$] ($(\text{D}_3\text{O})_2$)

$\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (2.58 g, 20.0 mmol) wurde in Salzsäure (104 mL, 10% v/v) gelöst und eineinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Et_2O (4×30 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der farblose Feststoff viermal in D_2O (2 mL) gelöst und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das erhaltene Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.57 g (14.0 mmol, 70%) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

^1H -NMR (500.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 1.67$ (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.0$ Hz, 1H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (160.5 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 1.67$ (s, 1H, BH) ppm.

^2D -NMR (76.8 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 7.3$ (s, 3D, D_3O^+) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 127.3$ (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65.4$ Hz, 3C, BCN) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -39.9$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.0$ Hz, 1B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -39.9$ (s, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2453$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2252 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1870 (w, $\nu(\text{D}_3\text{O}^+)$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2462$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2452 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2253 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

(H₃O)[BF(CN)₃] ((H₃O)3)

K[BF(CN)₃] (9.55 g, 65.0 mmol) wurde in Salzsäure (250 mL, 10% v/v) gelöst und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Et₂O (3 × 120 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) acht Stunden bei 60 °C getrocknet.

Ausbeute: 7.10 g (55.9 mmol, 86%) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃H₃BFN₃O [126.89 g mol⁻¹]: C 28.40, H 2.38, N 33.12%; gefunden: C 28.76, H 2.44, N 33.02%.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = 7.47 (s, 3H, H₃O⁺) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, DMSO-D₆): δ = 126.7 (dq, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 74.7 Hz, ²J(¹⁹F, ¹³C) = 37.3 Hz, 3C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, DMSO-D₆): δ = -17.9 (d, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.7 Hz, 1B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (470.5 MHz, DMSO-D₆): δ = -210.8 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.7 Hz, 1F, BF) ppm.

¹H-ZG/MAS-NMR (400.1 MHz, 22 °C, ν_{rot} = 15 kHz): δ_{iso} = 11.5 (br, 3H, H₃O⁺) ppm.

¹³C{¹H}-HPDec/MAS-NMR (100.6 MHz, 22 °C, ν_{rot} = 11 kHz): δ_{iso} = 120.8 (br, 3C, BCN) ppm.

¹¹B{¹H}-RSHE/MAS-NMR (128.4 MHz, 22 °C, ν_{rot} = 15 kHz): δ_{iso} = -17.2 (br, 1B, BF) ppm.

¹⁵N{¹H}-HPDec/MAS-NMR (40.6 MHz, 22 °C, ν_{rot} = 12 kHz): δ_{iso} = -129.9 (2N, BCN), -134.3 (1N, BCN) ppm.

¹⁹F-ZG/MAS-NMR (376.5 MHz, 22 °C, ν_{rot} = 15 kHz): δ_{iso} = -210.7 (br, BF) -214.9 (br, BF) ppm.

IR (ATR): ν̃ = 2560 (w, ν(H₃O⁺)), 2258 (w, ν(C≡N)) cm⁻¹.

Raman: ν̃ = 2257 (m, ν(C≡N)) cm⁻¹.

(D₃O)[BF(CN)₃] ((D₃O)3)

K[BF(CN)₃] (1.45 g, 10.0 mmol) wurde in Salzsäure (52 mL, 10% v/v) gelöst und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Et₂O (3 × 120 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der farblose Feststoff viermal in D₂O (2 mL) gelöst und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das erhaltene Produkt im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.10 g (8.50 mmol, 85%) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

²D-NMR (76.8 MHz, DMSO-D₆): δ = 6.94 (s, 3D, D₃O⁺) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 126.7$ (dq, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 74.5$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.3$ Hz, 3C, BCN) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -17.9$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.7$ Hz, 1B, BF) ppm.

^{19}F -NMR (470.5 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -210.8$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.7$ Hz, 1F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2253$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1955 (m, $\nu(\text{D}_3\text{O}^+)$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2257$ (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

H[BH₂(CN)₂] (H4)

K[BH₂(CN)₂] (4.16 g, 40.0 mmol) wurde in Salzsäure (115 mL, 10% v/v) gelöst und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Et₂O (4 × 100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) zehn Stunden bei 65 °C getrocknet.

Ausbeute: 2.44 g (36.8 mmol, 92%) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂H₃BN₂ [65.87 g mol⁻¹]: C 36.47, H 4.59, N 42.53%; gefunden: C 36.87, H 4.89, N 42.81%.

^1H -NMR (500.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 14.29$ (s, 1H, H^+), 0.86 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.3$ Hz, 2H, BH₂) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 14.19$ (s, 1H, H^+), 0.86 (s, 2H, BH₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 134.5$ (q, 2C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 58.5$ Hz, BCN) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.4$ (t, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.3$ Hz, 1B, BH₂) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.4$ (s, 1B, BH₂) ppm.

^1H -NMR (300.2 MHz, 80 °C, pur, DMSO- D_6 -Kapillare): $\delta = 15.80$ (s br, 1H, H^+), 1.91 (s br, 2H, BH₂) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (300.2 MHz, 80 °C, pur, DMSO- D_6 -Kapillare): $\delta = 15.82$ (s br, 1H, H^+), 1.93 (s br, 2H, BH₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, 80 °C, pur, DMSO- D_6 -Kapillare): $\delta = 126.0$ (s, 2C, BCN) ppm.

^{11}B -NMR (96.3 MHz, 80 °C, pur, DMSO- D_6 -Kapillare): $\delta = -42.9$ (s br, 1B, BH₂) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, 80 °C, pur, DMSO- D_6 -Kapillare): $\delta = -42.9$ (s br, 1B, BH₂) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (30.4 MHz, 80 °C, pur, DMSO- D_6 -Kapillare): $\delta = -170.5$ (s, 2N, BCN) ppm.

^1H -ZG/MAS-NMR (400.1 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz): $\delta_{\text{iso}} = 16.4$ (br, 1H, H^+), 2.6 (br, 2H, BH₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -VACP/MAS-NMR (100.6 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 10$ kHz): $\delta_{\text{iso}} = 124.2$ (br, 2C, BCN) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RSHE/MAS-NMR (128.4 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz): $\delta_{\text{iso}} = -40.2$ (br, 1B, $CQ_{\text{quad}} = 1273$ kHz, $\eta_{\text{quad}} = 0.9$, BH_2) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -VACP/MAS-NMR (40.6 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 8$ kHz): $\delta_{\text{iso}} = -164.6$ (2N, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2445$ (m, $\nu(\text{B-H})$), 2421 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2256 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2460$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2449 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2423 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2255 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

D[BH₂(CN)₂] (D4)

K[BH₂(CN)₂] (470 mg, 4.50 mmol) wurde in Salzsäure (23 mL, 10% v/v) gelöst und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Et₂O (3 × 25 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der farblose Feststoff viermal in D₂O (2 mL) gelöst und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das erhaltene Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 251 mg (3.74 mmol, 83%) eines farblosen Feststoffes.

^1H -NMR (500.1 MHz, DMSO-D₆): $\delta = 0.91$ (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$ Hz, 2H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (160.5 MHz, DMSO-D₆): $\delta = 0.91$ (s, 2H, BH_2) ppm.

^2D -NMR (76.8 MHz, DMSO-D₆): $\delta = 12.15$ (s, 1D, D^+) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, DMSO-D₆): $\delta = 133.6$ (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 58.9$ Hz, 2C, BCN) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, DMSO-D₆): $\delta = -41.4$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$ Hz, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, DMSO-D₆): $\delta = -41.4$ (s, 1B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2445$ (m, $\nu(\text{B-H})$), 2423 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2258 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2460$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2448 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2431 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2422 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2293 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Herstellung einer etherischen und wässrigen Lösung von H/(H₃O)[BF₂(CN)₂] (H/(H₃O)5)

K[BF₂(CN)₂] (280 mg, 2.00 mmol) wurde in Salzsäure (10.5 mL, 10% v/v) gelöst und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Et₂O (3 × 25 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und mit einem Faltenfilter abfiltriert. H/H₃O[BF₂(CN)₂] ist in einer etherischen Lösung bis zu einer Konzentration von 0.4 mol L⁻¹ stabil.

^{11}B -NMR (64.1 MHz, Et₂O): $\delta = -6.6$ (t, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 39.8$ Hz, 1B, BF_2) ppm.

^{19}F -NMR (188.1 MHz, Et₂O): $\delta = -154.4$ (q, 2F, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 39.8$ Hz, 2F, BF_2) ppm.

Eine wässrige Lösung von $\text{H}/\text{H}_3\text{O}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ kann durch Zugabe von Wasser zu der etherischen Lösung und durch Entfernung von Et_2O durch vermindertem Druck hergestellt werden. Diese Lösung ist ebenfalls bis zu einer Konzentration von 0.4 mol L^{-1} stabil.

11.3.2 Synthesen von Tri-*n*-octylammonium-Salzen

$[(n\text{Oct})_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($[(n\text{Oct})_3\text{NH}]\mathbf{1}$)

Zu einer Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (605 mg, 3.93 mmol) in Wasser (50 mL) wurde konzentrierte Salzsäure (3.00 mL, 37% v/v) gegeben. Anschließend wurde zu dem Reaktionsgemisch Tri-*n*-octylamin (900 μL , 732 mg, 2.07 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit CH_2Cl_2 ($4 \times 50 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet, mit einem Faltenfilter abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet.

Ausbeute: 836 mg (1.82 mmol, 88%) eines farblosen viskosen Öls.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{BN}_5$ [$469.57 \text{ g mol}^{-1}$]: C 71.62, H 11.16, N 14.91%;
gefunden: C 70.84, H 11.33, N 15.17%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.85$ (s br, 1H, NH), 3.00 (s br, 6H, NCH_2), 1.58 (s br, 6H, CH_2), 1.31–1.26 (m br, 30H, CH_2), 0.87 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7 \text{ Hz}$, 9H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -38.6$ (s, 1B, BCN) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz, CD_3CN): $\delta = 121.7$ (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.8 \text{ Hz}$, 4C, BCN), 51.9 (s, 3C, NCH_2), 31.1 (s, 3C, CH_2), 28.4 (s, 3C, CH_2), 28.4 (s, 3C, CH_2), 25.9 (s, 3C, CH_2), 23.0 (s, 3C, CH_2), 22.0 (s, 3C, CH_2), 13.9 (s, 3C, CH_3) ppm.

IR (flüssig): $\tilde{\nu} = 3080$ (vw, $\nu(\text{N-H})$), 2222 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman (flüssig): $\tilde{\nu} = 2222$ (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[(n\text{Oct})_3\text{NH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ ($[(n\text{Oct})_3\text{NH}]\mathbf{2}$)

Zu einer Lösung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (1.01 g, 7.86 mmol) in Wasser (50 mL) wurde konzentrierte Salzsäure (6.00 mL, 37% v/v) gegeben. Anschließend wurde zu dem Reaktionsgemisch Tri-*n*-octylamin (1.81 mL, 1.46 g, 4.14 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit CH_2Cl_2 ($4 \times 40 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet, mit einem Faltenfilter abfiltriert und das

Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.78 g (4.01 mmol, 97%) eines farblosen viskosen Öls.

Elementaranalyse berechnet für $C_{28}H_{52}BN_5$ [$444.56 \text{ g mol}^{-1}$]: C 72.95, H 12.02, N 12.60%; gefunden: C 72.71, H 11.99, N 12.28%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.03$ (s br, 1H, NH), 3.01–2.96 (m, 6H, NCH_2), 1.92 (q br, 1H, BH), 1.71–1.64 (m, 6H, CH_2), 1.36–1.29 (m, 30H, CH_2), 0.89 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$, 9H, CH_3) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.03$ (s br, 1H, NH), 3.01–2.96 (m, 6H, NCH_2), 1.92 (s, 1H, BH), 1.70–1.66 (m, 6H, CH_2), 1.36–1.30 (m, 30H, CH_2), 0.89 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$, 9H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 128.0$ (q br, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 53.7 \text{ Hz}$, 3C, BCN), 53.7 (s, 3C, NCH_2), 31.9 (s, 3C, CH_2), 29.3 (s, 3C, CH_2), 29.2 (s, 3C, CH_2), 26.8 (s, 3C, CH_2), 23.9 (s, 3C, CH_2), 22.9 (s, 3C, CH_2), 14.2 (s, 3C, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -39.8$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 98.9 \text{ Hz}$, 1B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -39.8$ (s, 1B, BH) ppm.

IR (flüssig): $\tilde{\nu} = 3051$ (vw, $\nu(\text{N-H})$), 2409 (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2219 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman (flüssig): $\tilde{\nu} = 2415$ (vw, $\nu(\text{B-H})$) cm^{-1} .

$[(n\text{Oct})_3\text{NH}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ ($[(n\text{Oct})_3\text{NH}]\mathbf{3}$)

Zu einer Lösung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (577 mg, 3.93 mmol) in Wasser (50 mL) wurde konzentrierte Salzsäure (3.00 mL, 37% v/v) gegeben. Anschließend wurde zu dem Reaktionsgemisch Tri-*n*-octylamin (900 μL , 732 mg, 2.07 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit CH_2Cl_2 ($7 \times 50 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet, mit einem Faltenfilter abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 836 mg (1.82 mmol, 88%) eines farblosen viskosen Öls.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{BFN}_4$ [$462.55 \text{ g mol}^{-1}$]: C 70.11, H 11.33, N 12.11%; gefunden: C 70.22, H 11.64, N 12.25%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.73$ (s br, 1H, NH), 3.05–3.01 (m, 6H, NCH_2), 1.68–1.60 (m, 6H, CH_2), 1.33–1.30 (m, 30H, CH_2), 0.90 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$, 9H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 127.8$ (dq, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 74.6$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.4$ Hz, 3C, BCN), 54.0 (s, 3C, NCH_2), 32.4 (s, 3C, CH_2), 29.7 (s, 3C, CH_2), 29.6 (s, 3C, CH_2), 26.9 (s, 3C, CH_2), 24.2 (s, 3C, CH_2), 23.3 (s, 3C, CH_2), 14.4 (s, 3C, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -17.9$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 1B, BF) ppm.

^{19}F -NMR (376.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.8$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 1F, BF) ppm.

IR (flüssig): $\tilde{\nu} = 3067$ (vw, $\nu(\text{N-H})$), 2214 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman (flüssig): $\tilde{\nu} = 2216$ (m, $\nu(\text{B-H})$) cm^{-1} .

$[(n\text{Oct})_3\text{NH}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($[(n\text{Oct})_3\text{NH}]\mathbf{4}$)

Zu einer Lösung von $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (817 mg, 7.86 mmol) in Wasser (50 mL) wurde konzentrierte Salzsäure (6.00 mL, 37% v/v) gegeben. Anschließend wurde zu dem Reaktionsgemisch Tri-*n*-octylamin (1.81 mL, 1.46 g, 4.14 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit CH_2Cl_2 (4 \times 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet, mit einem Faltenfilter abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.61 g (3.85 mmol, 93%) eines farblosen viskosen Öls.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{BN}_3$ [419.55 g mol^{-1}]: C 74.43, H 12.97, N 10.02%; gefunden: C 74.00, H 13.20, N 10.08%.

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.78$ (s br, 1H, NH), 2.98–2.94 (m, 6H, NCH_2), 1.69–1.66 (m, 6H, CH_2), 1.35–1.29 (m, 30H, CH_2), 1.10 (q br, 2H, BH_2), 0.89 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 9H, CH_3) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.78$ (s br, 1H, NH), 2.98–2.94 (m, 6H, NCH_2), 1.69–1.66 (m, 6H, CH_2), 1.35–1.29 (m, 30H, CH_2), 1.10 (s, 2H, BH_2), 0.89 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 9H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 134.9$ (q br, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 59.2$ Hz, 2C, BCN), 53.9 (s, 3C, NCH_2), 32.4 (s, 3C, CH_2), 29.7 (s, 3C, CH_2), 29.6 (s, 3C, CH_2), 27.0 (s, 3C, CH_2), 24.2 (s, 3C, CH_2), 23.2 (s, 3C, CH_2), 14.4 (s, 3C, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -42.1$ (t, 1B, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.0$ Hz, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -42.1$ (s, 1B, BH_2) ppm.

IR (flüssig): $\tilde{\nu} = 3027$ (vw, $\nu(\text{N-H})$), 2380 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2196 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman (flüssig): $\tilde{\nu} = 2377$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2196 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[(*n*Oct)₃NH][BF₂(CN)₂] [(*n*Oct)₃NH]5

Zu einer Lösung von K[BF₂(CN)₂] (550 mg, 3.93 mmol) in Wasser (25 mL) wurde konzentrierte Salzsäure (3.00 mL, 37% v/v) gegeben. Anschließend wurde zu dem Reaktionsgemisch Tri-*n*-octylamin (900 µL, 732 mg, 2.07 mmol) gegeben und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit CH₂Cl₂ (7 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet, mit einem Faltenfilter abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 853 mg (1.88 mmol, 91%) eines hellgelben viskosen Öls.

Elementaranalyse berechnet für C₂₇H₅₂BFN₄ [455.53 g mol⁻¹]: C 70.11, H 11.33, N 12.11%; gefunden: C 70.22, H 11.64, N 12.25%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.02 (s br, 1H, NH), 3.01–2.98 (m, 6H, NCH₂), 1.72–1.66 (m, 6H, CH₂), 1.36–1.27 (m, 30H, CH₂), 0.89 (t br, ³J(¹H, ¹H) = 7.1 Hz, 9H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₃CN): δ = 130.6 (qt, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 80.7 Hz, ²J(¹⁹F, ¹³C) = 50.5 Hz, 2C, BCN), 54.0 (s, 3C, NCH₂), 32.4 (s, 3C, CH₂), 29.7 (s, 3C, CH₂), 29.6 (s, 3C, CH₂), 27.0 (s, 3C, CH₂), 24.2 (s, 3C, CH₂), 23.3 (s, 3C, CH₂), 14.4 (s, 3C, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -7.2 (t, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 40.4 Hz, 1B, BF₂) ppm.

¹⁹F-NMR (470.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -154.5 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 40.4 Hz, 2F, BF₂) ppm.

IR (flüssig): $\tilde{\nu}$ = 3053 (w, ν (N–H)), 2208 (w, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Raman (flüssig): $\tilde{\nu}$ = 2210 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

11.3.3 Synthesen von Tetraphenylphosphonium-Salzen**[Ph₄P][BH(CN)₃] ([Ph₄P]2)**

Zu einer Lösung von [Ph₄P]Br (1.05 g, 2.55 mmol) in Wasser (50 mL) wurde unter Rühren bei Raumtemperatur eine wässrige Lösung von K[BH(CN)₃] (5 mL, 329 mg, 2.55 mmol) langsam getropft. Der ausgefallene Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 20 mL) gewaschen und anschließend im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 925 mg (2.15 mmol, 86%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂₇H₂₁BN₃P [429.27 g mol⁻¹]: C 75.55, H 4.93, N 9.79%; gefunden: C 75.49, H 4.94, N 9.82%.

¹H-NMR (500.1 MHz, Aceton-D₆): δ = 8.03–7.97 (m, 4H, Aryl-CH_p), 7.92–7.84 (m, 16H, Aryl-CH_{o,m}), 1.80 (q, ¹J(¹¹B, ¹H) = 97.0 Hz, 1H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 8.03\text{--}7.97$ (m, 4H, Aryl- CH_ρ), 7.92–7.84 (m, 16H, Aryl- $\text{CH}_{o,m}$), 1.80 (s, 1H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 136.2$ (d, $^4J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 3$ Hz, 4C, Aryl- C_ρ), 135.4 (d, $^3J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 10$ Hz, 8C, Aryl- C_m), 131.2 (d, $^2J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 13$ Hz, 8C, Aryl- C_o), 127.9 (q, $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 66$ Hz, 3C, BCN), 118.7 (d, $^1J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 89$ Hz, 4C, Aryl- C_i) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -39.9$ (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 97.0$ Hz, 1B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -39.9$ (s, 1B, BH) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.7 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -106.1$ (s, 3N, BCN) ppm.

^{31}P -NMR (202.5 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 23.0$ (s br, 1P, PPh_4) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 23.0$ (s, 1P, PPh_4) ppm.

^1H -ZG/MAS-NMR (400.1 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz): $\delta_{\text{iso}} = 7.9$ (br, 20H, Aryl-CH), 1.5 (s br, 1H, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RSHE/MAS-NMR (128.4 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz): $\delta_{\text{iso}} = -40.0$ (br, 1B, BH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -VACP/MAS-NMR (162.0 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz): $\delta_{\text{iso}} = 23.6$ (s, 1P, PPh_4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2423$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2205 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2422$ (m, $\nu(\text{B-H})$), 2206 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ ($[\text{Ph}_4\text{P}]\mathbf{3}$)

Zu einer Lösung von $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$ (1.26 g, 3.00 mmol) in Wasser (50 mL) wurde unter Rühren bei Raumtemperatur eine wässrige Lösung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (10 mL, 463 mg, 3.15 mmol) langsam getropft. Der ausgefallene Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 20 mL) gewaschen und anschließend im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.25 g (2.79 mmol, 93%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{BFN}_3\text{P}$ [447.26 g mol^{-1}]: C 72.51, H 4.51, N 9.40%; gefunden: C 72.51, H 4.49, N 9.44%.

^1H -NMR (500.1 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 8.06\text{--}7.99$ (m, 4H, Aryl- CH_ρ), 7.94–7.86 (m, 16H, Aryl- $\text{CH}_{o,m}$), 1.16 (q, 2H, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 93.7$ Hz, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 136.2$ (d, $^4J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 3.0$ Hz, 4C, Aryl- C_ρ), 135.5 (d, $^3J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 10.4$ Hz, 8C, Aryl- C_m), 131.2 (d, $^2J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 12.9$ Hz, 8C, Aryl- C_o), 127.7 (qd, $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 74.6$ Hz, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 37.3$ Hz, 3C, BCN), 118.8 (d, $^1J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 89.6$ Hz, 4C, Aryl- C_i) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -17.7$ (d, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 44.6$ Hz, 1B, BF) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.7 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -107.4$ (s, 2N, BCN) ppm.

^{19}F -NMR (470.5 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -211.5$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.6$ Hz, 1F, BF) ppm.

^{31}P -NMR (202.5 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 23.0$ (s br, 1P, PPh_4) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 23.0$ (s, 1P, PPh_4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2210$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Ph₄P][BH₂(CN)₂] ([Ph₄P]4)

Zu einer Lösung von $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$ (1.47 g, 3.50 mmol) in Wasser (85 mL) wurde unter Rühren bei Raumtemperatur eine wässrige Lösung von $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (7 mL, 369 mg, 3.55 mmol) langsam getropft. Der ausgefallene Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 10 mL) gewaschen und anschließend im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.19 g (3.29 mmol, 94%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BN}_2\text{P}$ [$404.26 \text{ g mol}^{-1}$]: C 77.25, H 5.49, N 6.93%; gefunden: C 77.45, H 5.36, N 7.27%.

^1H -NMR (500.1 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 8.02$ – 7.98 (m, 4H, Aryl- CH_p), 7.91 – 7.85 (m, 16H, Aryl- $\text{CH}_{o,m}$), 1.16 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.7$ Hz, 2H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 8.02$ – 7.98 (m, 4H, Aryl- CH_p), 7.91 – 7.85 (m, 16H, Aryl- $\text{CH}_{o,m}$), 1.16 ppm (s, 2H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 136.1$ (d, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3.0$ Hz, 4C, Aryl- C_p), 135.3 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10.4$ Hz, 8C, Aryl- C_m), 134.4 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 59.9$ Hz, 2C, BCN), 131.2 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12.9$ Hz, 8C, Aryl- C_o), 118.6 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 89.5$ Hz, 4C, Aryl- C_i) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -41.5$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.7$ Hz, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -41.5$ (s, 1B, BH_2) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.7 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -111.1$ (s, 2N, BCN) ppm.

^{31}P -NMR (202.5 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 22.9$ (s br, 1P, PPh_4) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 22.9$ (s, 1P, PPh_4) ppm.

^1H -ZG/MAS-NMR (400.1 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz): $\delta_{\text{so}} = 16.4$ (br, 20H, Aryl- CH), 1.2 (s br, 2H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -VACP/MAS-NMR (100.6 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 11$ kHz): $\delta_{\text{so}} = 135.2$ (br, 4C, Aryl- C_p), 134.7 (br, 8C, Aryl- C_m), 134.0 (br, 2C, BCN), 131.9 (br, 8C, Aryl- C_o), 118.1 (d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 88$ Hz, 4C, Aryl- C_i) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -VACP-NQS/MAS-NMR (100.6 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 11$ kHz): $\delta_{\text{so}} = 134.3$ (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 58$ Hz, 2C, BCN), 118.1 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 88$ Hz, 4C, Aryl-C) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RSHE/MAS-NMR (128.4 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz): $\delta_{\text{so}} = -41.3$ (br, 1B, BH_2) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -VACP/MAS-NMR (40.6 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 7$ kHz): $\delta_{\text{so}} = -104.0$ (s, 2N, BCN) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -VACP/MAS-NMR (162.0 MHz, 22 °C, $\nu_{\text{rot}} = 15$ kHz): $\delta_{\text{so}} = 23.7$ (s, 1P, PPh_4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2365$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2196 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2371$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2198 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

11.3.4 Synthese protonierter Stickstoffbasen von Cyanoborat-Anionen

[PyH][BH(CN)₃] ([PyH]2)

In einen Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurde $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (310 mg, 2.85 mmol) in Et_2O (10 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurde unter Rühren Pyridin (Py) (230 μL , 2.85 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 30 Minuten gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 455 mg (2.68 mmol, 94%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{BN}_4$ [169.98 g mol^{-1}]: C 56.53, H 4.15, N 32.96%; gefunden: C 56.17, H 4.39, N 33.21%.

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 9.69$ (s, 1H, NH), 8.70 (m, 2H, Aryl- CH_o), 8.53 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.9$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.6$ Hz, 1H, Aryl- CH_p), 7.99 (m, 2H, Aryl- CH_m), 1.77 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.6$ Hz, 1H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 9.66$ (s, 1H, NH), 8.70 (m, 2H, Aryl- CH_o), 8.53 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.9$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.6$ Hz, 1H, Aryl- CH_p), 7.99 (m, 2H, Aryl- CH_m), 1.77 (s, 1H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 147.6$ (s, 2C, Aryl- C_o), 143.3 (s, 2C, Aryl- C_m), 128.3 (s, 1C, Aryl- C_p), 128.2 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 66.4$ Hz, 6C, BCN) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.7$ Hz, 1B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (s, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3207$ (vw), 3158 (w), 3136 (w), 3105 (w), 3075 (w), 2404 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2221 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[PyH][BF(CN)₃] ([PyH]3)

In einen Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurde (H₃O)[BF(CN)₃] (254 mg, 2.00 mmol) in Et₂O (10 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurde unter Rühren Pyridin (Py) (161 µL, 158 mg, 2.00 mmol) zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 363 mg (1.92 mmol, 96%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₈H₆BFN₄ [187.97 g mol⁻¹]: C 51.12, H 3.22, N 29.81%; gefunden: C 47.08, H 3.13, N 29.53%.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = 8.95 (m, 2H, Aryl-CH_o), 8.65 (tt, ³J(¹H,¹H) = 7.9 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 1.5 Hz, 1H, Aryl-CH_p), 8.11 (m, 2H, Aryl-CH_m) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -18.0 (d, ¹J(¹⁹F,¹¹B) = 44.7 Hz, 1B, BFCN) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, DMSO-D₆): δ = -210.9 (q, ¹J(¹⁹F,¹¹B) = 44.7 Hz, 1F, BFCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3229 (vw), 3183 (vw), 3142 (vw, ν (N-H)), 3118 (vw), 3079 (vw), 2218 (w, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[PyH][BH₂(CN)₂] ([PyH]4)

In einen Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurde H[BH₂(CN)₂] (135 mg, 2.05 mmol) in Et₂O (10 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurde unter Rühren Pyridin (Py) (165 µL, 162 mg, 2.05 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 256 mg (1.76 mmol, 86%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₇H₈BN₃ [144.97 g mol⁻¹]: C 58.00, H 5.56, N 28.99%; gefunden: C 57.71, H 5.50, N 29.46%.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = 8.93 (m, 2H, Aryl-CH_o), 8.58 (t, ³J(¹H,¹H) = 7.8 Hz, 1H, Aryl-CH_p), 8.08 (m, 2H, Aryl-CH_m), 0.92 (q, ¹J(¹¹B,¹H) = 93.8 Hz, 2H, BH₂) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = 8.93 (m, 2H, Aryl-CH_o), 8.58 (t, ³J(¹H,¹H) = 7.8 Hz, 1H, Aryl-CH_p), 8.08 (m, 2H, Aryl-CH_m), 0.92 (s, 2H, BH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, DMSO-D₆): δ = 146.5 (s, 2C, Aryl-C_o), 142.2 (s, 2C, Aryl-C_m), 133.5 (q, ¹J(¹³C,¹¹B) = 58.7 Hz, 4C, BCN), 127.3 (s, 1C, Aryl-C_p) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.4$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.1$ Hz, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.4$ (s, 1B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3205$ (vw), 3149 (vw), 3136 (vw), 3108 (w), 3071 (w), 2384 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2376 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2194 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[3,5-Me₂PyH][BH(CN)₃] ([3,5-Me₂PyH]3)

In einen Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurde $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (218 mg, 2.50 mmol) in Et_2O (10 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurde unter Rühren 3,5-Lutidin (3,5-Me₂Py) (232 μL , 214 mg, 2.50 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 30 Minuten gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 479 mg (2.42 mmol, 96%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BN}_4$ [198.04 g mol^{-1}]: C 60.65, H 5.60, N 28.29%; gefunden: C 60.58, H 5.62, N 28.45%.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 11.86$ (s, 1H, NH), 8.35 (s, 2H, Aryl-CH_o), 8.24 (m, 1H, Aryl-CH_p), 2.49 (m, 6H, CH_3), 1.77 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.6$ Hz, 1H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 11.86$ (s, 1H, NH), 8.35 (s, 2H, Aryl-CH_o), 8.24 (m, 1H, Aryl-CH_p), 2.49 (m, 6H, CH_3), 1.76 (s, 1H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 149.6$ (s, 2C, Aryl-C_o), 139.4 (s, 2C, Aryl-C_m), 139.2 (s, 1C, Aryl-C_p), 128.2 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65.8$ Hz, 6C, BCN), 18.3 (s, 2C, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.7$ Hz, 1B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (s, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3233$ (vw), 3198 (w), 3130 (w), 3064 (m), 2923 (w), 2414 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2219 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[3,5-Me₂PyH][BH₂(CN)₂] ([3,5-Me₂PyH]4)

In einen Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurde $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (166 mg, 2.52 mmol) in Et_2O (10 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurde unter Rühren 3,5-Lutidin (3,5-Me₂Py) (292 μL , 270 mg, 2.52 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 30 Minuten gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 414 mg (2.39 mmol, 95%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_9H_{12}BN_3$ [$173.03 \text{ g mol}^{-1}$]: C 62.48, H 6.99, N 24.29%;
gefunden: C 62.17, H 7.26, N 24.33%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 13.00$ (s, 1H, NH), 8.35 (m, 2H, Aryl- CH_o), 8.04 (m, 1H, Aryl- CH_p), 2.44 (m, 6H, CH_3), 1.01 (q, $^1J(^{11}B, ^1H) = 94.6 \text{ Hz}$, 2H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 13.60$ (s, 1H, NH), 8.35 (m, 2H, Aryl- CH_o), 8.04 (m, 1H, Aryl- CH_p), 2.44 (m, 6H, CH_3), 1.01 (s, 2H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 146.6$ (s, 2C, Aryl- C_o), 141.3 (s, 2C, Aryl- C_m), 138.2 (s, 1C, Aryl- C_p), 134.8 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 57.9 \text{ Hz}$, 2C, BCN), 18.3 (s, 2C, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.0$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.7 \text{ Hz}$, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.0$ (s, 1B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3261$ (vw), 3209 (vw), 3070 (w), 2378 (s, $\nu(B-H)$), 2274 (vw, $\nu(C\equiv N)$), 2204 (s, $\nu(C\equiv N)$) cm^{-1} .

[4,4'-bpyH₂][BH(CN)₃]₂ ([C₁₀H₈N₂H₂]₂)

In einen Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurde $(H_3O)[BH(CN)_3]$ (218 mg, 2.00 mmol) in Et_2O (15 mL) gelöst. Anschließend wurde unter Rühren 4,4'-Bipyridin (156 mg, 1.00 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 327 mg (968 μmol , 97%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{16}H_{12}B_2N_8$ [$337.95 \text{ g mol}^{-1}$]: C 56.87, H 3.58, N 33.16%;
gefunden: C 55.49, H 3.86, N 33.16%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 13.44$ (t br, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 65.5 \text{ Hz}$, 2H, NH), 8.94 (m, 4H, Aryl- CH), 8.40 (m, 4H, Aryl- CH), 1.76 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.7 \text{ Hz}$, 2H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 13.44$ (t br, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 65.5 \text{ Hz}$, 2H, NH), 8.94 (m, 4H, Aryl- CH), 8.40 (m, 4H, Aryl- CH), 1.76 (s, 2H, BH) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.9 \text{ Hz}$, 2B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (s, 2B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3183$ (vw), 3100 (w), 3077 (s), 2429 (w, $\nu(B-H)$), 2412 (w, $\nu(B-H)$), 2253 (vw, $\nu(C\equiv N)$), 2221 (w, $\nu(C\equiv N)$) cm^{-1} .

[4,4'-bpyH₂][BH₂(CN)₂]₂ ([C₁₀H₈N₂H₂]₄)₂

In einen Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurde H[BH₂(CN)₂] (132 mg, 2.00 mmol) in Et₂O (15 mL) gelöst. Anschließend wurde unter Rühren 4,4'-Bipyridin (156 mg, 1.00 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 272 mg (944 μ mol, 94%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₁₄H₁₄B₂N₆ [287.93 g mol⁻¹]: C 58.40, H 4.90, N 29.19%; gefunden: C 58.37, H 5.04, N 29.25%.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): δ = 13.85 (s, 2H, NH), 8.93 (d br, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz, 4H, Aryl-CH), 8.38 (d br, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz, 4H, Aryl-CH), 1.02 (q, ¹J(¹¹B,¹H) = 94.3 Hz, 4H, BH₂) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): δ = 13.84 (s, 2H, NH), 8.94 (d br, ³J(¹H,¹H) = 6.5 Hz, 4H, Aryl-CH), 8.38 (d br, ³J(¹H,¹H) = 6.5 Hz, 4H, Aryl-CH), 1.02 (s, 4H, BH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₃CN): δ = 152.9 (s, 1C, Aryl-C), 144.0 (s, 2C, Aryl-C), 134.9 (q, ¹J(¹³C,¹¹B) = 57.9 Hz, 2C, BCN), 127.4 (s, 2C, Aryl-C) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = -42.1 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 94.8 Hz, 2B, BH₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = -42.1 (s, 2B, BH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3188 (vw), 3104 (m), 3081 (m), 3055 (m), 2380 (s, ν (B-H)), 2292 (vw ν (C \equiv N)), 2200 (m, ν (C \equiv N)) cm⁻¹.

[4,4'-bpyH][BH₂(CN)₂] ([C₁₀H₈N₂H]₄)

In einen Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurde H[BH₂(CN)₂] (132 mg, 2.00 mmol) in Et₂O (15 mL) gelöst. Anschließend wurde unter Rühren 4,4'-Bipyridin (312 mg, 2.00 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 412 mg (1.86 mmol, 93%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₁₁BN₄ [222.06 g mol⁻¹]: C 64.91, H 4.99, N 25.23%; gefunden: C 64.43, H 5.47, N 25.27%.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): δ = 11.31 (s, 1H, NH), 8.85 (m, 4H, Aryl-CH), 8.08 (m, 4H, Aryl-CH), 1.02 (q, ¹J(¹¹B,¹H) = 94.3 Hz, 2H, BH₂) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 11.28$ (s, 1H, NH), 8.85 (m, 4H, Aryl-CH), 8.08 (m, 4H, Aryl-CH), 1.02 (s, 2H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 149.9$ (s, 1C, Aryl-C), 147.4 (s, 2C, Aryl-C), 134.9 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 59.1$ Hz, 2C, BCN), 124.6 (s, 2C, Aryl-C) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.0$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.7$ Hz, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.0$ (s, 1B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3187$ (vw), 3103 (w), 3081 (w), 3048 (vw), 2372 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2200 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2188 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

11.3.5 Weitere Synthesen und Reaktionen

[EMIm][$\text{BH}_2(\text{CN})_2$] ([EMIm]4)

$\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (17.2 g, 165 mmol) und [EMIm]Cl (24.2 g, 165 mmol) wurden in Wasser (40 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit CH_2Cl_2 (4 \times 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (4 \times 50 mL) gewaschen und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) 16 Stunden bei 50 °C getrocknet.

Ausbeute: 21.3 g (122 mmol, 74%) einer farblosen viskosen Flüssigkeit.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BN}_4$ [$176.03 \text{ g mol}^{-1}$]: C 54.59, H 7.44, N 31.83%; gefunden: C 54.48, H 7.59, N 31.97%.

^1H -NMR (400.1 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 9.03$ (dd, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$ Hz, 1H, NCHN), 7.78 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = ^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$ Hz, 1H, NCHCHN), 7.70 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = ^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$ Hz, 1H, NCHCHN), 4.41 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.06 (s, 3H, CH_3), 1.57 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.06 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$ Hz, 2H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 9.03$ (dd, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$ Hz, 1H, NCHN), 7.77 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = ^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$ Hz, 1H, NCHCHN), 7.70 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = ^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$ Hz, 1H, NCHCHN), 4.41 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.07 (s, 3H, CH_3), 1.58 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.06 (s, 2H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 137.0$ (s, 1C, NCHN), 134.7 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 58.1$ Hz, 2C, BCN), 124.6 (s, 1C, CH), 123.0 (s, 1C, CH), 45.7 (s, 1C, CH_2CH_3), 36.6 (s, 1C, CH_3), 15.5 (s, 1C, CH_2CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -41.7$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$ Hz, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -41.7$ (s, 1B, BH_2) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, pur, DMSO- D_6 -Kapillare): $\delta = 8.41$ (s br, 1H, NCHN), 7.27 (s br, 1H, NCHCHN), 7.21 (s br, 1H, NCHCHN), 3.99 (q br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.66 (s, 3H, CH_3), 1.26 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 0.62 (q br, 2H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, pur, DMSO- D_6 -Kapillare): $\delta = 8.40$ (s br, 1H, NCHN), 7.27 (s br, 1H, NCHCHN), 7.21 (s br, 1H, NCHCHN), 3.99 (q br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.66 (s, 3H, CH_3), 1.26 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 0.62 (s, 2H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, pur, DMSO- D_6 -Kapillare): $\delta = 135.2$ (s, 1C, NCHN), 133.6 (q br, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 53.4$ Hz, 2C, BCN), 123.0 (s, 1C, CH), 121.4 (s, 1C, CH), 44.4 (s, 1C, CH_2CH_3), 35.6 (s, 1C, CH_3), 14.2 (s, 1C, CH_2CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, pur, DMSO- D_6 -Kapillare): $\delta = -42.2$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.6$ Hz, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, pur, DMSO- D_6 -Kapillare): $\delta = -42.2$ (s br, 1B, BH_2) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.7 MHz, pur, DMSO- D_6 -Kapillare): $\delta = -112.5$ (s, 2N, BCN), -195.3 (s, 1N, NCH_2H_3), -210.2 (s, 1N, NCH_3) ppm.

IR (flüssig): $\tilde{\nu} = 3156$ (w), 3113 (w), 2987 (vw), 2962 (vw), 2944 (vw), 2373 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2190 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1571 (s) cm^{-1} .

Raman (flüssig): $\tilde{\nu} = 3170$ (vw), 3115 (vw), 2989 (w), 2963 (m), 2946 (m), 2926 (w), 2884 (vw), 2376 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2193 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[EMIm][$(\text{NC})\text{H}_2\text{BCNBH}(\text{CN})_2$]

In einem NMR-Rohr mit Teflonspindel und Glasgewinde (Young, London) wurde eine Lösung von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (300 mg, 4.55 mmol) in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (801 mg, 4.55 mmol) zwei Stunden auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und CD_3CN (0.30 mL) für NMR-spektroskopische Untersuchungen hingegeben.

NMR-spektroskopische-Daten siehe Tabelle 12.3.3 im Anhang.

(-)-ESI-MS berechnet für $\text{C}_4\text{H}_3\text{B}_2\text{N}_4$ m/z : 129.0544 (100.0%), 128.0580 (49.7%), 127.0616 (6.2%), 130.0577 (4.3%), 129.0614 (2.1%), 130.0514 (1.5%). Gefunden m/z : 129.0534 (100.0%), 128.0572 (49.6%), 127.0608 (6.2%), 130.0568 (4.4%), 129.0600 (1.1%), 130.0505 (1.5%).

Synthese des $[\text{BHF}(\text{CN})_2]^-$ -Anions in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ausgehend von $[\text{EMIm}][(\text{NC})\text{H}_2\text{BCNBH}(\text{CN})_2]$ und $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$

Zu einer Lösung von $[\text{EMIm}][(\text{NC})\text{H}_2\text{BCNBH}(\text{CN})_2]$ in CD_3CN (0.30 mL) wurde ein Überschuss an $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$ bei Raumtemperatur gegeben. Nach einer Stunde wurde die Lösung abdekantiert und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -14.3$ (dd, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 56.4$ Hz, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 110.7$ Hz, 1B, BHF) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -14.3$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 56.4$ Hz, 1B, BHF) ppm.

$^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -14.3$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 110.7$ Hz, 1B, BHF) ppm.

^{19}F -NMR (470.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -233.4$ ppm (qd, 1F, $^2J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 40.7$ Hz, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 56.4$ Hz, 1F, BHF) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -233.4$ (d, $^2J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 40.7$ Hz, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 56.4$ Hz, 1F, BHF) ppm.

Synthese des $\text{BH}(\text{CN})_2 \cdot \text{Py}$ Addukts in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$

Durch Zugabe von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ zu $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ im Verhältnis 1 zu 4 wurde nach Erwärmen auf 80°C eine Lösung von $[\text{EMIm}][(\text{NC})\text{H}_2\text{BCNBH}(\text{CN})_2]$ in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ erhalten und anschließend Pyridin (Py) gegeben. Nach einem Tag bei Raumtemperatur wurde die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. In der Lösung wurde das neutrale Boran-Addukt $\text{BH}(\text{CN})_2 \cdot \text{py}$ und das $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion nachgewiesen.

^{11}B -NMR (64.1 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -19.2$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 108.5$ Hz, 1B, BH), -41.7 (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$ Hz, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.1 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -19.2$ (s, 1B, BH), -41.7 (s, 1B, BH_2) ppm.

11.4 Synthesen zu dem Kapitel: Münzmetall- und weitere Übergangsmetall-Salze von Cyanoborat-Anionen

11.4.1 Synthesen von Kupfer(I)-Cyanoboraten

Cu[B(CN)₄] (Cu4)^[63]

CuCl (1.98 g, 20.0 mmol) und K[B(CN)₄] (3.54 g, 23.0 mmol) wurden in Wasser (400 mL) acht Stunden bei 70 °C gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, nacheinander mit Wasser (200 mL), Salzsäure (6 mol L⁻¹, 200 mL), THF (200 mL) und Diethylether (200 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.69 g (15.1 mmol, 75%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₄BCuN₄ [178.43 g mol⁻¹]: C 26.93, N 31.40%; gefunden: C 26.32, N 31.50%.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, DMSO-D₆): δ = 121.5 (q, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 70.8 Hz, 4C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -38.6 (s, 1B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2253 (s, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2253 (vs, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Cu[BH(CN)₃] (Cu2)

Methode A: CuCl (1.98 g, 20.0 mmol) und K[BH(CN)₃] (2.58 g, 20.0 mmol) wurden in Wasser (50 mL) zwei Stunden bei 70 °C gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, nacheinander mit Wasser (200 mL), Salzsäure (3 mol L⁻¹, 200 mL), und Wasser (100 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.62 g (17.0 mmol, 85%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃HBCuN₃ [153.42 g mol⁻¹]: C 23.49, H 0.66, N 27.39%; gefunden: C 23.59, H 0.30 N 26.80%.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = 1.66 (q, ¹J(¹¹B, ¹H) = 96.6 Hz, 1H, BH) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = 1.66 (s, 1H, BH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, DMSO-D₆): δ = 126.3 (q, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 64.9 Hz, 3C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -39.9 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 97.2 Hz, 1B, BH) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -39.9 (d, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2439 (vw, ν (B-H)), 2422 (w, ν (B-H)), 2251 (vw, ν (C≡N)), 2239 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2440 (vw, ν (B-H)), 2424 (vw, ν (B-H)), 2251 (vs, ν (C≡N)), 2241 (s, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Methode B: CuCl (248 mg, 2.50 mmol) und (H₃O)[BH(CN)₃] (272 mg, 2.50 mmol) wurden in Wasser (20 mL) vier Stunden bei 70 °C gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (50 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 282 mg (1.85 mmol, 74%) eines farblosen Feststoffes.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, DMSO-D₆): $\delta = -39.8$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.7$ Hz, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2439$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2422 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2251 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2239 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

Cu[BF(CN)₃] (Cu3)

CuCl (3.96 g, 40.0 mmol) und K[BF(CN)₃] (6.17 g, 42.0 mmol) wurden in Wasser (400 mL) acht Stunden bei 70 °C gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, nacheinander mit Wasser (200 mL), Salzsäure (3 mol L⁻¹, 200 mL), THF (200 mL) und Diethylether (200 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 6.08 g (35.6 mmol, 89%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃BCuFN₃ [171.41 g mol⁻¹]: C 21.02, H 0.00, N 24.52%; gefunden: C 21.03, H 0.35, N 24.02%.

¹³C{¹H}-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): $\delta = 124.1$ (dq, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 75.4$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 38.3$ Hz, 3C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): $\delta = -18.0$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.5$ Hz, 1B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, DMSO-D₆): $\delta = -210.9$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.5$ Hz, 1F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2241$ (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu} = 2241$ (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

Cu[BH₂(CN)₂] (Cu4)

Methode A: CuCl (345 mg, 3.48 mmol) und K[BH₂(CN)₂] (416 mg, 4.00 mmol) wurden in Wasser (50 mL) drei Stunden bei 60 °C gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert mit Wasser (40 mL), Salzsäure (3.0 mol L⁻¹, 20 mL) und Wasser (40 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 268 mg (2.08 mmol, 60%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂H₂BCuN₂ [128.41 g mol⁻¹]: C 18.71, H 1.57, N 21.82%; gefunden: C 18.84, H 1.63 N 20.93%.

¹H-NMR (199.9 MHz, DMSO-D₆): $\delta = 1.02$ (s br, 2H, BH₂) ppm.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, DMSO-D₆): $\delta = -40.9$ (s br, 1B, BH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2390$ (s, $\nu(\text{B-H})$), 2379 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2241 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2224 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Methode B: CuCl (1.49 g, 16.0 mmol) und $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (1.12 g, 17.0 mmol) wurden in Wasser (100 mL) acht Stunden bei 70 °C gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (200 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.47 g (11.5 mmol, 72%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_2\text{H}_2\text{BCuN}_2$ [$128.41 \text{ g mol}^{-1}$]: C 18.71, H 1.57, N 21.82%; gefunden: C 18.71, H 1.99 N 21.74%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 0.78$ (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0 \text{ Hz}$, 2H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 0.78$ (s, 2H, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -40.8$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.0 \text{ Hz}$, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -40.8$ (s, 1B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2390$ (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2292 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2241 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2380$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2243 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Cu[C₂F₅B(CN)₃] (Cu6)

CuCl (50.0 mg, 505 μmol) und $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ (136 mg, 550 μmol) wurden in Wasser (10 mL) fünf Stunden bei 70 °C gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert mit Wasser (15 mL), Salzsäure (3.5 mol L^{-1} , 15 mL) und Wasser (15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 65.0 mg (239 μmol , 48%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_5\text{BCuF}_5\text{N}_3$ [$271.42 \text{ g mol}^{-1}$]: C 22.13, N 15.48%; gefunden: C 22.18, N 15.26%.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -31.4$ (t, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.0 \text{ Hz}$, 1B, $\text{C}_2\text{F}_5\text{BCN}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -80.5$ (s, 3F, CF_3CF_2), -122.4 (q br, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 23.4 \text{ Hz}$, 2F, CF_3CF_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2257$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2251 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2260$ (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2250 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Cu[CH₃B(CN)₃] (Cu8)

CuCl (198 mg, 2.00 mmol) und K[CH₃B(CN)₃] (300 mg, 2.10 mmol) wurden in Wasser (30 mL) acht Stunden bei 70 °C gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert mit Wasser (30 mL), Salzsäure (3.0 mol L⁻¹, 30 mL) THF (30 mL) und Diethylether (30 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 136 mg (812 μmol, 41%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₄H₃BCuN₃ [167.45 g mol⁻¹]: C 28.69, H 1.81, N 25.10%; gefunden: C 30.81, H 2.14, N 27.69%.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = -0.08 (s, 3H, BCH₃) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = -0.08 (s, 2H, BCH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -32.7 (s, 1B, BCH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -32.7 (s br, 1B, BCH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2971 (vw, ν (C-H)), 2918 (vw, ν (C-H)), 2835 (vw, ν (C-H)), 2261 (vw, ν (C≡N)), 2239 (vw, ν (C≡N)), 2227 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2263 (w, ν (C≡N)), 2238 (vs, ν (C≡N)), 2224 (m, ν (C≡N)) cm⁻¹.

11.4.2 Synthesen von Kupfer(II)-Cyanoboraten**Cu[B(CN)₄]₂ (Cu1₂)^[87]**

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Lösung von (H₃O)[B(CN)₄] (536 mg, 4.00 mmol) in Wasser (25 mL) mit CuO (175 mg, 2.20 mmol) versetzt und sieben Stunden bei 60 °C gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden mit einem Faltenfilter mit Celite[®] abfiltriert und mit 20 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 528 mg (1.80 mmol, 90%) eines hellblauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₈B₂CuN₈ [293.31 g mol⁻¹]: C 32.76, N 38.20%; gefunden: C 32.39, N 38.20%.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, DMSO-D₆): δ = 108.9 (q, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 70.7 Hz, 8C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -38.9 (s, 2B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2290 (w, ν (C≡N)), 2233 (w, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2290 (vs, ν (C≡N)), 2253 (w, ν (C≡N)), 2232 (m, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Cu[BH(CN)₃]₂ (Cu₂)

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Lösung von (H₃O)[BH(CN)₃] (896 mg, 8.23 mmol) in Wasser (40 mL) mit CuO (360 mg, 4.52 mmol) versetzt und acht Stunden bei 60 °C gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden mit einem Faltenfilter mit Celite® abfiltriert und mit 50 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 922 mg (3.99 mmol, 97%) eines hellblauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₆H₂BCuN₆ [243.29 g mol⁻¹]: C 29.62, H 0.83, N 34.54%; gefunden: C 29.09, H 1.38, N 34.23%.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): $\delta = 1.44$ (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.0$ Hz, 2H, BH) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): $\delta = 1.44$ (s, 2H, BH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, DMSO-D₆): $\delta = 120.5$ (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 66.2$ Hz, 6C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): $\delta = -39.9$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 96.0$ Hz, 2B, BH) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): $\delta = -39.9$ ppm (s, 2B, BH).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2439$ (s, $\nu(\text{B-H})$), 2278 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2249 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2237 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu} = 2442$ (s, $\nu(\text{B-H})$), 2276 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2239 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2220 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

Cu[BF(CN)₃]₂ (Cu₃)

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Lösung von (H₃O)[BF(CN)₃] (1.98 g, 10.0 mmol) in Wasser (45 mL) mit CuO (437 mg, 5.50 mmol) versetzt und sieben Stunden bei 60 °C gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden mit einem Faltenfilter mit Celite® abfiltriert und mit 20 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.28 g (4.55 mmol, 91%) eines hellblauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₆B₂CuF₂N₆ [279.19 g mol⁻¹]: C 25.80, N 30.09%; gefunden: C 25.67, N 29.31%.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, DMSO-D₆): $\delta = 116.6$ (dq, 6C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 74.7$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 36.8$ Hz, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): $\delta = -18.2$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 43.3$ Hz, 2B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, DMSO-D₆): $\delta = -211.0$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 43.9$ Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2282$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2243 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu} = 2280$ (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2241 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

Cu[BH₂(CN)₂]₂ (Cu₄)

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Lösung von H[BH₂(CN)₂] (990 mg, 15.0 mmol) in Wasser (100 mL) mit CuO (662 mg, 8.33 mmol) versetzt und neun Stunden bei 60 °C gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden mit einem Faltenfilter mit Celite® abfiltriert und mit 50 mL Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.29 g (3.71 mmol, 89%) eines violetten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₄H₄BCuN₄ [193.27 g mol⁻¹]: C 24.86, H 2.09, N 28.99%; gefunden: C 24.16, H 2.35, N 29.17%.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): $\delta = 0.58$ (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.0$ Hz, 4H, BH₂) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): $\delta = 0.58$ (s, 4H, BH₂) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): $\delta = -40.2$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.0$ Hz, 2B, BH₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): $\delta = -40.2$ (s, 2B, BH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2435$ (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2378 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2259 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2232 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2210 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu} = 2434$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2378 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2261 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2230 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2212 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

Cu[C₂F₅B(CN)₃]₂ (Cu₆)

In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Lösung von (H₃O)[C₂F₅B(CN)₃] (150 mg, 660 μ mol) in Wasser (20 mL) mit CuO (26.0 mg, 330 μ mol) versetzt und sechs Stunden bei 60 °C gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden mit einem Faltenfilter mit Celite® abfiltriert und mit 10 mL Wasser gewaschen. Anschließend das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 75.0 mg (151 μ mol, 45%) eines hellblauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₁₀B₂CuF₆N₆·H₂O [497.32 g mol⁻¹]: C 24.15, H 0.41, N 16.90%; gefunden: C 24.26, H 0.53, N 15.81%.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, D₂O): $\delta = -31.4$ (t, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.5$ Hz, 2B, BCF₂CF₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CD₃CN): $\delta = -81.4$ (s, 3F, CF₂CF₃), -122.8 (q, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 24.5$ Hz, 2F, CF₂CF₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2282$ (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2265 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

Cu[C₂F₅BF(CN)₂]₂ (Cu7₂)

In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Lösung von (H₃O)[C₂F₅BF(CN)₂] (792 mg, 3.60 mmol) in Wasser (40 mL) mit CuO (159 mg, 2.00 mmol) versetzt und fünf Stunden bei 70 °C gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden mit einem Faltenfilter mit Celite[®] abfiltriert und mit 30 mL Wasser gewaschen. Anschließend das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 871 mg (1.86 mmol, 93%) eines hellblauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₈B₂CuF₁₂N₄ [464.94 g mol⁻¹]: C 20.65, N 12.04%; gefunden: C 20.10, N 11.05%.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, DMSO-D₆) δ = 122.5 (dq, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 72.9$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 35.4$ Hz, 4C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -12.3 (dt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 46.9$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.5$ Hz, 2B, C₂F₅BF) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, DMSO-D₆): δ = -83.3 (s, 6F, CF₃CF₂), -131.0 (q br, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 21.9$ Hz, 4F, CF₃CF₂), -221.6 (q br, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 50.5$, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2280 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2252 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2272 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2249 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2168 (w) cm⁻¹.

11.4.3 Synthesen von Silber(I)-Cyanoboraten**Ag[B(CN)₄] (Ag1)^[63]**

Zu einer Lösung von AgNO₃ (1.27 g, 7.50 mmol) in Wasser (25 mL) wurde eine Lösung von K[B(CN)₄] (1.10 g, 7.50 mmol) in Wasser (20 mL) getropft. Der ausgefallene Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, nacheinander mit Wasser (3 × 20 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.61 g (7.23 mmol, 96%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₄AgBN₄ [222.75 g mol⁻¹]: C 21.57, N 25.15%; gefunden: C 21.40, N 24.01%.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 123.2 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 71.0$ Hz, 4C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -38.6 (s, 1B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2255 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2257 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

Ag[BH(CN)₃] (Ag2)

Zu einer Lösung von AgNO₃ (2.55 g, 15.0 mmol) in Wasser (25 mL) wurde eine Lösung von K[BH(CN)₃] (1.95 g, 15.1 mmol) in Wasser (20 mL) getropft. Der ausgefallene Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3 × 20 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.86 g (14.4 mmol, 96%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃HAgBN₃ [197.74 g mol⁻¹]: C 18.22, H 0.51, N 21.25%; gefunden: C 18.25, H 0.66, N 21.63%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 1.80 (q, ¹J(¹¹B, ¹H) = 98.0 Hz, 1H, BH) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = -1.80 (s, 1H, BH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 128.2 (q, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 65.2 Hz, 3C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -40.1 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 98.0 Hz, 1B, BH) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -40.1 (s, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2426 (w, ν (B-H)), 2392 (vw, ν (B-H)), 2245 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2428 (w, ν (B-H)), 2392 (vw, ν (B-H)), 2247 (vs, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Ag[BF(CN)₃] (Ag3)

Zu einer Lösung von AgNO₃ (2.55 g, 15.0 mmol) in Wasser (25 mL) wurde eine Lösung von K[BF(CN)₃] (2.21 g, 15.0 mmol) in Wasser (20 mL) getropft. Der ausgefallene Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (4 × 20 mL) und Diethylether (4 × 20 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.95 g (13.7 mmol, 91%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃AgBFN₃ [215.73 g mol⁻¹]: C 16.70, N 19.48%; gefunden: C 16.61, N 19.37%.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₃CN): δ = 127.7 (dq, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 74.9 Hz, ²J(¹⁹F, ¹³C) = 37.4 Hz, 3C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = -17.8 (d, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.1 Hz, 1B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CD₃CN): δ = -212.1 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.1 Hz, 1F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2255 (vw, ν (C≡N)), 2243 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2257 (vs, ν (C≡N)), 2245 (m, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Ag[BH₂(CN)₂] (Ag4)

Zu einer Lösung von AgNO₃ (2.55 g, 15.0 mmol) in Wasser (25 mL) wurde eine Lösung von K[BH₂(CN)₂] (1.56 g, 15.0 mmol) in Wasser (20 mL) getropft. Der ausgefallene Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3 × 20 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1×10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.52 g (14.6 mmol, 97%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂H₂AgBN₂ [172.73 g mol⁻¹]: C 13.91, H 1.17, N 16.22%; gefunden: C 14.05, H 1.19, N 16.30%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 1.10 (q br, ¹J(¹¹B, ¹H) = 92.0 Hz, 2H, BH₂) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = -1.10 (s, 2H, BH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 135.8 (q br, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 51.0 Hz, 2C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -42.1 (t, ¹J(¹¹B, ¹H) = 95.7 Hz, 1B, BH₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -42.1 (s, 1B, BH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2404 (s, ν (B-H)), 2380 (vs, ν (B-H)), 2351 (s, ν (B-H)), 2255 (vs, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2376 (vw, ν (B-H)), 2234 (vs, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Ag[C₂F₅B(CN)₃] (Ag6)

Zu einer Lösung von AgNO₃ (849 mg, 5.00 mmol) in Wasser (5 mL) wurde eine Lösung von K[C₂F₅B(CN)₃] (1.36 g, 5.50 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Der ausgefallene Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3 × 10 mL) und Diethylether (10 mL) gewaschen. Das Produkt wurde in Acetonitril gelöst, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.55 g (4.90 mmol, 98%) eines braunen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₅AgBF₅N₃ [315.75 g mol⁻¹]: C 19.02, N 13.31%; gefunden: C 19.01, N 12.86%.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₃CN): δ = 124.1 (q, 3C, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 69.2 Hz, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = -32.0 (t, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 25.3 Hz, 1B, BCF₂CF₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CD₃CN): δ = -82.5 (s, 3F, CF₂CF₃), -124.1 (q, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 25.3 Hz, 2F, CF₂CF₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2243 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2262 (w, ν (C≡N)), 2236 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

K[Ag{C₂F₅BF(CN)₂}]₂ (K[Ag7₂])

Zu einer Lösung von AgNO₃ (510 mg, 3.00 mmol) in Wasser (5 mL) wurde langsam unter Rühren eine Lösung von K[C₂F₅BF(CN)₂] (1.36 g, 3.20 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das entstandene braune Öl wurde von Wasser abgetrennt und in Acetonitril (20 mL) gelöst. Anschließend wurde die Lösung unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 518 mg (944 μ mol, 31%) eines grauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₈AgB₂F₁₂KN₄ [548.68 g mol⁻¹]: C 17.51, N 10.21%; gefunden: C 17.14, N 9.90%.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₃CN): δ = 128.3 (dq, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 70.7 Hz, ²J(¹⁹F, ¹³C) = 35.9 Hz, 2C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = -13.0 (dt, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 50.7 Hz, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 25.4 Hz, 2B, C₂F₅BF) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CD₃CN): δ = -82.8 (dt br, ³J(¹⁹F, ¹⁹F) = 6.3 Hz, 6F, CF₃CF₂), -132.2 (qd br, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 25.4 Hz, ³J(¹⁹F, ¹⁹F) = 4.0 Hz, 4F, CF₃CF₂), -219.2 (qdt br, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 50.7 Hz, ⁴J(¹⁹F, ¹⁹F) = 6.0 Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2241 (w, ν (C \equiv N)), 2229 (vw, ν (C \equiv N)) cm⁻¹.

Ag[CH₃B(CN)₃] (Ag8)

Zu einer Lösung von AgNO₃ (272 mg, 1.60 mmol) in Wasser (1 mL) wurde eine Lösung von K[CH₃B(CN)₃] (215 mg, 1.50 mmol) in Methanol (1 mL) getropft. Der ausgefallene Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (5 mL) und Diethylether (10 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 226 mg (1.07 mmol, 71%) eines beigen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₄H₃AgBN₃ [211.77 g mol⁻¹]: C 22.69, H 1.43, N 19.84%; gefunden: C 22.40, H 1.17, N 18.84%.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = -0.05 (s, 3H, BCH₃) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = -0.05 (s, 3H, BCH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, DMSO-D₆): δ = 130.2 (q, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 62.2 Hz, 3C, BCN), 3.6 (q, ²J(¹³C, ¹¹B) = 39.4 Hz, 1C, BCH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -32.6 (s, 1B BCH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -32.6 (s, 1B, BCH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2912 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2837 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2241 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2227 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2206 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2241 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2228 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

11.4.4 Synthesen weiterer Übergangsmetall-Borate

Fe[BH₂(CN)₂]₂·0.5H₂O (Fe₄·0.5H₂O)

In einem 100 mL Rundkolben wurde FeCl₂·4H₂O (497 mg, 2.50 mmol) in Wasser (35 mL) gelöst und eine Lösung von H[BH₂(CN)₂] (336 mg, 5.10 mmol) in Wasser (25 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden mit einem Faltenfilter mit Celite® abfiltriert, mit 10 mL Wasser gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 351 mg (1.90 mmol, 76%) eines gelben Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₄H₄B₂FeN₄·0.5 H₂O [194.58 g mol⁻¹]: C 24.69, H 2.59, N 28.79%; gefunden: C 24.91, H 2.46, N 29.10%.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = 1.19 (q br, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.8$ Hz, 4H, BH₂) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = 1.19 (s br, 4H, BH₂) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -39.6 (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.1$ Hz, 2B, BH₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -39.6 (s, 2B, BH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3600–3100 (vw, $\nu(\text{O-H})$), 2434 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2410 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2297 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2234 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1599 (w, $\nu(\text{O-H})$) cm^{-1} .

Co[BH₂(CN)₂]₂·0.5H₂O (Co₄·0.5H₂O)

In einem 50 mL Rundkolben wurde CoCl₂·6H₂O (297 mg, 1.25 mmol) in Wasser (15 mL) gelöst und eine Lösung von H[BH₂(CN)₂] (171 mg, 2.60 mmol) in Wasser (15 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden mit einem Faltenfilter mit Celite® abfiltriert, mit 5 mL Wasser gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 154 mg (779 μmol , 65%) eines lilafarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₄H₄B₂CoN₄·0.5 H₂O [197.67 g mol⁻¹]: C 24.31, H 2.55, N 28.34%; gefunden: C 24.21, H 2.43, N 28.63%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 0.12$ (q br, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.0$ Hz, 4H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 0.13$ (s br, 4H, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -39.6$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.0$ Hz, 2B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -39.6$ (s, 2B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3600\text{--}3100$ (vw, $\nu(\text{O-H})$), 2434 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2410 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2297 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2234 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1599 (w, $\nu(\text{O-H})$) cm^{-1} .

$\text{Ni}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ni}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

In einem 50 mL Rundkolben wurde $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (297 mg, 1.25 mmol) in Wasser (15 mL) gelöst und eine Lösung von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (171 mg, 2.60 mmol) in Wasser (15 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden mit einem Faltenfilter mit Celite[®] abfiltriert, mit 5 mL Wasser gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 140 mg (537 μmol , 31%) eines hellblauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2\text{N}_4\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [260.48 g mol^{-1}]: C 18.44, H 4.64, N 21.51%; gefunden: C 18.40, H 3.91, N 21.67%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, D_2O): $\delta = 1.17$ ppm (s br, 4H, BH_2).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (400.1 MHz, D_2O): $\delta = 1.16$ ppm (s br, 4H, BH_2).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, D_2O): $\delta = -42.2$ ppm (s br, 2B, BH_2).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, D_2O): $\delta = -42.4$ ppm (s br, 2B, BH_2).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3600\text{--}3300$ (vw, $\nu(\text{O-H})$), 2394 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2294 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2244 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1606 (s, $\nu(\text{O-H})$) cm^{-1} .

$\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ (Zn_4)

Methode A: In einem 100 mL Rundkolben wurde ZnCl_2 (136 mg, 1.00 mmol) in Wasser (50 mL) gelöst und eine Lösung von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (15 mL, 132 mg, 2.00 mmol) in Wasser (15 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden mit einem Faltenfilter mit Celite[®] abfiltriert, mit 10 mL Wasser gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 87.0 mg (445 μmol , 45%) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 0.92$ (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.8$ Hz, 4H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 0.92$ (s, 4H, BH_2) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.4$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.8$ Hz, 2B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.4$ (s, 2B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2443$ (m, $\nu(\text{B-H})$), 2417 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2294 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2253 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2209 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2444$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2417 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2262 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2210 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Methode B In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Lösung von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (276 mg, 4.20 mmol) in Wasser (30 mL) mit Zink (131 mg, 2.00 mmol) versetzt und das Reaktionsgemisch vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden mit einem Faltenfilter mit Celite[®] abfiltriert, mit 10 mL Wasser gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 387 mg (1.98 mmol, 99%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2\text{N}_4\text{Zn}$ [195.10 g mol^{-1}]: C 24.62, H 2.07, N 28.72%; gefunden: C 24.48, H 2.65, N 29.07%.

^1H -NMR (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 0.93$ (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$ Hz, 4H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 0.93$ (s, 4H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 133.5$ (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 59.2$ Hz, 4C, BCN) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.4$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$ Hz, 2B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.4$ (s, 2B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2443$ (s, $\nu(\text{B-H})$), 2418 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2253 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2209 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2444$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2417 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2261 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2210 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Methode C In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Lösung von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (329 mg, 5.00 mmol) in Wasser (50 mL) mit ZnO (407 mg, 5.00 mmol) versetzt und das Reaktionsgemisch 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden mit einem Faltenfilter mit Celite[®] abfiltriert, mit 10 mL Wasser gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 433 mg (4.45 mmol, 89%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2\text{N}_4\text{Zn}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [213.12 g $\cdot\text{mol}^{-1}$]: C 22.54, H 2.84, N 26.29%; gefunden: C 22.78, H 2.60, N 27.43%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 0.92$ (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$ Hz, 4H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 0.92$ (s, 4H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 133.5$ (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 58.3$ Hz, 6C, BCN) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.4$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$ Hz, 2B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.4$ (s, 2B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2443$ (s, $\nu(\text{B-H})$), 2417 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2294 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2253 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2209 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2444$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2417 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2261 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2210 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

11.5 Synthesen zu dem Kapitel: Anorganisch-organische Hybridmaterialien basierend auf Cyanoborat-Anion

$^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ ($^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}_4]\}$)

In einem Reagenzglas wurde $\text{Fe}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ (139 mg, 750 μmol) in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (889 mg, 5.05 mmol) suspendiert und eine Stunde bei 110 $^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde das Reagenzglas mit der klaren Lösung aus dem Ölbad entnommen und bei Raumtemperatur gelagert. Das während des Abkühlens bei Raumtemperatur auskristallisierte Produkt wurde mit einer Zentrifugenfritte (P3) zehn Minuten bei 3000 U min^{-1} abfiltriert.

Ausbeute: 270 mg (502 μmol , 67%) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{B}_4\text{FeN}_{12}$ [537.63 g mol^{-1}]: C 44.68, H 5.62, N 31.26%; gefunden: C 44.76, H 5.62, N 31.34%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 9.03$ (s, 2H, NCHN), 7.70 (s, 2H, NCHCHN), 7.62 (s, 2H, NCHCHN), 4.18 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.5$ Hz, 4H, CH_2CH_3), 3.77 (s, 6H, CH_3), 1.35 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.14 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$ Hz, 8H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 9.03$ (s, 2H, NCHN), 7.70 (s, 2H, NCHCHN), 7.62 (s, 2H, NCHCHN), 4.18 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.5$ Hz, 4H, CH_2CH_3), 3.77 (s, 6H, CH_3), 1.35 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.14 (s, 8H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 134.9$ (s, 2C, NCHN), 122.2 (s, 2C, CH), 120.6 (s, 2C, CH), 42.8 (s, 2C, CH_2CH_3), 34.4 (s, 2C, CH_3), 13.8 (s, 2C, CH_2CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -39.9$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$ Hz, 4B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -39.9$ (s, 4B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3151 (m, $\nu(\text{C-H})$), 3086 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2996 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2977 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2942 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2430 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2406 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2392 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2258 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2222 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2193 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2419 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2395 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2224 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2218 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2192 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$^1\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ ($^1\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}_4]\}$)

In einem Reagenzglas wurde $\text{Fe}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ (93.0 mg, 500 μmol) in $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (498 mg, 2.40 mmol) suspendiert und eine Stunde bei 110 °C gerührt. Anschließend wurde das Reagenzglas mit der klaren Lösung aus dem Ölbad entnommen und bei Raumtemperatur gelagert. Das während des Abkühlens bei Raumtemperatur auskristallisierte Produkt wurde mit einer Zentrifugenfritte (P3) 15 Minuten bei 3600 U min^{-1} abfiltriert.

Ausbeute: 207 mg (369 μmol , 74%) eines hellgelben kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{B}_4\text{FeN}_{10}$ [559.83 g mol^{-1}]: C 52.06, H 8.07, N 23.35%; gefunden: C 52.10, H 8.17, N 23.03%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO-D_6): δ = 3.34 (m, 8H, CH_2), 3.19 (m, 4H CH_2), 2.88 (s, 6H, CH_3), 1.99 (s br, 8H, CH_2), 1.59 (m, 4H, CH_2), 1.23 (m, 4H, CH_2CH_3), 1.17 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$ Hz, 8H, BH_2), 0.84 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, DMSO-D_6): δ = 3.34 (m, 8H, CH_2), 3.19 (m, 4H CH_2), 2.88 (s, 6H, CH_3), 1.99 (s br, 8H, CH_2), 1.59 (m, 4H, CH_2), 1.23 (m, 4H, CH_2CH_3), 1.17 (s, 8H, BH_2), 0.84 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO-D_6): δ = 60.9 (s, 4C, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 60.4 (s, 4C, $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$), 45.0 (s, 2C, NCH_3), 22.4 (s, 2C, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 18.5 (s, 2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 16.8 (s, 2C, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 10.9 (s, 2C, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, DMSO-D_6): δ = -39.6 (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$ Hz, 4B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, DMSO-D_6): δ = -39.6 (s, 2B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3023 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2963 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2931 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2876 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2398 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2380 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2257 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2225 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2194 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2387 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2228 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2218 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2193 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\} (^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}_4]\})$

In einem Reagenzglas wurde $\text{Co}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ (28.0 mg, 150 μmol) in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (281 mg, 1.60 mmol) suspendiert und eine Stunde bei 110 °C gerührt. Anschließend wurde das Reagenzglas mit der klaren Lösung aus dem Ölbad entnommen und bei Raumtemperatur gelagert. Das während des Abkühlens bei Raumtemperatur auskristallisierte Produkt wurde mit einer Zentrifugenfritte (P3) zehn Minuten bei 2400 U min^{-1} abfiltriert.

Ausbeute: 41.0 mg (75.8 μmol , 51%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{B}_4\text{CoN}_{12}$ [540.72 g mol^{-1}]: C 44.43, H 5.59, N 31.09%; gefunden: C 44.66, H 5.67, N 31.42%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 9.05$ (s, 2H, NCHN), 7.73 (s, 2H, NCHCHN), 7.64 (s, 2H, NCHCHN), 4.15 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 4H, CH_2CH_3), 3.80 (s, 6H, CH_3), 1.37 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 0.49 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 92.3$ Hz, 8H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 9.05$ (s, 2H, NCHN), 7.73 (s, 2H, NCHCHN), 7.64 (s, 2H, NCHCHN), 4.15 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 4H, CH_2CH_3), 3.80 (s, 6H, CH_3), 1.37 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 0.50 (s, 8H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 135.3$ (s, 2C, NCHN), 122.7 (s, 2C, CH), 121.1 (s, 2C, CH), 43.2 (s, 2C, CH_2CH_3), 34.8 (s, 2C, CH_3), 14.2 (s, 2C, CH_2CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, DMSO-D_6): $\delta = -40.4$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.5$ Hz, 4B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, DMSO-D_6): $\delta = -40.4$ (s, 4B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3151$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3087 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2997 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2977 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2944 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2428 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2408 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2392 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2261 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2227 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2192 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2420$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2396 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2230 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2191 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

 $^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\} (^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}_4]\})$

In einem Reagenzglas wurde $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ (195 mg, 1.00 mmol) in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (536 mg, 3.05 mmol) suspendiert und eine Stunde bei 110 °C gerührt. Anschließend wurde das Reagenzglas mit der klaren Lösung aus dem Ölbad entnommen und bei Raumtemperatur gelagert. Das während des Abkühlens bei Raumtemperatur auskristallisierte Produkt wurde mit einer Zentrifugenfritte (P3) zehn Minuten bei 3000 U min^{-1} abfiltriert.

Ausbeute: 365 mg (646 μmol , 65%) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{20}H_{30}B_4N_{12}Zn \cdot H_2O$ [$565.18 \text{ g mol}^{-1}$]: C 42.50, H 5.71, N 29.74%; gefunden: C 42.51, H 5.62, N 29.91%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 9.07$ (s, 2H, NCHN), 7.75 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.7 \text{ Hz}$, 2H, NCHCHN), 7.66 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.7 \text{ Hz}$, 2H, NCHCHN), 4.18 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$, 4H, CH_2CH_3), 3.83 (s, 6H, CH_3), 1.41 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$, 6H, CH_2CH_3), 0.92 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0 \text{ Hz}$, 8H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 9.07$ (s, 2H, NCHN), 7.75 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.7 \text{ Hz}$, 2H, NCHCHN), 7.66 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.7 \text{ Hz}$, 2H, NCHCHN), 4.18 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$, 4H, CH_2CH_3), 3.83 (s, 6H, CH_3), 1.41 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$, 6H, CH_2CH_3), 0.92 (s, 8H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 136.3$ (s, 2C, NCHN), 133.5 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 58.4 \text{ Hz}$, 8C, BCN), 123.6 (s, 2C, CH), 122.0 (s, 2C, CH), 44.2 (s, 2C, CH_2CH_3), 35.8 (s, 2C, CH_3), 15.1 (s, 2C, CH_2CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.4$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0 \text{ Hz}$, 4B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.4$ (s, 4B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3152$ (m, $\nu(\text{C-H})$), 3086 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2996 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2977 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2942 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2430 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2408 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2393 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2257 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2227 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2194 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2406$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2380 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2252 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2218 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2195 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$^1\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ ($^1\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}_4]\}$)

In einem Reagenzglas wurde $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ (195 mg, 1.00 mmol) in $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (755 mg, 3.05 mmol) suspendiert und eine Stunde bei 110 °C gerührt. Dann wurde das Reagenzglas mit der klaren Lösung aus dem Ölbad entnommen und bei Raumtemperatur gelagert. Das während des Abkühlens bei Raumtemperatur auskristallisierte Produkt wurde mit einer Zentrifugenfritte (P3) 25 Minuten bei 3000 U min^{-1} abfiltriert.

Ausbeute: 334 mg (532 μmol , 53%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{26}H_{48}B_4N_{10}Zn \cdot H_2O$ [$627.38 \text{ g mol}^{-1}$]: C 49.78, H 8.03, N 22.33%; gefunden: C 50.37, H 8.01, N 22.25%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 3.67$ (m, 8H, CH_2), 3.28 (m, 4H CH_2), 2.97 (s, 6H, CH_3), 2.07 (s, 8H, CH_2), 1.68 (m, 4H, CH_2), 1.32 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.93 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4 \text{ Hz}$, 6H, CH_2CH_3), 0.93 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0 \text{ Hz}$, 8H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 3.67$ (m, 8H, CH_2), 3.28 (m, 4H CH_2), 2.97 (s, 6H, CH_3), 2.07 (s, 8H, CH_2), 1.68 (m, 4H, CH_2), 1.32 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.93 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 0.93 (s br, 4H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 133.4$ (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 59.0$ Hz, 8C, BCN), 63.4 (s, 4C, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 62.9 (s, 4C, $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$), 47.5 (s, 2C, NCH_3), 24.9 (s, 2C, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 21.1 (s, 2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.2 (s, 2C, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13.5 (s, 2C, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.4$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$ Hz, 4B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.4$ (s, 4B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2965$ (m, $\nu(\text{C-H})$), 2934 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2876 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2398 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2380 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2257 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2231 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2192 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2405$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2378 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2252 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2218 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2194 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3]\} ({}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_4]\})$

In einem Reagenzglas wurde $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ (290 mg, 1.50 mmol) in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (660 mg, 3.75 mmol) suspendiert und eine Stunde bei 100 °C gerührt. Dann wurde das Reagenzglas mit der klaren Lösung aus dem Ölbad entnommen und bei Raumtemperatur gelagert. Das während des Abkühlens bei Raumtemperatur auskristallisierte Produkt wurde mit einer Zentrifugenfritte (P3) 40 Minuten bei 4000 U min^{-1} abfiltriert.

Ausbeute: 537 mg (1.46 mmol, 97%) eines hellblauen kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{B}_3\text{CuN}_8$ [369.30 g mol^{-1}]: C 39.03, H 4.64, N 30.34%; gefunden: C 43.29, H 5.65, N 30.13%.

^1H -NMR (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 9.05$ (s, 1H, NCHN), 7.72 (s, 1H NCHCHN), 7.64 (s, 1H, NCHCHN), 4.15 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.43 (s, 3H, CH_3), 1.41 (s, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 0.77 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.4$, 6H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 9.05$ (s, 1H, NCHN), 7.72 (s, 1H NCHCHN), 7.64 (s, 1H, NCHCHN), 4.15 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.43 (s, 3H, CH_3), 1.41 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 0.77 (s, 4H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 135.5$ (s, 1C, NCHN), 122.9 (s, 1C, CH), 121.3 (s, 1C, CH), 43.5 (s, 2C, CH_2CH_3), 35.0 (s, 2C, CH_3), 14.4 (s, 2C, CH_2CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -40.8$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.8$, 2B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -40.8$ (s, 2B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3150 (m, $\nu(\text{C-H})$), 3102 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2999 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2977 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2943 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2422 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2392 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2243 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2204 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2194 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2417 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2396 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2244 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2218 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2204 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\} ({}^3_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_4]\})$

In einem Reagenzglas wurde $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (257 mg, 2.00 mmol) in $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (797 mg, 4.53 mmol) suspendiert und eine Stunde bei 110 °C gerührt. Dann wurde das Reagenzglas mit der klaren Lösung aus dem Ölbad entnommen und bei Raumtemperatur gelagert. Das während des Abkühlens bei Raumtemperatur auskristallisierte Produkt wurde mit einer Zentrifugenfritte (P3) 15 Minuten bei 4000 U min^{-1} abfiltriert.

Ausbeute: 261 mg (857 μmol , 43%) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{B}_2\text{CuN}_6$ [304.44 g mol^{-1}]: C 39.45, H 4.97, N 27.61%; gefunden: C 40.20, H 5.06, N 27.94%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 9.08 (s, 1H, NCHN), 7.76 (s, 1H, NCHCHN), 7.67 (s, 1H, NCHCHN), 4.18 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.43 (s, 3H, CH_3), 1.41 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.01 (q br, 4H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 9.08 (s, 1H, NCHN), 7.75 (s, 2H, NCHCHN), 7.67 (s, 1H, NCHCHN), 4.18 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.43 (s, 3H, CH_3), 1.41 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.01 (s, 4H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 135.4 (s, 1C, NCHN), 122.7 (s, 1C, CH), 121.1 (s, 1C, CH), 43.3 (s, 2C, CH_2CH_3), 34.9 (s, 2C, CH_3), 14.2 (s, 2C, CH_2CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = -41.0 (t br, 2B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = -41.2 (s, 2B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3154 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3098 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2985 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2960 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2940 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2378 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2273 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2258 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2212 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2192 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2380 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2215 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\} (2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}_4\}_2\})$

In einem Reagenzglas wurde $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (193 mg, 1.50 mmol) in $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (975 mg, 4.70 mmol) suspendiert und eine Stunde bei 110 °C gerührt. Dann wurde das Reagenzglas mit der klaren Lösung aus dem Ölbad entnommen und bei Raumtemperatur gelagert. Das während des Abkühlens bei Raumtemperatur auskristallisierte Produkt wurde mit einer Zentrifugenfritte (P3) 20 Minuten bei 3600 U min⁻¹ abfiltriert.

Ausbeute: 289 mg (861 μmol, 57%) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{CuN}_5$ [335.54 g mol⁻¹]: C 46.54, H 7.21, N 20.87%; gefunden: C 49.01, H 7.76, N 20.66%.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = 3.44 (m, 4H, CH₂), 3.28 (m, 2H NCH₂), 2.97 (s, 3H, NCH₃), 2.07 (s, 4H, CH₂), 1.68 (m, 4H, CH₂), 1.31 (m, 4H, CH₂CH₃), 0.93 (t, ³J(¹H,¹H) = 7.3 Hz, 3H, N(CH₂)₃(CH₃)), 1.00 (q br, 4H, BH₂) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = 3.44 (m, 4H, CH₂), 3.28 (m, 2H NCH₂), 2.97 (s, 3H, NCH₃), 2.07 (s, 4H, CH₂), 1.68 (m, 4H, CH₂), 1.31 (m, 4H, CH₂CH₃), 0.93 (t, ³J(¹H,¹H) = 7.3 Hz, 3H, N(CH₂)₃(CH₃)), 1.00 (s, 4H, BH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, DMSO-D₆): δ = 63.2 (s, 2C, N(CH₂)₂), 62.7 (s, 2C, N(CH₂)₂(CH₂)₂), 47.3 (s, 1C, NCH₃), 24.7 (s, 1C, NCH₂(CH₂)₂CH₃), 20.9 (s, 1C, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 19.1 (s, 1C, N(CH₂)₂CH₂CH₃), 13.3 (s, 1C, N(CH₂)₃CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -41.3 (t br, 2B, BH₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -41.3 (s, 2B, BH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2964 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2936 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2876 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2398 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2386 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2276 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2249 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2202 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2192 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2391 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2214 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

 $2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\} (2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\text{4}_3]\})$

In einem Reagenzglas wurde $\text{Cu}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (307 mg, 2.00 mmol) in $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ (1.00 g, 4.97 mmol) suspendiert und drei Stunden bei 110 °C gerührt. Dann wurde das Reagenzglas mit der klaren Lösung aus dem Ölbad entnommen und bei Raumtemperatur gelagert. Das während des Abkühlens bei Raumtemperatur auskristallisierte Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit CH₂Cl₂ (6 × 5 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 429 mg (845 μmol , 84%) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{N}_{11}$ [507.88 g mol^{-1}]: C 35.47, H 2.78, N 30.34%;
gefunden: C 35.29, H 2.72, N 30.41%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 9.07$ (s, 1H, NCHN), 7.75 (s, 1H, NCHCHN), 7.66 (s, 1H, NCHCHN), 4.17 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.83 (s, 3H, CH_3), 1.68 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.2$, 3H, BH), 1.41 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 3H, CH_2CH_3) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 9.07$ (s, 1H, NCHN), 7.75 (s, 1H, NCHCHN), 7.66 (s, 1H, NCHCHN), 4.17 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.83 (s, 3H, CH_3), 1.69 (s, 2H, BH), 1.41 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 3H, CH_2CH_3) ppm.

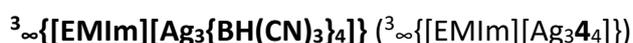
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 136.0$ (s, 2C, NCHN), 126.8 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65.2$ Hz, 12C, BCN), 123.4 (s, 2C, CH), 121.8 (s, 2C, CH), 44.0 (s, 2C, CH_2CH_3), 35.5 (s, 2C, CH_3), 14.9 (s, 2C, CH_2CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, DMSO-D_6): $\delta = -39.9$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.2$, 3B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, DMSO-D_6): $\delta = -39.9$ (s, 3B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3160$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3148 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3117 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2988 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2422 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2234 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2424$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2239 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .



In einem Reagenzglas wurde $\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (307 mg, 1.55 mmol) in $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ (780 mg, 3.88 mmol) suspendiert und eine Stunde bei 110 $^\circ\text{C}$ gerührt. Dann wurde das Reagenzglas mit der klaren Lösung aus dem Ölbad entnommen und bei Raumtemperatur gelagert. Das während des Abkühlens bei Raumtemperatur auskristallisierte Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit CH_2Cl_2 (6 \times 5 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 260 mg (327 μmol , 63%) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Ag}_3\text{B}_4\text{N}_{12}$ [794.26 g mol^{-1}]: C 27.22, H 1.90, N 24.69%;
gefunden: C 27.12, H 2.11, N 24.73%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO-D_6): $\delta = 9.08$ (s, 1H, NCHN), 7.75 (s, 1H, NCHCHN), 7.66 (s, 1H, NCHCHN), 4.18 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.83 (s, 3H, CH_3), 1.71 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.0$, 4H, BH), 1.41 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 3H, CH_2CH_3) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 9.08$ (s, 1H, NCHN), 7.75 (s, 1H, NCHCHN), 7.66 (s, 1H, NCHCHN), 4.18 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.83 (s, 3H, CH_3), 1.71 (s, 4H, BH), 1.41 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 3H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 136.2$ (s, 2C, NCHN), 126.8 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 64.8$ Hz, 8C, BCN), 123.6 (s, 2C, CH), 122.0 (s, 2C, CH), 44.1 (s, 2C, CH_2CH_3), 35.7 (s, 2C, CH_3), 15.1 (s, 2C, CH_2CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -39.9$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.4$, 4B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -39.9$ (s, 3B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3157$ (w, $\nu(\text{C-H})$), 3118 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2997 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2980 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2959 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2422 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2258 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2231 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2429$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2235 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ ($^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\mathbf{4}_3]\}$)

In einem Reagenzglas wurde $\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (414 mg, 2.10 mmol) in $[\text{BMPL}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ (900 mg, 3.88 mmol) suspendiert und zehn Minuten bei 110 °C gerührt. Dann wurde das Reagenzglas mit der klaren Lösung aus dem Ölbad entnommen und bei Raumtemperatur gelagert. Das während des Abkühlens bei Raumtemperatur auskristallisierte Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit CH_2Cl_2 (6 × 5 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 315 mg (502 μmol , 46%) eines farblosen kristallinen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{Ag}_2\text{B}_3\text{N}_{10}$ [627.62 g mol^{-1}]: C 34.45, H 3.69, N 22.32%; gefunden: C 32.06, H 3.42, N 21.98%.

^1H -NMR (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 3.42$ (m, 4H, CH_2), 3.28 (m, 2H NCH_2), 2.96 (s, 3H, NCH_3), 2.07 (s, 4H, CH_2), 1.72 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 96.5$, 3H, BH), 1.68 (m, 2H, CH_2), 1.32 (m, 2H, CH_2CH_3), 0.93 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 3H, $\text{N}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)$) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 3.42$ (m, 4H, CH_2), 3.28 (m, 2H NCH_2), 2.96 (s, 3H, NCH_3), 2.07 (s, 4H, CH_2), 1.72 (s, 3H, BH), 1.68 (m, 4H, CH_2), 1.32 (m, 2H, CH_2CH_3), 0.93 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 3H, $\text{N}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 126.8$ (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 64.5$ Hz, 9C, BCN), 63.4 (s, 2C, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 62.9 (s, 2C, $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$), 47.5 (s, 1C, NCH_3), 24.9 (s, 1C, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 21.1 (s, 1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.3 (s, 1C, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13.5 (s, 1C, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -39.9$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.4$, 4B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -39.9$ (s, 3B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2968$ (w, $\nu(\text{C-H})$), 2939 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2878 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2429 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2361 (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2259 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2237 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2430$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2237 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

11.6 Synthesen zu dem Kapitel: Phosphan-stabilisierte Münzmetall-Komplexe von Cyanoborat-Anionen

11.6.1 Synthesen Triphenylphosphan-stabilsierter Kupfer(I)-Komplexe

$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ ($[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\mathbf{1}]_2$)

In einen Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurden $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (89.0 mg, 500 μmol) und Triphenylphosphan (PPh_3) (262 mg, 1.00 mmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 5 mL wasserfreiem CHCl_3 wurde das Reaktionsgemisch drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 313 mg (222 μmol , 89%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{P}_4$ [$1406.02 \text{ g mol}^{-1}$]: C 68.34, H 4.30, N 7.97%; gefunden: C 67.97, H 4.42, N 7.63%.

^1H -NMR (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 7.48$ (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 6H, Aryl- CH_p), 7.53 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.5$ Hz, 12H, Aryl- CH_m), 7.28 (s br, 12H, Aryl- CH_o) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 133.3$ (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11.8$ Hz, 12C, Aryl- C_o), 132.3 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 28.3$ Hz, 6C, Aryl- C_i), 130.3 (s, 6C, Aryl- C_p), 128.9 (s, 12C, Aryl- C_m), 121.7 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.9$ Hz, Hz, 4C, BCN) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -38.5$ (s, 1B, BCN) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -3.8$ (s, 2P, PPh_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -3.8$ (s, 2P, PPh_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3073$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3054 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3022 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3003 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2251 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2221 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2253$ (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2236 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2222 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(PPh₃)₂{BH(CN)₃}]₂ ([Cu(PPh₃)₂2]₂)

In einen Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurden Cu[BH(CN)₃] (153 mg, 1.00 mmol) und Triphenylphosphan (PPh₃) (524 mg, 2.00 mmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 15 mL wasserfreiem CHCl₃ wurde das Reaktionsgemisch einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 664 mg (490 μ mol, 98%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₇₈H₆₂B₂Cu₂N₆P₄ [1356.00 g mol⁻¹]: C 69.09, H 4.61, N 6.20%; gefunden: C 68.98, H 4.76, N 5.98%.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = 7.47 (t, ³J(¹H,¹H) = 7.3 Hz, 6H, Aryl-CH _{ρ}), 7.37 (t, ³J(¹H,¹H) = 7.5 Hz, 12H, Aryl-CH _{m}), 7.27 (s br, 12H, Aryl-CH _{o}), 1.70 (q, ¹J(¹¹B,¹H) = 95.2 Hz, 1H, BH) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = 7.47 (t, ³J(¹H,¹H) = 7.3 Hz, 6H, Aryl-CH _{ρ}), 7.37 (t, ³J(¹H,¹H) = 7.5 Hz, 12H, Aryl-CH _{m}), 7.27 (s br, 12H, Aryl-CH _{o}), 1.71 (s, 1H, BH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, DMSO-D₆): δ = 133.3 (d, ²J(³¹P,¹³C) = 12.0 Hz, 12C, Aryl-C _{o}), 132.4 (d, ¹J(³¹P,¹³C) = 26.7 Hz, 6C, Aryl-C _{i}), 130.3 (s, 6C, Aryl-C _{ρ}), 128.9 (s, 12C, Aryl-C _{m}) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -39.8 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 96.0 Hz, 1B, BH) ppm.

¹¹B{¹¹B}-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -39.8 (s, 1B, BH) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, DMSO-D₆): δ = -3.8 (s, 2P, PPh₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, DMSO-D₆): δ = -3.8 (s, 2P, PPh₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071 (vw, ν (C-H)), 3055 (vw, ν (C-H)), 3019 (vw, ν (C-H)), 3002 (vw, ν (C-H)), 2425 (w, ν (B-H)), 2219 (vw, ν (C \equiv N)) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2426 (vw, ν (B-H)), 2236 (m, ν (C \equiv N)), 2218 (vw, ν (C \equiv N)) cm⁻¹.

[Cu(PPh₃)₂{BF(CN)₃}]₂ ([Cu(PPh₃)₂3]₂)

In einen Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurden Cu[BF(CN)₃] (82.0 mg, 0.50 mmol) und Triphenylphosphan (PPh₃) (262 mg, 1.00 mmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 10 mL wasserfreiem CHCl₃ wurde das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 307 mg (221 μ mol, 88%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₇₈H₆₀B₂Cu₂F₂N₆P₄ [1391.98 g mol⁻¹]: C 67.30, H 4.34, N 6.04%; gefunden: C 66.92, H 4.48, N 5.86%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 7.42 (m, 6H, Aryl-CH_p), 7.31 (m, 12H, Aryl-CH_m), 7.22 (m, 12H, Aryl-CH_o) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 134.4 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 15.5$ Hz, 12C, Aryl-C_o), 131.0 (s, 6C, Aryl-C_p), 129.8 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8.7$ Hz, 12C, Aryl-C_m), 127.8 (qd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 74.7$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.4$ Hz, 6C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -17.9 (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 1B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (470.5 MHz, CD₃CN): δ = -211.9 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 1F, BF) ppm.

³¹P-NMR (202.5 MHz, CD₃CN): δ = -1.6 (s, 2P, PPh₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₃CN): δ = -1.6 (s, 2P, PPh₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3055 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3019 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3002 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2229 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2214 cm⁻¹ (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2228 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2214 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

[Cu(PPh₃)₂{C₂F₅B(CN)₃}]₂ ([Cu(PPh₃)₂6])₂

In einen 50 mL Kolben wurden Cu[C₂F₅B(CN)₃] (51.0 mg, 190 μ mol) und Triphenylphosphan (PPh₃) (99.0 mg, 380 μ mol) vorgelegt. Nach Zugabe von 15 mL Acetonitril wurde das Reaktionsgemisch drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 134 mg (84.2 μ mol, 89%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₈₂H₆₀B₂Cu₂F₁₀N₆P₄ [1592.02 g mol⁻¹]: C 61.87, H 3.80, N 5.28%; gefunden: C 63.07, H 3.89, N 5.05%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 7.45 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, 6H, Aryl-CH_p), 7.33 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.5$ Hz, 12H, Aryl-CH_m), 7.26 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.6$ Hz, 12H, Aryl-CH_o) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 134.4 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 14.5$ Hz, 12C, Aryl-C_o), 133.4 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 29.6$ Hz, 6C, Aryl-C_i), 131.3 (s, 6C, Aryl-C_p), 129.9 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8.9$ Hz, 12C, Aryl-C_m), 124.1 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 69.3$ Hz, 3C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -32.0 (t, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.3$ Hz, 1B, C₂F₅BCN) ppm.

¹⁹F-NMR (470.5 MHz, CD₃CN): δ = -82.4 (s, 3F, CF₃CF₂), -124.1 (q, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.3$ Hz, 2F, CF₃CF₂) ppm.

³¹P-NMR (202.5 MHz, CD₃CN) δ = -0.9 (s br, 2P, PPh₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₃CN): δ = -0.8 (s br, 2P, PPh₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3057 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3022 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3003 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2240 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2241 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(PPh₃)₂{C₂F₅BF(CN)₂}]₂ ([Cu(PPh₃)₂7])₂

In einen 50 mL Kolben wurden Cu[C₂F₅BF(CN)₂]₂ (102 mg, 370 μmol) und Triphenylphosphan (PPh₃) (197 mg, 740 μmol) vorgelegt. Nach Zugabe von einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (10 mL 1 zu 1) wurde das Reaktionsgemisch drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Von der entstandenen farblosen Suspension wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Acetonitril (15 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: 80.0 mg (50.7 μmol , 27%) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): δ = 7.61 (m, 30H, Aryl-CH) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = -12.0 (dt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 51.0$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.7$ Hz, 1B, C₂F₅BCN) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CD₃CN): δ = -82.7 (d, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 6.2$ Hz, 3F, CF₃CF₂), -132.1 (q, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 24.7$ Hz, 2F, CF₃CF₂), -219.3 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 51.0$ Hz, 1F, BF) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₃CN) δ = -2.2 (s br, 2P, PPh₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CD₃CN): δ = -2.2 (s br, 2P, PPh₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3065 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3059 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2231 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2236 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

¹ ∞ [Cu(PPh₃)₂{BH₂(CN)₂}] (¹ ∞ [Cu(PPh₃)₂4])

In einen Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurden Cu[BH₂(CN)₂] (32.1 mg, 250 μmol) und Triphenylphosphan (PPh₃) (131 mg, 500 μmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 10 mL wasserfreiem CHCl₃ wurde das Reaktionsgemisch drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Von der entstandenen farblosen Suspension wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 106 mg (162 μmol , 65%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₃₂BCuN₂P₂ [652.99 g mol⁻¹]: C 69.90, H 4.94, N 4.29%; gefunden: C 68.47, H 5.20, N 3.93%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 7.47$ (m, 6H, Aryl- CH_p), 7.38 (m, 12H, Aryl- CH_m), 7.29 (m, 12H, Aryl- CH_o) ppm. BH_2 -Signal wurde nicht beobachtet.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 7.47$ (m, 6H, Aryl- CH_p), 7.38 (m, 12H, Aryl- CH_m), 7.29 (m, 12H, Aryl- CH_o), 0.97 (s, 2H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 133.3$ (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12.4$ Hz, 12C, Aryl- C_o), 132.6 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 25.6$ Hz, 6C, Aryl- C_i), 130.2 (s, 6C, Aryl- C_p), 128.8 (s, 12C, Aryl- C_m) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.3$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.4$ Hz, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -41.3$ (s, 1B, BH_2) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -3.8$ (s, 2P, PPh_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -3.8$ (s, 2P, PPh_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3069$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3055 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3002 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2416 (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2394 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2374 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2265 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2208 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2418$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2396 (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2376 (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2210 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

11.6.2 Synthesen Triphenylphosphan-stablisierter Gold(I)-Komplexe

[Au(PPh_3) $\{\text{BH}(\text{CN})_3\}$] ([Au(PPh_3) $_2$])

In einem Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurden [Ph_3PAuCl] (74.0 mg, 150 μmol) und $\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (32.0 mg, 160 μmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 10 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 wurde das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Um das entstandene AgCl zu entfernen, wurde die erhaltene Suspension mittels eines Spritzenfilters abfiltriert und die farblose Lösung in einen Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) überführt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 70.0 mg (127 μmol , 85%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{AuBN}_3\text{P}$ [549.13 g mol^{-1}]: C 45.93, H 2.94, N 7.65%; gefunden: C 47.43, H 3.35, N 7.19%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.58$ (m, 15H, Aryl- CH), 2.11 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.0$ Hz, 1H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.58$ (m, 15H, Aryl-C), 2.12 (s, 1H, B) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -39.3$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 99.0$ Hz, 1B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -39.3$ (s, 1B, BH) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 44.8$ (s, 2P, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$), 29.6 (s, 1P, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3076 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3055 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3023 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2398 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2259 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2400 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2261 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2216 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Au(PPh₃){BF(CN)₃}] ([Au(PPh₃)₃])

In einem Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurden [(Ph₃P)AuCl] (148 mg, 300 μmol) und Ag[BF(CN)₃] (69.0 mg, 320 μmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 15 mL wasserfreiem CH₂Cl₂ wurde das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Um das entstandene AgCl zu entfernen, wurde die erhaltene Suspension mittels eines Spritzenfilters abfiltriert und die farblose Lösung in einen Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) überführt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 122 mg (215 μmol , 72%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂₁H₁₅AuBFN₃P [$567.12 \text{ g mol}^{-1}$]: C 44.48, H 2.67, N 7.41%; gefunden: C 47.11, H 3.07, N 7.70%.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.61 (m, 15H, Aryl-CH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 135.1 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 13.7 \text{ Hz}$, 6C, Aryl-C_o), 133.8 (d, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2.8 \text{ Hz}$, 3C, Aryl-C_p), 130.6 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12.3 \text{ Hz}$, 6C, Aryl-C_m), 127.9 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 66.8 \text{ Hz}$, 3C, Aryl-C_i), 127.7 (qd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 75.1 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.4 \text{ Hz}$, 3C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -17.9 (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.2 \text{ Hz}$, 1B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -211.9 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.2 \text{ Hz}$, 1F, BF) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 44.1 (s, 2P, [Au(PPh₃)₂]⁺), 28.9 (s, 1P, [Au(PPh₃)]⁺) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 44.1 (s, 2P, [Au(PPh₃)₂]⁺), 28.9 (s, 1P, [Au(PPh₃)]⁺) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3079 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3059 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3024 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2216 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2264 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2218 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Au(PPh₃){BH₂(CN)₂}] ([Au(PPh₃)₄])

In einem Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurden [Ph₃PAuCl] (74.0 mg, 150 μmol) und Ag[BH₂(CN)₂] (28.0 mg, 160 μmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 10 mL wasserfreiem CH₂Cl₂ wurde das Reaktionsgemisch eineinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Um das entstandene AgCl zu entfernen, wurde die erhaltene Suspension mittels eines Spritzenfilters abfiltriert und die farblose Lösung in einen Kolben mit Teflonspindel und

Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) überführt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 63.0 mg (120 μ mol, 81%) eines orangefarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{20}H_{17}AuBN_2P$ [$524.12 \text{ g mol}^{-1}$]: C 45.83, H 3.27, N 5.34%; gefunden: C 47.27, H 3.84, N 4.90%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.57$ (m, 15H, Aryl-CH), 1.28 (s br, 2H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.57$ (m, 15H, Aryl-CH), 1.28 (s, 2H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 134.5$ (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 13.6 \text{ Hz}$, 6C, Aryl- C_o), 133.0 (d, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2.3 \text{ Hz}$, 3C, Aryl- C_p), 129.9 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12.3 \text{ Hz}$, 6C, Aryl- C_m), 127.3 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 66.7 \text{ Hz}$, 3C, Aryl- C_i) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -41.9$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 96.3 \text{ Hz}$, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -41.9$ (s, 1B, BH_2) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 44.8$ (s, 2P, $[Au(PPh_3)_2]^+$), 29.4 (s, 1P, $[Au(PPh_3)]^+$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 44.8$ (s, 2P, $[Au(PPh_3)_2]^+$), 29.4 (s, 1P, $[Au(PPh_3)]^+$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3071$ (vw, $\nu(C-H)$), 3055 (vw, $\nu(C-H)$), 2355 (m, $\nu(B-H)$), 2235 (m, $\nu(C\equiv N)$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2357$ (m, $\nu(B-H)$), 2240 (s, $\nu(C\equiv N)$), 2201 (w, $\nu(C\equiv N)$) cm^{-1} .

$[Au(PPh_3)\{C_2F_5B(CN)_3\}]$ ($[Au(PPh_3)6]$)

In einem Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) wurden $[Ph_3PAuCl]$ (74.0 mg, 150 μ mol) und $Ag[C_2F_5B(CN)_3]$ (51.0 mg, 16 μ mol) vorgelegt. Nach Zugabe von 10 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 wurde das Reaktionsgemisch vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Um das entstandene AgCl zu entfernen, wurde die erhaltene Suspension mittels eines Spritzenfilters abfiltriert und die farblose Lösung in einen Kolben mit Teflonspindel und Glasgewinde (Rettberg, Göttingen) überführt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 92.0 mg (140 μ mol, 92%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{15}AuBF_5N_3P$ [$667.14 \text{ g mol}^{-1}$]: C 41.41, H 2.27, N 6.30%; gefunden: C 43.19, H 2.22, N 6.07%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.58$ (m, 15H, Aryl-CH) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -32.0$ (t br, 1B, C_2F_5B) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (470.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -82.0$ (s, 3F, CF_3CF_2), -122.8 (q br, 2F, CF_3CF_2) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 44.1$ (s, 2P, $[Au(PPh_3)_2]^+$), 28.9 (s, 1P, $[Au(PPh_3)]^+$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3073 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3054 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2276 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2223 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2278 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2224 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

11.6.3 Synthesen Triphenylphosphan-stabilisierter Silber(I)-Komplexe

$^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ ($^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\mathbf{2}]$)

$\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (198 mg, 1.00 mmol) und Triphenylphosphan (PPh_3) (262 mg, 1.00 mmol) wurden in Acetonitril (10 mL) gelöst und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 448 mg (974 μmol , 97%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{AgBN}_3\text{P}$ [$460.03 \text{ g mol}^{-1}$]: C 54.83, H 3.51, N 9.13%; gefunden: C 54.86, H 3.75, N 9.18%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): δ = 7.46 (m, 15H, Aryl-CH), 1.80 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.5 \text{ Hz}$, 1H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): δ = 7.42 (m, 15H, Aryl-CH), 1.80 (s, 1H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): δ = 134.5 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 16.5 \text{ Hz}$, 6C, Aryl- C_o), 132.1 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 32.6 \text{ Hz}$, 3C, Aryl- C_i), 132.0 (s, 3C, Aryl- C_p), 130.3 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10.1 \text{ Hz}$, 6C, Aryl- C_m), 128.3 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65.5 \text{ Hz}$, 3C, BCN) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): δ = -40.1 ppm (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.5 \text{ Hz}$, 1B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): δ = -40.1 ppm (s, 1B, BH) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_3CN): δ = 10.8 (m, 1P, PPh_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_3CN): δ = 10.8 (m, 1P, PPh_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3073 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3053 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3032 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3003 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2429 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2229 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2431 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2232 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ ($^3_{\infty}[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\mathbf{3}]$)

$\text{Ag}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (216 mg, 1.00 mmol) und Triphenylphosphan (PPh_3) (262 mg, 1.00 mmol) wurden in Acetonitril (10 mL) gelöst und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 445 mg (931 μmol , 93%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{21}H_{15}AgBFN_3P$ [$478.02 \text{ g mol}^{-1}$]: C 52.77, H 3.16, N 8.79%;
gefunden: C 52.39, H 3.06, N 9.88%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.47$ (m, 15H, Aryl-CH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 134.5$ (d, $^2J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 16.5 \text{ Hz}$, 6C, Aryl- C_o), 132.0 (d, $^1J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 32.8 \text{ Hz}$, 3C, Aryl- C_i), 131.9 (s, 3C, Aryl- C_p), 130.2 (d, $^3J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 10.1 \text{ Hz}$, 6C, Aryl- C_m), 123.2 (dq, $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 74.8 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 37.4 \text{ Hz}$, 3C, BCN) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -17.8$ (d, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 44.2 \text{ Hz}$, 1B, BF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -212.0$ (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 44.2 \text{ Hz}$, 1F, BF) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_3CN): $\delta = 11.0$ (m, 1P, PPh_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_3CN): $\delta = 11.0$ (m, 1P, PPh_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3072$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3056 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3004 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2276 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2242 cm^{-1} (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2215 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2257$ (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2230 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$^1_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ ($^1_\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\mathbf{4}]$)

$\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (173 mg, 1.00 mmol) und Triphenylphosphan (PPh_3) (524 mg, 2.00 mmol) wurden in Acetonitril (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene graue Feststoff wurde abfiltriert, mit Acetonitril ($1 \times 5 \text{ mL}$) gewaschen und im Feinvakuum ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet.

Ausbeute: 510 mg (731 μmol , 73%) eines grauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{38}H_{32}AgBN_2P_2$ [$697.31 \text{ g mol}^{-1}$]: C 65.45, H 4.63, N 4.02%;
gefunden: C 65.34, H 4.68, N 4.03%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 7.45$ (m, 30H, Aryl-CH), 0.94 (q, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 93.2 \text{ Hz}$, 2H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 7.45$ (m, 15H, Aryl-CH), 0.94 (s, 2H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 133.5$ (d, $^2J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 16.2 \text{ Hz}$, 12C, Aryl- C_o), 131.3 (d, $^1J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 27.7 \text{ Hz}$, 6C, Aryl- C_i), 130.9 (s, 6C, Aryl- C_p), 129.3 (d, $^3J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 9.2 \text{ Hz}$, 12C, Aryl- C_m) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = -41.4$ (t, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 94.3 \text{ Hz}$, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = -41.4$ (s, 1B, BH_2) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 9.0$ (s br, 2P, PPh_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 9.0$ (s br, 2P, PPh_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3052 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3019 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3002 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2402 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2383 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2208 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2194 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2402 (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2385 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2210 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2197 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Ag(PPh₃)₂{BH₂(CN)₂}]₂ ([Ag(PPh₃)₄])₂

Ag[BH₂(CN)₂] (344 mg, 2.00 mmol) und Triphenylphosphan (PPh₃) (524 mg, 2.00 mmol) wurden in Acetonitril (15 mL) gelöst und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene graue Feststoff ${}^1\infty\{[(\text{PPh}_3)_2\text{Ag}(\text{BH}_2(\text{CN})_2)]\}$ (264 mg, 0.38 mmol) wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert und das Filtrat mittels eines Rotationsverdampfer eingengt. Der erhaltene farblose kristalline Feststoff wurde mit Acetonitril gewaschen (5 × 2 mL), um das überschüssige Ag[BH₂(CN)₂] zu entfernen, und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 520 mg (1.20 mmol, 60%) eines weißen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂₀H₁₇AgBN₂P [$870.04 \text{ g mol}^{-1}$]: C 55.22, H 3.94, N 6.44%; gefunden: C 56.78, H 3.86, N 6.31%.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = 7.49 (m, 15H, Aryl-CH), 0.94 (q, ${}^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.1 \text{ Hz}$, 2H, BH₂) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆): δ = 7.49 (m, 15H, Aryl-CH), 0.94 (s, 2H, BH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, DMSO-D₆): δ = 133.5 (d, ${}^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 16.6 \text{ Hz}$, 12C, Aryl-C_o), 131.2 (d, ${}^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 30.5 \text{ Hz}$, 6C, Aryl-C_i), 131.0 (s, 6C, Aryl-C_p), 129.3 (d, ${}^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9.7 \text{ Hz}$, 12C, Aryl-C_m) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -41.4 (t, ${}^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.1 \text{ Hz}$, 1B, BH₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, DMSO-D₆): δ = -41.4 (s, 1B, BH₂) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, DMSO-D₆): δ = 9.7 (s br, 1P PPh₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, DMSO-D₆): δ = 9.9 (s br, 1P, PPh₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3073 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3055 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3019 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3004 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2394 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2380 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2221 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2202 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Ag(PPh₃)₂{B(CN)₄}]₂ ([Ag(PPh₃)₂1])₂

Ag[B(CN)₄] (146 mg, 650 μmol) und Triphenylphosphan (PPh₃) (341 mg, 1.30 mmol) wurden in Acetonitril (25 mL) gelöst und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 413 mg (276 μmol , 85%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{Ag}_2\text{N}_8\text{P}_4$ [$1494.68 \text{ g mol}^{-1}$]: C 64.29, H 4.05, N 7.50%; gefunden: C 64.11, H 4.10, N 7.71%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.44$ (m, 30H, Aryl-CH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 134.5$ (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 16.1 \text{ Hz}$, 12C, Aryl- C_o), 132.1 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 29.7 \text{ Hz}$, 6C, Aryl- C_i), 131.9 (s, 6C, Aryl- C_p), 130.2 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9.7 \text{ Hz}$, 12C, Aryl- C_m), 123.2 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.9 \text{ Hz}$, 4C, BCN) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -38.6$ (s, 1B, BCN) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 9.8$ (s br, 2P, PPh_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 9.8$ (s, 2P, PPh_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3071$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3057 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3032 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3002 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2223 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2238$ (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2224 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ ($[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\mathbf{6}]_2$)

$\text{Ag}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ (316 mg, 1.00 mmol) und Triphenylphosphan (PPh_3) (524 mg, 2.00 mmol) wurden in Acetonitril (25 mL) gelöst und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 696 mg (443 μmol , 89%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{82}\text{H}_{60}\text{Ag}_2\text{B}_2\text{F}_{10}\text{N}_6\text{P}_4$ [$1572.79 \text{ g mol}^{-1}$]: C 62.62, H 3.85, N 5.34%; gefunden: C 59.13, H 3.10, N 5.38%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.50$ (m, 6H, Aryl-CH), 7.37 (m, 24H, Aryl-CH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 134.5$ (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 16.1 \text{ Hz}$, 12C, Aryl- C_o), 132.2 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 29.6 \text{ Hz}$, 6C, Aryl- C_i), 131.9 (s, 6C, Aryl- C_p), 130.2 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9.7 \text{ Hz}$, 12C, Aryl- C_m), 124.2 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 69.1 \text{ Hz}$, 3C, BCN) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -32.0$ (t, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.3 \text{ Hz}$, 1B, $\text{C}_2\text{F}_5\text{BCN}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -82.4$ (s, 3F, CF_3CF_2), -124.1 (q, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.3 \text{ Hz}$, 2F, CF_3CF_2) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_3CN): $\delta = 9.8$ (s br, 2P, PPh_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_3CN): $\delta = 9.8$ (s br, 2P, PPh_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3070$ (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3057 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 3003 (vw, $\nu(\text{C-H})$), 2223 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2238$ (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

11.7 Synthesen zu dem Kapitel: Silber(I)-Komplexe mit mono- und bidentaten Stickstoff-Liganden

11.7.1 Synthesen von (2,2'-Bipyridin)silber(I)-Boraten



AgNO₃ (340 mg, 2.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (312 mg, 2.00 mmol) wurden in Wasser (40 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der gelben Suspension eine Lösung von K[BH(CN)₃] (264 mg, 2.05 mmol) in Wasser (5 mL) getropft und die Reaktionsmischung weitere zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das farblose Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 20 mL) und Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 636 mg (1.80 mmol, 90%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₁₃H₉AgBN₅ [353.93 g mol⁻¹]: C 44.12, H 2.56, N 19.79%; gefunden: C 43.77, H 2.27, N 19.42%.

¹H-NMR (400.1 MHz CD₃CN): δ = 8.68 (d br, ³J(¹H,¹H) = 5.0 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 0.9 Hz, 2H, Aryl-CH-6,6'), 8.29 (d, ³J(¹H,¹H) = 8.1 Hz, 2H, Aryl-CH-3,3'), 8.07 (t, ³J(¹H,¹H) = 7.9 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 1.7 Hz, 2H, Aryl-CH-4,4'), 7.59 (m, 2H, Aryl-CH-5,5'), 1.80 (q, ¹J(¹¹B,¹H) = 98.0 Hz, 1H, BH) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.68 (dq, ³J(¹H,¹H) = 5.0 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 0.9 Hz, 2H, Aryl-CH-6,6'), 8.29 (d, ³J(¹H,¹H) = 8.1 Hz, 2H, Aryl-CH-3,3'), 8.07 (td, ³J(¹H,¹H) = 7.9 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 1.7 Hz, 2H, Aryl-CH-4,4'), 7.59 (m, 2H, Aryl-CH-5,5'), 1.80 (s, 1H, BH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₃CN): δ = 152.9 (s, 2C, Aryl-C-2,2'), 151.7 (s, 2C, Aryl-C-6,6'), 140.1 (s, 2C, Aryl-C-4,4'), 128.2 (q, ¹J(¹³C,¹¹B) = 66.0 Hz, 3C, BCN), 126.6 (s, 2C, Aryl-C-5,5'), 123.6 (s, 2C, Aryl-C-3,3') ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = -40.1 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 98.0 Hz, 1B, BH) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = -40.1 (s, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2433 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2229 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

${}^2_{\infty}[\text{Ag}_2(\text{bpy})(\text{CN})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (${}^2_{\infty}[\text{Ag}_2(\text{bpy})(\text{CN})_2]$)

Durch Lagerung der Verbindung ${}^1_{\infty}[\text{Ag}(\text{bpy})(\text{BH}(\text{CN})_3)]$ an Luft wurde die Verbindung ${}^2_{\infty}[\text{Ag}_2(\text{bpy})(\text{CN})(\text{BH}(\text{CN})_3)]$ als brauner kristalliner Feststoff, mittels Kristallisation aus Acetonitril, erhalten.

${}^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz DMSO- D_6): $\delta = 8.68$ (dq, ${}^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 5.0$ Hz, ${}^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 0.9$ Hz, 2H, Aryl-CH-6,6'), 8.29 (d, ${}^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-3,3'), 8.07 (td, ${}^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7.9$ Hz, ${}^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 1.7$ Hz, 2H, Aryl-CH-4,4'), 7.59 (m, 2H, Aryl-CH-5,5'), 1.80 (q, ${}^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 97.0$ Hz, 1H, BH) ppm.

${}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 8.68$ (dq, ${}^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 5.0$ Hz, ${}^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 0.9$ Hz, 2H, Aryl-CH-6,6'), 8.29 (d, ${}^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-3,3'), 8.07 (td br, ${}^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7.9$ Hz, ${}^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 1.7$ Hz, 2H, Aryl-CH-4,4'), 7.59 (m, 2H, Aryl-CH-5,5'), 1.80 (s, 1H, BH) ppm.

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO- D_6): $\delta = 151.3$ (s, 2C, Aryl-C-2,2'), 149.1 (s, 2C, Aryl-C-6,6'), 145.2 (s, 1C, $\mu^2\text{CN}$), 139.9 (s, 2C, Aryl-C-4,4'), 126.1 (q, ${}^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 66.1$ Hz, 2C, BCN), 125.8 (s, 2C, Aryl-C-5,5'), 122.4 (s, 2C, Aryl-C-3,3') ppm.

${}^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -38.9$ (d, ${}^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 97.0$ Hz, 1B, BH) ppm.

${}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -38.9$ (s, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2406$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2259 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2209 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2141 (w, $\nu(\mu\text{-C}\equiv\text{N})$), 2135 (w, $\nu(\mu\text{-C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

 ${}^1_{\infty}[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ (${}^1_{\infty}[\text{Ag}(\text{bpy})_3]$)

AgNO_3 (170 mg, 1.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (156 mg, 1.00 mmol) wurden in Wasser (40 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der gelben Suspension eine Lösung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (147 mg, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft und die Reaktionsmischung weitere zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das farblose Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×10 mL) und Diethylether (2×10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 281 mg (755 μmol , 76%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{AgBFN}_5$ [371.92 g mol^{-1}]: C 41.98, H 2.17, N 18.83%; gefunden: C 42.03, H 1.73, N 18.67%.

${}^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.68$ (dq, ${}^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 5.0$ Hz, ${}^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 0.9$ Hz, 2H, Aryl-CH-6,6'), 8.28 (dt, ${}^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8.1$ Hz, ${}^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 1.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3,3'), 8.07 (td, ${}^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8.0$ Hz, ${}^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 1.8$ Hz, 2H, Aryl-CH-4,4'), 7.60 (dd, ${}^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 5.0$ Hz, ${}^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 1.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-5,5') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 153.0$ (s, 2C, Aryl-C-2,2'), 151.7 (s, 2C, Aryl-C-6,6'), 140.1 (s, 2C, Aryl-C-4,4'), 128.0 (qd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 74.7$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.3$ Hz, 3C, BCN), 126.6 (s, 2C, Aryl-C-5,5'), 123.7 (s, 2C, Aryl-C-3,3') ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -17.9$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.2$ Hz, 1B, BF) ppm.

^{19}F -NMR (376.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.9$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.2$ Hz, 1F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2239$ cm^{-1} (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2219 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$^1_{\infty}[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ ($^1_{\infty}[\text{Ag}(\text{bpy})_4]$)

AgNO_3 (340 mg, 2.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (312 mg, 2.00 mmol) wurden in Wasser (40 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der gelben Suspension eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (213 mg, 2.05 mmol) in Wasser (5 mL) unter Rühren getropft und die Reaktionsmischung weitere zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das farblose Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×20 mL) und Diethylether (2×20 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 551 mg (1.68 mmol, 84%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AgBN}_4$ [328.92 g mol^{-1}]: C 43.82, H 3.06, N 17.03%; gefunden: C 41.59, H 3.09, N 17.19%.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.68$ (dq, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.0$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-6,6'), 8.28 (dt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3,3'), 8.06 (td, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.8$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.7$ Hz, 2H, Aryl-CH-4,4'), 7.58 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.0$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-5,5'), 1.07 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.8$ Hz, 2H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.68$ (dq, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.0$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-6,6'), 8.28 (dt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3,3'), 8.06 (td, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.8$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.7$ Hz, 2H, Aryl-CH-4,4'), 7.58 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.0$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-5,5'), 1.07 (s, 2H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 153.1$ (s, 2C, Aryl-C-2,2'), 151.7 (s, 2C, Aryl-C-6,6'), 140.1 (s, 2C, Aryl-C-4,4'), 135.4 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 59.0$ Hz, 2C, BCN), 126.5 (s, 2C, Aryl-C-5,5'), 123.6 (s, 2C, Aryl-C-3,3') ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.0$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.0$ Hz, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.0$ (s, 2B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2396$ (m, $\nu(\text{B-H})$), 2375 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2221 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

11.7.2 Synthesen von Mono(pyridin)silber(I)-Komplexen

$^2_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}] [^2_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})_2]]$

Zu einer Lösung von AgNO_3 (509 mg, 3.00 mmol) in Wasser (30 mL) wurde Pyridin (Py) (484 μL , 474 mg, 6.00 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde unter Rühren zu der farblosen Lösung eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (393 mg, 3.05 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×20 mL) und Diethylether (2×20 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 717 mg (2.58 mmol, 86%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{AgBN}_4$ [$276.84 \text{ g mol}^{-1}$]: C 34.71, H 2.18, N 20.24%; gefunden: C 34.40, H 2.39, N 20.49%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.53$ (m, 2H, Aryl- CH_o), 7.89 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.6$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$ Hz, 1H, Aryl- CH_p), 7.49 (m, 2H, Aryl- CH_m), 1.81 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 98.0$ Hz, 1H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.53$ (m, 2H, Aryl- CH_o), 7.89 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.6$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$ Hz, 1H, Aryl- CH_p), 7.49 (m, 2H, Aryl- CH_m), 1.81 (s, 1H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 151.7$ (s, 2C, Aryl- C_o), 139.2 (s, 1C, Aryl- C_p) 128.2 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65.6$ Hz, 3C, BCN), 125.9 (s, 2C, Aryl- C_m) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.1$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 98.0$ Hz, 1B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.1$ (s, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2412$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2224 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$^2_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}] [^2_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})_3]]$

Zu einer Lösung von AgNO_3 (170 mg, 1.00 mmol) in Wasser (10 mL) wurde Pyridin (Py) (165 μL , 158 mg, 2.00 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde unter Rühren zu der farblosen Lösung eine Lösung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (147 mg, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×10 mL) und Diethylether (2×10 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 190 mg (644 μmol , 64%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_8\text{H}_5\text{AgBFN}_4$ [$294.83 \text{ g mol}^{-1}$]: C 32.59, H 1.71, N 19.00%; gefunden: C 32.48, H 1.76, N 18.51%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.53$ (m, 2H, Aryl- CH_o), 7.91 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.7$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.7$ Hz, 1H, Aryl- CH_p), 7.50 (m, 2H, Aryl- CH_m) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 151.8$ (s, 2C, Aryl- C_o), 139.1 (s, 1C, Aryl- C_p) 127.8 (qd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 74.8$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.4$ Hz, 3C, BCN), 125.9 (s, 2C, Aryl- C_m) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -17.9$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 1B, BF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.9$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 1B, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2239$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$^1_\infty[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ ($^2_\infty[\text{Ag}(\text{Py})_4]$)

Zu einer Lösung von AgNO_3 (509 mg, 3.00 mmol) in Wasser (30 mL) wurde Pyridin (Py) (484 μL , 474 mg, 6.00 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde unter Rühren zu der farblosen Lösung eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (317 mg, 3.05 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×20 mL) und Diethylether (2×20 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 660 mg (2.61 mmol, 87%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{AgBN}_3$ [251.83 g mol^{-1}]: C 33.39, H 2.80, N 16.69%; gefunden: C 32.82, H 2.86, N 16.68%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.53$ (m, 2H, Aryl- CH_o), 7.87 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.7$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$ Hz, 1H, Aryl- CH_p), 7.47 (m, 2H, Aryl- CH_m), 1.09 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.5$ Hz, 2H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.53$ (m, 2H, Aryl- CH_o), 7.87 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.7$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$ Hz, 1H, Aryl- CH_p), 7.47 (m, 2H, Aryl- CH_m), 1.09 (s, 2H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 151.7$ (s, 2C, Aryl- C_o), 138.9 (s, 1C, Aryl- C_p) 135.8 (q br, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 50.2$ Hz, 2C, BCN), 125.8 (s, 2C, Aryl- C_m) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.1$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.8$ Hz, 1B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.1$ (s, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2412$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2224 (vs, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\text{Ag}(3\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ ($[\text{Ag}(3\text{-NCPy})_3]$)

AgNO_3 (340 mg, 2.00 mmol) und 3-Pyridincarbonitril (3-NCPy) (460 mg, 4.00 mmol) wurden in Wasser (20 mL) gelöst und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der farblosen Suspension eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (193 mg, 1.50 mmol) in Wasser (5 mL) getropft und die Reaktionsmischung weitere fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das

Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×10 mL) und Diethylether (2×10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 523 mg (1.74 mmol, 87%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_9H_5AgBN_5$ [$301.85 \text{ g mol}^{-1}$]: C 35.81, H 1.67, N 23.20%; gefunden: C 34.90, H 1.86, N 22.95%.

1H -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.89$ (m, 1H, Aryl-CH), 8.80 (m, 1H, Aryl-CH), 8.11 (m, 1H, Aryl-CH), 7.53 (m, 1H, Aryl-CH), 1.79 (q, $^1J(^{11}B, ^1H) = 98.0$ Hz, 1H, BH) ppm.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.89$ (m, 1H, H_{py}), 8.80 (m, 1H, Aryl-CH), 8.11 (m, 1H, Aryl-CH), 7.53 (m, 1H, Aryl-CH), 1.79 (s, 1H, BH) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 154.2$ (s, 1C, Aryl-C), 153.5 (s, 1C, Aryl-C), 140.8 (s, 1C, Aryl-C), 128.2 (q, $^1J(^{13}C, ^{11}B) = 65.8$ Hz, 3C, BCN), 124.9 (s, 1C, Aryl-C) 117.7 (s, 1C, CN), 110.9 (s, 1C, Aryl-C) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (d, $^1J(^{11}B, ^1H) = 98.0$ Hz, 1B, BH) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (s, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2461$ (vw, $\nu(B-H)$), 2413 (m, $\nu(B-H)$), 2255 (w, $\nu(C\equiv N)$), 2239 (m, $\nu(C\equiv N)$) cm^{-1} .

$^2_{\infty}[Ag(3-NCPy)\{BH_2(CN)_2\}]$ ($^2_{\infty}[Ag(3-NCPy)4]$)

$AgNO_3$ (340 mg, 2.00 mmol) und 3-Pyridincarbonitril (3-NCPy) (416 mg, 4.00 mmol) wurden in Wasser (15 mL) gelöst und sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der farblosen Suspension eine Lösung von $K[BH_2(CN)_2]$ (213 mg, 2.05 mmol) in Wasser (5 mL) getropft und die Reaktionsmischung weitere fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3×10 mL) und Diethylether (3×10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 422 mg (1.52 mmol, 76%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{16}H_{12}Ag_2B_2N_8$ [$553.68 \text{ g mol}^{-1}$]: C 34.71, H 2.18, N 20.24%; gefunden: C 34.39, H 2.30, N 20.51%.

1H -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.89$ (m, 1H, Aryl-CH), 8.79 (m, 1H, Aryl-CH), 8.12 (m, 1H, Aryl-CH), 7.54 (m, 1H, Aryl-CH), 1.08 (q, $^1J(^{11}B, ^1H) = 95.1$ Hz, 2H, BH_2) ppm.

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.89$ (s, 1H, Aryl-CH), 8.79 (m, 1H, Aryl-CH), 8.12 (m, 1H, Aryl-CH), 7.54 (m, 1H, Aryl-CH), 1.07 (s, 1H, BH_2) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): 154.2 (s, 1C, Aryl-C), 153.6 (s, 1C, Aryl-C), 141.0 (s, 1C, Aryl-C), 135.0 (s br, 2C, BCN), 125.0 (s, 1C, Aryl-C) 117.6 (s, 1C, CN), 111.0 (s, 1C, Aryl-C) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.1$ (t, $^1J(^{11}B, ^1H) = 96.1$ Hz, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.1$ (s, 1B, BH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2388$ (s, $\nu(\text{B-H})$), 2239 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2214 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$^2_{\infty}[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ ($^2_{\infty}[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\mathbf{3}]$)

AgNO_3 (255 mg, 1.50 mmol) und 4-Pyridincarbonitril (4-NCPy) (312 mg, 3.00 mmol) wurden in Wasser (25 mL) gelöst und vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der farblosen Suspension eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (193 mg, 1.50 mmol) in Wasser (5 mL) getropft und die Reaktionsmischung weitere fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×15 mL) und Diethylether (2×15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 348 mg (1.16 mmol, 77%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_9\text{H}_5\text{AgBN}_5$ [$301.85 \text{ g mol}^{-1}$]: C 35.81, H 1.67, N 23.20%; gefunden: C 35.25, H 1.79, N 23.42%.

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.76$ (m, 2H, Aryl-CH), 7.69 (m, 2H, Aryl-CH), 1.81 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 98.0$ Hz, 1H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.76$ (m, 2H, Aryl-CH), 7.69 (m, 2H, Aryl-CH), 1.81 (s, 1H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 151.7$ (s, 2C, Aryl-C), 128.2 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65.8$ Hz, 3C, BCN), 127.0 (s, 2C, Aryl-C), 121.8 (s, 1C, Aryl-C), 117.4 (s, 1C, CN) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.1$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 98.0$ Hz, 1B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.1$ (s, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2469$ (m, $\nu(\text{B-H})$), 2261 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2239 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ ($[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\mathbf{4}]_2$)

AgNO_3 (255 mg, 1.50 mmol) und 4-Pyridincarbonitril (4-NCPy) (312 mg, 3.00 mmol) wurden in Wasser (15 mL) gelöst und sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der farblosen Suspension eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (156 mg, 1.50 mmol) in Wasser (5 mL) getropft und die Reaktionsmischung weitere fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3×10 mL) und Diethylether (3×10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 374 mg (675 μmol , 90%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Ag}_2\text{B}_2\text{N}_8$ [$553.68 \text{ g mol}^{-1}$]: C 34.71, H 2.18, N 20.24%; gefunden: C 33.92, H 2.50, N 20.71%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.77$ (m, 2H, Aryl-CH), 7.67 (m, 2H, Aryl-CH), 1.07 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.8$ Hz, 2H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.77$ (m, 2H, Aryl-CH), 7.67 (m, 2H, Aryl-CH), 1.07 (s, 1H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 151.9$ (s, 2C, Aryl-C), 136.5 (s br, 2C, BCN), 126.7 (s, 2C, Aryl-C), 121.3 (s, 1C, Aryl-C), 117.5 (s, 1C, CN) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.1$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.8$ Hz, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.1$ (s, 1B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2388$ (s, $\nu(\text{B-H})$), 2253 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2223 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$^1_\infty[\text{Ag}(4\text{-tBuPy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ ($^1_\infty[\text{Ag}(4\text{-tBuPy})_2\mathbf{4}]$)

$\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (173 mg, 1.00 mmol) wurde in Acetonitril (10 mL) gelöst und mit 4-tert-Butylpyridin (4-tBuPy) (292 μL , 270 mg, 2.00 mmol) versetzt. Das Lösemittel wurde langsam abgedampft und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 437 mg (986 μmol , 98%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{AgBN}_4$ [443.15 g mol^{-1}]: C 54.21, H 6.37, N 12.64%;
gefunden: C 54.45, H 6.45, N 12.37%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.44$ (m, 4H, Aryl-CH), 7.47 (m, 4H, Aryl-CH), 1.32 (s, 18H, CH_3), 1.07 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.0$ Hz, 2H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.44$ (m, 4H, Aryl-CH), 7.47 (m, 4H, Aryl-CH), 1.32 (s, 18H, CH_3), 1.07 (s, 2H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 162.8$ (s, 2C, Aryl-C), 151.3 (s, 4C, Aryl-C), 135.9 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 57.9$ Hz, 2C, BCN), 122.6 (s, 4C, Aryl-C), 35.6 (s, 2C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.5 (s, 6C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.0$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.0$ Hz, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.0$ (s, 1B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2382$ (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2371 (vs, $\nu(\text{B-H})$), 2261 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2210 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$^1\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ ($^1\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\mathbf{3}]$)

Zu einer Lösung von AgNO_3 (340 mg, 2.00 mmol) in Wasser (20 mL) wurde 3,5-Lutidin (3,5-Me₂Py) (456 μL , 429 mg, 4.00 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde unter Rühren zu der farblosen Lösung eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (258 mg, 2.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 \times 15 mL) und Diethylether (2 \times 15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 527 mg (1.72 mmol, 86%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{AgBN}_4$ [$304.90 \text{ g mol}^{-1}$]: C 39.39, H 3.31, N 18.38%; gefunden: C 39.31, H 3.21, N 18.01%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): δ = 8.18 (m, 2H, Aryl-CH), 7.55 (m, 1H, Aryl-CH), 2.31 (s, 6H, CH_3), 1.81 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 98.0 \text{ Hz}$, 1H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): δ = 8.18 (m, 2H, Aryl-CH), 7.55 (m, 1H, Aryl-CH), 2.31 (s, 6H, CH_3), 1.81 (s, 1H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): δ = 149.1 (s, 2C, Aryl-C), 140.4 (s, 2C, Aryl-C), 135.4 (s, 1C, Aryl-C), 18.2 (s, 2C, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): δ = -40.1 (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 98.0 \text{ Hz}$, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2414$ (m, $\nu(\text{B-H})$), 2239 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

 $^1\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ ($^1\infty[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\mathbf{4}]_2$)

Zu einer Lösung von AgNO_3 (340 mg, 2.00 mmol) in Wasser (20 mL) wurde 3,5-Lutidin (3,5-Me₂Py) (456 μL , 429 mg, 2.85 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde unter Rühren zu der farblosen Lösung eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (208 mg, 2.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 \times 15 mL) und Diethylether (2 \times 15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 526 mg (1.88 mmol, 94%) eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{AgBN}_3$ [$279.89 \text{ g mol}^{-1}$]: C 38.62, H 3.96, N 15.01%; gefunden: C 38.98, H 4.15, N 14.48%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): δ = 8.19 (m, 2H, Aryl-CH), 7.54 (m, 1H, Aryl-CH), 2.30 (q, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 0.7 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.09 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.4 \text{ Hz}$, 2H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): δ = 8.19 (m, 2H, Aryl-CH), 7.54 (m, 1H, Aryl-CH), 2.30 (q, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 0.7 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.09 (s, 2H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 149.2$ (s, 1C, Aryl-C), 139.8 (s, 1C, Aryl-C), 135.1 (s, 1C, Aryl-C), 18.3 (s, 2C, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.0$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.8$ Hz, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.1$ (s, 1B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2388$ (s, $\nu(\text{B-H})$), 2327 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2231 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2210 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Produktgemisch von $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]\text{NO}_3$

AgNO_3 (340 mg, 2.00 mmol) und 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) (489 mg, 4.00 mmol) wurden in Wasser (25 mL) gelöst und zweieinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der farblosen Suspension eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (258 mg, 2.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft und die Reaktionsmischung weitere zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×20 mL) und Diethylether (2×20 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 800 mg eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für ein Produktgemisch von $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]\text{NO}_3$ im Verhältnis 1 : 1 $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{Ag}_2\text{BN}_{12}\text{O}_3$ [856.30 g mol^{-1}]: C 43.48, H 4.83, N 19.63%; gefunden: C 42.90, H 4.85, N 19.70%.

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.08$ (m, 4H, Aryl-CH), 6.66 (m, 4H, Aryl-CH), 3.02 (s, 12H, CH_3), 1.77 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.6$ Hz, 0.5H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.08$ (m, 4H, Aryl-CH), 6.66 (m, 4H, Aryl-CH), 3.03 (s, 12H, CH_3), 1.77 (s, 0.5H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 156.0$ (s, 2C, Aryl-C), 151.5 (s, 4C, Aryl-C), 108.0 (s, 4C, Aryl-C), 39.4 (s, 4C, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.6$ Hz, 1B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (s, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2402$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2380 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2204 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Produktgemisch von $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]\text{NO}_3$

AgNO_3 (170 mg, 1.00 mmol) und 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) (244 mg, 2.00 mmol) wurden in Wasser (30 mL) gelöst und eineinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der farblosen Suspension eine Lösung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (147 mg,

1.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft und die Reaktionsmischung weitere zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 423 mg eines grauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für ein Produktgemisch von $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]\text{NO}_3$ im Verhältnis 1 : 1 $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{Ag}_2\text{BFN}_{12}\text{O}_3$ [$874.29 \text{ g mol}^{-1}$]: C 42.59, H 4.61, N 19.23%; gefunden: C 42.41, H 4.73, N 19.83%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.08$ (m, 4H, Aryl-CH), 6.66 (m, 4H, Aryl-CH), 3.03 (s, 12H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 156.0$ (s, 2C, Aryl-C), 151.6 (s, 4C, Aryl-C), 127.8 (qd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 74.7 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.5 \text{ Hz}$, 6C, BCN), 108.0 (s, 4C, Aryl-C), 39.4 (s, 4C, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -17.9$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3 \text{ Hz}$, 1B, BF_2) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.8$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3 \text{ Hz}$, 1B, BF_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2210$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Produktgemisch von $[\text{Ag}_2(\text{DMAP})_3][\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ und $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]\text{NO}_3$

AgNO_3 (340 mg, 2.00 mmol) und 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) (489 mg, 4.00 mmol) wurden in Wasser (25 mL) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der farblosen Suspension eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (208 mg, 2.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft und die Reaktionsmischung weitere zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 20 mL) und Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 676 mg eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für ein Produktgemisch von $[\text{Ag}_2(\text{DMAP})_3][\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ und $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]\text{NO}_3$ im Verhältnis 1 : 1 $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{Ag}_3\text{B}_2\text{N}_{15}\text{O}_3$ [$1126.19 \text{ g mol}^{-1}$]: C 41.59, H 4.83, N 18.66%; gefunden: C 41.30, H 4.96, N 18.75%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.07$ (m, 6H, Aryl-CH), 6.65 (m, 6H, Aryl-CH), 3.03 (s, 18H, CH_3), 1.04 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.0 \text{ Hz}$, 2H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.07$ (m, 6H, Aryl-CH), 6.65 (m, 6H, Aryl-CH), 3.03 (s, 18H, CH_3), 1.04 (s, 2H, BH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 156.0$ (s, 3C, Aryl-C), 151.6 (s, 4C, Aryl-C), 108.0 (s, 6C, Aryl-C), 39.4 (s, 6C, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.0$ (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.0$ Hz, 2B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -42.0$ (s, 2B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2382$ (m, $\nu(\text{B-H})$), 2206 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2200 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Produktgemisch von $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ und $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]\text{NO}_3$

AgNO_3 (170 mg, 1.00 mmol) und 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) (244 mg, 2.00 mmol) wurden in Wasser (30 mL) gelöst und eineinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu der farblosen Suspension eine Lösung von $\text{K}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ (140 mg, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft und die Reaktionsmischung weitere zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×10 mL) und Diethylether (2×10 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 412 mg eines braunen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für ein Produktgemisch von $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ und $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2]\text{NO}_3$ im Verhältnis 1 : 1 $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Ag}_2\text{BF}_2\text{N}_{11}\text{O}_3$ [867.28 g mol^{-1}]: C 41.55, H 4.65, N 17.77%; gefunden: C 41.27, H 4.46, N 18.38%.

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.07$ (m, 4H, Aryl-CH), 6.66 (m, 4H, Aryl-CH), 3.03 (s, 12H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 156.1$ (s, 2C, Aryl-C), 151.1 (s, 4C, Aryl-C), 130.6 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 80.6$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 31.4$ Hz, 2C, BCN), 108.0 (s, 4C, Aryl-C), 39.5 (s, 4C, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -7.4$ (t, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 40.9$ Hz, 1B, BF_2) ppm.

^{19}F -NMR (376.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -154.2$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 40.9$ Hz, 1B, BF_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2206$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

11.8 Synthesen zu dem Kapitel: Kupfer(I/II)-Komplexe von Borat-Anionen mit bi- und tridentaten *N*-Donor-Liganden

11.8.1 Synthesen von Kupfer(I)-Komplexen

[Cu(bpy)₂][BF₄]

[Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (477 mg, 1.52 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (474 mg, 3.04 mmol) wurden in Acetonitril (20 mL) drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 669 mg (1.44 mmol, 95%) eines dunkelroten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂₀H₁₆BCuF₄N₄ [462.74 g mol⁻¹]: C 51.91, H 3.49, N 12.11%; gefunden: C 51.51, H 3.61, N 11.76%.

¹H-NMR (199.9 MHz, CD₃CN): δ = 8.48 (s br, 8H, Aryl-CH), 8.13 (s br, 4H, Aryl-CH), 7.60 (s br, 4H, Aryl-CH) ppm.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -1.0 (s, 1B, BF₄) ppm.

¹⁹F-NMR (188.1 MHz, CD₃CN): δ = -151.6 (s, 1B, BF₄) ppm.

[Cu(bpy)₂][B(CN)₄] ([Cu(bpy)₂]**1**)

Cu[B(CN)₄] (535 mg, 3.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (937 mg, 6.00 mmol) wurden in Acetonitril (15 mL) drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.38 g (2.82 mmol, 94%) eines dunkelroten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂₄H₁₆BCuN₈ [490.77 g mol⁻¹]: C 58.73, H 3.29, N 22.83%; gefunden: C 58.52, H 3.37, N 22.92%.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.57 (s br, 4H, Aryl-CH), 8.57 (s br, 4H, Aryl-CH), 8.10 (s br, 4H, Aryl-CH), 7.58 (s br, 4H, Aryl-CH) ppm.

¹¹B-NMR: (128.4 MHz, CD₃CN) δ = -38.7 (s, 1B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2226 (vw, ν (C \equiv N)) cm⁻¹.

[Cu(bpy)₂][BH(CN)₃] ([Cu(bpy)₂]**2**)

Cu[BH(CN)₃] (77.0 mg, 500 μ mol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (156 mg, 1.00 mmol) wurden in Acetonitril (10 mL) für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 166 mg (356 μ mol, 71%) eines rotbraunen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{17}BCuN_7$ [465.78 g mol⁻¹]: C 59.31, H 3.68, N 21.05%;
gefunden: C 59.21, H 3.40, N 21.33%.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.38 (s br, 12H, Aryl-CH), 7.61 (s br, 4H, Aryl-CH), 1.75 (q, $^1J(^{11}B, ^1H) = 97.7$ Hz, 1H, BH) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.38 (m br, 12H, Aryl-CH), 7.61 (s br, 4H, Aryl-CH), 1.75 (s, 1H, BH) ppm.

¹¹B-NMR: (128.4 MHz, CD₃CN) δ = -40.2 (d, $^1J(^{11}B, ^1H) = 97.6$ Hz, 1B, BH) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR: (128.4 MHz, CD₃CN) δ = -40.2 ppm (s, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2418$ (w, $\nu(B-H)$), 2227 (vw, $\nu(C\equiv N)$), 2206 (vw, $\nu(C\equiv N)$) cm⁻¹.

[Cu(bpy)₂][BF(CN)₃] ([Cu(bpy)₂]**3**)

Cu[BF(CN)₃] (600 mg, 3.50 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (1.09 g, 7.00 mmol) wurden in Acetonitril (15 mL) drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.54 g (3.18 mmol, 91%) eines dunkelroten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{16}BCuFN_7$ [483.78 g mol⁻¹]: C 57.10, H 3.33, N 20.27%;
gefunden: C 57.37, H 3.33, N 20.40%.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.35 (m br, 12H, Aryl-CH), 7.57 (s br, 4H, Aryl-CH) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = -17.9 (d, $^1J(^{19}F, ^{11}B) = 44.3$ Hz, 1B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CD₃CN): δ = -211.9 (q, $^1J(^{19}F, ^{11}B) = 44.3$ Hz, 1F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2215$ (vw, $\nu(C\equiv N)$) cm⁻¹.

[Cu(phen)₂][B(CN)₄] ([Cu(phen)₂]**1**)

Cu[B(CN)₃] (535 mg, 3.00 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (1.08 g, 6.00 mmol) wurden in Acetonitril (10 mL) drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.53 g (2.83 mmol, 94%) eines schwarzvioletten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{28}H_{16}BCuN_8$ [538.09 g mol⁻¹]: C 62.41, H 2.99, N 20.80%;
gefunden: C 62.23, H 3.21, N 20.68%.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.91 (m, 4H, Aryl-CH), 8.69 (dd, $^3J(^1H, ^1H) = 8.2$ Hz, $^4J(^1H, ^1H) = 1.2$ Hz, 4H, Aryl-CH), 8.18 (s, 4H, Aryl-CH), 7.92 (dd, $^3J(^1H, ^1H) = 8.2$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 4.5$ Hz, 6H, Aryl-CH) ppm.

¹¹B-NMR: (128.4 MHz, CD₃CN) δ = -38.7 (s, 1B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2223$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(phen)₂][BH(CN)₃] ([Cu(phen)₂]2**)**

Cu[BH(CN)₃] (77.0 mg, 500 μmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (180 mg, 1.00 mmol) wurden in Acetonitril (10 mL) für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 193 mg (376 μmol , 75%) eines rotbraunen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{BCuN}_7$ [$513.84 \text{ g mol}^{-1}$]: C 63.11, H 3.33, N 19.08%; gefunden: C 61.50, H 3.20, N 19.35%.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.92$ (s br, 4H, Aryl-CH), 8.69 (s br, 4H, Aryl-CH), 8.18 (s br, 4H, Aryl-CH), 7.93 (s br, 4H, Aryl-CH), 1.75 (q, 1H, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.5 \text{ Hz}$, BH) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.92$ (s br, 4H, Aryl-CH), 8.69 (s br, 4H, Aryl-CH), 8.18 (s br, 4H, Aryl-CH), 7.93 (s br, 4H, Aryl-CH), 1.75 (s, 1H, BH) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.6 \text{ Hz}$, 1B, BH) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (s, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2415$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2204 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(phen)₂][BF(CN)₃] ([Cu(phen)₂]3**)**

Cu[BF(CN)₃] (600 mg, 3.50 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (1.26 g, 7.00 mmol) wurden in Acetonitril (15 mL) drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.76 g (3.30 mmol, 94%) eines dunkelroten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{BCuFN}_7$ [$531.08 \text{ g mol}^{-1}$]: C 60.98, H 3.03, N 18.44%; gefunden: C 61.81, H 3.03, N 18.71%.

¹H-NMR (199.9 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.93$ (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4.6 \text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.5 \text{ Hz}$, 4H, Aryl-CH), 8.59 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.5 \text{ Hz}$, 4H, Aryl-CH), 8.10 (s, 4H, Aryl-CH), 7.85 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4.7 \text{ Hz}$, 6H Aryl-CH) ppm.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -17.9$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3 \text{ Hz}$, 1B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.8$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3 \text{ Hz}$, 1F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2213$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2207 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(terpy){B(CN)₄}] ([Cu(terpy)]1)

Cu[B(CN)₄] (624 mg, 3.50 mmol) und 2,2':6,2''-Terpyridin (terpy) (816 mg, 3.50 mmol) wurden in Acetonitril (15 mL) drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff in Hexan (15 mL) suspendiert, abfiltriert und mit Hexan (2 x 5 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.15 g (2.80 mmol, 80%) eines schwarzvioletten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₁₁BCuN₇ [411.70 g mol⁻¹]: C 55.43, H 2.69, N 23.82%; gefunden: C 55.54, H 2.77, N 23.21%.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.36 (s br, 2H, Aryl-CH), 8.20 (s br, 4H, Aryl-CH), 8.13 (s br, 1H, Aryl-CH), 7.79 (s br, 2H, Aryl-CH), 7.34 (s br, 2H, Aryl-CH) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = -38.6 (s, 1B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2251 (vs, ν (C \equiv N)), 2222 (vw, ν (C \equiv N)), 2202 (vw, ν (C \equiv N)) cm⁻¹.

[Cu(terpy){BF(CN)₄}] ([Cu(terpy)]3)

Cu[BF(CN)₃] (570 mg, 3.30 mmol) und 2,2':6,2''-Terpyridin (terpy) (770 mg, 3.30 mmol) wurden in Acetonitril (15 mL) drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff in Hexan (15 mL) suspendiert, abfiltriert und mit Hexan (2 x 5 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.21 g (3.00 mmol, 91%) eines schwarzvioletten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₁₈H₁₁BCuFN₆ [404.68 g mol⁻¹]: C 53.42, H 2.74, N 20.77%; gefunden: C 53.50, H 2.97, N 20.56%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.28 (s br, 2H, Aryl-CH), 8.11 (s br, 5H, Aryl-CH), 7.81 (7 br, 2H, Aryl-CH), 7.34 (s br, 2H, Aryl-CH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 154.4 (s, Aryl-C), 154.3 (s, Aryl-C), 149.8 (s, Aryl-C), 139.8 (s, Aryl-C), 138.5 (s, Aryl-C), 127.8 (qd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 74.7$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.3$ Hz, BCN), 126.7 (s, Aryl-C), 124.2 (s, Aryl-C), 126.6 (s, Aryl-C) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -18.8 (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 1B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CD₃CN): δ = -211.9 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 1B, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2221 (m, ν (C \equiv N)) cm⁻¹.

11.8.2 Synthesen von Kupfer(II)-Komplexen des Typs $[\text{Cu}(\text{L})_n\text{Y}][\text{BX}(\text{CN})_3]$ **(L = bpy, phen, terpy, pzbpy; Y = Cl^- , SCN^- , OAc^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} ; n = 1, 2; X = CN, H, F)** **$[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]1$)**

Methode A: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (85.0 mg, 500 μmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (156 mg, 1.00 mmol) wurden in Wasser (10 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_3]$ (155 mg, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×10 mL) und Diethylether (2×15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 199 mg (378 μmol , 76%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{BClCuN}_8$ [$526.25 \text{ g mol}^{-1}$]: C 54.78, H 3.06, N 21.29%; gefunden: C 54.67, H 2.99, N 21.32%.

^{11}B -NMR (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -38.7$ (s, 1B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2221$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Methode B: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.36 g, 8.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (2.50 g, 16.00 mmol) wurden in Wasser (150 mL) drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (1.23 g, 8.00 mmol) in Wasser (15 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3×20 mL) und Diethylether (3×20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 3.96 g (7.55 mmol, 94%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{BClCuN}_8$ [$526.25 \text{ g mol}^{-1}$]: C 54.78, H 3.06, N 21.29%; gefunden: C 54.81, H 3.11, N 21.49%.

^{11}B -NMR (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -38.5$ (s, 1B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2221$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2220$ (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(bpy)₂Cl][BH(CN)₃] ([Cu(bpy)₂Cl]2**)**

CuCl₂·2H₂O (85.0 mg, 500 μmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (156 mg, 1.00 mmol) wurden in Wasser (10 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BH(CN)₃] (129 mg, 1.00 mmol) in Wasser (3 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 111 mg (221 μmol, 44%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₁₇BClN₇ [501.24 g mol⁻¹]: C 55.11, H 3.42, N 19.56%; gefunden: C 55.00, H 3.25, N 21.43%.

¹H-NMR (199.9 MHz, CD₃CN): δ = 12.45 (s br, 16H, Aryl-CH), 0.87 (q br, 1H, ¹J(¹¹B, ¹H) = 95.3 Hz, BH) ppm.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -35.8 (d br, ¹J(¹¹B, ¹H) = 96.6, 2B, BH) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -35.8 (s, 2B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2412 (w, ν (B-H)), 2402 (w, ν (B-H)), 2251 (vw, ν (C≡N)), 2208 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Cu(bpy)₂Cl][BF(CN)₃] ([Cu(bpy)₂Cl]3**)**

Methode A: CuCl₂·2H₂O (85.0 mg, 500 μmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (156 mg, 1.00 mmol) wurden in Wasser (10 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BF(CN)₃] (148 mg, 1.00 mmol) in Wasser (3 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 168 mg (324 μmol, 65%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₁₆B₂ClCuFN₇ [519.23 g mol⁻¹]: C 53.20, H 3.11, N 18.88%; gefunden: C 53.21, H 2.89, N 19.37%.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -17.7 (d, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.2 Hz, 1B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (188.1 MHz, CD₃CN): δ = -211.8 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.2 Hz, 1F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2212 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Methode B: CuCl₂·2H₂O (1.36 g, 8.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (2.50 g, 16.00 mmol) wurden in Wasser (150 mL) drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BF(CN)₃] (1.18 g, 8.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser

(4 × 10 mL) und Diethylether (2 × 25 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 3.88 g (7.47 mmol, 93%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{16}B_2ClCuFN_7$ [$519.23 \text{ g mol}^{-1}$]: C 53.20, H 3.11, N 18.88%; gefunden: C 53.47, H 3.26, N 18.62%.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -17.9$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3 \text{ Hz}$, 1B, BF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.8$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.2 \text{ Hz}$, 1F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2214$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: = 2254 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2212 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(bpy) $_2$ {NCS}][B(CN) $_4$] ([Cu(bpy) $_2$ {NCS}])1****

Zu einer Lösung von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (2.37 g, 4.50 mmol) in Aceton (80 mL) wurde eine Lösung von $[\text{NH}_4]\text{SCN}$ (342 mg, 4.50 mmol) in Wasser (5 mL) gegeben und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene grüne Suspension wurde mit einem Faltenfilter abfiltriert. Der aus dem Filtrat durch langsames Abdampfen des Acetons entstandene grüne Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3 × 20 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.11 g (3.83 mmol, 85%) eines grünen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{25}H_{16}\text{BCuN}_9\text{S}$ [$548.88 \text{ g mol}^{-1}$]: C 54.71, H 2.94, N 22.97, S 5.84%; gefunden: C 54.74, H 3.31, N 23.29, S 5.66%.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -38.7$ (s, 1B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2220$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2064 (vs, $\nu(\text{SC}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: = 2220 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(bpy) $_2$ {NCS}][\text{BF}(\text{CN})_3] (Cu(bpy) $_2$ {NCS}])3****

Zu einer Lösung von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (2.34 g, 4.50 mmol) in Aceton (80 mL) wurde eine Lösung von $[\text{NH}_4]\text{SCN}$ (342 mg, 4.50 mmol) in Wasser (5 mL) gegeben und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene grüne Suspension wurde mit einem Faltenfilter abfiltriert. Der aus dem Filtrat durch langsames Abdampfen des Acetons entstandene grüne Feststoff wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3 × 20 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.15 g (3.96 mmol, 88%) eines grünen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{24}H_{16}BCuFN_8S$ [$541.86 \text{ g mol}^{-1}$]: C 53.20, H 2.98, N 20.68, S 5.92%; gefunden: C 53.38, H 3.06, N 20.57, S 5.55%.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -17.9$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.2 \text{ Hz}$, 1B, BF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.9 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.8$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.4 \text{ Hz}$, 1F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2214$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2078 (vs, $\nu(\text{SC}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: = 2254 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2212 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2\}_3(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{B}(\text{CN})_4]_4$ ($[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2\}_3(\mu_3\text{-CO}_3)]\mathbf{1}_4$)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (181 mg, 750 μmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (234 mg, 1.50 mmol) wurden in Wasser (15 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde eine Lösung von K_2CO_3 (35.0 mg, 250 μmol) in Wasser (5 mL) getropft und für eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (154 mg, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) zugetropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser ($2 \times 10 \text{ mL}$) und Diethylether ($2 \times 15 \text{ mL}$) gewaschen und im Feinvakuum ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet.

Ausbeute: 363 mg (220 μmol , 88%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{77}H_{48}B_4Cu_3N_{28}O_3$ [$1647.30 \text{ g mol}^{-1}$]: C 56.14, H 2.94, N 23.81%; gefunden: C 55.76, H 2.90, N 23.11%.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -38.7$ (s, 4B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2221$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ ($[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\mathbf{8}_2]$)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (242 mg, 1.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (156 mg, 1.00 mmol) wurden in Wasser (20 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde eine Lösung von $\text{K}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (92.0 mg, 500 μmol) in Wasser (5 mL) getropft und für weitere zehn Minuten gerührt. Anschließend wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ (143 mg, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) unter Rühren getropft. Das ausgefallene Produkt wurde durch Zugabe von 50 mL Acetonitril gelöst. Nach Abdampfen des Acetonitrils wurde das kristalline Produkt mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (10 mL) und Diethylether ($2 \times 15 \text{ mL}$) gewaschen und im Feinvakuum ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet.

Ausbeute: 289 mg (393 μmol , 78%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{30}H_{22}B_2Cu_2N_{10}O_4$ [$735.28 \text{ g mol}^{-1}$]: C 49.01, H 3.02, N 19.05%; gefunden: C 48.43, H 2.91, N 19.03%.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, CD_3CN): $\delta = 10.70$ (s br, 16H, Aryl-CH), 0.1 (s, 6H, CH_3B) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -31.6$ (s, 2B, CH_3B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -31.6$ (s, 2B, CH_3B) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2212$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2198 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(phen)₂Cl][B(CN)₄] ([Cu(phen)₂Cl]1)

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (85.0 mg, 500 μmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (180 mg, 1.00 mmol) wurden in Wasser (20 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der türkisfarbenen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (156 mg, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3×10 mL) und Diethylether (3×10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 274 mg (477 μmol , 95%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{BClCuN}_8$ [$574.30 \text{ g mol}^{-1}$]: C 58.56, H 2.81, N 19.51%; gefunden: C 58.91, H 2.88, N 20.25%.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -38.6$ (s, 1B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2221$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(phen)₂Cl][BH(CN)₃] ([Cu(phen)₂Cl]2)

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (85.0 mg, 500 μmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (180 mg, 1.00 mmol) wurden in Wasser (20 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der türkisfarbenen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_4]$ (142 mg, 1.10 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3×10 mL) und Diethylether (3×10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 260 mg (473 μmol , 95%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{BClCuN}_7$ [$549.29 \text{ g mol}^{-1}$]: C 59.04, H 3.12, N 17.85%; gefunden: C 58.84, H 3.41, N 18.02%.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, CD_3CN): $\delta = 14.76$ (s br, 16H, Aryl-CH), 1.68 (q br, 1H, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.9$ Hz, BH) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.4$ Hz, 1B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (s, 1B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2389$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2208 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(phen)₂Cl][BF(CN)₃] ([Cu(phen)₂Cl]3)

Methode A: CuCl₂·2H₂O (85.0 mg, 500 μmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (180 mg, 1.00 mmol) wurden in Wasser (20 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der türkisfarbenen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BF(CN)₃] (154 mg, 1.05 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3 × 10 mL) und Diethylether (3 × 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 266 mg (469 μmol, 94%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂₇H₁₆BClCuFN₇ [567.28 g mol⁻¹]: C 57.17, H 2.84, N 17.28%; gefunden: C 57.08, H 2.54, N 17.01%.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -18.0 (d, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.5 Hz, 1B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (188.9 MHz, CD₃CN): δ = -210.8 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.8 Hz, 1F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2212 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Methode B: CuCl₂·2H₂O (1.19 g, 7.00 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (2.52 g, 14.00 mmol) wurden in einem Lösemittelgemisch aus Wasser (150 mL) und Aceton (30 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der türkisfarbenen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BF(CN)₃] (1.03 g, 7.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das Aceton wurde abgedampft und das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3 × 15 mL) und Diethylether (4 × 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 3.82 g (6.72 mmol, 96%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂₇H₁₆BClCuFN₇ [567.28 g mol⁻¹]: C 57.17, H 2.84, N 17.28%; gefunden: C 57.12, H 2.87, N 16.86%.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -18.0 (d, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.5 Hz, 1B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (188.9 MHz, CD₃CN): δ = -210.8 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.8 Hz, 1F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2210 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Cu(phen)₂{NCS}][BF(CN)₃] ([Cu(phen)₂{NCS}]3)

Zu einer Lösung von [Cu(phen)₂Cl][BF(CN)₃] (2.49 g, 4.40 mmol) in Aceton (80 mL) wurde eine Lösung von [NH₄]SCN (335 mg, 4.40 mmol) gegeben und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene grüne Suspension wurde mit einem Faltenfilter abfiltriert. Der aus dem Filtrat durch langsames Abdampfen des Acetons entstandene grüne Feststoff wurde mit

einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3 × 20 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.15 g (3.96 mmol, 88%) eines grünen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{24}H_{16}BCuFN_8S$ [$589.91 \text{ g mol}^{-1}$]: C 57.01, H 2.73, N 19.00, S 5.44%; gefunden: C 53.36, H 2.72, N 18.80; 2.51%.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -17.9$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.2 \text{ Hz}$, 1B, BF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.9 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.8$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.2 \text{ Hz}$, 1F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2210$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2074 (s, $\nu(\text{SC}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: = 2212 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(phen) $_2$ NO $_3$]][B(CN) $_4$] ([Cu(phen) $_2$ NO $_3$]1**)**

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (109 mg, 450 μmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (162 mg, 900 μmol) wurden in Wasser (20 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der türkisfarbenen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (140 mg, 900 μmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3 × 10 mL) und Diethylether (3 × 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 225 mg (374 μmol , 83%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{28}H_{16}BCuN_9O_3$ [$600.85 \text{ g mol}^{-1}$]: C 55.97, H 2.68, N 20.98%; gefunden: C 56.34, H 2.87, N 21.57%.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -38.6$ (s, 1B, BCN) ppm.

[Cu(terpy)Cl{BF(CN) $_3$ }] ([Cu(terpy)Cl]3**)**

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (60.0 mg, 350 μmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (82.0 mg, 350 μmol) wurden in Wasser (10 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (103 mg, 700 μmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 10 mL) und Diethylether (1 × 25 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 122 mg (277 μmol , 79%) eines grünen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{18}H_{11}BClCuFN_6$ [$440.13 \text{ g mol}^{-1}$]: C 49.12, H 2.52, N 19.09%; gefunden: C 49.19, H 2.54, N 18.81%.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -18.0$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.5 \text{ Hz}$, 1B, BF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.9 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.8$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.8 \text{ Hz}$, 1F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2210$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2254$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2212 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(pzbp)OAc{B(CN)₄}] ([Cu(pzbp)OAc1])

Cu(OAc)₂·H₂O (405 mg, 2.03 mmol) und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-Bipyridin (pzbp) (451 mg, 2.03 mmol) wurden in Wasser (25 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der hellgrünen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[B(CN)₄] (625 mg, 4.06 mmol) in Wasser (15 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 705 mg (1.53 mmol, 75%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₁₃BCuN₈O₂ [459.72 g mol⁻¹]: C 49.62, H 2.84, N 24.37%; gefunden: C 49.77, H 2.90, N 24.99%.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): $\delta = -38.6$ (s, 1B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2221$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

11.8.3 Synthesen von Bis(2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexen

[Cu(bpy)₂{B(CN)₄}][B(CN)₄] ([Cu(bpy)₂1]1)

Cu(NO₃)₂·3H₂O (966 mg, 4.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (1.25 g, 8.00 mmol) wurden in Wasser (40 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[B(CN)₄] (1.23 g, 8.00 mmol) in Wasser (20 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (4 × 10 mL) und Diethylether (2 × 25 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.01 g (3.32 mmol, 83%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂₈H₁₆B₂CuN₁₂ [605.69 g mol⁻¹]: C 55.53, H 2.66, N 27.75%; gefunden: C 55.73, H 2.81, N 27.49%.

¹³C{¹H}-NMR: (125.8 MHz, CD₃CN): $\delta = 125.2$ ppm (q, 8C, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65.5$ Hz, BCN).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): $\delta = -39.2$ (s, 2B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2224$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: = 2220 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(bpy)₂{BH(CN)₃}] [BH(CN)₃] ([Cu(bpy)₂2]2)

Cu(NO₃)₂·3H₂O (1.09 g, 4.50 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (1.41 g, 9.00 mmol) wurden in Wasser (40 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BH(CN)₃] (1.16 g, 9.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (4 × 10 mL) und Diethylether (2 × 25 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.17 g (3.91 mmol, 87%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂₆H₁₈B₂CuN₁₀ [555.67 g mol⁻¹]: C 56.20, H 3.27, N 25.21%; gefunden: C 56.46, H 3.36, N 25.46%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 13.27 (s br, 16H, Aryl-CH), -0.22 (q br, 2H, ¹J(¹¹B,¹H) = 95.9 Hz, BH) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 13.25 (s br, 16H, Aryl-CH), -0.22 (s, 2H, BH) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -31.0 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 79.4 Hz, 2B, BH) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -31.0 (s, 2B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2415 (w, ν (B-H)), 2404 (w, ν (B-H)), 2253 (vw, ν (C≡N)), 2226 (vw, ν (C≡N)), 2207 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2426 (w, ν (B-H)), 2414 (w, ν (B-H)), 2239 (m, ν (C≡N)), 2231 (m, ν (C≡N)), 2210 (m, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Cu(bpy)₂{BF(CN)₃}] [BF(CN)₃] ([Cu(bpy)₂3]3)

Methode A: Cu(NO₃)₂·3H₂O (604 mg, 2.50 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (781 mg, 5.00 mmol) wurden in Wasser (30 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BF(CN)₃] (735 mg, 5.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (4 × 10 mL) und Diethylether (2 × 25 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.26 g (3.32 mmol, 85%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂₆H₁₆B₂CuF₂N₁₀ [591.65 g mol⁻¹]: C 52.78, H 2.73, N 23.67%; gefunden: C 52.85, H 2.71, N 23.43%.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -16.2 (d, ¹J(¹⁹F,¹¹B) = 43.5 Hz, 1B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (188.1 MHz, CD₃CN): δ = -212.0 (q, ¹J(¹⁹F,¹¹B) = 44.2 Hz, 1B, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2218 (vw, ν (C≡N)), 2211 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu} = 2254$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2212 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Methode B: $\text{Ag}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (32.0 mg, 150 μmol) wurde in 5 mL Acetonitril gelöst und eine Lösung von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (72.0 mg, 140 μmol) in Acetonitril (5 mL) zugetropft. Das ausgefallene Silberchlorid wurde mit einem Faltenfilter (P4) abfiltriert, das Filtrat bis zur Trockne eingeeengt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 65.0 mg (110 μmol , 78%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{CuF}_2\text{N}_{10}$ [$591.65 \text{ g mol}^{-1}$]: C 52.78, H 2.73, N 23.67%; gefunden: C 52.37, H 2.75, N 23.33%.

^{11}B -NMR (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -16.5$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 43.8 \text{ Hz}$, 1B, BF) ppm.

^{19}F -NMR (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -212.0$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.1 \text{ Hz}$, 1B, BF) ppm.

$[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($[\text{Cu}(\text{bpy})_2\mathbf{4}]\mathbf{4}$)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (242 mg, 1.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (312 mg, 2.00 mmol) wurden in Wasser (15 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (208 mg, 2.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser ($2 \times 10 \text{ mL}$) und Diethylether ($3 \times 10 \text{ mL}$) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 467 mg (924 μmol , 92%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{CuN}_8$ [$505.65 \text{ g mol}^{-1}$]: C 57.01, H 3.99, N 22.16%; gefunden: C 55.98, H 3.98, N 22.67%.

^1H -NMR (400.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 12.30$ (s br, Aryl-CH), 0.77 (q br, (q br, 4H, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.5 \text{ Hz}$, 4H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 12.23$ (s br, Aryl-CH), 0.77 (s br, 4H, BH_2) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = -40.8$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 92.7 \text{ Hz}$, 2B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = -40.8$ (s, 2B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2416$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2385 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2361 (s, $\nu(\text{B-H})$), 2267 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2231 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2192 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(bpy)₂{C₂F₅BF(CN)₂}] [C₂F₅BF(CN)₂] ([Cu(bpy)₂7]7)

Cu(NO₃)₂·3H₂O (60.4 mg, 250 μmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (78.1 mg, 500 μmol) wurden in Wasser (10 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[C₂F₅BF(CN)₂] (120 mg, 500 μmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 58.0 mg (100 μmol, 40%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂₈H₁₆B₂CuF₁₂N₈ [577.61 g mol⁻¹]: C 43.25, H 2.07, N 14.41%; gefunden: C 43.35, H 2.07, N 14.23%.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -10.6 (dt, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 49.1 Hz, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 24.6 Hz, 2B, C₂F₅BF) ppm.

¹⁹F-NMR (188.9 MHz, CD₃CN): δ = -82.8 (s, 6F, CF₃CF₂), -132.2 (q, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 24.6 Hz, 4F, CF₃CF₂), -219.4 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 50.9 Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2217 (vw, ν (C≡N)), 2213 (vw, ν (C≡N)), 2209 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Cu(bpy)₂{CH₃OB(CN)₃}] [CH₃OB(CN)₃] ([Cu(bpy)₂9]9)

Cu(NO₃)₂·3H₂O (724 mg, 3.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (937 mg, 6.00 mmol) wurden in Wasser (40 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[CH₃OB(CN)₃] (954 mg, 6.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (4 × 10 mL) und Diethylether (2 × 25 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.22 g (1.98 mmol, 66%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂₈H₂₂B₂CuN₁₀O₂ [615.72 g mol⁻¹]: C 54.62, H 3.60, N 22.75%; gefunden: C 50.98, H 3.83, N 19.28%.

¹H-NMR (199.9 MHz, CD₃CN): δ = 12.68 (s br, Aryl-CH), 3.23 (q, ³J(¹¹B, ¹H) = 3.5 Hz, 6H, CH₃OB) ppm.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -18.2 (s, 2B, CH₃OB) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2216 (vw, ν (C≡N)), 2200 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

11.8.4 Synthesen von Tris(2,2'-Bipyridin)kupfer(II)-Komplexen

[Cu(bpy)₃][C₂F₅BF₃]₂ ([Cu(bpy)₃][10]₂)

Cu(NO₃)₂·3H₂O (121 mg, 1.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (469 mg, 3.00 mmol) wurden in Wasser (30 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[C₂F₅BF₃] (497 mg, 2.20 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 20 mL) und Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 792 mg (874 μmol, 88%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₄H₂₄B₂CuF₁₆N₆ [905.75 g mol⁻¹]: C 45.09, H 2.67, N 9.28%; gefunden: C 45.28, H 2.64, N 9.28%.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₃CN): δ = -0.7 (qt, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 40.3 Hz, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 20.3 Hz, 2B, C₂F₅BF₃) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CD₃CN): δ = -84.4 (q br, 6F, CF₃CF₂), -137.2 (q, 4F, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 19.5 Hz, CF₃CF₂), -154.3 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 40.7 Hz, 6F, BF₃) ppm.

[Cu(bpy)₃][B(CF₃)₄]₂ ([Cu(bpy)₃][11]₂)

Cu(NO₃)₂·3H₂O (387 mg, 1.60 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (500 mg, 3.20 mmol) wurden in Wasser (20 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[B(CF₃)₄] (1.04 g, 3.20 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 15 mL) und Diethylether (2 × 5 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.11 g (1.00 mmol, 94%; bezogen auf 2,2'-Bipyridin) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₂₄B₂CuF₂₄N₆ [1105.78 g mol⁻¹]: C 41.28, H 2.19, N 7.60%; gefunden: C 41.37, H 2.01, N 7.65%.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -19.1 (tridecet, ²J(¹¹B, ¹⁹F) = 25.6 Hz, 2B, B(CF₃)₄) ppm.

¹⁹F-NMR (188.1 MHz, CD₃CN): δ = -62.9 (q, 24F, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 25.9 Hz, 24F, CF₃) ppm.

11.8.5 Synthese von Bis-(1,10-phenanthrolin)kupfer(II)-Komplexen

[Cu(phen)₂{B(CN)₄}]₂[B(CN)₄] ([Cu(phen)₂1]1)

Zu einer Lösung von 1,10-Phenanthrolin (phen) (829 mg, 4.60 mmol) in Wasser (30 mL) wurde Cu[B(CN)₄]₂ (674 mg, 2.30 mmol) gegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3 × 15 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.06 g (1.75 mmol, 76%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₂H₁₆B₂CuN₁₂ [653.73 g mol⁻¹]: C 58.79, H 2.47, N 25.71%;
gefunden: C 60.79, H 2.74, N 23.54%.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -38.5 (s, 2B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2224 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2220 (w, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Cu(phen)₂{BH(CN)₃}]₂[BH(CN)₃] ([Cu(phen)₂2]2)

Zu einer Lösung von 1,10-Phenanthrolin (phen) (865 mg, 4.80 mmol) in Wasser (30 mL) wurde Cu[BH(CN)₃]₂ (583 mg, 2.40 mmol) gegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3 × 15 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.06 g (1.21 mmol, 83%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₀H₁₈B₂CuN₁₀ [603.12 g mol⁻¹]: C 59.69, H 3.01, N 23.20%;
gefunden: C 59.79, H 3.47, N 22.53%.

¹H-NMR (199.9 MHz, CD₃CN): δ = 14.72 (s br, Aryl-CH), 0.48 (q, ¹J(¹¹B, ¹H) = 96.7 Hz, 2H, BH) ppm.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -34.1 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 96.7 Hz, 2B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2392 (vw, ν (B-H)), 2239 (ν (C≡N)), 2204 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2221 (vw, ν (C≡N)), 2208 (w, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Cu(phen)₂{BF(CN)₃}]₂[BF(CN)₃] ([Cu(phen)₂3]3)

Zu einer Lösung von 1,10-Phenanthrolin (phen) (829 mg, 4.60 mmol) in Wasser (30 mL) wurde Cu[BF(CN)₃]₂ (642 mg, 2.30 mmol) gegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3 × 15 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.06 g (1.75 mmol, 76%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{30}H_{16}B_2CuF_2N_{10}$ [$639.69 \text{ g mol}^{-1}$]: C 56.33, H 2.52, N 21.90%;
gefunden: C 56.40, H 2.66, N 21.57%.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -16.5$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 43.9 \text{ Hz}$, 2B, BF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -212.0$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.0 \text{ Hz}$, 2F, BF) ppm.

Raman: $\tilde{\nu} = 2220$ (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

11.8.6 Synthese von Mono- und Bis(2,2':6',2''-Terpyridin)kupfer(II)-Komplexen

$[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($[\text{Cu}(\text{terpy})_2]1_2$)

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (341 mg, 2.00 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (935 mg, 4.00 mmol) wurden in Wasser (40 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (616 mg, 4.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser ($4 \times 10 \text{ mL}$) und Diethylether ($2 \times 25 \text{ mL}$) gewaschen und im Feinvakuum ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet.

Ausbeute: 1.40 g (1.85 mmol, 92%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{38}H_{22}B_2CuN_{14}$ [$759.86 \text{ g mol}^{-1}$]: C 60.07, H 2.92, N 25.81%;
gefunden: C 59.77, H 2.98, N 25.91%.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 123.2$ (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.9 \text{ Hz}$, 6C, BCN) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -39.6$ (s, 2B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2221$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2222$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\text{Cu}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{Cu}(\text{terpy})_2]2_2$)

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (426 mg, 2.50 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (1.17 g, 5.00 mmol) wurden in Wasser (40 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (645 mg, 5.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser ($4 \times 10 \text{ mL}$) und Diethylether ($2 \times 25 \text{ mL}$) gewaschen und im Feinvakuum ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet.

Ausbeute: 1.66 g (2.34 mmol, 94%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{36}H_{24}B_2CuN_{12}$ [$709.17 \text{ g mol}^{-1}$]: C 60.91, H 3.41, N 23.68%;
gefunden: C 60.84, H 3.49, N 23.02%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 11.47$ (s br, Aryl-CH), 9.68 (s br, Aryl-CH), 1.72 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.5$ Hz, 2H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 11.44$ (s br, Aryl-CH), 9.67 (s br, Aryl-CH), 1.73 (s, 2H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 128.3$ (q br, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65.8$ Hz, 4C, BCN) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.5$ Hz, 2B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (s, 2B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2431$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2415 (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2211 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(terpy) $_2$][BF(CN) $_3$] $_2$ ([Cu(terpy) $_2$] $_3$) $_2$)

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (341 mg, 2.00 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (933 mg, 4.00 mmol) wurden in Wasser (40 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (588 mg, 4.00 mmol) in Wasser (3 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (4×10 mL) und Diethylether (2×25 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.34 g (1.80 mmol, 90%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{CuF}_2\text{N}_{12}$ [745.82 g mol^{-1}]: C 57.98, H 2.97, N 22.54%; gefunden: C 58.26, H 2.92, N 22.73%.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -17.7$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.1$ Hz, 2B, BF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.4$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2216$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2216$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(terpy) $_2$][BH $_2$ (CN) $_2$] $_2$ ([Cu(terpy) $_2$] $_4$) $_2$)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (242 mg, 1.00 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (466 mg, 2.00 mmol) wurden in Wasser (25 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (208 mg, 2.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×15 mL) und Diethylether (2×15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 545 mg (826 μmol , 83%) eines grünen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{34}H_{26}B_2CuN_{10}$ [$659.82 \text{ g mol}^{-1}$]: C 61.89, H 3.97, N 21.23%;
gefunden: C 60.78, H 4.05, N 21.39%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 11.46$ (s br, Aryl-CH), 9.69 (s br, Aryl-CH), 0.85 (q, $^1J(^{11}B, ^1H) = 94.0 \text{ Hz}$, 4H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 11.43$ (s br, Aryl-CH), 9.69 (s br, Aryl-CH), 0.85 (s, 2H, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -41.6$ (d, $^1J(^{11}B, ^1H) = 94.1 \text{ Hz}$, 2B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -41.6$ (s, 2B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2365$ (s, $\nu(B-H)$), 2278 (vw, $\nu(B-H)$), 2190 (m, $\nu(C\equiv N)$), 2161 (vw, $\nu(C\equiv N)$) cm^{-1} .

[Cu(terpy) $_2$][CH $_3$ B(CN) $_3$] $_2$ ([Cu(terpy) $_2$]8** $_2$)**

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (341 mg, 2.00 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (933 mg, 4.00 mmol) wurden in Wasser (30 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $K[CH_3B(CN)_3]$ (572 mg, 4.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser ($4 \times 10 \text{ mL}$) und Diethylether ($2 \times 20 \text{ mL}$) gewaschen und im Feinvakuum ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet.

Ausbeute: 1.38 g (1.85 mmol, 93%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{38}H_{28}B_2CuN_{12}$ [$737.89 \text{ g mol}^{-1}$]: C 61.85, H 3.82, N 22.78%;
gefunden: C 61.60, H 3.95, N 23.14%.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, CD_3CN): $\delta = 11.51$ (s br, Aryl-CH), 9.69 (s br, Aryl-CH), -0.02 (s br, 6H, BCH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -32.6$ (s, 2B, BCH_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2202$ (vw, $\nu(C\equiv N)$) cm^{-1} .

[Cu(terpy) $_2$][CH $_3$ OB(CN) $_3$] $_2$ ([Cu(terpy) $_2$]9** $_2$)**

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (426 mg, 2.50 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (1.17 g, 5.00 mmol) wurden in Wasser (40 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $K[CH_3OB(CN)_3]$ (795 mg, 5.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser ($4 \times 10 \text{ mL}$) und Diethylether ($2 \times 20 \text{ mL}$) gewaschen und im Feinvakuum ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet.

Ausbeute: 1.54 g (2.50 mmol, 80%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{38}H_{28}B_2CuN_{12}O_2$ [$769.89 \text{ g mol}^{-1}$]: C 59.28, H 3.67, N 21.83%;
gefunden: C 59.25, H 3.79, N 22.36%.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, CD_3CN): $\delta = 11.50$ (s br, Aryl-CH), 9.69 (s br, Aryl-CH), 3.20 (q br, $^1J(^{11}B, ^1H) = 3.4 \text{ Hz}$, 6H, $BOCH_3$) ppm.

$^{11}B-NMR$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -18.6$ (s, 2B, $BOCH_3$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2204$ (vw, $\nu(C\equiv N)$) cm^{-1} .

[Cu(terpy) $_2$][C $_2$ F $_5$ BF(CN) $_2$] $_2$ ([Cu(terpy) $_2$]7** $_2$)**

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (256 mg, 1.50 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (700 mg, 3.00 mmol) wurden in Wasser (30 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $K[C_2F_5BF(CN)_2]$ (720 mg, 3.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser ($4 \times 10 \text{ mL}$) und Diethylether ($2 \times 20 \text{ mL}$) gewaschen und im Feinvakuum ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet.

Ausbeute: 1.27 g (1.36 mmol, 91%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{38}H_{22}B_2CuF_{12}N_{10}$ [$931.81 \text{ g mol}^{-1}$]: C 48.98, H 2.38, N 15.03%;
gefunden: C 48.55, H 2.22, N 14.65%.

$^{11}B-NMR$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -12.1$ (dt, $^1J(^{19}F, ^{11}B) = 50.2 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}F, ^{11}B) = 25.1 \text{ Hz}$, 2B, C_2F_5BF) ppm.

$^{19}F-NMR$ (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -82.8$ (d br, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 6.1 \text{ Hz}$, 6F, CF_3CF_2), -132.2 (q br, $^2J(^{19}F, ^{11}B) = 25.1 \text{ Hz}$, 4F, CF_3CF_2), -219.2 (q br, $^1J(^{19}F, ^{11}B) = 51.3 \text{ Hz}$, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2214$ (vw, $\nu(C\equiv N)$) cm^{-1} .

[Cu(terpy) $_2$][C $_2$ F $_5$ BF $_2$ (CN) $_2$] $_2$ ([Cu(terpy) $_2$]11** $_2$)**

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (272 mg, 1.60 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (746 mg, 3.20 mmol) wurden in Wasser (30 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $K[C_2F_5BF_2(CN)_2]$ (745 mg, 3.20 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser ($4 \times 10 \text{ mL}$) und Diethylether ($2 \times 20 \text{ mL}$) gewaschen und im Feinvakuum ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet.

Ausbeute: 1.35 g (1.47 mmol, 92%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{36}H_{22}B_2CuF_{14}N_8$ [$917.77 \text{ g mol}^{-1}$]: C 47.11, H 2.42, N 12.21%;
gefunden: C 46.86, H 1.94, N 12.31%.

^{11}B -NMR (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -2.9$ (s, 2B, $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2$) ppm.

^{19}F -NMR (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -83.5$ (t, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 4.8$ Hz, 6F, CF_3CF_2), -136.5 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 23.3$ Hz, 4F, CF_3CF_2), -167.1 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 51.0$ Hz, 4F, BF_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2206$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(terpy){B(CN) $_4$ }] $_2$ ([Cu(terpy) $_2$])

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (966 mg, 4.00 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (933 mg, 4.00 mmol) wurden in Wasser (50 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (1.23 g, 8.00 mmol) in Wasser (15 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (4×10 mL) und Diethylether (2×20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.59 g (2.37 mmol, 59%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{11}\text{B}_2\text{CuN}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [544.60 g mol^{-1}]: C 50.73, H 2.41, N 28.29%; gefunden: C 50.44, H 2.47, N 28.66%.

^{11}B -NMR (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -37.7$ (s, 2B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2274$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2225 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(terpy){BH(CN) $_3$ }] $_2$ ([Cu(terpy) $_2$])

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (73.0 mg, 300 μmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (70.0 mg, 300 μmol) wurden in Wasser (15 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (77.0 mg, 600 μmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×10 mL) und Diethylether (2×10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 108 mg (218 μmol , 73%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{B}_2\text{CuN}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [494.58 g mol^{-1}]: C 51.00, H 3.06, N 25.49%; gefunden: C 50.74, H 3.07, N 25.75%.

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 10.95$ (s br, Aryl-CH), 10.04 (s br, Aryl-CH), -1.43 (s br, 2H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 10.95$ (s br, Aryl-CH), 10.04 (s br, Aryl-CH), -1.37 (s br, 2H, BH) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -26.9$ (s br, 2B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -26.9$ (s br, 2B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2431$ (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2415 (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2211 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(terpy){BF(CN) $_3$] $_2$ ([Cu(terpy) $_3$] $_2$)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (725 mg, 3.00 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (700 mg, 3.00 mmol) wurden in Wasser (50 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (882 mg, 6.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (4×10 mL) und Diethylether (2×20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.26 g (2.37 mmol, 79%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{B}_2\text{CuF}_2\text{N}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [530.56 g mol^{-1}]: C 47.54, H 2.47, N 23.76%; gefunden: 48.39, H 2.32, N 23.93%.

^{11}B -NMR (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -15.2$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 42.7$ Hz, 2B, BF) ppm.

^{19}F -NMR (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -212.5$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 43.9$ Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2216$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2216$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1}

[Cu(terpy){BH $_2$ (CN) $_2$] $_2$ ([Cu(terpy) $_4$] $_2$)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (242 mg, 1.00 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (233 mg, 1.00 mmol) wurden in Wasser (25 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (208 mg, 2.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×15 mL) und Diethylether (2×15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 399 mg (935 μmol , 94%) eines grünen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{B}_2\text{CuN}_7$ [426.54 g mol^{-1}]: C 53.50, H 3.54, N 22.99%; gefunden: C 53.23, H 3.78, N 23.16%.

^1H -NMR (400.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 10.45$ (s br, Aryl-CH), 9.56 (s br, Aryl-CH), 0.51 (q br, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 87.8$ Hz, 4H, BH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 10.43$ (s br, Aryl-CH), 9.54 (s br, Aryl-CH), 0.51 (s, 2H, BH_2) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = -39.9$ (t br, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 85.5$ Hz, 2B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, DMSO- D_6): $\delta = -39.9$ (s, 2B, BH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2408$ (m, $\nu(\text{B-H})$), 2396 (m, $\nu(\text{B-H})$), 2378 (vw, $\nu(\text{B-H})$), 2245 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2212 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2192 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2186 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

11.8.7 Synthese von Mono- und Bis(6-(*N*-pyrazolyl)-2,2'-bipyridin)kupfer(II)-Komplexen

$[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2]1_2$)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (483 mg, 2.00 mmol) und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbpy) (889 mg, 4.00 mmol) wurden in Wasser (50 mL) vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die hellblaue Lösung mit einem Faltenfilter abfiltriert, um nicht umgesetzten Liganden abzutrennen. Zu dem Filtrat wurde eine Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (616 mg, 4.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (4×10 mL) und Diethylether (2×20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.24 g (1.68 mmol, 84%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{CuN}_{16}$ [$737.81 \text{ g mol}^{-1}$]: C 55.35, H 2.73, N 30.38%; gefunden: C 55.23, H 2.89, N 30.59%.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 123.2$ (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.9$ Hz, 8C, BCN).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -39.6$ (s, 2B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2220$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2]2_2$)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (676 mg, 2.80 mmol) und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbpy) (1.24 g, 5.60 mmol) wurden in Wasser (50 mL) vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die hellblaue Lösung mit einem Faltenfilter abfiltriert, um nicht umgesetzten Liganden abzutrennen. Zu dem Filtrat wurde eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (722 mg, 5.60 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (4×10 mL) und Diethylether (2×20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.11 g (1.61 mmol, 58%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{CuN}_{14}$ [$687.79 \text{ g mol}^{-1}$]: C 55.88, H 3.22, N 28.51%; gefunden: C 55.51, H 3.22, N 28.31%.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, CD_3CN): $\delta = 11.40$ (s br, Aryl-CH), 9.64 (s br, Aryl-CH), 1.73 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.5$ Hz, 2H, BH) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.7$ Hz, 2B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (s, 2B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2431$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2412 (w, $\nu(\text{B-H})$), 2208 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2]_3$)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (499 mg, 2.50 mmol) und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbpy) (1.11 g, 5.00 mmol) wurden in Wasser (50 mL) vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die hellblaue Lösung mit einem Faltenfilter abfiltriert, um nicht umgesetzten Liganden abzutrennen. Zu dem Filtrat wurde eine Lösung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (735 mg, 5.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (4×10 mL) und Diethylether (2×20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.53 g (2.11 mmol, 84%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{CuF}_2\text{N}_{14}$ [723.77 g mol^{-1}]: C 53.10, H 2.79, N 27.09%; gefunden: C 53.03, H 2.84, N 26.70%.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -18.8$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 2B, BF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.8$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.2$ Hz, 2F, BF) ppm.

Raman: $\tilde{\nu} = 2216$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\text{Cu}(\text{pzbpy})\{\text{B}(\text{CN})_4\}_2]$ ($[\text{Cu}(\text{pzbpy})_1]_2$)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (121 mg, 500 μmol) und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbpy) (111 mg, 500 μmol) wurden in Wasser (10 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der hellgrünen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (154 mg, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×10 mL) und Diethylether (2×15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 79.0 mg (148 μmol , 30%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{B}_2\text{CuN}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [533.58 g mol^{-1}]: C 47.27, H 2.27, N 31.50%; gefunden: C 46.21, H 2.66, N 31.82%.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -37.4$ (s, 2B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2277$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 2223 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(pzbp π){BH(CN) $_3$] $_2$] ([Cu(pzbp π) $_2$])

Cu(NO $_3$) $_2$ ·3H $_2$ O (121 mg, 500 μ mol) und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbp π) (111 mg, 500 μ mol) wurden in Wasser (10 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der hellgrünen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BH(CN) $_3$] (129 mg, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 \times 10 mL) und Diethylether (2 \times 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 \times 10 $^{-3}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 85.0 mg (176 μ mol, 35%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C $_{19}$ H $_{12}$ B $_2$ CuN $_{10}$ ·H $_2$ O [483.56 g mol $^{-1}$]: C 47.19, H 2.92, N 28.97%; gefunden: C 47.20, H 3.10, N 29.53%.

1 H-NMR (199.9 MHz, CD $_3$ CN): δ = 11.40 (s br, Aryl-CH), 9.64 (s br, Aryl-CH), 1.74 (s br, 2H, BH) ppm.

11 B-NMR (64.1 MHz, CD $_3$ CN): δ = -25.7 (s br, 2B, BH) ppm.

11 B{ 1 H}-NMR (64.1 MHz, CD $_3$ CN): δ = -40.2 (s, 2B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2419 (w, ν (B-H)), 2259 (w, ν (C \equiv N)), 2221 (w, ν (C \equiv N)) cm $^{-1}$.

[Cu(pzbp π){BF(CN) $_3$] $_2$] ([Cu(pzbp π) $_2$])

Cu(NO $_3$) $_2$ ·3H $_2$ O (121 mg, 1.00 mmol) und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbp π) (222 mg, 1.00 mmol) wurden in Wasser (10 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der hellgrünen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BF(CN) $_3$] (294 mg, 2.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 \times 10 mL) und Diethylether (2 \times 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 \times 10 $^{-3}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 69.0 mg (138 μ mol, 14%) eines türkisfarbenen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C $_{19}$ H $_{10}$ B $_2$ CuF $_2$ N $_{10}$ [501.52 g mol $^{-1}$]: C 45.50, H 2.01, N 27.93%; gefunden: C 45.87, H 1.91, N 27.39%.

11 B-NMR (64.1 MHz, CD $_3$ CN): δ = -14.7 (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 42.4$ Hz, 2B, BF) ppm.

19 F-NMR (188.1 MHz, CD $_3$ CN): δ = -212.6 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.0$ Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2216 (vw, ν (C \equiv N)) cm $^{-1}$.

11.8.8 Synthese von Mono- und Bis(2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin)kupfer(II)-Komplexen

[Cu(bpp)₂][B(CN)₄]₂ ([Cu(bpp)₂]₁₂)

Cu(NO₃)₂·3H₂O (121 mg, 500 μmol) und 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin (bpp) (106 mg, 500 μmol) wurden in Ethanol (15 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der grünen Lösung wurde eine Lösung von K[B(CN)₄] (154 mg, 1.00 mmol) in Ethanol (5 mL) getropft. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Der erhaltene grüne Feststoff wurde mit Wasser (3 × 10 mL) und Diethylether (3 × 10 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 51.0 mg (71.3 μmol, 28%) eines grünen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₀H₁₈B₂CuN₁₈ [715.76 g mol⁻¹]: C 50.34, H 2.53, N 35.22%; gefunden: C 48.89, H 2.73, N 36.00%.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -38.5 (s, 2B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2221 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Cu(bpp){BH(CN)₃}]₂ ([Cu(bpp)₂]₂)

Cu(NO₃)₂·3H₂O (121 mg, 500 μmol) und 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin (bpp) (106 mg, 500 μmol) wurden in Ethanol (15 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der grünen Lösung wurde eine Lösung von K[BH(CN)₃] (129 mg, 1.00 mmol) in Ethanol (5 mL) getropft. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Der erhaltene grüne Feststoff wurde mit Wasser (3 × 10 mL) und Diethylether (3 × 10 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 164 mg (347 μmol, 72%) eines grünen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₁₇H₁₁B₂CuN₁₁·H₂O [472.53 g mol⁻¹]: C 43.21, H 2.77, N 32.61%; gefunden: C 42.89, H 2.89, N 33.00%.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -21.4 (s br, 2B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2416 (m, ν (B-H)), 2259 (m, ν (C≡N)), 2219 (w, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Cu(bpp)₂][BF(CN)₃]₂ ([Cu(bpp)₂]₃₂)

CuCl₂·2H₂O (85.0 mg, 500 μmol) und 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin (bpp) (211 mg, 1.00 mmol) wurden in Ethanol (20 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der grünen Lösung wurde eine Lösung von K[BF(CN)₃] (292 mg, 2.00 mmol) in Ethanol (5 mL) getropft. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck bis zur Trockne

eingengt. Der erhaltene grüne Feststoff wurde mit Wasser (3×10 mL) und Diethylether (3×10 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 226 mg (322 μ mol, 64%) eines grünen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{17}H_9B_2CuF_2N_{11}$ [701.73 g mol $^{-1}$]: C 47.93, H 2.59, N 31.94%;
gefunden: C 47.49, H 2.66, N 30.67%.

^{11}B -NMR (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -17.8$ (d, $^1J(^{19}F, ^{11}B) = 44.2$ Hz, 2B, BF) ppm.

^{19}F -NMR (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.9$ (q, $^1J(^{19}F, ^{11}B) = 44.3$ Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2212$ (vw, $\nu(C\equiv N)$) cm^{-1} .

[Cu(bpp){BF(CN) $_3$ }] $_2$ ([Cu(bpp) $_3$])

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (242 mg, 1.00 mmol) und 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin (bpp) (211 mg, 1.00 mmol) wurden in Ethanol (25 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der grünen Lösung wurde eine Lösung von $K[BF(CN)_3]$ (292 mg, 2.00 mmol) in Ethanol (5 mL) unter Rühren getropft. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Der erhaltene grüne Feststoff wurde mit Wasser (3×10 mL) und Diethylether (3×10 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 260 mg (530 μ mol, 53%) eines grünen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{17}H_9B_2CuF_2N_{11}$ [490.50 g mol $^{-1}$]: C 41.63, H 1.85, N 31.41%;
gefunden: C 41.25, H 1.50, N 30.93%.

^{11}B -NMR (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -14.8$ (d, $^1J(^{19}F, ^{11}B) = 42.9$ Hz, 2B, BF) ppm.

^{19}F -NMR (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -212.6$ (q, $^1J(^{19}F, ^{11}B) = 43.5$ Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2225$ (vw, $\nu(C\equiv N)$), 2215 (w, $\nu(C\equiv N)$) cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu} = 2216$ (vw, $\nu(C\equiv N)$) cm^{-1} .

11.8.9 Synthesen von heteroleptischen Kupfer(II)-Komplexen

[Cu(pzbp)(terpy)][BF(CN)₃]₂ ([Cu(pzbp)(terpy)]₃)₂

Cu(NO₃)₂·3H₂O (97.0 mg, 400 μmol), 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (93.0 mg, 400 μmol) und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbp) (89.0 mg, 400 μmol) wurden in Wasser (30 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der hellblauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BF(CN)₃] (118 mg, 800 μmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 15 mL) und Diethylether (2 × 15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 211 mg (287 μmol, 72%) eines hellblauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₄H₂₁B₂CuF₂N₁₃ [734.80 g mol⁻¹]: C 55.58, H 2.88, N 24.78%; gefunden: C 55.49, H 2.81, N 24.13%.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -17.9 (d, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.2 Hz, 2B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (188.1 MHz, CD₃CN): δ = -211.8 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.3 Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2215 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Cu(bpy)(terpy){BF(CN)₃}]₂[BF(CN)₃] ([Cu(bpy)(terpy)]₃)₃

Cu(NO₃)₂·3H₂O (242 mg, 1.00 mmol), 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (233 mg, 1.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (156 mg, 1.00 mmol) wurden in Wasser (30 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BF(CN)₃] (294 mg, 2.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 15 mL) und Diethylether (2 × 15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 572 mg (855 μmol, 86%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₁H₁₉B₂CuF₂N₁₁ [668.73 g mol⁻¹]: C 55.68, H 2.86, N 23.04%; gefunden: C 56.04, H 2.97, N 22.75%.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -17.8 (d, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.1 Hz, 2B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (188.1 MHz, CD₃CN): δ = -212.0 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.3 Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2212 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Cu(phen)(terpy){BF(CN)₃}]₂[BF(CN)₃] ([Cu(phen)(terpy)]₃)₃

Cu(NO₃)₂·3H₂O (556 mg, 2.30 mmol), 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (414 mg, 2.30 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (414 mg, 2.30 mmol) wurden in Wasser (30 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von

K[BF(CN)₃] (676 mg, 4.60 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 20 mL) und Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.25 g (1.82 mmol, 79%) eines violetten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₃H₁₉B₂CuF₂N₁₁ [692.75 g mol⁻¹]: C 57.22, H 2.76, N 22.24%; gefunden: C 57.43, H 2.78, N 21.77%.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -17.9 (d, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.2 Hz, 2B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (188.1 MHz, CD₃CN): δ = -212.0 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.2 Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2212 (w, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Cu(Py)(terpy){BF(CN)₃}]₂[BF(CN)₃] ([Cu(Py)(terpy)3**]₂)**

Cu(NO₃)₂·3H₂O (725 mg, 3.00 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (700 mg, 3.00 mmol) wurden in Wasser (30 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Pyridin (Py) (237 mg, 240 μL, 3.00 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten gerührt. Zu der violetten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BF(CN)₃] (882 mg, 6.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 20 mL) und Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.42 g (2.40 mmol, 85%) eines violetten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₂₆H₁₆B₂CuF₂N₁₀ [591.65 g mol⁻¹]: C 52.78, H 2.73, N 23.67%; gefunden: C 52.75, H 2.73, N 23.63%.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -17.5 (d, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 43.8 Hz, 2B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (188.1 MHz, CD₃CN): δ = -212.1 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.1 Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2212 (w, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Cu(bpy)₂(Py)][BF(CN)₃]₂ ([Cu(bpy)₂(Py)3**]₂)**

Cu(NO₃)₂·3H₂O (604 mg, 2.50 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (780 mg, 5.00 mmol) wurden in Wasser (30 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Pyridin (Py) (198 mg, 200 μL, 2.50 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BF(CN)₃] (735 mg, 5.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 20 mL) und Diethylether (2 × 25 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.42 g (2.10 mmol, 84%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{31}H_{21}B_2CuF_2N_{11}$ [$670.75 \text{ g mol}^{-1}$]: C 55.51, H 3.16, N 22.79%;
gefunden: C 55.48, H 3.19, N 22.81%.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -17.2$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.1 \text{ Hz}$, 2B, BF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.6$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.2 \text{ Hz}$, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2212$ (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Cu(bpy)(Py) $_2$ {BF(CN) $_3$ } $_2$] ([Cu(bpy)(Py) $_2$ 3 $_2$])

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (275 mg, 3.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (469 mg, 3.00 mmol) wurden in Wasser (30 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Pyridin (Py) (475 mg, 480 μL , 6.00 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten gerührt. Zu der blauen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (882 mg, 6.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser ($2 \times 20 \text{ mL}$) und Diethylether ($2 \times 25 \text{ mL}$) gewaschen und im Feinvakuum ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet.

Ausbeute: 1.45 g (2.43 mmol, 81%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{CuF}_2\text{N}_{10}$ [$593.66 \text{ g mol}^{-1}$]: C 52.60, H 3.06, N 23.59%;
gefunden: C 52.22, H 2.86, N 23.43%.

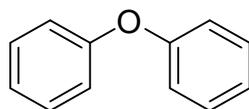
$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -16.9$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 43.2 \text{ Hz}$, 2B, BF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.9$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.0 \text{ Hz}$, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2214$ (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

11.8.10 Kupfer(I)-katalysierte Ullmann-artige Kreuzkupplungsreaktionen

Kupfer(I)-katalysierte Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Phenol zu Diphenylether



In einem Schlenkrohr wurden 2.5–10 mol% Kupfer(I)-Katalysator, 1.5 Äquivalente Phenol und zwei Äquivalente Kaliumphosphat in 1 mL DMF vorgelegt. Nach Zugabe von einem Äquivalent Arylhalogenid (ArX , $X = \text{Br}, \text{I}$) wurde das Reaktionsgemisch für 12 bis 72 Stunden bei 90 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung mittels GC-MS-Analyse auf Produktbildung untersucht. Anschließend wurde zur Reaktionsmischung Dichlormethan (20 mL) gegeben und mit einem Faltenfilter abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit Dichlormethan (20 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung (3×40 mL) extrahiert und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers unter vermindertem Druck entfernt. Danach wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie, mit einem Laufmittelgemisch von Dichlormethan/Petrolether im Verhältnis 1 zu 9, aufgereinigt. Die Fraktionen mit Produkt wurden vereinigt, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 24%–79% einer farblosen Flüssigkeit.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$ [$170.07 \text{ g mol}^{-1}$]: C 84.68, H 5.92%; gefunden: C 84.97, H 5.97%.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 7.39$ (m, 4 H, Aryl- CH_o), 7.13(m, 2 H, Aryl- CH_p), 7.00 (m, 4 H, Aryl- CH_m) ppm.

EI/MZ m/z (%): 170 [M^+], 141, 77, 65, 51, 39.

Anmerkungen:

Um zu überprüfen, ob die Kreuzkupplungsreaktion auch ohne Kupfer(I)-Katalysator funktioniert wurden zuvor Blindproben durchgeführt. Dabei wurde kein Umsatz zu dem Produkt detektiert. Im Folgenden sind die verwendeten Cu^I-Katalysatoren aufgelistet:

- [Cu(bpy)₂][BF₄]
- Cu[B(CN)₄]
- [Cu(bpy)₂][B(CN)₄], [Cu(bpy)₂][BF(CN)₃], [Cu(bpy)₂][BH(CN)₃]
- [Cu(phen)₂][B(CN)₄], [Cu(phen)₂][BF(CN)₃], [Cu(phen)₂][BH(CN)₃]
- [Cu(terpy)][B(CN)₄]

Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in den Tabellen 11.9.1.1 und 11.9.1.2 zusammengefasst.

Tabelle 11.9.1.1 Experimente zur Kupfer(I)-katalysierten Kreuzkupplung von Arylhalogeniden (ArX, X = Br, I) mit Phenol.

Eingang	Alkohol	ArX	Base	Katalysator	T / Dauer	Ausbeute ^[a]
1	Phenol (4.50 mmol, 424 mg)	Iodbenzol (3.00 mmol, 612 mg, 335 µL)	K ₃ PO ₄ (6.00 mmol, 1.27 g)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][BF ₄] (150 µmol, 69.0 mg)	90 °C / 24 h	40% (205 mg, 1.20 mmol)
2	Phenol (4.50 mmol, 424 mg)	Iodbenzol (3.00 mmol, 612 mg, 335 µL)	K ₃ PO ₄ (6.00 mmol, 1.27 g)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][BF ₄] (150 µmol, 69.0 mg)	90 °C / 24 h	47% (238 mg, 1.40 mmol)
3	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Iodbenzol (2.00 mmol, 408 mg, 224 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][BF ₄] (150 µmol, 69.0 mg)	90 °C / 24 h	53% (179 mg, 1.06 mmol)
4	Phenol (4.50 mmol, 424 mg)	Brombenzol (3.00 mmol, 471 mg, 316 µL)	K ₃ PO ₄ (6.00 mmol, 1.27 g)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][BF ₄] (150 µmol, 69.0 mg)	90 °C / 24 h	24% (120 mg, 71.0 µmol)
5	Phenol (4.50 mmol, 424 mg)	Brombenzol (3.00 mmol, 471 mg, 316 µL)	K ₃ PO ₄ (6.00 mmol, 1.27 g)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][BF ₄] (150 µmol, 69.0 mg)	90 °C / 24 h	42% (215 mg, 1.26 mmol)
6	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Iodbenzol (2.00 mmol, 408 mg, 224 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% Cu[B(CN) ₄] (100 µmol, 18.0 mg)	90 °C / 24 h	46% (157 mg, 92.0 µmol)
7	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Brombenzol (2.00 mmol, 314 mg, 211 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% Cu[B(CN) ₄] (100 µmol, 18.0 mg)	90 °C / 24 h	20% (67.0 mg, 390 µmol)
8	Phenol (4.50 mmol, 424 mg)	Iodbenzol (3.00 mmol, 612 mg, 335 µL)	K ₃ PO ₄ (6.00 mmol, 1.27 g)	2.5 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄] (75.0 µmol, 37.0 mg)	90 °C / 24 h	37% (191 mg, 1.12 mmol)
9	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Iodbenzol (2.00 mmol, 408 mg, 224 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄] (100 µmol, 49.0 mg)	90 °C / 24 h	50% (171 mg, 1.00 mmol)
10	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Iodbenzol (2.00 mmol, 408 mg, 224 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄] (100 µmol, 49.0 mg)	90 °C / 24 h	79% (269 mg, 1.58 mmol)
11	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Iodbenzol (2.00 mmol, 408 mg, 224 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	10 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄] (200 µmol, 98.0 mg)	90 °C / 24 h	56% (189 mg, 1.11 mmol)
12	Phenol (2.25 mmol, 212 mg)	Iodbenzol (1.50 mmol, 306 mg, 168 µL)	K ₃ PO ₄ (3.00 mmol, 637 mg)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄] (75.0 µmol, 37.0 mg)	90 °C / 12 h	56% (144 mg, 85.0 µmol)

[a] isolierte Ausbeute.

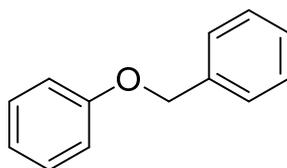
11. EXPERIMENTELLER TEIL

Tabelle 11.9.1.2 Experimente zur Kupfer(I)-katalysierten Kreuzkupplung von Arylhalogeniden (ArX, X = Br, I) mit Phenol.

Eingang	Alkohol	ArX	Base	Katalysator	T / Dauer	Ausbeute ^[a]
13	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Iodbenzol (2.00 mmol, 408 mg, 224 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄] (100 µmol, 49.0 mg)	90 °C / 72 h	45% (152 mg, 90.0 µmol)
14	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Brombenzol (2.00 mmol, 314 mg, 211 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄] (100 µmol, 49.0 mg)	90 °C / 24 h	57% (193 mg, 1.14 mmol)
15	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Brombenzol (2.00 mmol, 314 mg, 211 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	10 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄] (200 µmol, 98.0 mg)	90 °C / 24 h	53% (181 mg, 1.06 mmol)
16	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Brombenzol (2.00 mmol, 314 mg, 211 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄] (100 µmol, 49.0 mg)	90 °C / 72 h	60% (206 mg, 1.21 mmol)
17	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Iodbenzol (2.00 mmol, 408 mg, 224 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][BF(CN) ₃] (100 µmol, 48.0 mg)	90 °C / 24 h	58% (197 mg, 1.16 mmol)
18	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Iodbenzol (2.00 mmol, 408 mg, 224 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][BH(CN) ₃] (100 µmol, 48.0 mg)	90 °C / 24 h	46% (156 mg, 92.0 µmol)
19	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Iodbenzol (2.00 mmol, 408 mg, 224 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][BH(CN) ₃] (100 µmol, 47.0 mg)	90 °C / 24 h	55% (187 mg, 1.10 mmol)
20	Phenol (4.50 mmol, 424 mg)	Iodbenzol (3.00 mmol, 612 mg, 335 µL)	K ₃ PO ₄ (6.00 mmol, 1.27 g)	2.5 mol% [Cu(phen) ₂][B(CN) ₄] (75.0 µmol, 40.0 mg)	90 °C / 24 h	41% (210 mg, 1.23 mmol)
21	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Iodbenzol (2.00 mmol, 408 mg, 224 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(phen) ₂][B(CN) ₄] (100 µmol, 54.0 mg)	90 °C / 12 h	53% (179 mg, 1.05 mmol)
22	Phenol (4.50 mmol, 424 mg)	Iodbenzol (3.00 mmol, 612 mg, 335 µL)	K ₃ PO ₄ (6.00 mmol, 1.27 g)	5 mol% [Cu(phen) ₂][B(CN) ₄] (150 µmol, 81.0 mg)	90 °C / 24 h	70% (358 mg, 2.10 mmol)
23	Phenol (4.50 mmol, 424 mg)	Brombenzol (3.00 mmol, 471 mg, 316 µL)	K ₃ PO ₄ (6.00 mmol, 1.27 g)	5 mol% [Cu(phen) ₂][B(CN) ₄] (150 µmol, 81.0 mg)	90 °C / 24 h	53% (268 mg, 1.58 mmol)
24	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Iodbenzol (2.00 mmol, 408 mg, 224 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(phen) ₂][BF(CN) ₃] (100 µmol, 53.0 mg)	90 °C / 24 h	60% (203 mg, 1.19 mmol)
25	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Iodbenzol (2.00 mmol, 408 mg, 224 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(phen) ₂][BH(CN) ₃] (100 µmol, 51.0 mg)	90 °C / 24 h	58% (197 mg, 1.16 mmol)
26	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Brombenzol (2.00 mmol, 314 mg, 211 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(phen) ₂][BH(CN) ₃] (100 µmol, 51.0 mg)	90 °C / 24 h	50% (170 mg, 1.00 mmol)
27	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Iodbenzol (2.00 mmol, 408 mg, 224 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(terpy)][B(CN) ₄] (100 µmol, 41.0 mg)	90 °C / 24 h	41% (157 mg, 82.0 µmol)
28	Phenol (3.00 mmol, 282 mg)	Brombenzol (2.00 mmol, 314 mg, 211 µL)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(terpy)][B(CN) ₄] (100 µmol, 41.0 mg)	90 °C / 24 h	39% (131 mg, 77.0 µmol)

[a] isolierte Ausbeute.

Kupfer(I)-katalysierte Kreuzkupplung von Iodbenzol mit Benzylalkohol zu Benzylphenylether



In einem Schlenkrohr wurden 5 mol% Kupfer(I)-Katalysator, Benzylalkohol (1.04 g, 1.00 mL, 9.62 mmol) und Kaliumphosphat (849 mg, 4.00 mmol) in 1 mL DMF vorgelegt. Nach Zugabe von Iodbenzol (408 mg, 204 μ L, 2.00 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für 24 Stunden bei 110 °C gerührt. Anschließend wurde zur Reaktionsmischung Dichlormethan (20 mL) gegeben und mit einem Faltenfilter abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit Dichlormethan (20 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung (3 \times 40 mL) extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers unter vermindertem Druck entfernt. Danach wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie, mit einem Laufmittelgemisch von Dichlormethan/Petrolether im Verhältnis 1 zu 5, aufgereinigt. Die Fraktionen mit dem enthaltenen Produkt wurden vereinigt, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1 \times 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 34%–58% eines farblosen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₁₃H₁₂O [184.24 g mol⁻¹]: C 84.75, H 6.57%; gefunden: C 84.86, H 6.75%.

¹H-NMR (199.9 MHz, Aceton-D₆): δ = 7.37 (m, 7 H, Aryl-CH), 6.97 (m, 3 H, Aryl-CH), 5.12 (s, 2H, OCH₂) ppm.

EI/MZ *m/z* (%): 184 [M⁺], 91, 65.

Als Cu^I-Katalysatoren wurden die Verbindungen [Cu(bpy)₂][BF₄] und [Cu(bpy)₂][B(CN)₄] eingesetzt. Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in Tabelle 11.9.2.1 zusammengefasst.

Tabelle 11.9.2.1 Experimente zur Kupfer(I)-katalysierten Kreuzkupplung von Iodbenzol mit Benzylalkohol.

Eingang	Alkohol	ArX	Base	Katalysator	T / Dauer	Ausbeute ^[a]
1	Benzylalkohol (9.60 mmol, 1.04 g, 1.00 mL)	Iodbenzol (2.00 mmol, 408 mg, 224 μ L)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][BF ₄] (100 μ mol, 46.0 mg)	110 °C / 24 h	58% (215 mg, 1.17 mmol)
2	Benzylalkohol (9.60 mmol, 1.04 g, 1.00 mL)	Iodbenzol (2.00 mmol, 408 mg, 224 μ L)	K ₃ PO ₄ (4.00 mmol, 849 mg)	5 mol% [Cu(bpy) ₂][B(CN) ₄] (100 μ mol, 49.0 mg)	110 °C / 24 h	34% (125 mg, 67.8 μ mol)

[a] isolierte Ausbeute.

11.9 Synthesen zu dem Kapitel: Eisen(II/III)-Komplexe von Borat-Anionen mit bi- und tridentaten *N*-Donor-Liganden

11.9.1 Synthesen von Tris(2,2'-bipyridin)eisen(II)-Komplexen

[Fe(bpy)₃][B(CN)₄]₂ ([Fe(bpy)₃]**1**₂)

FeCl₂·4H₂O (656 mg, 3.30 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (1.55 g, 9.90 mmol) wurden in Wasser (40 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[B(CN)₄] (1.02 g, 6.60 mmol) in Wasser (15 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3 × 10 mL) und Diethylether (4 × 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.32 g (3.08 mmol, 93%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₂₄B₂FeN₁₄ [754.18 g mol⁻¹]: C 60.52, H 3.21, N 26.00%; gefunden: C 60.38, H 3.36, N 26.23%.

¹H-NMR (500.1 MHz, Aceton-D₆): δ = 8.62 (d, ³J(¹H,¹H) = 8.0 Hz, 6H, Aryl-CH-3,3'), 8.28 (td, ³J(¹H,¹H) = 8.0 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 1.5 Hz, 6H, Aryl-CH-4,4'), 7.74 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.0 Hz, 6H, Aryl-CH-6,6'), 7.58 (m, 6H, Aryl-CH-5,5') ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, Aceton-D₆): δ = 160.3 (s, 6C, Aryl-C-2,2'), 155.2 (s, 6C, Aryl-C-6,6'), 139.8 (s, 6C, Aryl-C-4,4'), 128.6 (s, 6C, Aryl-C-5,5'), 125.0 (s, 6C, Aryl-C-3,3'), 123.0 (q, ¹J(¹³C,¹¹B) = 71.5 Hz, 8C, BCN) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, Aceton-D₆): δ = -38.6 (s, 2B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2219 (vs, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Fe(bpy)₃][BF(CN)₃]₂ ([Fe(bpy)₃]**3**₂)

FeCl₂·4H₂O (397 mg, 2.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (937 mg, 6.00 mmol) wurden in Wasser (20 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BF(CN)₃] (588 mg, 4.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 20 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.42 g (1.92 mmol, 96%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₆H₂₄B₂F₂FeN₁₂ [740.13 g mol⁻¹]: C 58.42, H 3.27, N 22.71%; gefunden: C 58.25, H 3.33, N 22.37%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.62 (dt, ³J(¹H,¹H) = 8.1 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 2.0 Hz, 6H, Aryl-CH-3,3'), 8.10 (m, 6H, Aryl-CH-4,4'), 7.39 (m, 12H, Aryl-CH-6,6',5,5') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 160.1$ (s, 6C, Aryl-C-2,2'), 155.2 (s, 6C, Aryl-C-6,6'), 139.6 (s, 6C, Aryl-C-4,4'), 128.4 (s, 6C, Aryl-C-5,5'), 127.1 (qd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 75.4$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.8$ Hz, 6C, BCN), 124.92 (s, 6C, Aryl-C-3,3') ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -17.9$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 2B, BF) ppm.

^{19}F -NMR (470.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.8$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 2B, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2210$ (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Fe(bpy) $_3$][BH(CN) $_3$] $_2$ ([Fe(bpy) $_3$] 2_2)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (497 mg, 2.50 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (1.12 mg, 7.50 mmol) wurden in Wasser (25 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (645 mg, 5.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×15 mL) und Diethylether (2×20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.59 g (2.26 mmol, 91%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{FeN}_{12}$ [704.15 g mol^{-1}]: C 61.41, H 3.72, N 23.87%; gefunden: C 61.03, H 3.94, N 23.82%.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.62$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 6H, Aryl-CH-3,3'), 8.11 (m, 6H, Aryl-CH-4,4'), 7.39 (m, 12H, Aryl-CH-6,6',5,5'), 1.74 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.6$ Hz, 2H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.52$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 6H, Aryl-CH-3,3'), 8.11 (m, 6H, Aryl-CH-4,4'), 7.39 (m, 12H, Aryl-CH-6,6',5,5'), 1.74 (s, 2H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 160.1$ (s, 6C, Aryl-C-2,2'), 155.2 (s, 6C, Aryl-C-6,6'), 139.7 (s, 6C, Aryl-C-4,4'), 128.4 (s, 6C, Aryl-C-5,5'), 128.2 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65.2$ Hz, 6C, BCN), 124.9 (s, 6C, Aryl-C-3,3') ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.6$ Hz, 2B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (s, 2B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2412$ (w, $\nu(\text{B}-\text{H})$), 2210 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Fe(bpy) $_3$][CH $_3$ B(CN) $_3$] $_2$ ([Fe(bpy) $_3$] 8_2)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (397 mg, 2.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (937 mg, 6.00 mmol) wurden in Wasser (30 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ (572 mg, 4.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×15 mL) und Diethylether (2×20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.33 g (1.82 mmol, 91%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{38}H_{30}B_2FeN_{12}$ [$732.21 \text{ g mol}^{-1}$]: C 62.33, H 4.13, N 22.96%;
gefunden: C 62.49, H 4.25, N 22.96%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 8.85$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0 \text{ Hz}$, 6H, Aryl-CH-3,3'), 8.28 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4 \text{ Hz}$, 6H, Aryl-CH-4,4'), 7.74 (m, 6H, Aryl-CH-6,6'), 7.59 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$, 6H, Aryl-CH-5,5'), -0.04 (s br, 6H, CH_3B) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (400.1 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 8.85$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0 \text{ Hz}$, 6H, Aryl-CH-3,3'), 8.28 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4 \text{ Hz}$, 6H, Aryl-CH-4,4'), 7.74 (m, 6H, Aryl-CH-6,6'), 7.59 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$, 6H, Aryl-CH-5,5'), -0.04 (s, 6H, CH_3B) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, Aceton- D_6): $\delta = 160.3$ (s, 6C, Aryl-C-2,2'), 155.2 (s, 6C, Aryl-C-6,6'), 139.8 (s, 6C, Aryl-C-4,4'), 131.4 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 63.1 \text{ Hz}$, 6C, BCN), 128.6 (s, 6C, Aryl-C-5,5'), 125.0 (s, 6C, Aryl-C-3,3'), 4.7 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 44.6 \text{ Hz}$, 2C, CH_3B) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -32.5$ (s, 2B, CH_3B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -32.5$ (s, 2B, CH_3B) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2206$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Fe(bpy) $_3$][CH $_3$ OB(CN) $_3$] $_2$ ([Fe(bpy) $_3$] $_2$)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (497 mg, 2.50 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (1.17 g, 7.50 mmol) wurden in Wasser (30 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]$ (795 mg, 5.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser ($2 \times 15 \text{ mL}$) und Diethylether ($2 \times 20 \text{ mL}$) gewaschen und im Feinvakuum ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet.

Ausbeute: 1.69 g (2.22 mmol, 89%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{38}H_{30}B_2FeN_{12}O_2$ [$764.21 \text{ g mol}^{-1}$]: C 59.72, H 3.96, N 21.99%;
gefunden: C 59.70, H 3.99, N 22.22%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.52$ (dt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.1 \text{ Hz}$, 6H, Aryl-CH-3,3'), 8.11 (m, 6H, Aryl-CH-4,4'), 7.40 (m, 12H, Aryl-CH-6,6',5,5'), 3.20 (q, $^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 3.7 \text{ Hz}$, 6H, CH_3OB) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.52$ (dt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.1 \text{ Hz}$, 6H, Aryl-CH-3,3'), 8.11 (m, 6H, Aryl-CH-4,4'), 7.40 (m, 12H, Aryl-CH-6,6',5,5'), 3.20 (s, 6H, CH_3OB) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 160.1$ (s, 6C, Aryl-C-2,2'), 155.2 (s, 6C, Aryl-C-6,6'), 139.7 (s, 6C, Aryl-C-4,4'), 128.8 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 69.9 \text{ Hz}$, 6C, BCN), 128.4 (s, 6C, Aryl-C-5,5'), 124.9 (s, 6C, Aryl-C-3,3'), 53.3 (s, 2C, CH_3OB) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -19.5$ (q, $^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 3.7$ Hz, 2B, CH_3OB) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -19.5$ (s, 2B, CH_3OB) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2210$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_2$ ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]7_2$)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (298 mg, 1.50 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (703 mg, 4.50 mmol) wurden in Wasser (30 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$ (720 mg, 3.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×15 mL) und Diethylether (2×20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.22 g (1.32 mmol, 88%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{F}_{12}\text{FeN}_{10}$ [926.13 g mol^{-1}]: C 49.28, H 2.61, N 15.12%; gefunden: C 49.13, H 2.50, N 15.06%.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.52$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 6H, Aryl-CH-3,3'), 8.10 (m, 6H, Aryl-CH-4,4'), 7.39 (m, 12H, Aryl-CH-6,6',5,5') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 160.1$ (s, 6C, Aryl-C-2,2'), 155.2 (s, 6C, Aryl-C-6,6'), 139.7 (s, 6C, Aryl-C-4,4'), 128.4 (s, 6C, Aryl-C-5,5'), 124.9 (s, 6C, Aryl-C-3,3') ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -13.0$ (dt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 50.8$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.1$ Hz, 2B, $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}$) ppm.

^{19}F -NMR (470.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -82.8$ (d, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 6.3$ Hz, 6F, CF_3CF_2), -132.2 (qd, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.1$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 5.0$ Hz, 4F, CF_3CF_2), -219.2 (qq, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 50.8$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 6.0$ Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2212$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2(\text{CN})]_2$ ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]11_2$)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (318 mg, 1.60 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (749 mg, 4.80 mmol) wurden in Wasser (30 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2(\text{CN})]$ (745 mg, 3.20 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×15 mL) und Diethylether (2×20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.39 g (1.53 mmol, 97%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{F}_{14}\text{FeN}_8$ [912.09 g mol^{-1}]: C 47.41, H 2.65, N 12.29%; gefunden: C 47.55, H 2.70, N 12.09%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.52$ (dt, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8.1$ Hz, $^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 1.0$ Hz, 6H, Aryl-CH-3,3'), 8.10 (m, 6H, Aryl-CH-4,4'), 7.38 (m, 12H, Aryl-CH-6,6',5,5') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 160.1$ (s, 6C, Aryl-C-2,2'), 155.2 (s, 6C, Aryl-C-6,6'), 139.7 (s, 6C, Aryl-C-4,4'), 128.4 (s, 6C, Aryl-C-5,5'), 124.9 (s, 6C, Aryl-C-3,3') ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -3.8$ (tt, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 51.1$ Hz, $^2J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 23.5$ Hz, 2B, $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -83.5$ (t, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 5.1$ Hz, 6F, CF_3CF_2), -136.5 (q, $^2J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 23.1$ Hz, 4F, CF_3CF_2), -167.2 (qq br, 4F, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 51.1$ Hz, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 5.1$ Hz, BF_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2202$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Fe(bpy) $_3$][C $_2$ F $_5$ BF $_3$] $_2$ ([Fe(bpy) $_3$]12** $_2$)**

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99 mg, 500 μmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (234 mg, 1.50 mmol) wurden in Wasser (20 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$ (226 mg, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×10 mL) und Diethylether (2×10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 411 mg (458 μmol , 92%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{F}_{16}\text{FeN}_6$ [898.05 g mol^{-1}]: C 45.47, H 2.69, N 9.36%; gefunden: C 45.43, H 2.23, N 9.22%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.51$ (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 6H, Aryl-CH-3,3'), 8.10 (m, 6H, Aryl-CH-4,4'), 7.39 (m, 12H, Aryl-CH-6,6',5,5') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 160.2$ (s, 6C, Aryl-C-2,2'), 155.2 (s, 6C, Aryl-C-6,6'), 139.7 (s, 6C, Aryl-C-4,4'), 128.4 (s, 6C, Aryl-C-5,5'), 124.9 (s, 6C, Aryl-C-3,3') ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CD_3CN): $\delta = -0.7$ (qt, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 41.0$ Hz, $^2J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 20.4$ Hz, 2B, $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -83.5$ (q, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 4.5$ Hz, 6F, CF_3CF_2), -137.3 (q, 4F, $^2J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 19.5$ Hz, CF_3CF_2), -154.4 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 41.0$ Hz, 6F, BF_3) ppm.

[Fe(bpy)₃][B(CF₃)₄]₂ ([Fe(bpy)₃]10**₂)**

FeCl₂·4H₂O (40 mg, 200 μmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (94 mg, 600 μmol) wurden in Wasser (10 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[B(CF₃)₄] (130 mg, 400 μmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 151 mg (138 μmol, 69%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₂₄B₂F₂₄FeN₆ [1098.08 g mol⁻¹]: C 41.57, H 2.20, N 7.65%; gefunden: C 41.68, H 1.91, N 8.35%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.51 (d, ³J(¹H,¹H) = 8.1 Hz, 6H, Aryl-CH-3,3'), 8.11 (m, 6H, Aryl-CH-4,4'), 7.39 (m, 12H, Aryl-CH-6,6',5,5') ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 160.2 (s, 6C, Aryl-C-2,2'), 155.2 (s, 6C, Aryl-C-6,6'), 139.7 (s, 6C, Aryl-C-4,4'), 128.4 (s, 6C, Aryl-C-5,5'), 124.9 (s, 6C, Aryl-C-3,3') ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -20.0 (tridecet, ²J(¹¹B,¹⁹F) = 26.0 Hz, 2B, B(CF₃)₄) ppm.

¹⁹F-NMR (188.1 MHz, CD₃CN): δ = -62.9 (q, 24F, ²J(¹⁹F,¹¹B) = 26.0 Hz, 24F, CF₃) ppm.

11.9.2 Synthese von Tris(1,10-phenanthrolin)eisen(II)-Komplexen**[Fe(phen)₃][B(CN)₄]₂ ([Fe(phen)₃]**1**₂)**

FeCl₂·4H₂O (397 mg, 2.00 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (1.08 g, 6.00 mmol) wurden in Wasser (40 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[B(CN)₄] (616 mg, 4.00 mmol) in Wasser (15 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 20 mL) und Diethylether (2 × 25 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.61 g (1.95 mmol, 98%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₄₄H₂₄B₂FeN₁₄ [826.24 g mol⁻¹]: C 63.96, H 2.93, N 23.73%; gefunden: C 63.76, H 3.04, N 23.40%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.62 (dd, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 1.3 Hz, 6H, Aryl-CH-4,4'), 8.27 (s, 6H, Aryl-CH-5,5'), 7.67 (dd, ³J(¹H,¹H) = 5.3 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 1.3 Hz, 6H, Aryl-CH-2,2'), 7.60 (dd, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, ³J(¹H,¹H) = 5.3 Hz, 6H, Aryl-CH-3,3') ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 157.1 (s, 6C, Aryl-C-2,11), 150.7 (s, 6C, Aryl-C-1,12), 138.3 (s, 6C, Aryl-C-4,9), 131.5 (s, 6C, Aryl-C-5,8), 129.0 (s, 6C, Aryl-C-6,7), 126.8 (s, 6C, Aryl-C-3,10), 123.2 (q, ¹J(¹³C,¹¹B) = 70.8 Hz, 8C, BCN) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.6 MHz, CD_3CN): $\delta = -39.6$ (s, 2B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2223$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]_2$)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (397 mg, 2.00 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (1.08 g, 6.00 mmol) wurden in Wasser (40 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (588 mg, 4.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×20 mL) und Diethylether (2×25 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.53 g (1.88 mmol, 94%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{F}_2\text{FeN}_{12}$ [$812.20 \text{ g mol}^{-1}$]: C 62.11, H 2.98, N 20.69%; gefunden: C 62.39, H 3.01, N 20.52%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.62$ (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, 6H, Aryl-CH-4,4'), 8.26 (s, 6H, Aryl-CH-5,5'), 7.66 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, 6H, Aryl-CH-2,2'), 7.60 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3$ Hz, 6H, Aryl-CH-3,3') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 157.1$ (s, 6C, Aryl-C-2,11), 150.7 (s, 6C, Aryl-C-1,12), 138.3 (s, 6C, Aryl-C-4,9), 131.5 (s, 6C, Aryl-C-5,8), 129.0 (s, 6C, Aryl-C-6,7), 128.1 (qd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 74.4$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.1$ Hz, 6C, BCN), 126.8 (s, 6C, Aryl-C-3,10) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -18.9$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 2B, BF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$: (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.8$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2214$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]_2$)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (497 mg, 2.50 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (1.35 g, 7.50 mmol) wurden in Wasser (40 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (645 mg, 5.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser (2×20 mL) und Diethylether (2×25 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.86 g (2.40 mmol, 96%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{FeN}_{12}$ [$776.22 \text{ g mol}^{-1}$]: C 64.99, H 3.38, N 21.65%; gefunden: C 64.60, H 3.55, N 21.65%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.63$ (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, 6H, Aryl-CH-4,4'), 8.27 (s, 6H, Aryl-CH-5,5'), 7.67 (dd, 6H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, Aryl-CH-2,2'),

7.61 (dd, 6H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3 \text{ Hz}$, Aryl-CH-3,3'), 1.74 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.5 \text{ Hz}$, 2H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.63$ (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3 \text{ Hz}$, 6H, Aryl-CH-4,4'), 8.27 (s, 6H, Aryl-CH-5,5'), 7.66 (dd, 6H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3 \text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3 \text{ Hz}$, Aryl-CH-2,2'), 7.60 (dd, 6H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3 \text{ Hz}$, Aryl-CH-3,3'), 1.73 (s, 2H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 157.1$ (s, 6C, Aryl-C-2,11), 150.7 (s, 6C, Aryl-C-1,12), 138.3 (s, 6C, Aryl-C-4,9), 131.4 (s, 6C, Aryl-C-5,8), 129.0 (s, 6C, Aryl-C-6,7), 128.2 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 64.2 \text{ Hz}$, BCN), 126.8 (s, 6C, Aryl-C-3,10) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.5 \text{ Hz}$, 2B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.2$ (s, 2B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2394$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2204 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Fe(phen)₃][CH₃B(CN)₃]₂ ([Fe(phen)₃]8**₂)**

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (397 mg, 2.00 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (1.08 g, 6.00 mmol) wurden in Wasser (30 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ (572 mg, 4.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser ($2 \times 15 \text{ mL}$) und Diethylether ($2 \times 20 \text{ mL}$) gewaschen und im Feinvakuum ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet.

Ausbeute: 1.56 g (1.93 mmol, 97%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{FeN}_{12}$ [$804.27 \text{ g mol}^{-1}$]: C 65.71, H 3.76, N 20.90%; gefunden: C 65.23, H 3.81, N 20.52%.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.62$ (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3 \text{ Hz}$, 6H, Aryl-CH-4,4'), 8.26 (s, 6H, Aryl-CH-5,5'), 7.66 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3 \text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3 \text{ Hz}$, 6H, Aryl-CH-2,2'), 7.60 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3 \text{ Hz}$, 6H, Aryl-CH-3,3'), -0.03 (s br, 6H, CH_3B) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.62$ (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3 \text{ Hz}$, 6H, Aryl-CH-4,4'), 8.26 (s, 6H, Aryl-CH-5,5'), 7.66 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3 \text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3 \text{ Hz}$, 6H, Aryl-CH-2,2'), 7.60 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3 \text{ Hz}$, 6H, Aryl-CH-3,3'), -0.03 (s, 6H, CH_3B) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 157.1$ (s, 6C, Aryl-C-2,11), 150.7 (s, 6C, Aryl-C-1,12), 138.3 (s, 6C, Aryl-C-4,9), 131.7 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 62.1 \text{ Hz}$, 6C, BCN), 131.5 (s, 6C, Aryl-C-5,8), 129.0 (s, 6C, Aryl-C-6,7), 126.8 (s, 6C, Aryl-C-3,10), 4.8 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 46.7 \text{ Hz}$, 2C, CH_3B) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -33.6$ (q br, $^2J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 3.3 \text{ Hz}$, 2B, CH_3B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -33.6$ (s, 2B, CH_3B) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2198$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Fe(phen) $_3$][CH $_3$ OB(CN) $_3$] $_2$ ([Fe(phen) $_3$]9** $_2$)**

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (40.0 mg, 200 μmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (108 mg, 600 μmol) wurden in Wasser (15 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]$ (64.0 mg, 400 μmol) in Wasser (3 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×10 mL) und Diethylether (2×10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 125 mg (149 μmol , 75%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{FeN}_{12}\text{O}_2$ [836.27 g mol^{-1}]: C 63.19, H 3.62, N 20.10%; gefunden: C 62.95, H 3.82, N 20.30%.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.63$ (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, 6H, Aryl-CH-4,4'), 8.27 (s, 6H, Aryl-CH-5,5'), 7.67 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, 6H, Aryl-CH-2,2'), 7.61 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3$ Hz, 6H, Aryl-CH-3,3'), 3.18 (q, $^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 3.8$ Hz, 6H, CH_3OB) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.63$ (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, 6H, Aryl-CH-4,4'), 8.27 (s, 6H, Aryl-CH-5,5'), 7.67 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, 6H, Aryl-CH-2,2'), 7.61 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3$ Hz, 6H, Aryl-CH-3,3'), 3.18 (s, 6H, CH_3OB) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 157.1$ (s, 6C, Aryl-C-2,11), 150.7 (s, 6C, Aryl-C-1,12), 138.3 (s, 6C, Aryl-C-4,9), 131.4 (s, 6C, Aryl-C-5,8), 129.0 (s, 6C, Aryl-C-6,7), 128.8 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 69.9$ Hz, 6C, BCN), 126.8 (s, 6C, Aryl-C-3,10), 53.3 (s, 6C, CH_3O) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -19.6$ (q, $^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 3.8$ Hz, 2B, CH_3OB) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -19.6$ (s, 2B, CH_3OB) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2204$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Fe(phen) $_3$][C $_2$ F $_5$ BF(CN) $_2$] $_2$ ([Fe(phen) $_3$]7** $_2$)**

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (40.0 mg, 200 μmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (108 mg, 600 μmol) wurden in Wasser (15 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$ (96.0 mg, 400 μmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×10 mL) und Diethylether (2×10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 165 mg (165 μmol , 83%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{F}_{12}\text{FeN}_{10}$ [998.19 g mol^{-1}]: C 52.94, H 2.42, N 14.03%;
gefunden: C 53.04, H 2.51, N 13.90%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.63$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 6H, Aryl-CH-4,4'), 8.26 (s, 6H, Aryl-CH-5,5'), 7.66 (dd br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4.5$ Hz, 6H, Aryl-CH-2,2'), 7.60 (dd br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4.5$ Hz, 6H, Aryl-CH-3,3') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 157.1$ (s, 6C, Aryl-C-2,11), 150.7 (s, 6C, Aryl-C-1,12), 138.3 (s, 6C, Aryl-C-4,9), 131.5 (s, 6C, Aryl-C-5,8), 129.0 (s, 6C, Aryl-C-6,7), 126.8 (s, 6C, Aryl-C-3,10) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -13.1$ (dt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 50.8$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.1$ Hz, 2B, $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -82.8$ (d br, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 6.2$ Hz, 6F, CF_3CF_2), -132.2 (qd, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.1$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 4.9$ Hz, 4F, CF_3CF_2), -219.2 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 50.8$ Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2211$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Fe(phen) $_3$][C $_2$ F $_5$ BF $_3$] $_2$ ([Fe(phen) $_3$]12** $_2$)**

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.0 mg, 500 μmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (270 mg, 1.50 mmol) wurden in Wasser (20 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$ (226 mg, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×10 mL) und Diethylether (2×10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 443 mg (457 μmol , 91%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{F}_{16}\text{FeN}_6$ [970.11 g mol^{-1}]: C 49.52, H 2.49, N 8.66%;
gefunden: C 49.57, H 2.62, N 8.74%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.62$ (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.2$ Hz, 6H, Aryl-CH-4,4'), 8.26 (s, 6H, Aryl-CH-5,5'), 7.66 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.2$ Hz, 6H, Aryl-CH-2,2'), 7.60 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3$ Hz, 6H, Aryl-CH-3,3') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 157.1$ (s, 6C, Aryl-C-2,11), 150.7 (s, 6C, Aryl-C-1,12), 138.3 (s, 6C, Aryl-C-4,9), 131.5 (s, 6C, Aryl-C-5,8), 129.0 (s, 6C, Aryl-C-6,7), 126.8 (s, 6C, Aryl-C-3,10) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4, CD_3CN): $\delta = -0.7$ (qt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 40.3$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 20.6$ Hz, 2B, $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3$) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CD₃CN): $\delta = -84.5$ (q br, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 4.5$ Hz, 6F, CF₃CF₂), -137.2 (q, 4F, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 19.7$ Hz, CF₃CF₂), -154.4 (qd, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 40.3$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 4.5$ Hz, 6F, BF₃) ppm.

[Fe(phen)₃][B(CF₃)₄]₂ ([Fe(phen)₃]₁₀₂)

FeCl₂·4H₂O (40.0 mg, 200 μmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (108 mg, 600 μmol) wurden in Wasser (15 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[B(CF₃)₄] (130 mg, 400 μmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 149 mg (127 μmol, 64%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₄₄H₂₄B₂F₂₄FeN₆ [1170.14 g mol⁻¹]: C 45.16, H 2.07, N 7.18%; gefunden: C 45.53, H 1.93, N 7.34%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): $\delta = 8.63$ (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, 6H, Aryl-CH-4,4'), 8.26 (s, 6H, Aryl-CH-5,5'), 7.67 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, 6H, Aryl-CH-2,2'), 7.60 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.3$ Hz, 6H, Aryl-CH-3,3') ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): $\delta = 157.1$ (s, 6C, Aryl-C-2,11), 150.7 (s, 6C, Aryl-C-1,12), 138.3 (s, 6C, Aryl-C-4,9), 131.5 (s, 6C, Aryl-C-5,8), 129.0 (s, 6C, Aryl-C-6,7), 126.8 (s, 6C, Aryl-C-3,10) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): $\delta = -20.0$ (tridecet, $^2J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F}) = 26.0$ Hz, 2B, B(CF₃)₄) ppm.

¹⁹F-NMR (188.1 MHz, CD₃CN): $\delta = -62.9$ (q, 24F, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 26.0$ Hz, 24F, CF₃) ppm.

11.9.3 Synthese von Bis(2,2':6',2''-terpyridin)eisen(II)-Komplexen

[Fe(terpy)₂][B(CN)₄]₂ ([Fe(terpy)₂]₁₂)

FeCl₂·4H₂O (397 mg, 2.00 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (933 mg, 4.00 mmol) wurden in Wasser (50 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der violetten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[B(CN)₄] (616 mg, 4.00 mmol) in Wasser (15 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 20 mL) und Diethylether (2 × 25 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.44 g (1.91 mmol, 95%) eines violetten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₂₂B₂FeN₁₄ [752.16 g mol⁻¹]: C 60.68, H 2.95, N 26.07%; gefunden: C 60.43, H 2.98, N 26.09%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.90$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 4H, Aryl-CH-3',5'), 8.68 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 8.46 (dt br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 4H, Aryl-CH-3,3''), 7.87 (m, 4H, Aryl-CH-4,4''), 7.06 (m, 8H, Aryl-CH-5,5'',6,6'') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 161.3$ (s, 4C, Aryl-C-2',6'), 158.8 (s, 4C, Aryl-C-2,2''), 154.1 (s, 4C, Aryl-C-6,6''), 139.7 (s, 4C, Aryl-C-4,4''), 138.9 (s, 2C, Aryl-C-4'), 128.3 (s, 4C, Aryl-C-5,5''), 124.7 (s, 4C, Aryl-C-3,3''), 124.7 (s, 4C, Aryl-C-3',5'), 123.2 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.9$ Hz, 8C, BCN) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.6 MHz, CD_3CN): $\delta = -39.6$ (s, 2B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2223$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Fe(terpy) $_2$][BF(CN) $_3$] $_2$ ([Fe(terpy) $_2$] $_2$ 3 $_2$)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (397 mg, 2.00 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (933 mg, 4.00 mmol) wurden in Wasser (50 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der violetten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (588 mg, 4.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×20 mL) und Diethylether (2×25 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.36 g (1.84 mmol, 92%) eines violetten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{F}_2\text{FeN}_{12}$ [738.12 g mol^{-1}]: C 58.58, H 3.00, N 22.77%; gefunden: C 58.39, H 3.02, N 22.51%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.90$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 4H, Aryl-CH-3',5'), 8.68 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 8.46 (dt br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.0$ Hz, 4H, Aryl-CH-3,3''), 7.87 (m, 4H, Aryl-CH-4,4''), 7.06 (m, 8H, Aryl-CH-5,5'',6,6'') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 161.2$ (s, 4C, Aryl-C-2',6'), 158.8 (s, 4C, Aryl-C-2,2''), 154.1 (s, 4C, Aryl-C-6,6''), 139.7 (s, 4C, Aryl-C-4,4''), 138.9 (s, 2C, Aryl-C-4'), 128.3 (s, 4C, Aryl-C-5,5''), 127.1 (qd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 74.9$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.2$ Hz, BCN), 124.7 (s, 4C, Aryl-C-3,3''), 124.6 (s, 4C, Aryl-C-3',5') ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -18.8$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 2B, BF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.8$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2213$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Fe(terpy)₂][BH(CN)₃]₂ ([Fe(terpy)₂]2**)₂**

FeCl₂·4H₂O (497 mg, 2.50 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (1.17 g, 5.00 mmol) wurden in Wasser (40 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der violetten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BH(CN)₃] (645 mg, 5.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 15 mL) und Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.66 g (2.27 mmol, 95%) eines violetten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₆H₂₄B₂FeN₁₂ [702.14 g mol⁻¹]: C 61.58, H 3.45, N 23.94%; gefunden: C 61.15, H 3.92, N 24.08%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.90 (d, ³J(¹H,¹H) = 7.9 Hz, 4H, Aryl-CH-3',5'), 8.68 (t, ³J(¹H,¹H) = 7.9 Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 8.46 (d, ³J(¹H,¹H) = 7.9 Hz, 4H, Aryl-CH-3,3''), 7.87 (m, 4H, Aryl-CH-4,4''), 7.06 (m, 8H, Aryl-CH-5,5'',6,6''), 1.74 (q, ¹J(¹¹B,¹H) = 97.5 Hz, 2H, BH) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.90 (d, ³J(¹H,¹H) = 7.9 Hz, 4H, Aryl-CH-3',5'), 8.68 (t, ³J(¹H,¹H) = 7.9 Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 8.46 (d, ³J(¹H,¹H) = 7.9 Hz, 4H, Aryl-CH-3,3''), 7.87 (m, 4H, Aryl-CH-4,4''), 7.06 (m, 8H, Aryl-CH-5,5'',6,6''), 1.74 (s, 2H, BH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 161.2 (s, 4C, Aryl-C-2',6'), 158.8 (s, 4C, Aryl-C-2,2''), 154.1 (s, 4C, Aryl-C-6,6''), 139.7 (s, 4C, Aryl-C-4,4''), 138.9 (s, 2C, Aryl-C-4'), 128.3 (s, 4C, Aryl-C-5,5''), 128.2 (q, ¹J(¹³C,¹¹B) = 65.1 Hz, BCN), 124.7 (s, 4C, Aryl-C-3,3''), 124.6 (s, 4C, Aryl-C-3',5') ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -41.2 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 97.5 Hz, 2B, BH) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -41.2 (s, 2B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2404 (w, ν (B-H)), 2388 (s, ν (B-H)), 2207 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Fe(terpy)₂][CH₃B(CN)₃]₂ ([Fe(terpy)₂]8**)₂**

FeCl₂·4H₂O (397 mg, 2.00 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (933 mg, 4.00 mmol) wurden in Wasser (40 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der violetten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[CH₃B(CN)₃] (572 mg, 4.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 20 mL) und Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.38 g (1.89 mmol, 95%) eines violetten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₂₈B₂FeN₁₂ [730.19 g mol⁻¹]: C 62.51, H 3.87, N 23.02%; gefunden: C 60.89, H 4.14, N 22.94%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.91 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 4H, Aryl-CH-3',5'), 8.69 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 8.47 (dt br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.0$ Hz, 4H, Aryl-CH-3,3''), 7.88 (m, 4H, Aryl-CH-4,4''), 7.07 (m, 8H, Aryl-CH-5,5'',6,6''), -0.03 (s br, 6H, CH₃B) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.91 (d br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 4H, Aryl-CH-3',5'), 8.69 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 8.47 (dt br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.0$ Hz, 4H, Aryl-CH-3,3''), 7.88 (m, 4H, Aryl-CH-4,4''), 7.07 (m, 8H, Aryl-CH-5,5'',6,6''), -0.03 (s, 6H, CH₃B) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 161.2 (s, 4C, Aryl-C-2',6'), 158.8 (s, 4C, Aryl-C-2,2''), 154.1 (s, 4C, Aryl-C-6,6''), 139.7 (s, 4C, Aryl-C-4,4''), 138.9 (s, 2C, Aryl-C-4'), 131.7 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 61.8$ Hz, 6C, BCN), 128.3 (s, 4C, Aryl-C-5,5''), 124.7 (s, 4C, Aryl-C-3,3''), 124.7 (s, 4C, Aryl-C-3',5'), 4.3 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 44.8$ Hz, 2C, CH₃B) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -33.5 (q br, $^2J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \approx 3.3$ Hz, 2B, CH₃B) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -33.5 (s, 2B, CH₃B) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2200$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

[Fe(terpy)₂][CH₃OB(CN)₃]₂ ([Fe(terpy)₂]₉)₂

FeCl₂·4H₂O (40.0 mg, 200 μmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (93.0 mg, 400 μmol) wurden in Wasser (15 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der violetten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[CH₃OB(CN)₃] (67.0 mg, 42 μmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 \times 10 mL) und Diethylether (2 \times 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 \times 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 102 mg (134 μmol , 67%) eines violetten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₂₈B₂FeN₁₂O₂ [762.18 g mol⁻¹]: C 59.88, H 3.70, N 22.05%; gefunden: C 59.52, H 3.73, N 22.29%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.90 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 4H, Aryl-CH-3',5'), 8.68 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 8.46 (dt br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.0$ Hz, 4H, Aryl-CH-3,3''), 7.92 (m, 4H, Aryl-CH-4,4''), 7.07 (m, 8H, Aryl-CH-5,5'',6,6''), 3.20 (q, $^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 3.9$ Hz, 6H, CH₃OB) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.90 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 4H, Aryl-CH-3',5'), 8.68 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 8.46 (dt br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.0$ Hz, 4H, Aryl-CH-3,3''), 7.92 (m, 4H, Aryl-CH-4,4''), 7.07 (m, 8H, Aryl-CH-5,5'',6,6''), 3.20 (s, 6H, CH₃OB) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 161.2$ (s, 4C, Aryl-C-2',6'), 158.8 (s, 4C, Aryl-C-2,2''), 154.1 (s, 4C, Aryl-C-6,6''), 139.7 (s, 4C, Aryl-C-4,4''), 138.9 (s, 2C, Aryl-C-4'), 128.8 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.2$ Hz, 6C, BCN), 128.3 (s, 4C, Aryl-C-5,5''), 124.7 (s, 4C, Aryl-C-3,3''), 124.6 (s, 4C, Aryl-C-3',5'), 53.3 (s, 2C, CH_3OB) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -19.5$ (q br, $^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) \approx 3.5$ Hz, 2B, CH_3OB) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -19.5$ (s, 2B, CH_3OB) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2210$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_2$ ($[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_7$)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (298 mg, 1.50 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (700 mg, 3.00 mmol) wurden in Wasser (30 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der violetten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$ (720 mg, 3.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×15 mL) und Diethylether (2×20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.33 g (1.43 mmol, 96%) eines violetten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{F}_{12}\text{FeN}_{10}$ [924.11 g mol^{-1}]: C 49.39, H 2.40, N 15.16%; gefunden: C 49.35, H 2.41, N 15.14%.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.90$ (m, 4H, Aryl-CH-3',5'), 8.68 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 8.46 (m, 4H, Aryl-CH-3,3''), 7.88 (m, 4H, Aryl-CH-4,4''), 7.06 (m, 8H, Aryl-CH-5,5'',6,6'') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 161.2$ (s, 4C, Aryl-C-2',6'), 158.8 (s, 4C, Aryl-C-2,2''), 154.1 (s, 4C, Aryl-C-6,6''), 139.7 (s, 4C, Aryl-C-4,4''), 139.0 (s, 2C, Aryl-C-4'), 128.3 (s, 4C, Aryl-C-5,5''), 124.8 (s, 4C, Aryl-C-3,3''), 124.7 (s, 4C, Aryl-C-3',5') ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -13.0$ (dt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 50.8$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.6$ Hz, 2B, $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}$) ppm.

^{19}F -NMR (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -82.8$ (d br, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 6.3$ Hz, 6F, CF_3CF_2), -132.2 (q br, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.6$ Hz, 4F, CF_3CF_2), -219.2 (q br, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 50.8$ Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2212$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

$[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2(\text{CN})_2]_2$ ($[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_{11}$)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (316 mg, 1.60 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (746 mg, 3.20 mmol) wurden in Wasser (30 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der violetten Lösung

wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2(\text{CN})]$ (745 mg, 3.20 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×15 mL) und Diethylether (2×20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.39 g (1.53 mmol, 96%) eines violetten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{F}_{14}\text{FeN}_8$ [$910.07 \text{ g mol}^{-1}$]: C 47.51, H 2.44, N 12.31%; gefunden: C 47.60, H 2.34, N 12.18%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.89$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 4H, Aryl-CH-3',5'), 8.67 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 8.45 (dt br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.1$ Hz, 4H, Aryl-CH-3,3''), 7.87 (m, 4H, Aryl-CH-4,4''), 7.06 (m, 8H, Aryl-CH-5,5'',6,6'') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 161.3$ (s, 4C, Aryl-C-2',6'), 158.8 (s, 4C, Aryl-C-2,2''), 154.1 (s, 4C, Aryl-C-6,6''), 139.7 (s, 4C, Aryl-C-4,4''), 138.9 (s, 2C, Aryl-C-4'), 128.3 (s, 4C, Aryl-C-5,5''), 124.7 (s, 4C, Aryl-C-3,3''), 124.6 (s, 4C, Aryl-C-3',5') ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -3.9$ (tt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 50.9$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 23.6$ Hz, 2B, $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -83.5$ (t br, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 5.0$ Hz, 6F, CF_3CF_2), -136.5 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 23.6$ Hz, 4F, CF_3CF_2), -167.2 (q br, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 50.9$ Hz, 4F, BF_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2208$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Fe(terpy) $_2$][C $_2$ F $_5$ BF $_3$] $_2$ ([Fe(terpy) $_2$]12** $_2$)**

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (149 mg, 750 μmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (350 mg, 1.50 mmol) wurden in Wasser (25 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der violetten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$ (939 mg, 1.50 mmol) in Wasser (10 mL) unter getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×15 mL) und Diethylether (2×15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 575 mg (642 μmol , 86%) eines violetten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{F}_{16}\text{FeN}_6$ [$896.03 \text{ g mol}^{-1}$]: C 45.58, H 2.47, N 9.38%; gefunden: C 45.46, H 2.05, N 9.18%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.89$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 4H, Aryl-CH-3',5'), 8.67 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 8.46 (m, 4H, Aryl-CH-3,3''), 7.87 (m, 4H, Aryl-CH-4,4''), 7.07 (m, 8H, Aryl-CH-5,5'',6,6'') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 161.3$ (s, 4C, Aryl-C-2',6'), 158.8 (s, 4C, Aryl-C-2,2''), 154.1 (s, 4C, Aryl-C-6,6''), 139.7 (s, 4C, Aryl-C-4,4''), 139.0 (s, 2C, Aryl-C-4'), 128.3 (s, 4C, Aryl-C-5,5''), 124.8 (s, 4C, Aryl-C-3,3''), 124.7 (s, 4C, Aryl-C-3',5') ppm.

^{11}B -NMR (128.4, CD_3CN): $\delta = -0.7$ (qt, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 40.3$ Hz, $^2J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 20.4$ Hz, 2B, $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3$) ppm.

^{19}F -NMR (376.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -83.5$ (q br, $^3J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 4.7$ Hz, 6F, CF_3CF_2), -137.3 (q, 4F, $^2J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 20.4$ Hz, CF_3CF_2), -154.4 (qd, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 40.3$ Hz, $^4J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 3.5$ Hz, 6F, BF_3) ppm.

$[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{B}(\text{CF}_3)_4]_2$ ($[\text{Fe}(\text{terpy})_2]10_2$)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (40.0 mg, 200 μmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (93.0 mg, 400 μmol) wurden in Wasser (15 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der violetten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (130 mg, 400 μmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×10 mL) und Diethylether (2×10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 194 mg (177 μmol , 89%) eines violetten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{F}_{24}\text{FeN}_6$ [1096.06 g mol^{-1}]: C 41.64, H 2.02, N 7.67%; gefunden: C 41.66, H 1.89, N 7.58%.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.89$ (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 4H, Aryl-CH-3',5'), 8.67 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 8.45 (dt br, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8.1$ Hz, $^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 1.0$ Hz, 4H, Aryl-CH-3,3''), 7.87 (m, 4H, Aryl-CH-4,4''), 7.06 (m, 8H, Aryl-CH-5,5'',6,6'') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 161.3$ (s, 4C, Aryl-C-2',6'), 158.8 (s, 4C, Aryl-C-2,2''), 154.1 (s, 4C, Aryl-C-6,6''), 139.7 (s, 4C, Aryl-C-4,4''), 139.0 (s, 2C, Aryl-C-4'), 128.3 (s, 4C, Aryl-C-5,5''), 124.7 (s, 4C, Aryl-C-3,3''), 124.6 (s, 4C, Aryl-C-3',5') ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -20.0$ (tridecet, $^2J(^{11}\text{B},^{19}\text{F}) = 25.9$ Hz, 2B, $\text{B}(\text{CF}_3)_4$) ppm.

^{19}F -NMR (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -62.9$ (q, 24F, $^2J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 25.9$ Hz, 24F, CF_3) ppm.

11.9.4 Synthese von Bis(6-(*N*-pyrazolyl)-2,2'-bipyridin)eisen(II)-Komplexen

$[\text{Fe}(\text{pzbpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($[\text{Fe}(\text{pzbpy})_2]1_2$)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (447 mg, 2.25 mmol) und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbpy) (1.00 g, 4.50 mmol) wurden in Wasser (60 mL) vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile mit einem Faltenfilter abfiltriert. Zu dem Filtrat wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (693 mg, 4.50 mmol) in Wasser (20 mL)

getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3×15 mL) und Diethylether (3×15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.44 g (1.98 mmol, 88%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{34}H_{20}B_2FeN_{16}$ [$730.11 \text{ g mol}^{-1}$]: C 55.93, H 2.76, N 30.70%; gefunden: C 55.60, H 2.91, N 31.07%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.91$ (d, $^3J(^1H, ^1H) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-5), 8.85 (d, $^4J(^1H, ^1H) = 3.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3''), 8.70 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-4), 8.58 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 7.9$ Hz, 2H, Aryl-CH-3'), 8.54 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-3), 7.91 (td br, $^3J(^1H, ^1H) = 7.9$ Hz, $^4J(^1H, ^1H) = 1.2$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 7.35 (s br, 2H, Aryl-CH-6'), 7.14 (t br, $^3J(^1H, ^1H) = 6.5$ Hz, 2H, Aryl-CH-5'), 6.83 (d br, $^4J(^1H, ^1H) = 2.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5''), 6.55 (s, 2H, Aryl-CH-4'') ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 160.3$ (s, 2C, Aryl-C-2), 158.1 (s, 2C, Aryl-C-2'), 155.1 (s, 2C, Aryl-C-6'), 154.8 (s, 2C, Aryl-C-6), 149.2 (s, 2C, Aryl-C-5''), 141.8 (s, 2C, Aryl-C-4), 139.8 (s, 2C, Aryl-C-4'), 134.8 (s, 2C, Aryl-C-3''), 128.8 (s, 2C, Aryl-C-5'), 125.4 (s, 2C, Aryl-C-3'), 123.3 (q, $^1J(^{13}C, ^{11}B) = 70.7$ Hz, BCN), 122.2 (s, 2C, Aryl-C-5), 113.8 (s, 2C, Aryl-C-4''), 113.3 (s, 2C, Aryl-C-3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, Aceton- D_6): $\delta = -38.6$ (s, 2B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2223$ (vw, $\nu(C\equiv N)$) cm^{-1} .

$[Fe(pzbpz)_2][BF(CN)_3]_2$ ($[Fe(pzbpz)_2]_2$)

$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (447 mg, 2.25 mmol) und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbpz) (1.00 g, 4.50 mmol) wurden in Wasser (60 mL) vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile mit einem Faltenfilter abfiltriert. Zu dem Filtrat wurde unter Rühren eine Lösung von $K[BF(CN)_3]$ (661 mg, 4.50 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3×15 mL) und Diethylether (3×15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.40 g (1.96 mmol, 87%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{32}H_{20}B_2F_2FeN_{14}$ [$716.06 \text{ g mol}^{-1}$]: C 53.67, H 2.82, N 27.39%; gefunden: C 53.70, H 2.85, N 27.07%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.91$ (d, $^3J(^1H, ^1H) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5), 8.85 (d, $^4J(^1H, ^1H) = 3.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3''), 8.71 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 8.2$ Hz, 2H, Aryl-CH-4), 8.58 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3'), 8.54 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 8.4$ Hz, 2H, Aryl-CH-3), 7.91 (td br, $^3J(^1H, ^1H) = 7.8$ Hz,

$^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 7.34 (s br, 2H, Aryl-CH-6'), 7.14 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.5$ Hz, 2H, Aryl-CH-5'), 6.84 (d br, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5''), 6.54 (s, 2H, Aryl-CH-4'') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 160.3$ (s, 2C, Aryl-C-2), 158.1 (s, 2C, Aryl-C-2'), 155.1 (s, 2C, Aryl-C-6'), 154.8 (s, 2C, Aryl-C-6), 149.2 (s, 2C, Aryl-C-5''), 141.8 (s, 2C, Aryl-C-4), 139.8 (s, 2C, Aryl-C-4'), 134.8 (s, 2C, Aryl-C-3''), 128.8 (s, 2C, Aryl-C-5'), 127.1 (qd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 74.9$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.8$ Hz, BCN), 125.4 (s, 2C, Aryl-C-3'), 122.2 (s, 2C, Aryl-C-5), 113.7 (s, 2C, Aryl-C-4''), 113.3 (s, 2C, Aryl-C-3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -18.9$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 2B, BF) ppm.

^{19}F -NMR (188.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.7$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2213$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Fe(pzbp_y)₂][BH(CN)₃]₂ ([Fe(pzbp_y)₂]₂)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (497 mg, 2.50 mmol) und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbp_y) (1.11 g, 5.00 mmol) wurden in Wasser (60 mL) vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile mit einem Faltenfilter abfiltriert. Zu dem Filtrat wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (645 mg, 5.00 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (3×15 mL) und Diethylether (3×15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.35 g (1.98 mmol, 79%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{FeN}_{14}$ [680.09 g mol^{-1}]: C 56.51, H 3.26, N 28.83%; gefunden: C 56.42, H 3.46, N 29.10%.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.91$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5), 8.85 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3''), 8.71 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-4), 8.58 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-3'), 8.54 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, 2H, Aryl-CH-3), 7.91 (td br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.8$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.2$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 7.34 (s br, 2H, Aryl-CH-6'), 7.14 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.5$ Hz, 2H, Aryl-CH-5'), 6.84 (d br, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5''), 6.54 (s, 2H, Aryl-CH-4''), 1.75 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.6$ Hz, 2H, BH) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.91$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5), 8.85 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3''), 8.71 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-4), 8.58 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-3'), 8.54 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, 2H, Aryl-CH-3), 7.91 (td br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.8$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.2$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 7.34 (s br, 2H, Aryl-CH-6'), 7.14 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.5$ Hz, 2H,

Aryl-CH-5'), 6.84 (d br, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5''), 6.54 (s, 2H, Aryl-CH-4''), 1.75 (s, 2H, BH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 160.3$ (s, 2C, Aryl-C-2), 158.1 (s, 2C, Aryl-C-2'), 155.0 (s, 2C, Aryl-C-6'), 154.8 (s, 2C, Aryl-C-6), 149.2 (s, 2C, Aryl-C-5''), 141.7 (s, 2C, Aryl-C-4), 139.8 (s, 2C, Aryl-C-4'), 134.8 (s, 2C, Aryl-C-3''), 128.8 (s, 2C, Aryl-C-5'), 128.2 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 66.5$ Hz, BCN), 125.4 (s, 2C, Aryl-C-3'), 122.2 (s, 2C, Aryl-C-5), 113.7 (s, 2C, Aryl-C-4''), 113.3 (s, 2C, Aryl-C-3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -41.2$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.6$ Hz, 2B, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -41.2$ (s, 2B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2416$ (w, $\nu(\text{B-H})$), 2209 (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Fe(pzbpby)₂][CH₃B(CN)₃]₂ ([Fe(pzbpby)₂]8**)₂**

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (40.0 mg, 200 μmol) und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbpby) (89.0 mg, 400 μmol) wurden in Wasser (20 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile mit einem Faltenfilter abfiltriert. Zu dem Filtrat wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ (57.0 mg, 400 μmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×10 mL) und Diethylether (2×10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 90.0 mg (127 μmol , 64%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{FeN}_{14}$ [708.14 g mol^{-1}]: C 57.67, H 3.70, N 27.69%; gefunden: C 57.26, H 3.71, N 27.58%.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.92$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.9$ Hz, 2H, Aryl-CH-5), 8.86 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3''), 8.72 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-4), 8.59 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.9$ Hz, 2H, Aryl-CH-3'), 8.55 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.3$ Hz, 2H, Aryl-CH-3), 7.91 (td br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.9$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.4$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 7.34 (s br, 2H, Aryl-CH-6'), 7.15 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.5$ Hz, 2H, Aryl-CH-5'), 6.85 (d br, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5''), 6.55 (s, 2H, Aryl-CH-4''), -0.02 (s br, 6H, CH_3B) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.92$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.9$ Hz, 2H, Aryl-CH-5), 8.86 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3''), 8.72 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-4), 8.59 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.9$ Hz, 2H, Aryl-CH-3'), 8.55 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.3$ Hz, 2H, Aryl-CH-3), 7.91 (td br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.9$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.4$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 7.34 (s br, 2H, Aryl-CH-6'), 7.15 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.5$ Hz, 2H,

Aryl-CH-5'), 6.85 (d br, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5''), 6.55 (s, 2H, Aryl-CH-4''), -0.02 (s, 6H, CH₃B) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): $\delta = 160.3$ (s, 2C, Aryl-C-2), 158.1 (s, 2C, Aryl-C-2'), 155.0 (s, 2C, Aryl-C-6'), 154.8 (s, 2C, Aryl-C-6), 149.2 (s, 2C, Aryl-C-5''), 141.7 (s, 2C, Aryl-C-4), 139.7 (s, 2C, Aryl-C-4'), 134.8 (s, 2C, Aryl-C-3''), 131.8 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 62.4$ Hz, 6C, BCN), 128.7 (s, 2C, Aryl-C-5'), 125.4 (s, 2C, Aryl-C-3'), 122.2 (s, 2C, Aryl-C-5), 113.7 (s, 2C, Aryl-C-4''), 113.3 (s, 2C, Aryl-C-3), 4.3 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 44.7$ Hz, 2C, CH₃B) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): $\delta = -32.6$ (s, 2B, CH₃B) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): $\delta = -32.6$ (s, 2B, CH₃B) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2202$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

[Fe(pzbpby)₂][CH₃OB(CN)₃]₂ ([Fe(pzbpby)₂]₉)₂

FeCl₂·4H₂O (40.0 mg, 200 μmol) und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbpby) (89.0 mg, 400 μmol) wurden in Wasser (20 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile mit einem Faltenfilter abfiltriert. Zu dem Filtrat wurde unter Rühren eine Lösung von K[CH₃OB(CN)₃] (67.0 mg, 420 μmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 93.0 mg (126 μmol, 64%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₄H₂₆B₂FeN₁₄O₂ [740.14 g mol⁻¹]: C 55.18, H 3.54, N 26.49%; gefunden: C 54.18, H 3.83, N 26.29%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): $\delta = 8.92$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5), 8.86 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3''), 8.72 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-4), 8.59 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3'), 8.55 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.3$ Hz, 2H, Aryl-CH-3), 7.91 (td br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.8$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 7.35 (s br, 2H, Aryl-CH-6'), 7.15 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-5'), 6.85 (d br, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5''), 6.55 (s, 2H, Aryl-CH-4''), 3.20 (q, $^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 3.8$ Hz, 6H, CH₃OB) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): $\delta = 8.92$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5), 8.86 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3''), 8.72 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-4), 8.59 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3'), 8.55 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.3$ Hz, 2H, Aryl-CH-3), 7.91 (td br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.8$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 7.35 (s br, 2H, Aryl-CH-6'), 7.15 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 2H,

Aryl-CH-5'), 6.85 (d br, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5''), 6.55 (s, 2H, Aryl-CH-4''), 3.20 (s, 6H, CH₃OB) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD₃CN): $\delta = 160.2$ (s, 2C, Aryl-C-2), 158.1 (s, 2C, Aryl-C-2'), 155.0 (s, 2C, Aryl-C-6'), 154.8 (s, 2C, Aryl-C-6), 149.2 (s, 2C, Aryl-C-5''), 141.8 (s, 2C, Aryl-C-4), 139.7 (s, 2C, Aryl-C-4'), 134.8 (s, 2C, Aryl-C-3''), 128.8 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.1$ Hz, 6C, BCN), 128.7 (s, 2C, Aryl-C-5'), 125.4 (s, 2C, Aryl-C-3'), 122.2 (s, 2C, Aryl-C-5), 113.7 (s, 2C, Aryl-C-4''), 113.3 (s, 2C, Aryl-C-3), 53.3 (s, 2C, CH₃OB) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD₃CN): $\delta = -19.5$ (q, $^3J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 3.8$ Hz, 2B, CH₃OB) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD₃CN): $\delta = -19.5$ (s, 2B, CH₃OB) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2202$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

[Fe(pzbpby)₂][C₂F₅BF(CN)₂]₂ ([Fe(pzbpby)₂]₇)₂

FeCl₂·4H₂O (40.0 mg, 200 μmol) und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbpby) (89.0 mg, 400 μmol) wurden in Wasser (20 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile mit einem Faltenfilter abfiltriert. Zu dem Filtrat wurde unter Rühren eine Lösung von K[C₂F₅BF(CN)₂] (108 mg, 400 μmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 10 mL) und Diethylether (2 × 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 119 mg (132 μmol, 66%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₄H₂₀B₂F₁₂FeN₁₄ [902.06 g mol⁻¹]: C 45.27, H 2.23, N 18.63%; gefunden: C 45.15, H 2.29, N 18.26%.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD₃CN): $\delta = 8.90$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5), 8.85 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3''), 8.71 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, 2H, Aryl-CH-4), 8.58 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-3'), 8.54 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.3$ Hz, 2H, Aryl-CH-3), 7.91 (td br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.8$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 7.33 (s br, 2H, Aryl-CH-6'), 7.13 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-5'), 6.83 (d br, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5''), 6.54 (s, 2H, Aryl-CH-4'') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD₃CN): $\delta = 160.2$ (s, 2C, Aryl-C-2), 158.1 (s, 2C, Aryl-C-2'), 155.0 (s, 2C, Aryl-C-6'), 154.8 (s, 2C, Aryl-C-6), 149.2 (s, 2C, Aryl-C-5''), 141.8 (s, 2C, Aryl-C-4), 139.7 (s, 2C, Aryl-C-4'), 134.8 (s, 2C, Aryl-C-3''), 128.7 (s, 2C, Aryl-C-5'), 125.4 (s, 2C, Aryl-C-3'), 122.2 (s, 2C, Aryl-C-5), 113.7 (s, 2C, Aryl-C-4''), 113.3 (s, 2C, Aryl-C-3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -13.0$ (dt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 50.6$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.6$ Hz, 2B, $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}$) ppm.

^{19}F -NMR (188.9 MHz, CD_3CN): $\delta = -82.8$ (d br, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 6.3$ Hz, 6F, CF_3CF_2), -132.2 (qd br, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.6$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 5.0$ Hz, 4F, CF_3CF_2), -219.2 (q br, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 50.6$ Hz, 2F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2214$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

[Fe(pzbpby) $_2$][B(CF $_3$) $_4$] $_2$ ([Fe(pzbpby) $_2$]10** $_2$)**

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (40.0 mg, 200 μmol) und 6-(*N*-Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin (pzbpby) (89.0 mg, 400 μmol) wurden in Wasser (20 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile mit einem Faltenfilter abfiltriert. Zu dem Filtrat wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (130 mg, 400 μmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 \times 10 mL) und Diethylether (2 \times 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 143 mg (133 μmol , 67%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{F}_{24}\text{FeN}_8$ [1074.02 g mol^{-1}]: C 38.02, H 1.88, N 10.43%; gefunden: C 38.10, H 1.76, N 10.13%.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.90$ (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5), 8.84 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3''), 8.70 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl-CH-4), 8.58 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-3'), 8.54 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.3$ Hz, 2H, Aryl-CH-3), 7.91 (td br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.8$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 7.34 (s br, 2H, Aryl-CH-6'), 7.14 (t br, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.4$ Hz, 2H, Aryl-CH-5'), 6.83 (d br, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz, 2H, Aryl-CH-5''), 6.54 (s, 2H, Aryl-CH-4'') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz CD_3CN): $\delta = 160.2$ (s, 2C, Aryl-C-2), 158.1 (s, 2C, Aryl-C-2'), 155.0 (s, 2C, Aryl-C-6'), 154.8 (s, 2C, Aryl-C-6), 149.2 (s, 2C, Aryl-C-5''), 141.8 (s, 2C, Aryl-C-4), 139.7 (s, 2C, Aryl-C-4'), 134.8 (s, 2C, Aryl-C-3''), 128.7 (s, 2C, Aryl-C-5'), 125.4 (s, 2C, Aryl-C-3'), 122.2 (s, 2C, Aryl-C-5), 113.7 (s, 2C, Aryl-C-4''), 113.3 (s, 2C, Aryl-C-3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -20.0$ (tridecet, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.9$ Hz, 2B, BCF_3) ppm.

^{19}F -NMR (470.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -62.9$ (q, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.9$ Hz, 24F, CF_3) ppm.

11.9.5 Synthese der Eisen(III)-Komplexe von Cyanoborat-Anionen

[Fe(bpy)₃][B(CN)₄]₃ ([Fe(bpy)₃]1**₃)**

FeSO₄·7H₂O (695 mg, 2.50 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (1.17 g, 7.50 mmol) wurden in Wasser (40 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurden [NH₄]₂[Ce(NO₃)₆] (1.53 g, 2.80 mmol) und H₂SO₄ (7 mL, 1 mol L⁻¹) gegeben und das Reaktionsgemisch fünf Minuten bis zur vollständigen Oxidation zu Eisen(III), welche an einem Farbumschlag von rot nach blau zu erkennen war, bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von K[B(CN)₄] (1.25 g, 7.50 mmol) in Wasser (15 mL) zugetropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 5 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.54 g (1.78 mmol, 71%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₂₄B₂FeN₁₄ [754.18 g mol⁻¹]: C 58.05, H 2.78, N 29.01%; gefunden: C 57.85, H 2.93, N 28.84%.

¹H-NMR (199.9 MHz, CD₃CN): δ = 7.23 (s br, 7H, Aryl-CH), 1.40 (s br, 7H, Aryl-CH), -0.05 (s br, 6H, Aryl-CH), -46.19 (s br, 4H, Aryl-CH) ppm.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): δ = -38.7 (s, 3B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2222 (vw, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Fe(bpy)₃][CH₃B(CN)₃]₃ ([Fe(bpy)₃]8**₃)**

FeSO₄·7H₂O (195 mg, 700 μmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (328 mg, 2.10 mmol) wurden in Wasser (20 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurden [NH₄]₂[Ce(NO₃)₆] (430 mg, 780 μmol) und H₂SO₄ (1.7 mL, 1 mol L⁻¹) gegeben und das Reaktionsgemisch fünf Minuten bis zur vollständigen Oxidation zu Eisen(III), welche an einem Farbumschlag von rot nach blau zu erkennen war, bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von K[CH₃B(CN)₃] (300 mg, 2.10 mmol) in Wasser (3 mL) zugetropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (1 × 5 mL) und Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 399 mg (477 μmol, 68%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₄₂H₃₃B₃FeN₁₅ [836.11 g mol⁻¹]: C 60.33, H 3.98, N 25.13%; gefunden: C 58.96, H 4.25, N 24.20%.

¹H-NMR (199.9 MHz, CD₃CN): δ = 7.23 (s br, 7H, Aryl-CH), 1.40 (s br, 7H, Aryl-CH), -0.03 (q br, ²J(¹¹B, ¹H) = 4.6, 9H, CH₃B), -46.19 (s br, 4H, Aryl-CH) ppm.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): $\delta = -32.7$ (s, 3B, CH₃B) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2202$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm⁻¹.

[Fe(phen)₃][B(CN)₄]₃ ([Fe(phen)₃]₁₃)

FeSO₄·7H₂O (695 mg, 2.50 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (1.35 g, 7.50 mmol) wurden in Wasser (30 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurden [NH₄]₂[Ce(NO₃)₆] (1.53 g, 2.80 mmol) und H₂SO₄ (7 mL, 1 mol L⁻¹) gegeben und das Reaktionsgemisch fünf Minuten bis zur vollständigen Oxidation zu Eisen(III), welche an einem Farbumschlag von rot nach blau zu erkennen war, bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von K[B(CN)₄] (1.25 g, 7.50 mmol) in Wasser (20 mL) zugetropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 5 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.00 g (2.13 mmol, 85%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₄₈H₂₄B₃FeN₁₈ [941.12 g mol⁻¹]: C 61.26, H 2.57, N 26.79%; gefunden: C 60.77, H 3.27, N 23.99%.

¹H-NMR (199.9 MHz, CD₃CN): $\delta = 6.38$ (s br, 7H, Aryl-CH), 1.41 (s br, 7H, Aryl-CH), -2.40 (s br, 6H, Aryl-CH), -49.23 (s br, 4H, Aryl-CH) ppm.

¹¹B-NMR (64.1 MHz, CD₃CN): $\delta = -38.7$ (s, 3B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2222$ cm⁻¹ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$).

[Fe(phen)₃][BF(CN)₃]₃ ([Fe(phen)₃]₃₃)

FeSO₄·7H₂O (584 mg, 2.10 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (1.13 g, 6.30 mmol) wurden in Wasser (40 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurden [NH₄]₂[Ce(NO₃)₆] (1.27 g, 2.31 mmol) und H₂SO₄ (5 mL, 1 mol L⁻¹) gegeben und das Reaktionsgemisch fünf Minuten bis zur vollständigen Oxidation zu Eisen(III), welche an einem Farbumschlag von rot nach blau zu erkennen war, bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von K[BF(CN)₃] (926 mg, 6.30 mmol) in Wasser (5 mL) zugetropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 5 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.44 g (1.55 mmol, 74%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₄₅H₂₄B₃F₃FeN₁₅ [920.06 g mol⁻¹]: C 58.75, H 2.63, N 22.84%; gefunden: C 58.58, H 2.73, N 22.30%.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.36$ (s br, 7H, Aryl-CH), 1.34 (s br, 7H, Aryl-CH), -2.52 (s br, 6H, Aryl-CH), -48.88 (s br, 4H, Aryl-CH) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -18.0$ (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 3B, BF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -211.7$ (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 3F, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2210$ cm^{-1} (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$).

[Fe(phen) $_3$][BH(CN) $_3$] $_3$ ([Fe(phen) $_3$] $_2$ $_3$)

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (695 mg, 2.50 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (1.35 g, 7.50 mmol) wurden in Wasser (30 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis alle Stoffe gelöst waren. Zu der roten Lösung wurden $[\text{NH}_4]_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (1.53 g, 2.80 mmol) und H_2SO_4 (7 mL, 1 mol L^{-1}) gegeben und das Reaktionsgemisch fünf Minuten bis zur vollständigen Oxidation zu Eisen(III), welche an einem Farbumschlag von rot nach blau zu erkennen war, bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (967 mg, 7.50 mmol) in Wasser (5 mL) zugetropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×5 mL) und Diethylether (3×20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.90 g (2.20 mmol, 88%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{B}_3\text{FeN}_{15}$ [866.09 g mol^{-1}]: C 62.41, H 3.14, N 24.26%; gefunden: C 62.35, H 4.87, N 23.94%.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.36$ (s br, 7H, Aryl-CH), 1.70 (q, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.5$ Hz, 3H, BH), 1.36 (s br, 7H, Aryl-CH), -2.51 (s br, 6H, Aryl-CH), -49.21 (s br, 4H, Aryl-CH) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -40.3$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.5$ Hz, 3B, BH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2406$ (m, $\nu(\text{B-H})$), 2207 cm^{-1} (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$).

[Fe(phen) $_3$][CH $_3$ B(CN) $_3$] $_3$ ([Fe(phen) $_3$] $_3$] $_3$)

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (487 mg, 1.75 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (946 mg, 5.25 mmol) wurden in Wasser (30 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis alle Stoffe gelöst waren. Zu der roten Lösung wurden $[\text{NH}_4]_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (1.07 g, 1.96 mmol) und H_2SO_4 (4.5 mL, 1 mol L^{-1}) gegeben und das Reaktionsgemisch fünf Minuten bis zur vollständigen Oxidation zu Eisen(III), welche an einem Farbumschlag von rot nach blau zu erkennen war, bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von $\text{K}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ (751 mg, 5.25 mmol) in Wasser (5 mL) zugetropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte

(P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 5 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.38 g (1.52 mmol, 87%) eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{48}H_{33}B_3FeN_{15}$ [$908.17 \text{ g mol}^{-1}$]: C 63.48, H 3.66, N 23.13%;
gefunden: C 61.78, H 3.74, N 21.99%.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.36$ (s br, 7H, Aryl-CH), 1.36 (s br, 7H, Aryl-CH), -0.07 (q, $^2J(^{11}B, ^1H) = 4.3 \text{ Hz}$, 9H, CH_3B), -2.51 (s br, 6H, Aryl-CH), -49.21 (s br, 4H, Aryl-CH) ppm.

$^{11}B\text{-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -32.7$ (s, 3B, CH_3B) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2207$ (vw, $\nu(C\equiv N)$) cm^{-1} .

[Fe(terpy)]₂[B(CN)₄]₃ ([Fe(terpy)]₂1₃)

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (695 mg, 2.50 mmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (1.17 g, 7.50 mmol) wurden in Wasser (30 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis alle Stoffe gelöst waren. Zu der violetten Lösung wurden $[NH_4]_2[Ce(NO_3)_6]$ (1.53 g, 2.80 mmol) und H_2SO_4 (7 mL, 1 mol L^{-1}) gegeben und das Reaktionsgemisch fünf Minuten bis zur vollständigen Oxidation zu Eisen(III), welche an einem Farbumschlag von violett nach grün zu erkennen war, bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von $K[B(CN)_4]$ (1.25 g, 7.50 mmol) in Wasser (20 mL) zugetropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 5 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.22 g (1.41 mmol, 56%) eines grünen Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $C_{42}H_{22}B_3FeN_{18}$ [$867.04 \text{ g mol}^{-1}$]: C 58.18, H 2.56, N 29.08%;
gefunden: C 57.71, H 2.82, N 28.88%.

$^1\text{H-NMR}$ (199.9 MHz, CD_3CN): $\delta = 10.77$ (s br, 5H, Aryl-CH), 4.31 (s br, 3H, Aryl-CH), -0.25 (s br, 5H, Aryl-CH), -11.95 (s br, 4H, Aryl-CH), -19.17 (s br, 3H, Aryl-CH), -25.17 (s br, 2H, Aryl-CH) ppm.

$^{11}B\text{-NMR}$ (64.1 MHz, CD_3CN): $\delta = -38.7$ (s, 3B, BCN) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2220$ cm^{-1} (vw, $\nu(C\equiv N)$).

11.9.6 Synthese von heteroleptischen Eisen(II)-Komplexen

[Fe(bpy)₂(phen)][BF(CN)₃]₂

FeCl₂·4H₂O (457 mg, 2.30 mmol), 2,2'-Bipyridin (bpy) (718 mg, 4.60 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (414 mg, 2.30 mmol) wurden in Wasser (30 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BF(CN)₃] (676 mg, 4.60 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 20 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.64 g (2.14 mmol, 93%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₃₈H₂₄B₂F₂FeN₁₂ [764.16 g mol⁻¹]: C 59.73, H 3.17, N 22.00%; gefunden: C 59.63, H 2.74, N 21.76%.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.60 (m, 6H, Aryl-CH), 8.26 (m, 2H, Aryl-CH), 8.09 (m, 4H, Aryl-CH), 7.77 (m, 3H, Aryl-CH), 7.58 (m, 2H, Aryl-CH), 7.40 (m, 4H, Aryl-CH), 7.24 (m, 2H, Aryl-CH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 160.1 (s, 4C, Aryl-C), 157.1 (s, 2C, Aryl-C), 155.2 (s, 4C, Aryl-C), 150.7 (s, 2C, Aryl-C), 139.6 (s, 4C, Aryl-C), 138.3 (s, 2C, Aryl-C), 131.5 (s, 2C, Aryl-C), 129.0 (s, 2C, Aryl-C), 128.4 (s, 4C, Aryl-C), 127.6 (qd, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 74.7 Hz, ²J(¹⁹F, ¹³C) = 37.7 Hz, 6C, BCN), 126.8 (s, 2C, Aryl-C), 124.92 (s, 4C, Aryl-C) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₃CN): δ = -17.9 (d, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.3 Hz, 2B, BF) ppm.

¹⁹F-NMR (470.5 MHz, CD₃CN): δ = -211.8 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 44.3 Hz, 2B, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2213 (w, ν (C≡N)) cm⁻¹.

[Fe(bpy)(phen)₂][BF(CN)₃]₂

FeCl₂·4H₂O (457 mg, 2.30 mmol), 2,2'-Bipyridin (bpy) (359 mg, 2.30 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (829 mg, 4.60 mmol) wurden in Wasser (30 mL) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[BF(CN)₃] (676 mg, 4.60 mmol) in Wasser (10 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 20 mL) und Diethylether (3 × 20 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.74 g (2.21 mmol, 96%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₄₀H₂₄B₂F₂FeN₁₂ [788.18 g mol⁻¹]: C 60.96, H 3.07, N 21.33%; gefunden: C 60.85, H 2.80, N 21.33%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): δ = 8.62 (m, 4H, Aryl-CH), 8.58 (m, 2H, Aryl-CH), 8.26 (m, 4H, Aryl-CH), 8.10 (m, 2H, Aryl-CH), 7.66 (m, 4H, Aryl-CH), 7.60 (m, 4H, Aryl-CH), 7.40 (m, 4H, Aryl-CH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_3CN): δ = 160.1 (s, 2C, Aryl-C), 157.1 (s, 4C, Aryl-C), 155.2 (s, 2C, Aryl-C), 150.7 (s, 4C, Aryl-C), 139.6 (s, 2C, Aryl-C), 138.3 (s, 4C, Aryl-C), 131.5 (s, 4C, Aryl-C), 129.0 (s, 4C, Aryl-C), 128.4 (s, 2C, Aryl-C), 127.6 (qd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 74.7$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.7$ Hz, 6C, BCN), 126.8 (s, 4C, Aryl-C), 124.92 (s, 6C, Aryl-C) ppm.

127.1 (qd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 75.4$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.8$ Hz, 6C, BFCN), 124.9 (s, 2C, Aryl- C_{bpy}) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_3CN): δ = -17.9 (d, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 2B, BF) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.1 MHz, CD_3CN): δ = -211.8 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$ Hz, 2B, BF) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2214$ (vw, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} .

11.9.7 Synthesen der Eisen(II)-Komplexe von Perfluoralkylfluorophosphat-Anionen

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]_2$ ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]13_2$)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.0 mg, 500 μmol) und 2,2'-Bipyridin (bpy) (234 mg, 1.50 mmol) wurden in Wasser (25 mL) zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ (484 mg, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2×10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1×10^{-3} mbar) getrocknet.

Ausbeute: 566 mg (400 μmol , 80%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{F}_{36}\text{FeN}_6\text{P}_2$ [1414.43 g mol^{-1}]: C 35.67, H 1.71, N 5.94%; gefunden: C 35.52, H 1.68, N 5.92%.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3CN): δ = 8.51 (dt, 6H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz, 6H, Aryl-CH-3,3'), 8.10 (m, 6H, Aryl-CH-4,4'), 7.38 (m, 12H, Aryl-CH-6,6',5,5') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_3CN): δ = 160.2 (s, 6C, Aryl-C-2,2'), 155.2 (s, 6C, Aryl-C-6,6'), 139.7 (s, 6C, Aryl-C-4,4'), 128.4 (s, 6C, Aryl-C-5,5'), 124.9 (s, 6C, Aryl-C) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CD_3CN): δ = -44.8 (d m, 2F, PF), -80.9 (m, 6F, CF_3CF_2), -82.6 (m, 12F, CF_3CF_2), -88.3 (d m, 4F, PF_2), -116.3 (d m, 4F, CF_3CF_2), -116.9 (d m, 8F, CF_3CF_2) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_3CN): δ = -147.6 (m, 2P) ppm.

[Fe(phen)₃][(C₂F₅)₃PF₃]₂ ([Fe(phen)₃]13**₂)**

FeCl₂·4H₂O (99.0 mg, 500 μmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (270 mg, 1.50 mmol) wurden in Wasser (25 mL) drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der roten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[(C₂F₅)₃PF₃] (484 mg, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 10 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 726 mg (488 μmol, 98%) eines roten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₄₈H₂₄F₃₆FeN₆P₂ [1486.50 g mol⁻¹]: C 38.78, H 1.63, N 5.65%; gefunden: C 39.38, H 1.81, N 5.74%.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.62 (dd, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 1.3 Hz, 6H, Aryl-CH-4,4'), 8.26 (s, 6H, Aryl-CH-5,5'), 7.66 (dd, ³J(¹H,¹H) = 5.2 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 1.3 Hz, 6H, Aryl-CH-2,2'), 7.60 (dd, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, ³J(¹H,¹H) = 5.2 Hz, 6H, Aryl-CH-3,3') ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₃CN): δ = 157.1 (s, 6C, Aryl-C-2,11), 150.7 (s, 6C, Aryl-C-1,12), 138.3 (s, 6C, Aryl-C-4,9), 131.5 (s, 6C, Aryl-C-5,8), 129.0 (s, 6C, Aryl-C-6,7), 126.8 (s, 6C, Aryl-C-3,10) ppm.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CD₃CN): δ = -44.8 (d m, 2F, PF), -80.9 (m, 6F, CF₃CF₂), -82.6 (m, 12F, CF₃CF₂), -88.3 (d m, 4F, PF₂), -116.3 (d m, 4F, CF₃CF₂), -116.9 (d m, 8F, CF₃CF₂) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₃CN): δ = -147.9 (m, 2P) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CD₃CN): δ = -147.9 (m, 2P) ppm.

[Fe(terpy)₂][(C₂F₅)₃PF₃]₂ ([Fe(terpy)₂]13**₂)**

FeCl₂·4H₂O (149 mg, 750 μmol) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) (350 mg, 1.50 mmol) wurden in Wasser (25 mL) drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der violetten Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von K[(C₂F₅)₃PF₃] (726 mg, 1.50 mmol) in Wasser (5 mL) getropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer Glasfritte (P4) abfiltriert, mit Wasser (2 × 15 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1 × 10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 930 mg (0.658 μmol, 88%) eines violetten Feststoffes.

Elementaranalyse berechnet für C₄₂H₂₂F₃₆FeN₆P₂ [1412.42 g mol⁻¹]: C 35.72, H 1.57, N 5.95%; gefunden: C 36.07, H 1.75, N 6.14%.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.89 (d, ³J(¹H,¹H) = 8.1 Hz, 4H, Aryl-CH-3',5'), 8.67 (t, ³J(¹H,¹H) = 8.0 Hz, 2H, Aryl-CH-4'), 8.45 (dt br, ³J(¹H,¹H) = 8.0 Hz, ³J(¹H,¹H) = 1.1 Hz, 4H, Aryl-CH-3,3''), 7.86 (m, 4H, Aryl-CH-4,4''), 7.06 (m, 8H, Aryl-CH-5,5'',6,6'') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 161.3$ (s, 4C, Aryl-C-2',6'), 158.8 (s, 4C, Aryl-C-2,2''), 154.1 (s, 4C, Aryl-C-6,6''), 139.7 (s, 4C, Aryl-C-4,4''), 139.0 (s, 2C, Aryl-C-4'), 128.3 (s, 4C, Aryl-C-5,5''), 124.7 (s, 4C, Aryl-C-3,3''), 124.6 (s, 4C, Aryl-C-3',5') ppm.

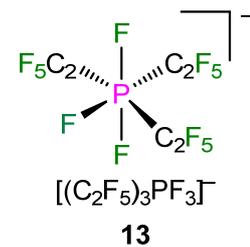
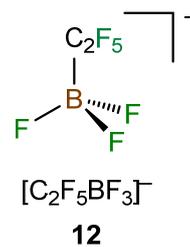
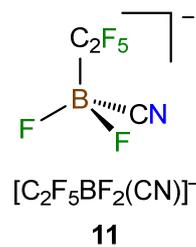
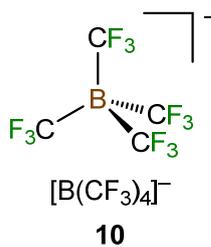
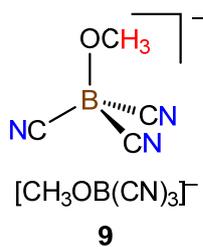
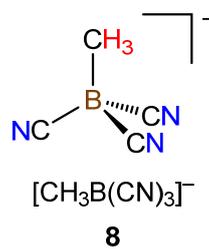
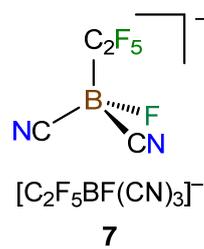
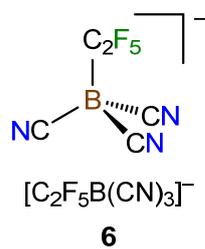
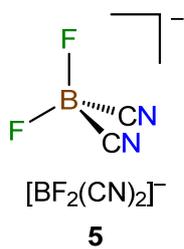
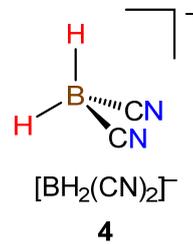
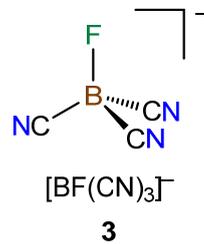
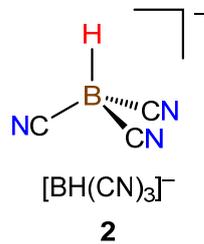
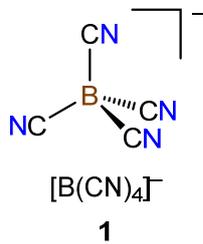
^{19}F -NMR (376.5 MHz, CD_3CN): $\delta = -44.9$ (d m, 2F, PF), -80.9 (m, 6F, CF_3CF_2), -82.6 (m, 12F, CF_3CF_2), -88.3 (d m, 4F, PF_2), -116.3 (d m, 4F, CF_3CF_2), -116.9 (d m, 8F, CF_3CF_2) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_3CN): $\delta = -147.8$ (m, 2P) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_3CN): $\delta = -147.8$ (m, 2P) ppm.

12. ANHANG

12.1 Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Cyanoborat-Anionen



12.2 Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

3-NCPy	3-Pyridincarbonitril
3,5-Me ₂ Py	3,5-Lutidin
4-NCPy	4-Pyridincarbonitril
4- <i>t</i> BuPy	4- <i>tert</i> -Butylpyridin
4,4'-bpy	4,4'-Bipyridin
A	Anion oder Cyanoborat-Anion
aq	aquoes, wässrig
äq.	äquatorial
ax.	axial
ber.	berechnet
BDC	1,4-Benzoldicarboxylat
BTC	1,3,5-Benzoltricarboxylat
BMIm	1-Butyl-3-methylimidazolium
BMPL	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium
bpp	2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin
bpy	2,2'-Bipyridin
c	Konzentration
C ₄ C ₁ Py	1-Butyl-4-methyl-pyridinium
CHCl ₃	Chloroform
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CH ₃ CN	Acetonitril
Cp	Cyclopentadienyl
CPCM	„ <i>conductor polarizable continuum model</i> “
<i>d</i>	Abstand
d	Tage
DCE	1,2-Dichlorethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
<i>o</i> DCB	1,2-Dicyanobenzol
<i>p</i> DCB	1,4-Dicyanobenzol
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMSO	Dimehtylsulfoxid
DSCC	„ <i>dye-sensitized solar cell</i> “ (Farbstoffsolarzelle)
EMIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium
Et ₂ O	Diethylether
exp.	experimentell

Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferrocenium-Kation
h	Stunden
HBTC	einfach protoniertes 1,3,5-Benzoltricarboxylat
H ₂ O	Wasser
HNTf ₂	Bis(trifluormethyl)sulfonsäure
IL	„ <i>Ionic Liquid</i> “ (Ionische Flüssigkeit)
IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
IR	infrarot
Kat	Kation
konz.	konzentriert
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
min	Minuten
MOF	„ <i>metal-organic frameworks</i> “ (Metall-organische Gerüste)
mnt	Maleonitrildithiolat-Anion
NCCH ₃	Acetonitril
NTf ₂ ⁻	Bis(trifluormethyl)sulfonimid-Anion
OLED	„ <i>organic light emitting diode</i> “ (organische Leuchtdiode)
OTf ⁻	Trifluormethansulfonat-Anion
PA	Protonenaffinität
Ph	Phenyl
phen	1-10-Phenanthrolin
Ph ₃ P	Triphenylphosphan
Ph ₄ P	Tetraphenylphosphonium
pK _s	Säurekonstante
Py	Pyridin
pzbp	6-(<i>N</i> -Pyrazolyl)-2,2'-bipyridin
<i>R</i>	allgemeine Gaskonstante
RT	Raumtemperatur
RTIL	„ <i>Room Temperature Ionic Liquid</i> “ (bei Raumtemperatur flüssige Ionische Flüssigkeit)
<i>T</i>	Temperatur
TBA	Tetrabutylamonium
THF	Tetrahydrofuran
Temp.	Temperatur
tp	1,2,4-Triazol[1,5- α]pyrimidin
terpy	2,2':6',2''-Terpyridin

WCA	„weakly coordinating anion“ (schwach koordinierendes Anion)
∠	Winkel

Analytik

br	breit
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DOSY	„diffusion ordered spectroscopy“ (diffusionsabhängige Spektroskopie)
DSC	„differential scanning calorimetry“ (dynamische Differenzkalorimetrie)
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DTG	Differenzthermogravimetrie
E_{pa}	Oxidationspotentiale
E_{pc}	Reduktionspotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
ESI	Elektrospray-Ionisation
GC	Gaschromatographie
HPDec	„high power decoupling“
m	Multipllett
MAS	„magic angle spinning“ (Rotation im magischen Winkel)
MS	Massenpektrometrie
NMR	„nuclear magnetic resonance“ (Kernspinresonanz)
NQS	„non quaternary suppression“
ppm	parts per million
q	Quartett
RSHE	„rotor-synchronized Hahn-Echo“
σ	Leitfähigkeit
s	Singulett
t	Triplett
TG	Thermogravimetrie
VACP	„variable-amplitude cross-polarization“
ZG	„zero go“

12.3 Hintergrundinformationen zu dem Kapitel: Oxonium- und Protonen-Salze von Cyanoborat-Anionen

(-)-ESI-Massenspektrometrie einer Lösung von $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ im Verhältnis 1 : 2 in CH_2Cl_2

(-)-ESI-MS berechnet für $\{\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2\}^-$ ($\text{C}_4\text{H}_5\text{B}_2\text{N}_4$):

m/z: 131.0700 (100.0%), 130.0737 (49.7%), 129.0773 (6.2%), 132.0734 (4.3%), 131.0770 (2.1%), 132.0671 (1.5%).

Gefunden m/z: 131.0693 (100.0%), 130.0729 (44.3%), 129.0765 (5.2%), 132.0727 (4.4%), 131.0762 (2.0%), 132.0664 (1.5%).

(-)-ESI-MS berechnet für $\{\text{H}_2[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3\}^-$ ($\text{C}_6\text{H}_8\text{B}_3\text{N}_6$):

m/z: 197.1090 (100.0%), 196.1126 (74.5%), 195.1162 (18.5%), 198.1123 (6.5%), 197.1159 (4.8%), 198.1060 (2.2%), 197.1096 (1.7%), 194.1199 (1.5%), 196.1196 (1.2%).

Gefunden m/z: 197.1087 (100.0%), 196.1123 (68.8%), 195.1160 (20.9%), 198.1121 (9.7%), 197.1156 (6.5%), 198.1058 (2.1%), 197.1317 (1.2%), 194.1197 (1.0%), 196.1194 (0.8%).

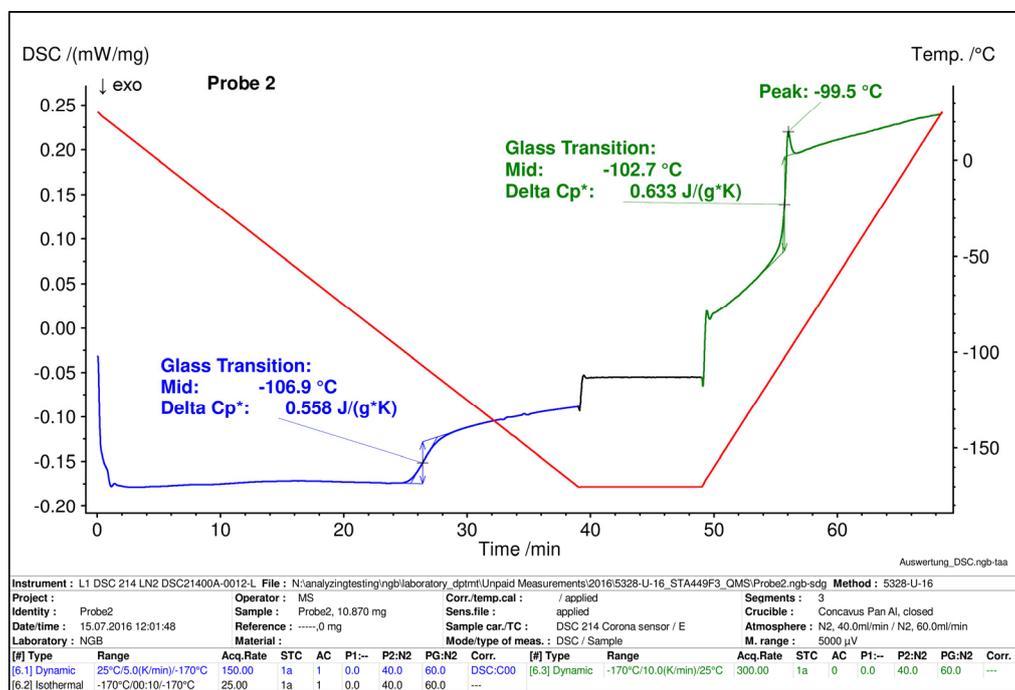


Abbildung 12.3.1 DSC-Kurve von $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ mit 10 Gewichtsprozent% $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (Lizenznummer: 4331950895845).

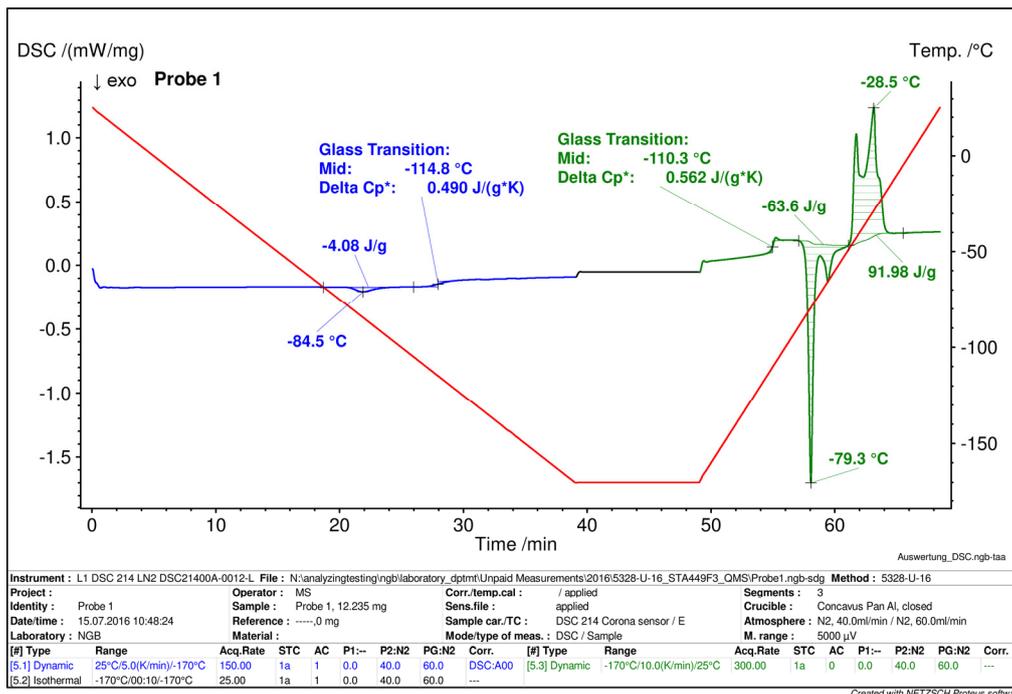


Abbildung 12.3.2 DSC-Kurve von [EMIm][BH₂(CN)₂] (Lizenznummer: 4331950895845).

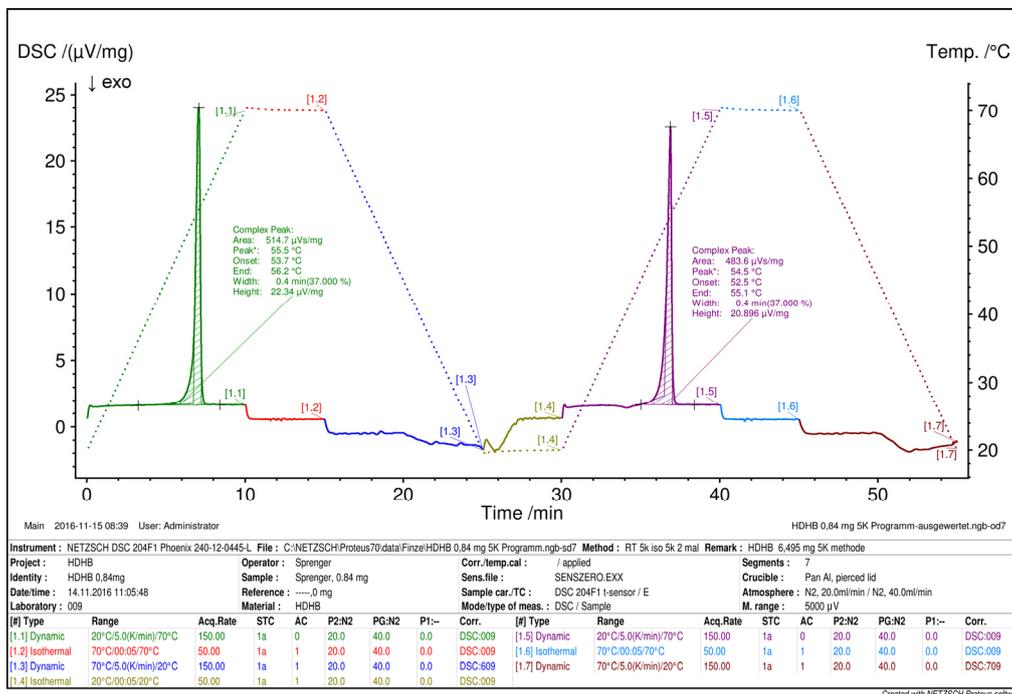


Abbildung 12.3.3 DSC-Kurve von H[BH₂(CN)₂] (Lizenznummer: 4331950895845).

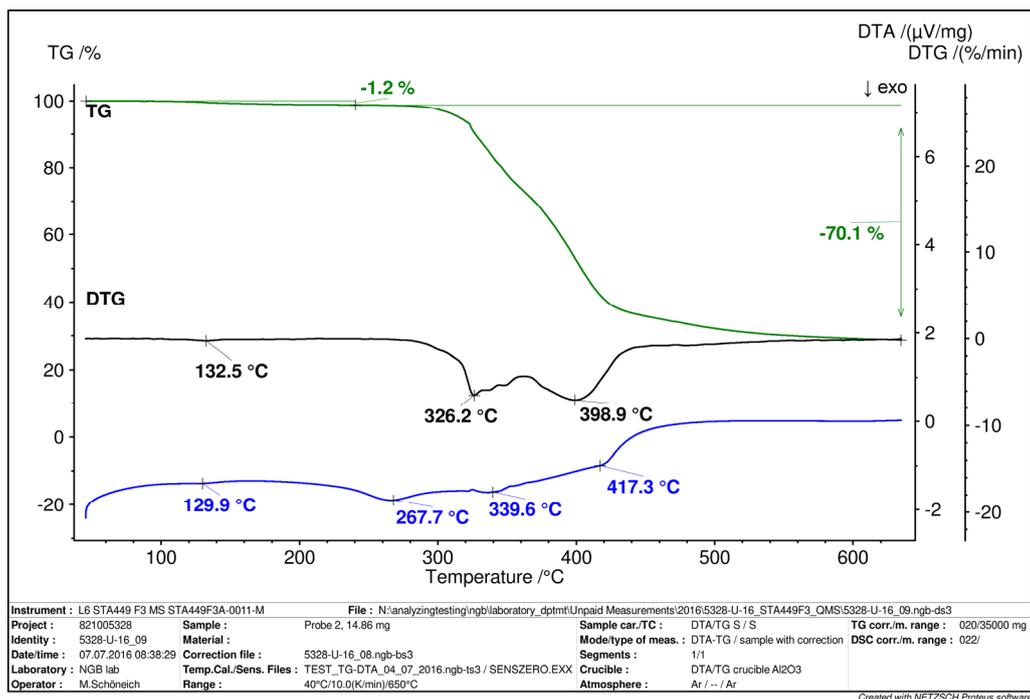


Abbildung 12.3.4 TG-, DTG- und DTA-Kurven von $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ mit 10 Gewichtsprozent% $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (Lizenznummer: 4331950895845).

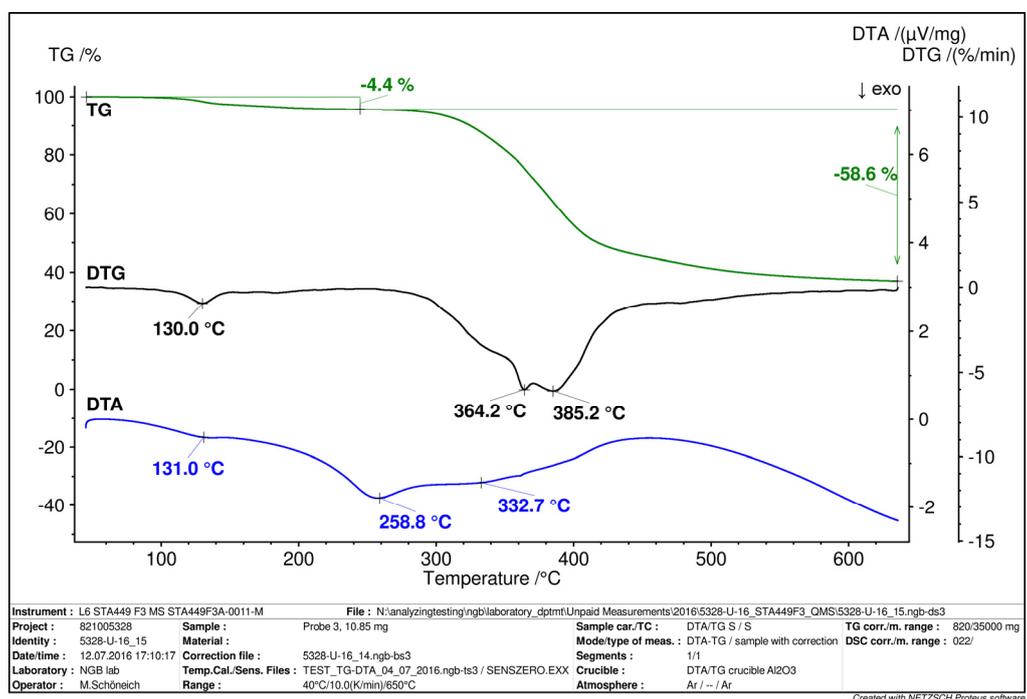


Abbildung 12.3.5 TG-, DTG- und DTA-Kurven von $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ mit 25 Gewichtsprozent% $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (Lizenznummer: 4331950895845).

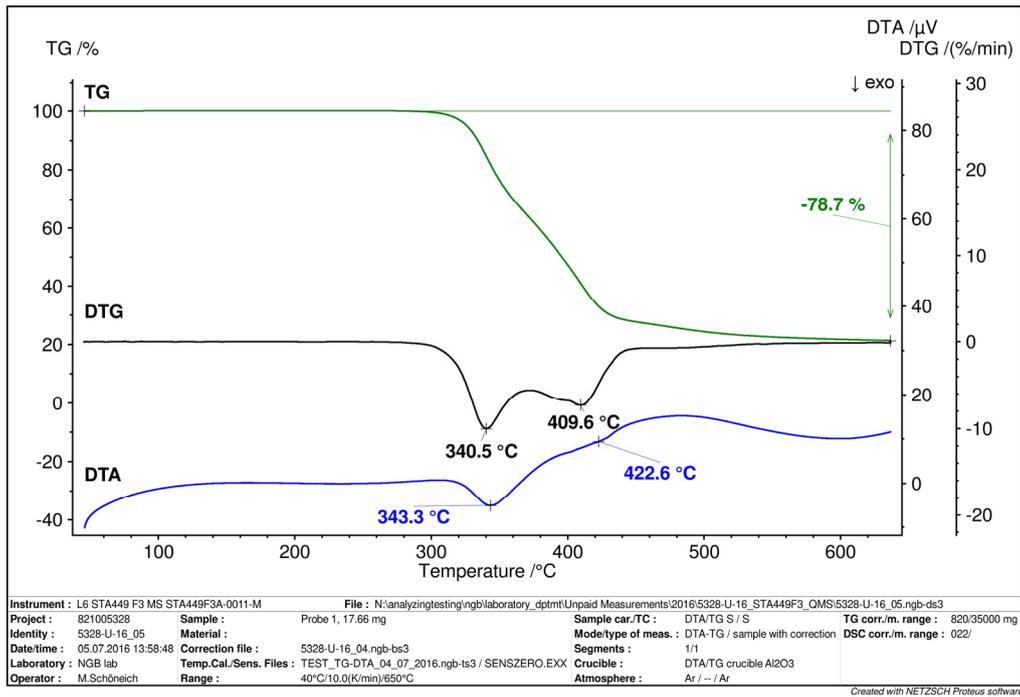


Abbildung 12.3.6 TG-, DTG- und DTA-Kurven von [EMIm][BH₂(CN)₂] (Lizenznummer: 4331950895845).

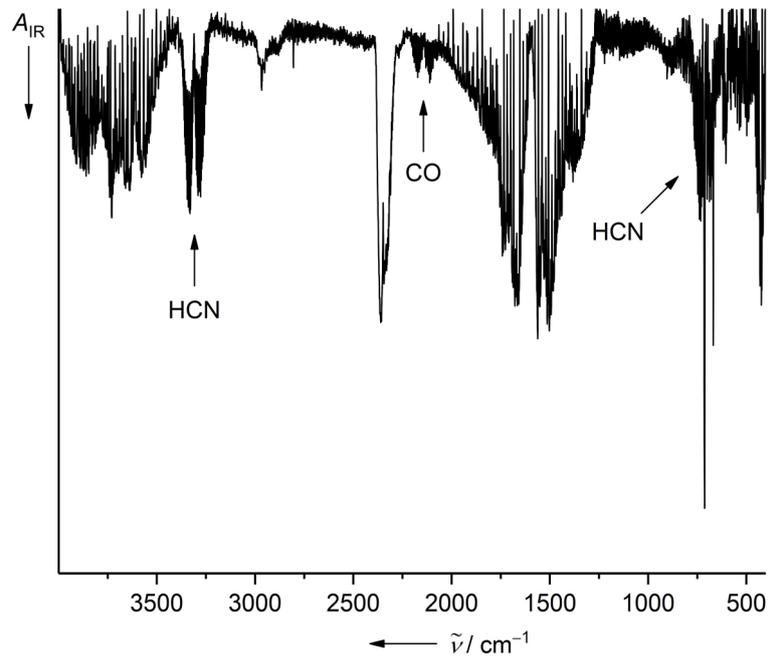


Abbildung 12.3.7 IR-Spektrum der gasförmigen Zersetzungsprodukt von H[BH₂(CN)₂] (Lizenznummer: 4331950895845).

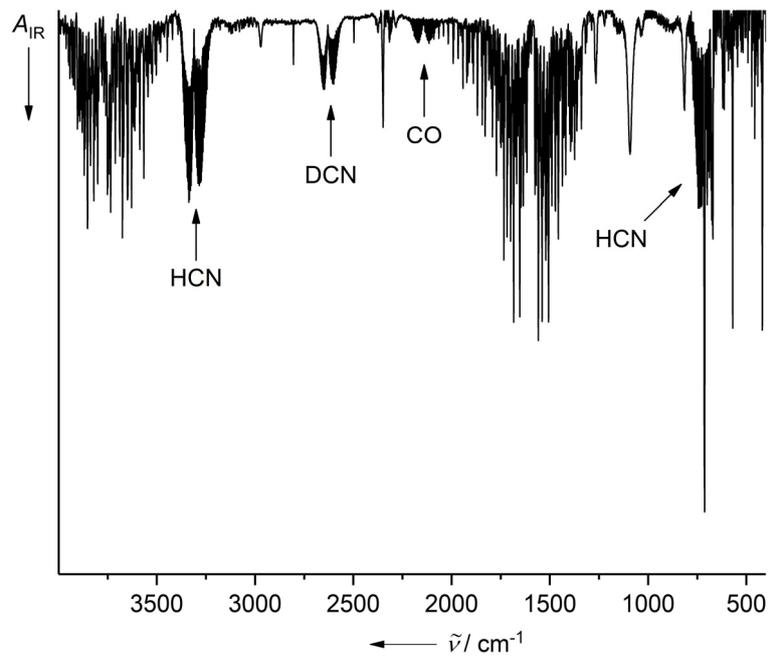


Abbildung 12.3.8 IR-Spektrum der gasförmigen Zersetzungsprodukt von $D[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (Lizenznummer: 4331950895845).

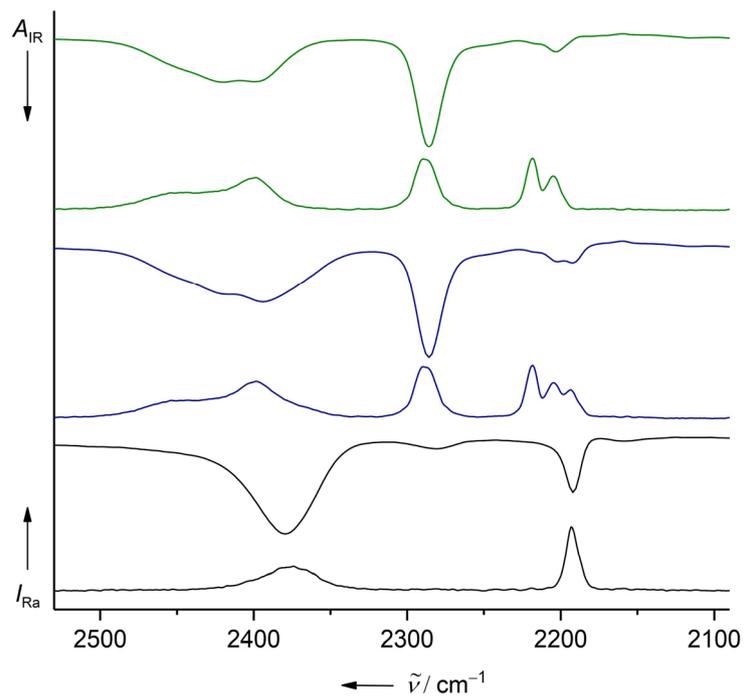


Abbildung 12.3.9 IR- und Raman-Spektren der Mischungen von reinen $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (schwarz), $[\text{EMIm}][(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}-\text{BH}(\text{CN})_2]$ mit $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (blau) und die durch Differenz der IR- und Raman-Spektren erhalten Spektren von $[\text{EMIm}][(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}-\text{BH}(\text{CN})_2]$ (grün).

Tabelle 12.3.1 Thermochemische Daten berechnet mit der B3LYP/6-311++G(d,p) Theorie für die Gasphase und mit Lösungsmittelleffekten (C-PCM: H₂O).

Spezies	Sym.	E (ZPC, Gasphase) [au]	H (Gasphase) [au]	G (Gasphase) [au]	E (ZPC, C-PCM) [au]	H (C-PCM) [au]	G (C-PCM) [au]
[BH ₃ (CN)] ⁻	D _{3h}	-119.569408	-119.564646	-119.592631	-119.657376	-119.652612	-119.680595
[BH ₂ (CN) ₂] ⁻	C _{2v}	-211.882497	-211.876423	-211.909823	-211.962241	-211.956157	-211.989605
[BH(CN) ₃] ⁻	D _{3h}	-304.182611	-304.174846	-304.212764	-304.256679	-304.248873	-304.286930
[B(CN) ₄] ⁻	T _d	-396.471239	-396.461507	-396.502910	-	-	-
[BF ₅ (CN)] ⁻	D _{3h}	-417.616753	-417.610209	-417.645095	-	-	-
[BF ₄ (CN) ₂] ⁻	C _{2v}	-410.563415	-410.555737	-410.593803	-	-	-
[BF(CN) ₃] ⁻	D _{3h}	-403.513327	-403.504585	-403.544876	-	-	-
BH ₂ (CN)	C _{2v}	-118.881957	-118.877197	-118.905218	-118.887437	-118.882687	-118.910686
BH(CN) ₂	C _{2v}	-211.161595	-211.155475	-211.188899	-211.170311	-211.164203	-211.197607
[(NC)H ₂ BCNBH(CN) ₂] ⁻	C _s	-423.128432	-423.116775	-423.167130	-	-	-
[(NC)H ₂ BCNBH ₂ (CN)] ⁻	C ₁	-330.834337	-330.824426	-330.870520	-	-	-
H ₃ BCN-H	C _{3v}	-120.061996	-120.056405	-120.085768	-	-	-
(NC)H ₂ BCN-H	C _s	-212.346490	-212.339738	-212.375004	-212.367011	-212.360395	-212.395383
(NC)H ₂ BNC-H	C _s	-212.346039	-212.339538	-212.374361	-	-	-
(NC) ₂ HBCN-H	C _s	-304.623092	-304.614689	-304.654890	-	-	-
(NC) ₃ BCN-H	C _s	-396.892785	-396.882418	-396.926478	-	-	-
F ₃ BCN-H	C _{3v}	-418.075329	-418.067890	-418.104708	-	-	-
(NC)F ₂ BCN-H	C _s	-411.007670	-410.999194	-411.039635	-	-	-
(NC) ₂ FBCN-H	C _s	-403.945045	-403.935616	-403.978405	-	-	-
[H ₃ BCN-H...NCBH ₃] ⁻ (1i)	C _s	-	-	-	-239.748853	-239.739302	-239.782754
[H ₃ BCN-H ₃ O...NCBH ₃] ⁻	C _s	-	-	-	-316.198023	-316.185276	-316.237790
[(NC)H ₂ BCN-H...NCBH ₂ (CN)] ⁻	C _s	-	-	-	-424.348472	-424.335302	-424.390848
[(NC)H ₂ BCN-H ₃ O...NCBH ₂ (CN)] ⁻	C _s	-	-	-	-500.800873	-500.785109	-500.848285
[(NC) ₂ HBCN-H...NCBH(CN) ₂] ⁻	C _s	-	-	-	-608.927392	-608.911658	-608.972736
[(NC) ₂ HBCN-H ₃ O...NCBH(CN) ₂] ⁻	C _s	-	-	-	-685.383129	-685.363870	-685.437011
[H ₃ O(BH(CN) ₃) ₃] ²⁻	C ₁ (C ₃)	-	-	-	-989.652535	-989.624493	-989.726855
[F ₃ BCN-H...NCBF ₃] ⁻	C _s	-	-	-	-835.816037	-835.801788	-835.860768
[F ₃ BCN-H ₃ O...NCBF ₃] ⁻ (1i)	C _s	-	-	-	-912.271418	-912.255435	-912.320106
[(NC)F ₂ BCN-H...NCBF ₂ (CN)] ⁻	C _s	-	-	-	-821.692114	-821.675557	-821.740539
[(NC)F ₂ BCN-H ₃ O...NCBF ₂ (CN)] ⁻	C _s	-	-	-	-898.148925	-898.129725	-898.203652
[(NC) ₂ FBCN-H...NCBF(CN) ₂] ⁻ (1i)	C _s	-	-	-	-807.579089	-807.561318	-807.627277
[(NC) ₂ FBCN-H ₃ O...NCBF(CN) ₂] ⁻	C _s	-	-	-	-884.037297	-884.015964	-884.094301
[(NC) ₃ BCN-H...NCB(CN) ₃] ⁻ (1i)	C _s	-	-	-	-793.485653	-793.465896	-793.536675
[(NC) ₃ BCN-H ₃ O...NCB(CN) ₃] ⁻	C _s	-	-	-	-869.945018	-869.921691	-870.004275
H ₂ O	C _{2v}	-	-	-	-76.445331	-76.441551	-76.462981
H ₃ O ⁺	C _{3v}	-	-	-	-76.820349	-76.816521	-76.838439
H ₂	D _{∞h}	-1.169506	-1.166202	-1.180997	-	-	-
HCN	C _{∞v}	-93.438146	-93.434662	-93.457508	-	-	-

Tabelle 12.3.2 Dichten (ρ) und Viskositäten (η) von [EMIm][BH₂(CN)₂] und der Mischungen von H[BH₂(CN)₂] in [EMIm][BH₂(CN)₂].

Ionische Flüssigkeit / Mischungen	T [°C]	ρ [g cm ⁻³] ^[a]	α [°]	ν [mm ² s ⁻¹]	η [mPa s] ^[a]	
[EMIm][BH ₂ (CN) ₂] (pur)	20.0	0.98	80	10.37	10.18	
		0.98	70	10.51	10.32	
		0.98	60	10.51	10.32	
		0.98	50	10.53	10.34	
	23.0	0.98	80	9.586	9.39	
		0.98	70	9.736	9.54	
		0.98	60	9.733	9.54	
		0.98	50	9.755	9.56	
	25.0	0.98	80	9.06	8.86	
		0.98	70	9.26	9.06	
		0.98	60	9.27	9.07	
		0.98	50	9.29	9.10	
[EMIm][BH ₂ (CN) ₂] : H[BH ₂ (CN) ₂] 4 : 1	20.0	0.97	50	11.70	11.34	
		0.97	40	11.86	11.47	
		0.97	30	12.01	11.61	
	23.0	0.96	50	10.99	10.56	
		0.96	40	11.08	10.65	
		0.96	30	11.16	10.71	
	25.0	0.96	50	10.53	10.06	
		0.95	40	10.58	10.09	
		0.95	30	10.69	10.17	
	[EMIm][BH ₂ (CN) ₂] : H[BH ₂ (CN) ₂] 2 : 1	20.0	0.96	50	12.75	12.29
			0.96	40	12.83	12.36
			0.96	30	12.93	12.45
23.0		0.96	50	11.82	11.33	
		0.96	40	11.87	11.35	
		0.96	30	11.96	11.43	
25.0		0.94	50	11.40	10.77	
		0.94	40	11.48	10.80	
		0.94	30	11.63	10.88	
[EMIm][BH ₂ (CN) ₂] : H[BH ₂ (CN) ₂] 1 : 1		20.0	0.95	50	15.66	14.80
			0.94	40	15.89	14.93
			0.94	30	16.12	15.10
	23.0	0.93	50	14.65	13.58	
		0.93	40	14.79	13.68	
		0.92	30	15.04	13.80	
	25.0	0.91	50	14.18	12.87	
		0.90	40	14.31	12.94	
		0.90	30	14.66	13.07	

[a] Die Werte von der Dichte ρ und der Viskosität η sind auf die zweite Nachkommastelle gerundet.

Tabelle 12.3.3 Experimentelle und berechnete chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ und $[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCNBH}(\text{CN})_2]^-$.^[a]

Anion	$\delta(^{11}\text{B})$		$\delta(^1\text{H})$		$\delta(^{13}\text{C})$		$\delta(^{15}\text{N})$		$^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$		$^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$		$^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$		$^5J(^1\text{H}, ^1\text{H})$	
	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.
$[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$	-48.4	-42.1	1.40	0.98	139.1	134.5	-90.6	-113.0	+85.9	92.4	+64.0	60.6	-8.3	9.7		
$[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCNBH}(\text{CN})_2]^-$																
$\text{BH}_2(\text{CN})$	-48.7	-42.0	1.72	1.3	131.3	129.3	-76.2	-107.1	+91.2	101	+70.2	61	-9.5	9.5	1.3	1.8
$\text{BH}(\text{CN})_2$	-33.7	-28.8	2.99	2.41	129.6	126.1	-74.7	-105.0	+96.8	101	+75.7	67	-10.3	10.7		
CN					143.9	135.6	-186.3	-205.0			+57.9	55	-9.4	n.b. ^[b]		

[a] Lösemittel: CD_3CN ; δ in ppm; J in Hz. [b] n.b. = nicht beobachtet.

12.4 Hintergrundinformationen zu dem Kapitel: Münzmetall- und weitere Übergangsmetall-Salze von Borat-Anionen

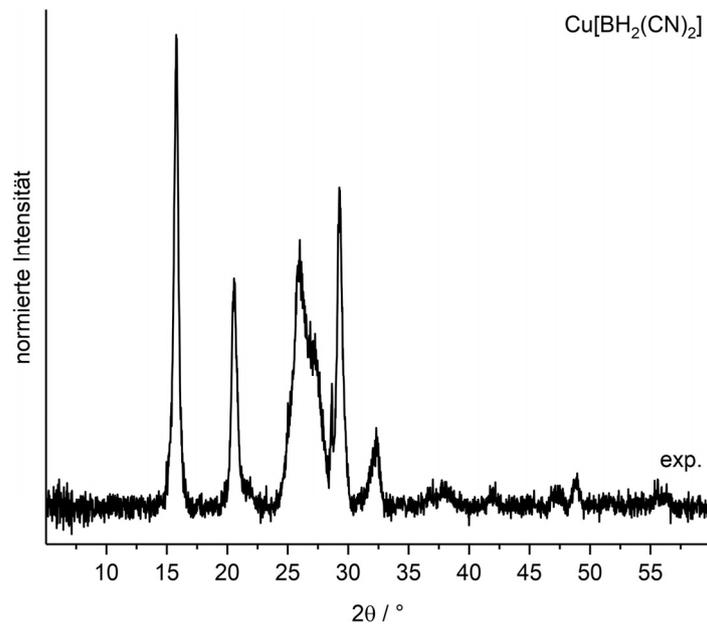


Abbildung 12.4.1 Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$.

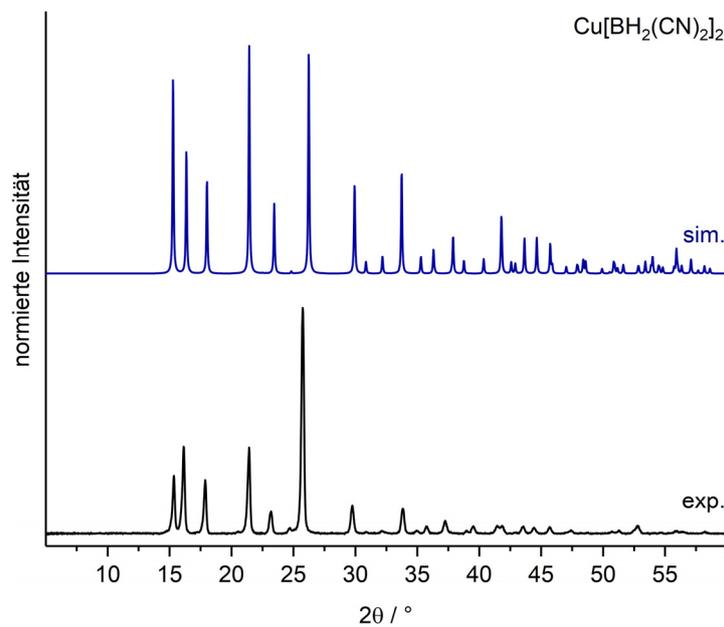


Abbildung 12.4.2 Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$, sowie die simulierten Diffraktogramme basierend auf den Daten der Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse.

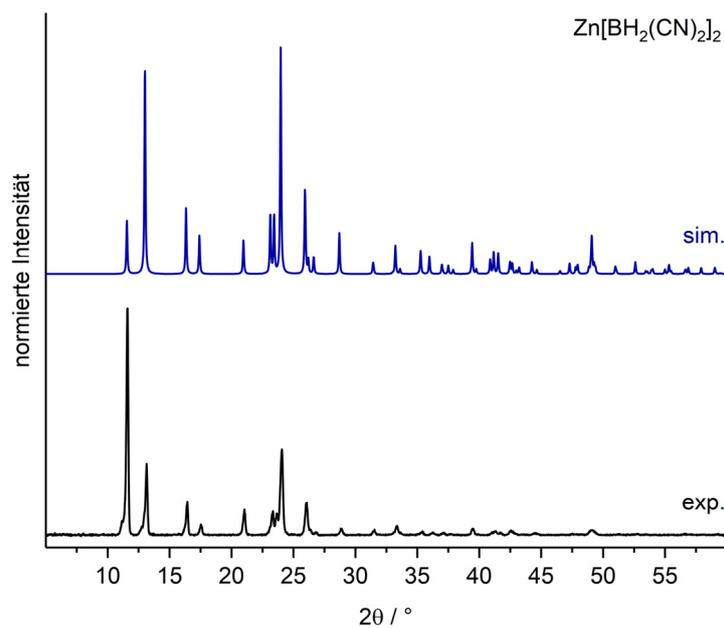


Abbildung 12.4.3 Pulverdiffraktogramm von $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$, sowie die simulierten Diffraktogramme basierend auf den Daten der Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse.

Tabelle 12.4.1 Gitterparameter aus den Lösungen der Einkristallstrukturen und die verfeinerten Gitterparameter aus den Röntgenpulverdaten der Verbindungen $\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$ und $\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$.

Parameter ^[a]	$\text{Cu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$		$\text{Zn}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_2$	
	Einkristallstruktur-analyse	Pulver-diffraktometrie	Einkristallstruktur-analyse	Pulver-diffraktometrie
a	9.955(2)	10.062(3)	7.584(4)	7.561(2)
b	7.1660(19)	7.143(2)	15.317(8)	15.396(5)
c	5.4778(14)	5.571(2)	7.682(4)	7.674(2)
β	98.723(6)	97.789(13)	–	–
V	1430.5(2)	396.7(2)	892.3(8)	893.4(5)
S(GoF)	–	1.45	–	1.39

[a] a , b und c in Å, V in Å³.

12.5 Einkristallstrukturanalysen

12.5.1 Kristallographische Daten zu dem Kapitel: Protonen- und Oxonium-Salze von Cyanoborat-Anionen

Tabelle 12.5.1.1 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ ($[\text{Ph}_4\text{P}]\mathbf{2}$), $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ($[\text{Ph}_4\text{P}]\mathbf{4}$), und $[\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ ($[\text{PyH}]\mathbf{2}$).

Verbindung	$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})_3]$	$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$	$[\text{PyH}][\text{BH}(\text{CN})_3]$
Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{BN}_3\text{P}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BN}_2\text{P}$	$\text{C}_8\text{H}_7\text{BN}_4$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	429.25	404.23	169.99
Messtemperatur $[\text{K}]$	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	tetragonal	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$I\bar{4}$	$P\bar{1}$
a $[\text{Å}]$	7.0345(6)	24.6169(9)	7.0055(6)
b $[\text{Å}]$	12.2602(10)	24.6169(9)	8.4182(7)
c $[\text{Å}]$	13.5507(12)	14.5043(6)	9.1490(8)
α $[\text{°}]$	94.591(2)		113.139(2)
β $[\text{°}]$	92.843(2)		91.812(2)
γ $[\text{°}]$	97.340(2)		111.818(2)
Volumen der Elementarzelle $[\text{Å}^3]$	1153.26(17)	8789.5(7)	450.52(7)
Z	2	16	2
ρ_{ber} $[\text{Mg m}^{-3}]$	1.236	1.222	1.253
Absorptionskoeffizient μ $[\text{mm}^{-1}]$	0.139	0.140	0.081
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ $[\text{e}]$	448	3392	176
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)
Theta-Bereich $[\text{°}]$	1.510 – 26.048	1.630 – 26.105	2.475 – 26.068
Reflexe gemessen / unabhängig	12469 / 4550	47968 / 8734	5875 / 1787
Reflexe beobachtet $[I > 2\sigma(I)]$	3742	7842	1636
$R(\text{int})$	0.0277	0.0425	0.0156
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4550 / 0 / 293	8734 / 0 / 557	1787 / 0 / 126
R_1 $[I > 2\sigma(I)]^{[\text{a}]}$	0.0411	0.0313	0.0298
wR_2 (alle Reflexe) $^{[\text{b}]}$	0.0940 $^{[\text{b1}]}$	0.0676 $^{[\text{b2}]}$	0.0801 $^{[\text{b3}]}$
Goodness-of-fit F^2 $^{[\text{c}]}$	1.042	1.015	1.052
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ $[\text{e Å}^{-3}]$	0.341 / -0.393	0.202 / -0.173	0.201 / -0.210

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.02550$, $b = 0.94230$; [b2] $a = 0.02510$, $b = 4.1043$; [b3] $a = 0.03700$, $b = 0.14470$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$).

Tabelle 12.5.1.2 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [PyH][BF(CN)₃] ([PyH]3), [pyH][BH₂(CN)₂] ([PyH]4) und [PyH][BF₂(CN)₂] ([PyH]5).

Verbindung	[PyH][BF(CN) ₃]	[PyH][BH ₂ (CN) ₂]	[PyH][BF ₂ (CN) ₂]
Summenformel	C ₈ H ₆ BFN ₄	C ₇ H ₈ BN ₃	C ₇ H ₆ BF ₂ N ₃
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	187.98	144.97	180.96
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [Å]	6.9120(4)	6.6605(5)	12.8728(12)
<i>b</i> [Å]	8.6280(5)	7.8226(5)	6.3339(7)
<i>c</i> [Å]	9.2710(5)	8.1883(6)	11.1279(11)
α [°]	112.073(2)	89.926(2)	
β [°]	92.051(2)	78.352(2)	
γ [°]	111.162(2)	74.759(2)	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	468.32(5)	402.54(5)	907.31(16)
<i>Z</i>	2	2	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.333	1.196	1.325
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.099	0.075	0.111
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	192	152	368
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.419 – 26.058	2.544 – 26.060	2.419 – 26.041
Reflexe gemessen / unabhängig	6152 / 1857	5155 / 1588	7430 / 981
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1638	1352	864
<i>R</i> (int)	0.0192	0.0198	0.0248
Daten / Einschränkungen / var. Par.	1857 / 0 / 131	1588 / 0 / 112	981 / 0 / 76
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0291	0.0352	0.0287
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0753 ^[b1]	0.0901 ^[b2]	0.0727 ^[b3]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.071	1.082	1.046
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.214 / -0.208	0.165 / -0.230	0.212 / -0.229

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.03230$, $b = 0.14350$; [b2] $a = 0.03610$, $b = 0.15280$; [b3] $a = 0.03420$, $b = 0.30420$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.1.3 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [4,4'-bpyH₂][BH(CN)₃]₂ ([4,4'-bpyH₂]**2**), [4,4'-bpyH₂][BH₂(CN)₂]₂ ([4,4'-bpyH₂]**4**₂) und [4,4'-bpyH][BH₂(CN)₂] ([4,4'-bpyH]**4**).

Verbindung	[4,4'-bpyH ₂][BH(CN) ₃] ₂	[4,4'-bpyH ₂][BH ₂ (CN) ₂] ₂	[4,4'-bpyH][BH ₂ (CN) ₂]
Summenformel	C ₁₆ H ₁₂ B ₂ N ₈	C ₁₄ H ₁₄ B ₂ N ₆	C ₂₄ H ₂₁ B ₂ N ₈
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	337.96	287.93	443.11
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	6.8844(4)	7.2135(5)	9.6335(15)
<i>b</i> [Å]	9.0937(5)	7.1050(5)	9.6596(15)
<i>c</i> [Å]	14.3049(7)	14.8992(12)	13.573(2)
α [°]	98.033(2)		77.334(5)
β [°]	99.0070(10)	98.953(2)	73.220(5)
γ [°]	95.246(2)		87.573(6)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	869.93(8)	754.31(10)	1179.5(3)
<i>Z</i>	2	2	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.290	1.268	1.248
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.083	0.080	0.078
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	348	300	462
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.459 – 26.050	2.768 – 26.057	2.161 – 26.176
Reflexe gemessen / unabhängig	11538 / 3451	7010 / 1491	15433 / 4669
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3061	1338	2636
<i>R</i> (int)	0.0202	0.0188	0.0221
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3451 / 0 / 251	1491 / 0 / 112	4669 / 0 / 430
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0315	0.0312	0.0526
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0826 ^[b1]	0.0863 ^[b2]	0.1543 ^[b3]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.032	1.038	1.045
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.234 / -0.252	0.228 / -0.186	0.315 / -0.195

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.03880$, $b = 0.30880$; [b2] $a = 0.04440$, $b = 0.25960$; [b3] $a = 0.07660$, $b = 0.43030$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

12.5.2 Kristallographische Daten zu dem Kapitel: Münzmetall- und weitere Übergangsmetall-Salze von Cyanoborat-Anionen

Tabelle 12.5.2.1 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von ${}^2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}(\text{NCCH}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (${}^2_{\infty}[\text{Cu}_6(\text{NCCH}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$), ${}^2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$ (${}^2_{\infty}[\text{Cu}_2]$) und ${}^2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$ (${}^2_{\infty}[\text{Cu}_3]$).

Verbindung	${}^2_{\infty}[\text{Cu}_6(\text{NCCH}_3)]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$	${}^2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2]$	${}^2_{\infty}[\text{Cu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_2]$
Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_6\text{BCuF}_5\text{N}_5$	$\text{C}_6\text{H}_2\text{B}_2\text{CuN}_6$	$\text{C}_6\text{B}_2\text{CuF}_2\text{N}_6$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	353.54	243.30	279.29
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	blau	blau
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Cmc</i> 2 ₁	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>
<i>a</i> [Å]	7.7006(7)	13.431(2)	13.3884(15)
<i>b</i> [Å]	20.3849(17)	7.1737(12)	7.2133(8)
<i>c</i> [Å]	9.1126(7)	5.4092(8)	5.3501(6)
α [°]			
β [°]		96.046(4)	93.690(4)
γ [°]			
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1430.5(2)	518.29(14)	515.61(10)
<i>Z</i>	4	2	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.642	1.559	1.799
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.578	2.076	2.127
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	696	238	270
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.999 – 25.993	3.050 – 24.955	3.049 – 26.053
Reflexe gemessen / unabhängig	3035 / 1198	2345 / 497	3445 / 557
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1164	491	542
<i>R</i> (int)	0.0237	0.0316	0.0278
Daten / Einschränkungen / var. Par.	1198 / 1 / 118	497 / 0 / 44	557 / 0 / 47
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0200	0.0202	0.0184
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0442 ^[b1]	0.0461 ^[b2]	0.0458 ^[b3]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.049	1.165	1.150
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.215 / -0.249	0.246 / -0.346	0.305 / -0.291

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.01590$, $b = 0.0000$; [b2] $a = 0.00830$, $b = 0.99700$; [b3] $a = 0.01330$, $b = 0.99280$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (*m* = reflections, *n* = variables).

Tabelle 12.5.2.2 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von ${}^1\infty[\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$ (${}^1\infty[\text{Cu}4_2]$) und ${}^3\infty[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (${}^3\infty[\text{Cu}7_2(\text{H}_2\text{O})_2]$).

Verbindung	${}^1\infty[\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$	${}^3\infty[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2\text{CuN}_4$	$\text{C}_8\text{H}_2\text{B}_2\text{CuF}_{12}\text{N}_4\text{O}$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	193.27	483.30
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	blau	blau
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$C2/m$	$P2_12_12_1$
a [Å]	9.955(2)	9.0477(8)
b [Å]	7.1660(19)	11.5905(10)
c [Å]	5.4778(14)	15.7526(14)
α [°]		
β [°]	98.723(6)	
γ [°]		
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1430.5(2)	1651.9(3)
Z	2	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.662	1.943
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.755	1.457
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	190	932
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	3.517 – 24.974	2.586 – 25.987
Reflexe gemessen / unabhängig	1858 / 374	11189 / 3241
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	365	3010
$R(\text{int})$	0.0259	0.0404
Daten / Einschränkungen / var. Par.	374 / 0 / 35	3241 / 0 / 262
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0158	0.0285
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0415 ^[b1]	0.0597 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.172	1.035
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.235 / -0.202	0.389 / -0.280

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.02150$, $b = 0.31700$; [b2] $a = 0.02350$, $b = 0.30960$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.2.3 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von ${}^3\infty\{\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]\}$ (${}^3\infty\{\text{Ag}1\}$), ${}^3\infty\{\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3](\text{DMSO})\}$ (${}^3\infty\{\text{Ag}2(\text{DMSO})\}$) und ${}^2\infty\{\text{Ag}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}(\text{NCCH}_3)\}$ (${}^2\infty\{\text{Ag}3(\text{NCCH}_3)\}$).

Verbindung	${}^3\infty\{\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]\}$	${}^3\infty\{\text{Ag}[\text{BH}(\text{CN})_3](\text{DMSO})\}$	${}^2\infty\{\text{Ag}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}(\text{NCCH}_3)\}$
Summenformel	C_4AgBN_4	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Ag}_2\text{B}_2\text{N}_6\text{OS}$	$\text{C}_5\text{H}_3\text{AgBFN}_4$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	222.76	473.62	256.79
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	kubisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{4}3m$	$P2_1/n$	$Pnma$
a [Å]	5.7505(8)	8.2090(19)	8.7641(15)
b [Å]	5.7505(8)	12.109(3)	8.1131(14)
c [Å]	5.7505(8)	15.685(4)	12.677(2)
α [°]			
β [°]		94.619(6)	
γ [°]			
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	190.16(8)	1554.1(6)	901.4(3)
Z	1	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.945	2.024	1.892
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.572	2.654	2.199
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	104	904	488
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	3.543 – 25.911	2.127 – 26.073	2.825 – 26.097
Reflexe gemessen / unabhängig	410 / 93	16443 / 3066	8572 / 959
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	93	2636	875
$R(\text{int})$	0.0151	0.0494	0.1127
Daten / Einschränkungen / var. Par.	93 / 0 / 10	3066 / 0 / 191	959 / 0 / 68
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0083	0.0241	0.0191
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0211 ^[b1]	0.0538 ^[b2]	0.0513 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.211	1.019	1.067
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.066 / -0.124	0.467 / -0.594	0.477 / -0.863

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.01080$, $b = 0.00000$; [b2] $a = 0.02240$, $b = 0.00000$; [b3] $a = 0.00570$, $b = 0.36550$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.2.4 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $^1_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}(\text{NCCH}_3)_2]$ ($^1_{\infty}[\text{Ag}4(\text{NCCH}_3)_2]$), $^2_{\infty}[\text{Ag}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}(\text{DMSO})]$ ($^2_{\infty}[\text{Ag}4(\text{DMSO})]$) und $^3_{\infty}[\text{Ag}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$ ($^3_{\infty}[\text{Ag}6]$).

Verbindung	$^1_{\infty}[\text{Ag}4(\text{NCCH}_3)_2]$	$^2_{\infty}[\text{Ag}4(\text{DMSO})]$	$^3_{\infty}[\text{Ag}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Ag}_2\text{B}_2\text{N}_6$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ag}_2\text{B}_2\text{N}_4\text{OS}$	$\text{C}_{20}\text{Ag}_4\text{B}_4\text{F}_{20}\text{N}_{12}$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	427.58	423.60	1263.04
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	Ia	$P2_1/c$
a [Å]	13.0133(19)	6.4479(7)	19.0546(6)
b [Å]	7.2089(11)	27.383(3)	10.0270(3)
c [Å]	16.370(2)	8.0012(11)	18.9876(6)
α [°]			
β [°]	110.352(4)	113.365(4)	90.0510(10)
γ [°]			
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1439.8(4)	1296.9(3)	3627.78(19)
Z	4	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.973	2.170	2.313
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.708	3.162	2.267
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	816	808	2368
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.669 – 25.998	2.871 – 26.110	2.138 – 26.785
Reflexe gemessen / unabhängig	10724 / 2813	7036 / 2407	51321 / 7716
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	2327	2040	6400
$R(\text{int})$	0.0517	0.1376	0.0501
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2813 / 0 / 181	2407 / 14 / 148	7716 / 66 / 566
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0343	0.0300	0.0661
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0899 ^[b1]	0.0657 ^[b2]	0.1434 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.021	0.848	1.373
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	1.131 / -1.283	0.844 / -0.864	1.200 / -1.049

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.02240$, $b = 0.0000$; [b2] $a = 0.0000$, $b = 0.00000$; [b3] $a = 0.0000$, $b = 63.6323$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.2.5 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von ${}^3\infty[\text{Ag}_2\text{K}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]$ (${}^3\infty[\text{Ag}_2\text{K}_7]$) und ${}^3\infty[\text{Ag}\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}]$ (${}^3\infty[\text{Ag}8]$).

Verbindung	${}^3\infty[\text{Ag}_2\text{K}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]$	${}^3\infty[\text{Ag}\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}]$
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{Ag}_{24}\text{B}_6\text{F}_{36}\text{K}_2\text{N}_{12}$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{AgBN}_3$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	1714.90	211.77
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	trigonal	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{3}_1$	$C2/m$
a [Å]	11.6826(6)	14.264(3)
b [Å]	11.6826(6)	8.3132(19)
c [Å]	32.269(2)	6.0605(13)
α [°]		
β [°]		111.900(5)
γ [°]	120	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3814.1(5)	666.8(3)
Z	3	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	2.240	2.110
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.852	2.923
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	2424	400
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.893 – 26.162	2.894 – 24.990
Reflexe gemessen / unabhängig	36624 / 10143	628 / 628
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	8962	605
$R(\text{int})$	0.0987	0.0677
Daten / Einschränkungen / var. Par.	10143 / 37 / 752	628 / 0 / 50
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0516	0.0345
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.1176 ^[b1]	0.0945 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.047	1.089
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	1.208 / -1.091	1.562 / -1.628

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.02220$, $b = 16.313299$; [b2] $a = 0.05730$, $b = 3.54960$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.2.6 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von ${}^2_{\infty}[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})_2]$ (${}^2_{\infty}[\text{Fe}_4\text{}_2(\text{DMSO})_2]$) und ${}^2_{\infty}[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (${}^2_{\infty}[\text{Co}_4\text{}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Verbindung	${}^2_{\infty}[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{DMSO})_2]$	${}^2_{\infty}[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{B}_2\text{FeN}_4\text{O}_2\text{S}_2$	$\text{C}_4\text{H}_{24}\text{B}_2\text{CoN}_4\text{O}_{10}$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	341.84	368.82
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	gelb	rot
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	9.2885(7)	6.8550(6)
b [Å]	8.1687(6)	11.3993(10)
c [Å]	10.3617(8)	11.7033(11)
α [°]		
β [°]	96.213(2)	103.464(2)
γ [°]		
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	781.58(10)	889.39(14)
Z	2	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.453	1.377
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.232	1.009
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	352	386
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.799 – 24.996	2.529 – 24.994
Reflexe gemessen / unabhängig	9065 / 1374	7814 / 1564
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	1315	1429
$R(\text{int})$	0.0294	0.0303
Daten / Einschränkungen / var. Par.	1374 / 0 / 98	1564 / 0 / 143
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0188	0.0197
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0494 ^[b1]	0.0474 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.104	1.050
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.318 / -0.225	0.199 / -0.244

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.02040$, $b = 0.42190$; [b2] $a = 0.02170$, $b = 0.22670$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.2.7 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von ${}^1\infty[\text{Ni}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{DMSO}$ (${}^1\infty[\text{Ni}_4_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{DMSO}$), ${}^3\infty[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$ (${}^3\infty[\text{Zn}_4_2]$) und ${}^1\infty[\text{Mg}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (${}^1\infty[\text{Mg}_4_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{Et}_2\text{O}$)

Verbindung	${}^1\infty[\text{Ni}_4_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{DMSO}$	${}^3\infty[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$	${}^1\infty[\text{Mg}_4_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{Et}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{B}_2\text{N}_4\text{NiO}_4\text{S}_2$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2\text{N}_4\text{Zn}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{MgN}_4\text{O}_4$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	380.73	195.10	338.31
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	blau	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Cmcm$	$C2/c$
a [Å]	11.3497(19)	7.584(4)	12.0797(9)
b [Å]	17.882(3)	15.317(8)	15.8780(11)
c [Å]	9.3397(15)	7.682(4)	12.4212(9)
α [°]			
β [°]	103.034(4)		117.408(2)
γ [°]			
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1846.7(5)	892.3(8)	2115.0(3)
Z	4	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.369	1.452	1.062
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.291	2.690	0.103
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	792	384	728
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.166 – 24.999	2.660 – 24.984	2.292 – 24.995
Reflexe gemessen / unabhängig	18059 / 3253	3122 / 462	10490 / 1865
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	2695	411	1633
$R(\text{int})$	0.0294	0.0348	0.0250
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3253 / 0 / 222	462 / 0 / 43	1865 / 0 / 121
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0293	0.0216	0.0282
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0651 ^[b1]	0.0573 ^[b2]	0.0734 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	0.942	1.148	1.036
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.334 / -0.466	0.327 / -0.247	0.158 / -0.323

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.02510$, $b = 2.02650$; [b2] $a = 0.03040$, $b = 0.49370$; [b3] $a = 0.03640$, $b = 1.06860$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

12.5.3 Kristallographische Daten zu dem Kapitel: Anorganisch-organische Hybridmaterialien basierend auf Cyanoborat-Anion

Tabelle 12.5.3.1 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von ${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe4}_4]\}$), ${}^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (${}^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe4}_4]\}$) und ${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co4}_4]\}$).

Verbindung	${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Fe4}_4]\}$	${}^1_{\infty}\{[\text{BMPL}]_2[\text{Fe4}_4]\}$	${}^1_{\infty}\{[\text{EMIm}]_2[\text{Co4}_4]\}$
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{B}_4\text{FeN}_{12}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{B}_4\text{FeN}_{10}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{B}_4\text{CoN}_{12}$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	537.65	599.83	540.73
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>I</i> 2/ <i>a</i>	<i>I</i> 2/ <i>m</i>	<i>I</i> 2/ <i>a</i>
<i>a</i> [Å]	14.6164(12)	10.0282(15)	14.6890(12)
<i>b</i> [Å]	7.4223(6)	7.5355(11)	7.4149(6)
<i>c</i> [Å]	26.359(3)	23.121(4)	26.424(3)
α [°]			
β [°]	96.900(3)	91.040(4)	96.960(3)
γ [°]			
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2838.9(4)	1746.9(5)	2856.8(4)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.258	1.140	1.257
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.564	0.463	0.633
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	1120	640	1124
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.556 – 26.849	1.762 – 26.068	2.794 – 25.999
Reflexe gemessen / unabhängig	13940 / 3032	11023 / 1877	18036 / 2801
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2603	1599	2492
<i>R</i> (int)	0.0334	0.0465	0.0343
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3032 / 0 / 186	1877 / 0 / 131	2801 / 0 / 186
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0315	0.0357	0.0271
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0927 ^[b1]	0.0820 ^[b2]	0.0628 ^[b3]
Goodness-of-fit <i>F</i> ² [<i>c</i>]	1.070	1.088	1.056
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.423 / -0.263	0.245 / -0.224	0.269 / -0.279

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.05100$, $b = 2.05090$; [b2] $a = 0.03000$, $b = 1.43830$, [b3] $a = 0.02050$, $b = 2.05090$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (*m* = reflections, *n* = variables).

Tabelle 12.5.3.2 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von ${}^1\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (${}^1\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn4}_4]\}$), ${}^1\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_4]\}$ (${}^1\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn4}_4]\}$) und ${}^2\infty\{[\text{EMIm}][\text{Zn}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3]\}$ (${}^2\infty\{[\text{EMIm}][\text{Zn7}_3]\}$).

Verbindung	${}^1\infty\{[\text{EMIm}]_2[\text{Zn4}_4]\}$	${}^1\infty\{[\text{BMPL}]_2[\text{Zn4}_4]\}$	${}^2\infty\{[\text{EMIm}][\text{Zn7}_3]\}$
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{B}_4\text{N}_{10}\text{Zn}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{B}_4\text{N}_{10}\text{Zn}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{B}_3\text{F}_{18}\text{N}_8\text{Zn}$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	547.17	609.35	779.15
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>I2/m</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
<i>a</i> [Å]	28.7060(18)	10.0312(10)	7.4025(7)
<i>b</i> [Å]	7.4595(5)	7.5112(8)	16.7571(15)
<i>c</i> [Å]	14.6959(10)	23.086(3)	23.551(2)
α [°]			
β [°]	113.666(2)	90.983(3)	
γ [°]			
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2882.2(3)	1739.2(3)	2921.3(5)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.261	1.164	1.772
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.884	0.737	0.983
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	1136	648	1528
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.549 – 26.780	2.200 – 25.993	1.491 – 26.081
Reflexe gemessen / unabhängig	11023 / 3072	7208 / 1847	25794 / 5771
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2857	1702	4929
<i>R</i> (int)	0.0250	0.0297	0.0724
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3072 / 0 / 186	1847 / 0 / 125	5771 / 0 / 418
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0223	0.0286	0.0504
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0569 ^[b1]	0.0688 ^[b2]	0.1106 ^[b3]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.041	1.012	1.294
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.294 / -0.349	0.316 / -0.211	1.569 / -1.168

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.02410$, $b = 3.10670$; [b2] $a = 0.03150$, $b = 1.69130$, [b3] $a = 0.02850$, $b = 1.98380$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

12. ANHANG

Tabelle 12.5.3.3 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von ${}^2_{\infty}\{\{\text{EMIm}\}[\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3]\}$ (${}^2_{\infty}\{\{\text{EMIm}\}[\text{Cu}_4\text{I}_3]\}$) und ${}^3_{\infty}\{\{\text{EMIm}\}[\text{Cu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]\}$ (${}^3_{\infty}\{\{\text{EMIm}\}[\text{Cu}_4\text{I}_2]\}$), bei 100 K und 300 K).

Verbindung	${}^2_{\infty}\{\{\text{EMIm}\}[\text{Cu}_4\text{I}_3]\}$	${}^3_{\infty}\{\{\text{EMIm}\}[\text{Cu}_4\text{I}_2]\}$	${}^3_{\infty}\{\{\text{EMIm}\}[\text{Cu}_4\text{I}_2]\}$
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{B}_3\text{CuN}_8$	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{B}_2\text{CuN}_6$	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{B}_2\text{CuN}_6$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	369.30	304.44	304.44
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	300(2)
Farbe	blau	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Cc	Cc
a [Å]	7.4965(7)	9.3915(7)	9.558(2)
b [Å]	8.5703(8)	12.0208(9)	12.175(3)
c [Å]	15.9637(15)	13.3299(10)	13.651(3)
α [°]	89.219(3)		
β [°]	82.654(3)	91.923(2)	90236(8)
γ [°]	64.113(2)		
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	914.11(15)	1504.01(19)	1588.6(6)
Z	2	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.342	1.344	1.273
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.204	1.446	1.888
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	378	624	624
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker-Kappa-D8-Quest Photon100, CuK α ($\lambda = 1.54178$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.288 – 26.045	2.753 – 26.036	8.760 – 72.09
Reflexe gemessen / unabhängig	9939 / 3586	9437 / 2940	6208 / 2939
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	2908	2895	2907
$R(\text{int})$	0.0345	0.0182	0.0191
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3586 / 0 / 246	2940 / 2 / 191	2939 / 32 / 176
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0385	0.0177	0.0371
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0949 ^[b1]	0.0473 ^[b2]	0.1034 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.039	1.041	1.042
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.439 / -0.604	0.396 / -0.198	0.448 / -0.226

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.03950$, $b = 1.08940$; [b2] $a = 0.02380$, $b = 0.46710$, [b3] $a = 0.074800$ $b = 0.393500$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$).

Tabelle 12.5.3.4 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von ${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}(\text{BH}_2(\text{CN})_2)_2]\}$ (${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}_4_2]\}$) bei 100 K und 300 K) und ${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2(\text{BH}(\text{CN})_3)_3]\}$ (${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\mathbf{2}_3]\}$).

Verbindung	${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}_4_2]\}$	${}^2_{\infty}\{[\text{BMPL}][\text{Cu}_4_2]\}$	${}^2_{\infty}\{[\text{EMIm}][\text{Cu}_2\mathbf{2}_3]\}$
Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{CuN}_5$	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{CuN}_5$	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{B}_3\text{Cu}_2\text{N}_{11}$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	335.53	335.53	507.88
Messtemperatur [K]	100(2)	300(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a [Å]	8.8264(8)	9.0157(19)	7.7287(5)
b [Å]	15.8427(16)	16.169(3)	22.7939(15)
c [Å]	12.5171(12)	12.607(3)	13.2308(9)
α [°]			
β [°]	101.120(3)		98.227(2)
γ [°]			
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1717.5(3)	1801.1(7)	2306.8(3)
Z	4	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.298	1.237	1.462
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.271	1.688	1.869
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	704	704	1016
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker-Kappa-D8- Quest Photon100, CuK α ($\lambda = 1.54178$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.098 – 25.997	4.504 – 72.200	1.787 – 26.058
Reflexe gemessen / unabhängig	16429 / 3361	16209 / 3526	29863 / 4567
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	2890	3082	3903
$R(\text{int})$	0.0401	0.0286	0.0340
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3361 / 0 / 208	3526 / 0 / 208	4567 / 294 / 369
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0303	0.0538	0.0298
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0802 ^[b1]	0.1571 ^[b2]	0.0685 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.000	1.035	1.044
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.429 / -0.388	1.216 / -0.529	0.426 / -0.453

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.04380$, $b = 0.88470$; [b2] $a = 0.0898$, $b = 1.0887$, [b3] $a = 0.02740$, $b = 2.26540$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$).

Tabelle 12.5.3.5 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von ${}^3\infty\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]\}$ (${}^3\infty\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\mathbf{2}_4]\}$) und ${}^2\infty\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]\}$ (${}^2\infty\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\mathbf{2}_3]\}$).

Verbindung	${}^3\infty\{[\text{EMIm}][\text{Ag}_3\mathbf{2}_4]\}$	${}^2\infty\{[\text{BMPL}][\text{Ag}_2\mathbf{2}_3]\}$
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Ag}_3\text{B}_4\text{N}_{14}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Ag}_2\text{B}_3\text{N}_{10}$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	794.29	628.64
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/m$
a [Å]	8.1111(7)	8.3477(10)
b [Å]	12.9026(11)	8.0408(10)
c [Å]	14.7905(13)	19.932(2)
α [°]	78.952(2)	
β [°]	76.162(2)	97.939(3)
γ [°]	82.261(2)	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1468.7(2)	1325.1(3)
Z	2	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.796	1.576
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.015	1.503
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	764	622
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.334 – 26.088	2.536 – 26.095
Reflexe gemessen / unabhängig	15145 / 5758	16184 / 2817
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	4808	2449
$R(\text{int})$	0.0264	0.0373
Daten / Einschränkungen / var. Par.	5758 / 282 / 445	2817 / 256 / 276
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0297	0.0426
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0677 ^[b1]	0.0848 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.035	1.097
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	1.011 / -0.798	1.002 / -1.238

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.028500$, $b = 1.397100$; [b2] $a = 0.0099$, $b = 6.3410$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

12.5.4 Kristallographische Daten zu dem Kapitel: Phosphan-stabilisierte Münzmetall-Komplexe von Cyanoborat-Anionen

Tabelle 12.5.4.1 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ ($[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\mathbf{1}]_2$), $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$ ($[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\mathbf{2}]_2$), und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$ ($[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\mathbf{3}]_2$).

Verbindung	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]_2$	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]_2$
Summenformel	$\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{P}_4$	$\text{C}_{78}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{P}_4$	$\text{C}_{78}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_2\text{N}_4\text{P}_4$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	1405.94	1355.91	1391.90
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12.1911(6)	12.1158(8)	12.1208(9)
<i>b</i> [Å]	12.9066(6)	12.7740(9)	12.8203(9)
<i>c</i> [Å]	13.3324(7)	13.1458(9)	13.3009(10)
α [°]	90.116(2)	86.845(2)	88.145(2)
β [°]	105.218(2)	72.292(2)	73.317(2)
γ [°]	116.652(2)	65.876(2)	65.207(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1791.62(16)	1763.2(2)	1788.1(2)
<i>Z</i>	1	1	1
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.303	1.277	1.293
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.733	0.741	0.736
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	724	700	716
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.598 – 25.998	1.631 – 26.054	1.697 – 25.996
Reflexe gemessen / unabhängig	23667 / 7020	17495 / 6929	23594 / 7021
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5603	5921	6079
<i>R</i> (int)	0.0443	0.0278	0.0309
Daten / Einschränkungen / var. Par.	7020 / 0 / 433	6929 / 0 / 419	7021 / 0 / 424
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0376	0.0316	0.0310
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0824 ^[b1]	0.0764 ^[b2]	0.0775 ^[b3]
Goodness-of-fit <i>F</i> ² ^[c]	1.027	1.018	1.030
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.510 / -0.351	0.317 / -0.395	0.401 / -0.294

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.03160$, $b = 0.77140$; [b2] $a = 0.03250$, $b = 0.94030$; [b3] $a = 0.03360$, $b = 1.02810$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (*m* = reflections, *n* = variables).

Tabelle 12.5.4.2 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von ${}^1\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ (${}^1\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\mathbf{4}]$), $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ ($[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\mathbf{6}]_2$), und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$ ($[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\mathbf{7}]_2$).

Verbindung	${}^1\infty[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}]_2$
Summenformel	$\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{P}_4$	$\text{C}_{82}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_{10}\text{N}_6\text{P}_4$	$\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_4\text{P}_4$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	1305.89	1591.94	1577.90
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	13.3210(13)	12.168(3)	12.2856(11)
b [Å]	13.7332(11)	13.079(4)	12.7754(12)
c [Å]	19.7782(17)	13.749(4)	13.5767(12)
α [°]	102.593(2)	94.359(9)	89.366(2)
β [°]	105.566(3)	102.243(9)	74.891(2)
γ [°]	100.505(2)	115.941(8)	65.410(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3288.2(5)	1887.2(9)	1859.1(3)
Z	2	1	1
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.319	1.401	1.409
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.791	0.722	0.735
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	1352	812	804
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.642 – 26.030	1.544 – 26.111	1.563 – 25.000
Reflexe gemessen / unabhängig	21402 / 12687	23935 / 7413	20798 / 6535
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	9030	6058	5470
$R(\text{int})$	0.0390	0.0410	0.0311
Daten / Einschränkungen / var. Par.	12687 / 0 / 795	7413 / 0 / 478	6535 / 0 / 445
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0517	0.0371	0.0775
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.1136 ^[b1]	0.0975 ^[b2]	0.1934 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	0.995	1.043	1.033
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	1.188 / -0.658	0.980 / -0.342	3.678 / -1.260

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.03690$, $b = 3.82560$; [b2] $a = 0.04160$, $b = 1.61600$; [b3] $a = 0.08130$, $b = 12.77290$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.4.3 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Au(PPh₃){BF(CN)₃}] ([Au(PPh₃)**3**]), [Au(PPh₃){BH(CN)₃}] ([Au(PPh₃)**2**]), und [Au(PPh₃){C₂F₅B(CN)₃}] ([Au(PPh₃)**6**]).

Verbindung	[Au(PPh ₃){BF(CN) ₃ }]	[Au(PPh ₃){BH(CN) ₃ }]	[Au(PPh ₃) ₃ {C ₂ F ₅ B(CN) ₃ }]
Summenformel	C ₂₁ H ₁₅ AuBFN ₃ P	C ₂₁ H ₁₆ AuBN ₃ P	C ₂₃ H ₁₅ AgBF ₅ N ₃ P
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	567.11	549.11	667.13
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	8.7706(4)	8.7258(3)	12.5976(5)
<i>b</i> [Å]	13.4985(6)	13.4927(4)	7.1314(3)
<i>c</i> [Å]	17.0139(7)	16.8687(6)	25.9876(11)
α [°]			
β [°]			95.7730(10)
γ [°]			
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2014.27(15)	1986.03(11)	2322.85(17)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.870	1.836	1.908
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7.403	7.498	6.459
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	1080	1048	1272
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.926 – 26.749	1.933 – 26.734	1.575 – 26.082
Reflexe gemessen / unabhängig	18623 / 2238	12764 / 2195	29020 / 4602
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2168	2090	4142
<i>R</i> (int)	0.0243	0.0227	0.0356
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2238 / 0 / 139	2195 / 0 / 136	4602 / 0 / 307
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0150	0.0140	0.0192
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0365 ^[b1]	0.0311 ^[b2]	0.0377 ^[b3]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.127	1.061	1.045
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.424 / -1.204	0.715 / -0.735	0.606 / -0.961

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.01650$, $b = 2.40120$; [b2] $a = 0.01170$, $b = 1.90310$; [b3] $a = 0.01110$, $b = 3.15140$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.4.4 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von ${}^3\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (${}^3\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$), ${}^3\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ (${}^3\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]$) und ${}^1\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ (${}^1\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]$).

Verbindung	${}^3\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	${}^3\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$	${}^1\infty[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$
Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{AgBN}_3\text{P}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{Ag}_2\text{B}_2\text{F}_2\text{N}_6\text{P}_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{AgBN}_2\text{P}$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	460.02	956.02	697.27
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	kubisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_13$	$P\bar{1}$	$C2/c$
a [Å]	12.7158(6)	10.7285(19)	23.4861(12)
b [Å]	12.7158(6)	13.852(3)	12.2779(6)
c [Å]	12.7158(6)	14.576(3)	23.4684(12)
α [°]		90.263(6)	
β [°]		95.580(6)	100.9910(10)
γ [°]		91.446(6)	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2056.0(3)	2155.3(7)	6643.2(6)
Z	4	2	8
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.486	1.473	1.394
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.067	1.028	0.733
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	920	952	2848
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.265 – 25.997	1.404 – 26.148	1.767 – 26.032
Reflexe gemessen / unabhängig	27192 / 1368	26534 / 8539	35497 / 6543
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	1332	7440	5591
$R(\text{int})$	0.0414	0.0303	0.0401
Daten / Einschränkungen / var. Par.	1368 / 0 / 84	8539 / 0 / 385	6543 / 0 / 405
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0123	0.0518	0.0243
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0299 ^[b3]	0.1277 ^[b2]	0.0530 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.081	1.109	1.013
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.179 / -0.159	1.918 / -1.163	0.851 / -0.540

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - F_d) / \sum F_o$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.01510$, $b = 0.30690$; [b2] $a = 0.03840$, $b = 15.161501$; [b3] $a = 0.01970$, $b = 5.94550$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.4.5 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$ ($[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2$), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$ ($[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\mathbf{1}]_2$), und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$ ($[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\mathbf{6}]_2$).

Verbindung	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]_2$	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}]_2$	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]_2$
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Ag}_2\text{B}_2\text{N}_4\text{P}_2$	$\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{Ag}_2\text{B}_2\text{N}_8\text{P}_4$	$\text{C}_{82}\text{H}_{60}\text{Ag}_2\text{B}_2\text{F}_{10}\text{N}_6\text{P}_4$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	870.01	1494.60	1680.60
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	9.3138(5)	12.3119(8)	12.4325(16)
b [Å]	10.0467(5)	12.8541(9)	13.0838(16)
c [Å]	11.7864(6)	13.2036(9)	13.6813(17)
α [°]	112.8340(10)	82.193(2)	112.8340(10)
β [°]	99.784(2)	68.603(2)	84.842(4)
γ [°]	104.081(2)	65.993(2)	62.860(3)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	941.82(8)	1777.1(2)	1878.3(4)
Z	1	1	1
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.534	1.379	1.486
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.159	0.691	0.681
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	436	760	848
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.963 – 24.999	1.657 – 26.118	2.167 – 26.050
Reflexe gemessen / unabhängig	11561 / 3308	23025 / 7040	14937 / 7308
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	3101	6120	5737
$R(\text{int})$	0.0239	0.0341	0.0575
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3308 / 0 / 234	7040 / 0 / 433	7308 / 0 / 478
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0193	0.0308	0.0536
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0442 ^[b1]	0.0784 ^[b2]	0.1399 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.031	1.056	1.033
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.308 / -0.368	1.063 / -0.966	1.900 / -1.166

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - F_d) / \sum F_o$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.01560$, $b = 0.78160$; [b2] $a = 0.04230$, $b = 0.67610$; [b3] $a = 0.07790$, $b = 0.00000$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

12.5.5 Kristallographische Daten zu dem Kapitel: Silber(I)-Komplexe mit mono- und bidentaten Stickstoff-Liganden

Tabelle 12.5.5.1 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $^1\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ ($^1\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\mathbf{2}]$), $^1\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ ($^1\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\mathbf{3}]$) und $^1\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ ($^1\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\mathbf{4}]$).

Verbindung	$^1\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	$^1\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$	$^1\infty[\text{Ag}(\text{bpy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$
Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{AgBN}_5$	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{AgBFN}_5$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AgBN}_4$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	353.93	371.92	328.92
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$C2/c$
a [Å]	8.1076(4)	11.3092(5)	23.646(2)
b [Å]	8.3491(4)	16.6062(9)	8.2533(8)
c [Å]	10.6751(6)	7.4837(4)	16.6024(16)
α [°]	79.448(2)		
β [°]	83.326(2)	92.6340(10)	128.853(2)
γ [°]	74.242(2)		
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	682.00(6)	1403.98(12)	2523.2(4)
Z	2	4	8
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.724	1.760	1.732
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.472	1.445	1.582
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	348	728	1296
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.945 – 26.095	1.803 – 26.055	2.212 – 26.056
Reflexe gemessen / unabhängig	9036 / 2709	8901 / 2774	12071 / 2493
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	2419	2191	2311
$R(\text{int})$	0.0261	0.0402	0.0227
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2709 / 24 / 244	2774 / 0 / 190	2493 / 0 / 171
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0231	0.0334	0.0168
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0485 ^[b1]	0.0668 ^[b2]	0.0416 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.036	1.091	1.046
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.454 / -0.583	0.691 / -1.361	0.338 / -0.514

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.01720$, $b = 0.52390$; [b2] $a = 0.02450$, $b = 0.53840$; [b3] $a = 0.01720$, $b = 4.26210$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$).

Tabelle 12.5.5.2 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von ${}^2_{\infty}[\text{Ag}_2(\text{bpy})(\text{CN})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (${}^2_{\infty}[\text{Ag}_2(\text{bpy})(\text{CN})_2]$), ${}^1_{\infty}[\text{Ag}_2(4\text{-tBuPy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ (${}^1_{\infty}[\text{Ag}_2(4\text{-tBuPy})_2\mathbf{4}]$) und ${}^2_{\infty}[\text{Ag}(3\text{-NCPy})\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}]$ (${}^2_{\infty}[\text{Ag}(3\text{-NCPy})\mathbf{4}]$).

Verbindung	${}^2_{\infty}[\text{Ag}_2(\text{bpy})(\text{CN})_2]$	${}^1_{\infty}[\text{Ag}(4\text{-tBuPy})_2\mathbf{4}]$	${}^2_{\infty}[\text{Ag}(3\text{-NCPy})\mathbf{4}]$
Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Ag}_2\text{BN}_6$	$\text{C}_{100}\text{H}_{140}\text{Ag}_5\text{B}_5\text{N}_{20}$	$\text{C}_8\text{H}_6\text{AgBN}_4$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	487.82	2215.71	276.85
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pbca$	$P2_1$
a [Å]	10.4485(4)	32.9220(19)	3.9977(7)
b [Å]	8.2154(3)	16.2273(10)	16.502(3)
c [Å]	19.0241(8)	40.985(2)	7.2257(12)
α [°]			
β [°]	97.4000(10)		91.151(4)
γ [°]			
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1619.40(11)	21896(2)	476.58(14)
Z	4	8	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	2.001	1.344	1.929
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.423	0.930	2.073
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	936	9120	268
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.965 – 26.073	1.237 – 26.097	2.820 – 25.911
Reflexe gemessen / unabhängig	20590 / 3198	211820 / 21687	4915 / 1839
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	3017	16008	1794
$R(\text{int})$	0.0231	0.0604	0.0184
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3198 / 0 / 212	21687 / 0 / 1165	1839 / 1 / 136
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0140	0.0408	0.0142
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0323 ^[b1]	0.0923 ^[b2]	0.0310 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.054	1.031	1.035
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.699 / -0.557	1.826 / -1.215	0.285 / -0.323

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.00950$, $b = 1.68680$; [b2] $a = 0.02200$, $b = 61.414314$; [b3] $a = 0.0135$, $b = 0.0000$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

12. ANHANG

Tabelle 12.5.5.3 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Ag(4-NCPy){BH₂(CN)₂}]₂ ([Ag(4-NCPy)4]₂), ¹∞[Ag(Py){BH₂(CN)₂}] (¹∞[Ag(Py)4]) und ¹∞[Ag(3,5-Me₂Py){BH₂(CN)₂}] (¹∞[Ag(3,5-Me₂Py)4]).

Verbindung	[Ag(4-NCPy)4] ₂	¹ ∞[Ag(Py)4]	¹ ∞[Ag(3,5-Me ₂ Py)4]
Summenformel	C ₁₆ H ₁₂ Ag ₂ B ₂ N ₈	C ₇ H ₇ AgBN ₃	C ₉ H ₁₁ AgBN ₃
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	553.70	251.84	279.89
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	7.4641(14)	7.2816(6)	11.496(2)
<i>b</i> [Å]	15.852(3)	8.1604(7)	6.9819(13)
<i>c</i> [Å]	8.2908(18)	8.9164(8)	13.392(2)
α [°]		70.733(2)	
β [°]	99.279(5)	69.375(2)	99.180(5)
γ [°]		70.264(2)	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	968.1(3)	453.14(7)	1061.1(4)
<i>Z</i>	2	2	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.899	1.846	1.752
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.041	2.167	1.861
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	536	244	552
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.801 – 26.152	2.514 – 26.052	2.545 – 26.128
Reflexe gemessen / unabhängig	8168 / 1935	5033 / 1785	9959 / 2108
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1684	1727	1795
<i>R</i> (int)	0.0627	0.0175	0.0403
Daten / Einschränkungen / var. Par.	1935 / 0 / 135	1785 / 0 / 117	2108 / 0 / 137
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0444	0.0181	0.0237
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.1150 ^[b1]	0.0473 ^[b2]	0.0530 ^[b3]
Goodness-of-fit <i>F</i> ² ^[c]	1.104	1.086	1.028
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	1.503 / -2.001	0.719 / -0.586	0.375 / -0.530

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.07050$, $b = 0.15350$; [b2] $a = 0.02950$, $b = 0.17320$; [b3] $a = 0.02430$, $b = 0.19380$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.5.4 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von ${}^2_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (${}^2_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\mathbf{2}]$), ${}^2_{\infty}[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (${}^2_{\infty}[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\mathbf{2}]$) und ${}^1_{\infty}[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$ (${}^1_{\infty}[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\mathbf{2}]$).

Verbindung	${}^2_{\infty}[\text{Ag}(\text{Py})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	${}^2_{\infty}[\text{Ag}(4\text{-NCPy})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}]$	${}^1_{\infty}[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\mathbf{2}]$
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_6\text{AgBN}_4$	$\text{C}_9\text{H}_5\text{AgBN}_5$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{AgBN}_4$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	276.85	301.86	304.90
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	8.8171(6)	7.8469(16)	11.0974(8)
b [Å]	8.1136(6)	11.786(2)	8.0230(5)
c [Å]	13.8434(9)	12.642(3)	13.5254(9)
α [°]			
β [°]	98.738(2)	93.76(3)	97.557(2)
γ [°]			
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	978.84(12)	1166.7(4)	1193.77(14)
Z	4	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.879	1.719	1.696
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.019	1.704	1.664
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	536	584	600
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.919 – 26.025	2.971 – 25.865	2.545 – 26.073
Reflexe gemessen / unabhängig	12046 / 1923	2296 / 2296	10772 / 2346
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	1729	2815	2074
$R(\text{int})$	0.0270	0.0346	0.0263
Daten / Einschränkungen / var. Par.	1923 / 0 / 131	2296 / 6 / 150	2346 / 0 / 151
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0168	0.0200	0.0201
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0393 ^[b1]	0.0442 ^[b2]	0.0493 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.056	1.077	1.071
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.392 / -0.368	0.301 / -0.477	0.349 / -0.389

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.01510$, $b = 0.83880$; [b2] $a = 0.00850$, $b = 1.61030$; [b3] $a = 0.02200$, $b = 0.83640$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

12. ANHANG

Tabelle 12.5.5.5 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Ag(DMAP)₂{BH(CN)₃}] ([Ag(DMAP)₂2]), [Ag(DMAP)₂{BF(CN)₃}]₂ ([Ag(DMAP)₂3]₂) und ¹∞{[Ag(DMAP)₂][Ag(DMAP){BH₂(CN)₂]}] (¹∞{[Ag(DMAP)₂][Ag(DMAP)₄]}).

Verbindung	[Ag(DMAP) ₂ 2]	[Ag(DMAP) ₂ 3] ₂	¹ ∞{[Ag(DMAP) ₂][Ag(DMAP) ₄]}]
Summenformel	C ₃₄ H ₄₂ Ag ₂ B ₂ N ₁₄	C ₁₇ H ₂₀ AgBFN ₇	C ₂₅ H ₃₄ Ag ₂ B ₂ N ₁₀
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	884.17	460.08	711.98
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.6609(7)	9.2151(7)	8.0982(5)
<i>b</i> [Å]	10.2453(8)	20.7738(14)	8.4945(6)
<i>c</i> [Å]	12.1146(10)	10.4562(8)	22.0565(15)
α [°]	72.378(2)		79.085(2)
β [°]	71.897(2)	107.290(2)	88.744(2)
γ [°]	75.647(2)		81.616(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	959.67(13)	1911.2(2)	1473.87(17)
<i>Z</i>	1	4	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.530	1.599	1.604
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.065	1.081	1.362
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	448	928	716
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.824 – 26.110	2.263 – 26.058	1.881 – 26.022
Reflexe gemessen / unabhängig	12612 / 3807	16515 / 3783	19009 / 5798
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3422	3326	5117
<i>R</i> (int)	0.0292	0.0284	0.0220
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3807 / 0 / 243	3783 / 0 / 248	5798 / 0 / 374
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0239	0.0231	0.0222
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0527 ^[b1]	0.0509 ^[b2]	0.0549 ^[b3]
Goodness-of-fit <i>F</i> ² ^[c]	1.038	1.036	1.029
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.368 / -0.500	0.339 / -0.417	0.447 / -0.638

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.02260$, $b = 0.40700$; [b2] $a = 0.01860$, $b = 1.47190$; [b3] $a = 0.02670$, $b = 1.00150$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.5.6 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\{\text{BF}_2(\text{CN})_2\}]_2$ ($[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\mathbf{5}]_2$), $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\text{NO}_3]$ und $[\text{Ag}_2(4\text{-tBuPy})_3\text{NO}_3]$.

Verbindung	$[\text{Ag}(\text{DMAP})_2\mathbf{5}]_2$	$[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})\text{NO}_3]$	$[\text{Ag}(4\text{-tBuPy})_3\text{NO}_3]$
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{Ag}_2\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_{12}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{AgN}_3\text{O}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{AgBN}_4\text{O}_3$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	906.12	384.18	575.49
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P2_1$
a [Å]	9.0265(14)	14.2331(16)	11.6771(11)
b [Å]	10.8962(16)	8.3579(10)	11.5235(11)
c [Å]	11.1823(16)	12.8211(14)	11.9710(11)
α [°]	61.330(5)		
β [°]	72.121(5)	98.391(3)	118.734(2)
γ [°]	81.819(6)		
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	918.4(2)	1508.9(3)	1412.5(2)
Z	1	4	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.638	1.691	1.353
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.129	1.349	0.746
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	456	776	600
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.130 – 26.155	2.834 – 26.067	1.940 – 25.999
Reflexe gemessen / unabhängig	10233 / 3652	5892 / 1487	14796 / 5548
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	3120	1407	5192
$R(\text{int})$	0.0417	0.0220	0.0303
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3652 / 0 / 239	1487 / 0 / 99	5548 / 1 / 326
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0329	0.0192	0.0514
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0645 ^[b1]	0.0477 ^[b2]	0.0526 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.047	1.106	1.023
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.501 / -0.479	0.368 / -0.373	0.576 / -0.378

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - F_d) / \sum F_o$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.02340$, $b = 0.08270$; [b2] $a = 0.02270$, $b = 2.0392$; [b3] $a = 0.0226$, $b = 0.0000$. [c] Goof: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

12.5.6 Kristallographische Daten zu dem Kapitel: Kupfer(I/II)-Komplexe von Borat-Anionen mit bi- und tridentaten N-Donor-Liganden

Tabelle 12.5.6.1 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($[\text{Cu}(\text{bpy})_2]1$) und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]\cdot\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ ($[\text{Cu}(\text{bpy})_2]3\cdot\text{K}3$).

Verbindung	$[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$	$[\text{Cu}(\text{bpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]\cdot\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{BCuN}_8$	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{CuF}_2\text{KN}_{10}$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	490.80	630.75
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	braun	braun
Kristallsystem	orthorhombisch	tetragonal
Raumgruppe	$I222$	$P4_1$
a [Å]	7.7997(5)	10.2117(10)
b [Å]	8.5790(6)	10.2117(10)
c [Å]	17.5659(11)	27.682(3)
α [°]		
β [°]		
γ [°]		
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1175.40(13)	2886.6(6)
Z	2	4
ρ_{ber} [Mg m^{-3}]	1.387	1.451
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.958	0.949
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	500	1272
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.319 – 25.985	1.994 – 24.999
Reflexe gemessen / unabhängig	7958 / 1151	33905 / 5063
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	1146	4894
$R(\text{int})$	0.0323	0.0267
Daten / Einschränkungen / var. Par.	1151 / 0 / 80	5063 / 25 / 406
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0184	0.0311
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0511 ^[b1]	0.0796 ^[b2]
Goodness-of-fit χ^2 ^[c]	1.135	1.161
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å^{-3}]	0.342 / -0.286	0.217 / -0.692

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.0275$, $b = 0.3009$; [b2] $a = 0.0248$, $b = 2.7766$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$).

Tabelle 12.5.6.2 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Cu(phen)₂][B(CN)₄] ([Cu(phen)₂]**1**), [Cu(phen)₂][BF(CN)₃] ([Cu(phen)₂]**3**) und ¹∞[Cu(terpy){B(CN)₄}] (¹∞[Cu(terpy)**1**]).

Verbindung	[Cu(phen) ₂][B(CN) ₄]	[Cu(phen) ₂][BF(CN) ₃]	[Cu(terpy){B(CN) ₄ }]
Summenformel	C ₂₈ H ₁₆ BCuN ₈	C ₂₇ H ₁₆ BCuFN ₇	C ₁₉ H ₁₁ BCuN ₇
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	538.84	531.82	411.70
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	braun	braun	braun
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pbcm</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	14.5401(13)	8.2705(4)	7.5693(19)
<i>b</i> [Å]	7.2734(7)	10.2355(5)	11.843(3)
<i>c</i> [Å]	22.868(2)	15.1335(7)	12.148(3)
α [°]		95.916(2)	63.478(8)
β [°]		92.149(2)	76.696(8)
γ [°]		113.485(2)	76.803(7)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2418.5(4)	1164.37(10)	938.3(4)
<i>Z</i>	4	2	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.480	1.517	1.457
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.939	0.978	1.183
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	1096	540	416
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.400 – 26.062	1.358 – 26.048	2.074 – 24.986
Reflexe gemessen / unabhängig	21278 / 2419	11557 / 4583	7394 / 3275
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1670	4042	2828
<i>R</i> (int)	0.0978	0.0219	0.0275
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2419 / 0 / 180	4583 / 0 / 334	3275 / 0 / 253
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0436	0.0302	0.0342
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0874 ^[b1]	0.0744 ^[b2]	0.0803 ^[b3]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.024	1.054	1.014
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.426 / -0.512	0.375 / -0.350	0.398 / -0.494

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.02490$, $b = 3.27120$; [b2] $a = 0.03020$, $b = 0.76990$; [b3] $a = 0.03840$, $b = 0.56020$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (*m* = reflections, *n* = variables).

Tabelle 12.5.6.3 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$ ($^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{terpy})\mathbf{3}]$) und $[\text{CuK}(\mu\text{-terpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{CuK}(\mu\text{-terpy})_2]\mathbf{3}_2$).

Verbindung	$[\text{Cu}(\text{terpy})\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$	$[\text{CuK}(\mu\text{-terpy})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{BCuFN}_6$	$\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{CuF}_2\text{KN}_{12}$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	404.68	784.91
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	braun	braun
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$
a [Å]	7.6408(14)	19.430(5)
b [Å]	11.017(2)	12.581(3)
c [Å]	12.228(2)	14.940(4)
α [°]	65.266(5)	
β [°]	78.750(5)	97.476(9)
γ [°]	74.374(5)	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	896.4(3)	3620.7(15)
Z	2	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.499	1.440
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.243	0.774
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	408	1592
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.780 – 24.999	1.933 – 26.792
Reflexe gemessen / unabhängig	10218 / 3151	14294 / 3839
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	2706	3008
$R(\text{int})$	0.0396	0.0643
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3151 / 0 / 244	3839 / 0 / 245
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0318	0.0429
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0683 ^[b3]	0.1146 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	0.969	1.033
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.290 / -0.430	0.512 / -0.942

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.02560$, $b = 0.70180$; [b2] $a = 0.03840$, $b = 0.56020$; [b3] $a = 0.06110$, $b = 0.00000$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.6.4 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]1$), $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]1$) und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ ($[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]3$).

Verbindung	$[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$	$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}][\text{B}(\text{CN})_4]$	$[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{BClCuN}_8$	$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{BClCuN}_8$	$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{BClCuFN}_7$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	526.25	574.29	519.23
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	blau	blau	blau
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [Å]	11.9366(6)	12.1737(4)	12.8776(8)
b [Å]	9.9323(5)	10.1159(3)	8.7431(5)
c [Å]	20.7100(10)	21.2846(7)	20.3987(12)
α [°]			
β [°]	101.5520(10)	105.4750(10)	98.753(2)
γ [°]			
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2405.6(2)	2526.13(14)	2269.9(2)
Z	4	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.453	1.510	1.519
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.049	1.006	1.115
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	1068	1164	1052
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.741 – 24.992	2.245 – 25.498	2.020 – 24.999
Reflexe gemessen / unabhängig	18831 / 4231	16492 / 4696	26665 / 4006
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	3538	4339	3506
$R(\text{int})$	0.0388	0.0225	0.0400
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4231 / 0 / 316	4696 / 0 / 416	4006 / 0 / 307
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0313	0.0244	0.0274
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0772 ^[b1]	0.0674 ^[b2]	0.0713 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.013	1.045	1.045
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.685 / -0.449	0.302 / -0.528	0.425 / -0.306

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.03420$, $b = 2.01750$; [b2] $a = 0.03790$, $b = 1.36670$; [b3] $a = 0.03430$, $b = 1.52280$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.6.5 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{NO}_3]\mathbf{1}$), $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{NO}_3]\mathbf{1}$) und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{NO}_3][\text{BF}(\text{CN})_3]$ ($[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{NO}_3]\mathbf{3}$).

Verbindung	$[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{CN})_4]$	$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{CN})_4]$	$[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{NO}_3][\text{BF}(\text{CN})_3]$
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{BCuN}_9\text{O}_3$	$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{BCuN}_9\text{O}_3$	$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{BCuFN}_8\text{O}_3$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	552.81	600.85	545.79
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	blau	blau	blau
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a [Å]	9.1478(6)	13.0998(8)	9.2635(5)
b [Å]	11.8905(8)	9.9440(5)	11.0017(6)
c [Å]	12.5900(9)	21.7111(10)	11.7444(6)
α [°]	104.116(2)		90.1640(10)
β [°]	94.765(2)	106.909(2)	92.8470(10)
γ [°]	108.4860(10)		99.6300(10)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1240.26(15)	2705.9(2)	1178.52(11)
Z	2	4	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.480	1.475	1.538
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.927	0.856	0.979
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	562	1220	1068
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.144 – 25.498	1.961 – 26.000	3.532 – 26.000
Reflexe gemessen / unabhängig	15007 / 4612	23632 / 5317	15318 / 4626
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	4343	4162	4255
$R(\text{int})$	0.0191	0.0539	0.0223
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4612 / 0 / 343	5317 / 0 / 379	4626 / 0 / 334
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0237	0.0380	0.0272
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0638 ^[b1]	0.0910 ^[b2]	0.0795 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.054	0.996	0.989
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.328 / -0.395	0.348 / -0.510	0.388 / -0.393

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.03060$, $b = 0.79030$; [b2] $a = 0.03840$, $b = 1.28740$; [b3] $a = 0.05320$, $b = 0.50600$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.6.6 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Cu(bpy)₂{NCS}][B(CN)₄] ([Cu(bpy)₂{NCS}])**1** und [{Cu(bpy)₂}₃(μ₃-CO₃)]₄[B(CN)₄]₄·CH₃CN ([{Cu(bpy)₂}₃(μ₃-CO₃)]**1**₄·CH₃CN).

Verbindung	[Cu(bpy) ₂ {NCS}][B(CN) ₄]	[{Cu(bpy) ₂ } ₃ (μ ₃ -CO ₃)] ₄ [B(CN) ₄] ₄ ·CH ₃ CN
Summenformel	C ₂₅ H ₁₆ BCuN ₉ S	C ₇₉ H ₅₁ B ₄ Cu ₃ N ₂₉ O ₃
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	548.88	1688.35
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	grün	blau
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	12.216(4)	21.4154(11)
<i>b</i> [Å]	9.356(3)	15.2377(8)
<i>c</i> [Å]	22.734(7)	24.4368(14)
α [°]		
β [°]	92.084(11)	
γ [°]		
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2596.5(15)	7974.3(7)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.404	1.406
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.954	0.861
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	1116	3436
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α (λ = 0.71073 Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α (λ = 0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	1.922 – 25.000	1.840 – 25.746
Reflexe gemessen / unabhängig	9000 / 4502	39300 / 13132
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3214	9853
<i>R</i> (int)	0.0398	0.0802
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4502 / 0 / 334	13132 / 13 / 1053
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0424	0.0493
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.1135 ^[b1]	0.0972 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ² [c]	0.865	0.989
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.386 / -0.438	0.514 / -0.423

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.04400$, $b = 5.00000$, [b2] $a = 0.018700$, $b = 5.425500$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

12. ANHANG

Tabelle 12.5.6.7 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $\{[\text{Cu}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_2\}$ ($\{[\text{Cu}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\mathbf{8}_2\}$) und $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ ($[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}\mathbf{3}]$).

Verbindung	$\{[\text{Cu}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\{\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_2\}$	$[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}]$
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_4$	$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{BClCuFN}_6$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	735.27	440.13
Messtemperatur $[\text{K}]$	100(2)	100(2)
Farbe	blau	grün
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a $[\text{Å}]$	9.6079(7)	9.8979(5)
b $[\text{Å}]$	29.5399(18)	10.1992(5)
c $[\text{Å}]$	11.9709(8)	10.3605(6)
α $[\text{°}]$		63.0040(10)
β $[\text{°}]$	109.926(2)	87.9470(10)
γ $[\text{°}]$		73.3090(10)
Volumen der Elementarzelle $[\text{Å}^3]$	3194.1(4)	887.18(8)
Z	4	2
ρ_{ber} $[\text{Mg m}^{-3}]$	1.529	1.648
Absorptionskoeffizient μ $[\text{mm}^{-1}]$	1.385	1.408
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ $[\text{e}]$	1488	442
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)
Theta-Bereich $[\text{°}]$	1.936 – 26.049	2.667 – 24.993
Reflexe gemessen / unabhängig	30047 / 6296	9868 / 3114
Reflexe beobachtet $[I > 2\sigma(I)]$	4528	2951
$R(\text{int})$	0.0756	0.0168
Daten / Einschränkungen / var. Par.	6296 / 0 / 471	3114 / 0 / 253
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^{[\text{a}]}$	0.0444	0.0210
wR_2 (alle Reflexe) $^{[\text{b}]}$	0.0946 $^{[\text{b1}]}$	0.0583 $^{[\text{b2}]}$
Goodness-of-fit $F^2^{[\text{c}]}$	0.979	0.994
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ $[\text{e Å}^{-3}]$	0.392 / -0.404	0.331 / -0.250

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.02500$, $b = 4.07190$, [b2] $a = 0.03260$, $b = 0.70000$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.6.8 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Cu(bpp)Cl{BF(CN)₃}]·H₂O ([Cu(bpp)Cl3]·H₂O) und [Cu(pzbp)OAc{B(CN)₄}] ([Cu(pzbp)OAc1]).

Verbindung	[Cu(bpp)Cl{BF(CN) ₃ }]·H ₂ O	[Cu(pzbp)OAc{B(CN) ₄ }]
Summenformel	C ₁₄ H ₁₁ BClCuFN ₈ O	C ₁₉ H ₁₃ BCuN ₈ O ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	436.11	459.72
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	grün	blau
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	10.0750(13)	10.1336(6)
<i>b</i> [Å]	9.8703(13)	13.4949(8)
<i>c</i> [Å]	18.074(3)	15.5300(9)
α [°]		
β [°]	96.109(5)	108.427(2)
γ [°]		
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1787.1(4)	2014.9(2)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.621	1.516
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.404	1.119
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	876	932
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.033 – 26.786	1.382 – 26.894
Reflexe gemessen / unabhängig	15943 / 3806	34106 / 8538
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3200	8263
<i>R</i> (int)	0.0462	0.0365
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3806 / 0 / 252	8538 / 1 / 562
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0305	0.0316
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b1]	0.0830 ^[b1]	0.0867 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ² [c]	1.046	1.037
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.283 / -0.392	1.629 / -0.413

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.040700$, $b = 0.405900$; [b2] $a = 0.05880$, $b = 1.05380$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

12. ANHANG

Tabelle 12.5.6.9 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{B}(\text{CN})_4\}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($[\text{Cu}(\text{bpy})_2\mathbf{1}]\mathbf{1}$), $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ ($[\text{Cu}(\text{bpy})_2\mathbf{2}]\mathbf{2}$) und $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ ($[\text{Cu}(\text{bpy})_2\mathbf{3}]\mathbf{3}$).

Verbindung	$[\text{Cu}(\text{bpy})_2\mathbf{1}]\mathbf{1}$	$[\text{Cu}(\text{bpy})_2\mathbf{2}]\mathbf{2}$	$[\text{Cu}(\text{bpy})_2\mathbf{3}]\mathbf{3}$
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{CuN}_{12}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{CuN}_{10}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{CuF}_2\text{N}_{10}$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	605.69	555.66	591.65
Messtemperatur $[\text{K}]$	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	blau	blau	blau
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a $[\text{Å}]$	11.4440(5)	15.0386(12)	14.934(3)
b $[\text{Å}]$	17.8048(7)	8.8850(8)	9.2333(17)
c $[\text{Å}]$	14.1010(7)	20.3724(17)	20.427(4)
α $[\text{°}]$			
β $[\text{°}]$	94.2170(10)	103.814(2)	103.906(2)
γ $[\text{°}]$			
Volumen der Elementarzelle $[\text{Å}^3]$	2865.4(2)	2643.4(4)	2734.1(9)
Z	4	4	4
ρ_{ber} $[\text{Mg m}^{-3}]$	1.404	1.396	1.437
Absorptionskoeffizient μ $[\text{mm}^{-1}]$	0.804	0.862	0.849
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ $[\text{e}]$	1228	1132	1196
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)
Theta-Bereich $[\text{°}]$	1.845 – 25.000	2.683 – 24.998	1.405 – 24.996
Reflexe gemessen / unabhängig	23150 / 5041	16103 / 4643	48198 / 4802
Reflexe beobachtet $[I > 2\sigma(I)]$	4368	3634	4259
$R(\text{int})$	0.0294	0.0392	0.0639
Daten / Einschränkungen / var. Par.	5041 / 0 / 452	4643 / 0 / 360	4802 / 0 / 370
R_1 $[I > 2\sigma(I)]^{[a]}$	0.0290	0.0343	0.0282
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0919 ^[b1]	0.0851 ^[b2]	0.0852 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.107	0.963	1.123
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ $[\text{e Å}^{-3}]$	0.282 / -0.273	0.500 / -0.461	0.328 / -0.245

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.05370$, $b = 0.86060$, [b2] $a = 0.04310$, $b = 1.68910$; [b3] $a = 0.05390$, $b = 0.21940$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.6.10 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Cu}(\text{phen})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ ($[\text{Cu}(\text{phen})_2\mathbf{2}]\mathbf{2}$) und $[\text{Cu}(\text{phen})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($[\text{Cu}(\text{phen})_2\mathbf{3}]\mathbf{3} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$).

Verbindung	$[\text{Cu}(\text{phen})_2\{\text{BH}(\text{CN})_3\}][\text{BH}(\text{CN})_3]$	$[\text{Cu}(\text{phen})_2\{\text{BF}(\text{CN})_3\}][\text{BF}(\text{CN})_3]$
Summenformel	$\text{C}_{94}\text{H}_{60}\text{B}_6\text{CuN}_{32}$	$\text{C}_{94}\text{H}_{54}\text{B}_6\text{Cu}_3\text{F}_6\text{N}_{32}$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	1893.22	2001.17
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	grün	grün
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a [Å]	26.5912(19)	17.2291(14)
b [Å]	19.7864(14)	17.4173(14)
c [Å]	17.2503(13)	17.9393(14)
α [°]		70.805(2)
β [°]	99.508(2)	69.471(2)
γ [°]		68.103(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	8951.5(11)	4554.7(6)
Z	4	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.405	1.459
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.774	0.774
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	3860	2026
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.289 – 26.064	1.245 – 26.236
Reflexe gemessen / unabhängig	116884 / 17683	43845 / 17863
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	13714	13284
$R(\text{int})$	0.0567	0.0475
Daten / Einschränkungen / var. Par.	17683 / 3 / 1206	17863 / 6 / 1295
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0442	0.0941
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.1114 ^[b1]	0.2787 ^[b2]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.014	1.143
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	1.747 / -1.509	2.063 / -0.973

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] 0.0433, $b = 15.6492$, [b2] $a = 0.064300$, $b = 69.270096$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.6.11 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$ ($[\text{Cu}(\text{bpy})_2\mathbf{4}_2]$), $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$ ($[\text{Cu}(\text{bpy})_3\mathbf{10}_2]$) und $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]_2$ ($[\text{Cu}(\text{bpy})_3\mathbf{11}_2]$).

Verbindung	$[\text{Cu}(\text{bpy})_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_2]$	$[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$	$[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]_2$
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{CuN}_8$	$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{CuF}_{24}\text{N}_6$	$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{CuF}_{24}\text{N}_6$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	505.64	905.75	1105.79
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	blau	blau	blau
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$I2/a$	$C2/c$
a [Å]	9.1800(4)	17.783(3)	20.7476(10)
b [Å]	15.6175(7)	10.9835(17)	10.8416(5)
c [Å]	16.6228(7)	18.747(4)	19.0093(9)
α [°]			
β [°]		102.822(4)	98.9430(10)
γ [°]			
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2383.19(18)	3570.3(11)	4223.9(3)
Z	4	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.409	1.685	1.739
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.946	0.733	0.663
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	1036	1812	2196
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.789 – 25.993	2.163 – 26.109	1.987 – 26.099
Reflexe gemessen / unabhängig	29061 / 4693	15883 / 3540	24637 / 4195
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	4258	2940	3493
$R(\text{int})$	0.0547	0.0543	0.0305
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4693 / 0 / 332	3540 / 0 / 267	4195 / 0 / 321
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0289	0.0328	0.0304
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0620 ^[b1]	0.0820 ^[b2]	0.0718 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.022	1.046	1.051
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.215 / -0.244	0.363 / -0.402	0.479 / -0.653

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.02560$, $b = 0.40900$, [b2] $a = 0.04234$, $b = 4.9620$; [b3] $a = 0.02530$, $b = 7.16970$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.6.12 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Cu(terpy)₂][B(CN)₄]₂ ([Cu(terpy)₂]₁)₂ und [Cu(terpy)₂][BH(CN)₃]₂ ([Cu(terpy)₂]₂)₂ und [Cu(terpy)₂][CH₃B(CN)₃]₂ ([Cu(terpy)₂]₈)₂.

Verbindung	[Cu(terpy) ₂][B(CN) ₄] ₂	[Cu(terpy) ₂][BH(CN) ₃] ₂	[Cu(terpy) ₂][CH ₃ B(CN) ₃] ₂
Summenformel	C ₃₈ H ₂₂ B ₂ CuN ₁₄	C ₃₆ H ₂₄ B ₂ CuN ₁₂	C ₃₈ H ₂₈ B ₂ CuN ₁₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	759.85	709.83	737.88
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	blau	blau	blau
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.4824(5)	8.9568(5)	8.9193(10)
<i>b</i> [Å]	11.6795(6)	36.733(2)	10.7669(12)
<i>c</i> [Å]	17.0588(8)	11.2071(7)	19.243(2)
α [°]	90.372(2)		90.953(3)
β [°]	95.761(2)	110.1600(10)	96.027(3)
γ [°]	102.607(2)		95.087(3)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1833.61(16)	3461.4(4)	1829.8(4)
<i>Z</i>	2	4	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.376	1.362	1.339
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.646	0.677	0.643
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	774	1452	758
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.200 – 25.999	1.936 – 25.999	2.202 – 26.072
Reflexe gemessen / unabhängig	24330 / 7211	41630 / 13607	20183 / 7186
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	6022	12852	5667
<i>R</i> (int)	0.0348	0.0296	0.0446
Daten / Einschränkungen / var. Par.	7211 / 0 / 496	13607 / 1 / 936	7186 / 0 / 480
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0344	0.0332	0.0427
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0836 ^[b1]	0.0728 ^[b2]	0.1102 ^[b3]
Goodness-of-fit <i>F</i> ² ^[c]	1.023	0.936	1.003
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.354 / -0.511	0.291 / -0.654	0.590 / -0.711

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.03630$, $b = 0.84740$; [b2] $a = 0.02250$, $b = 3.78560$; [b3] $a = 0.05730$, $b = 0.69500$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

12. ANHANG

Tabelle 12.5.6.13 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2]_2$), $[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2]_2$) und $[\text{Cu}(\text{bpp})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{Cu}(\text{bpp})_2]_3$).

Verbindung	$[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$	$[\text{Cu}(\text{pzbpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$	$[\text{Cu}(\text{bpp})_2][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$
Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{CuN}_{16}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{CuN}_{14}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{CuF}_2\text{N}_{16}$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	737.82	687.79	701.74
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	türkis	türkis	grün
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a [Å]	9.3438(7)	11.0832(5)	14.0788(11)
b [Å]	11.5877(9)	36.3035(17)	15.3832(12)
c [Å]	16.8175(13)	8.7840(5)	16.5566(13)
α [°]	91.762(2)		67.127(2)
β [°]	95.411(2)	111.057(2)	76.854(2)
γ [°]	102.044(2)		88.164(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1770.5(2)	3298.3(3)	3210.9(4)
Z	2	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.384	1.385	1.452
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.668	0.709	0.740
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	750	1404	1420
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.799 – 26.076	1.969 – 26.160	1.373 – 26.000
Reflexe gemessen / unabhängig	15576 / 6971	24931 / 6559	27747 / 12607
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	6071	5512	10341
$R(\text{int})$	0.0224	0.0471	0.0412
Daten / Einschränkungen / var. Par.	6971 / 408 / 786	6559 / 270 / 650	12607 / 0 / 883
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0415	0.1224	0.0385
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0938 ^[b1]	0.2696 ^[b2]	0.1015 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.035	1.346	1.021
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.668 / -0.595	0.803 / -1.127	0.850 / -0.508

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.0296$, $b = 2.2345$; [b2] $a = 0.000000$, $b = 33.401001$; [b3] $a = 0.04380$, $b = 1.69140$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.6.14 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Cu(terpy){BH(CN)₃]₂] ([Cu(terpy)₂]), [Cu(pzbp)₂]{BF(CN)₃]₂] ([Cu(pzbp)₂]) und [Cu(bpp){BF(CN)₃]₂] ([Cu(bpp)₂]).

Verbindung	[Cu(terpy){BH(CN) ₃] ₂]	[Cu(pzbp) ₂]{BF(CN) ₃] ₂]	[Cu(bpp){BF(CN) ₃] ₂]
Summenformel	C ₂₁ H ₁₃ B ₂ CuN ₉	C ₁₉ H ₁₀ B ₂ CuF ₂ N ₁₀	C ₁₇ H ₁₁ B ₂ CuF ₂ N ₁₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	476.56	501.53	490.51
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	blau	türkis	grün
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.4404(9)	8.4605(5)	8.1485(11)
<i>b</i> [Å]	17.7960(14)	8.9677(6)	8.9830(12)
<i>c</i> [Å]	11.5572(9)	15.0093(10)	14.780(2)
α [°]		75.131(2)	74.998(4)
β [°]	111.427(3)	79.186(3)	80.989(4)
γ [°]		85.798(2)	86.492(4)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2190.3(3)	1080.72(12)	1031.9(2)
<i>Z</i>	4	2	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.445	1.541	1.579
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.026	1.058	1.107
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	964	502	490
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.430 – 26.060	3.352 – 26.924	1.442 – 25.996
Reflexe gemessen / unabhängig	28369 / 4302	15764 / 4621	13565 / 4050
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3792	4127	3741
<i>R</i> (int)	0.0348	0.0278	0.0414
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4302 / 0 / 306	4621 / 132 / 407	4050 / 0 / 298
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0325	0.0357	0.0292
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0964 ^[b1]	0.0792 ^[b2]	0.0748 ^[b3]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.028	1.095	1.058
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.552 / -0.641	0.415 / -0.969	0.320 / -0.343

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.05730$, $b = 0.69500$, [b2] $a = 0.0245$, $b = 1.1258$; [b3] $a = 0.02940$, $b = 0.62240$. [c] Goof: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.6.15 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Cu(terpy)(H₂O){B(CN)₄}]₂[B(CN)₄]₂·H₂O ([Cu(terpy)(H₂O)**1**]·H₂O) und [Cu(bpp)(H₂O){BH(CN)₃}]₂[BH(CN)₃]₂ ([Cu(bpp)(H₂O)**2**]·H₂O).

Verbindung	[Cu(terpy)(H ₂ O){B(CN) ₄ }] ₂ [B(CN) ₄] ₂ ·H ₂ O	[Cu(bpp)(H ₂ O){BH(CN) ₃ }] ₂ [BH(CN) ₃] ₂
Summenformel	C ₂₃ H _{13.38} B ₂ CuN ₁₁ O _{1.19}	C ₁₇ H ₁₃ B ₂ CuF ₂ N ₁₁ O
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	547.95	472.54
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	blau	grün
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	36.3755(19)	9.2683(10)
<i>b</i> [Å]	7.3070(4)	16.3582(17)
<i>c</i> [Å]	21.8950(11)	14.1367(14)
<i>α</i> [°]		
<i>β</i> [°]	120.3990(10)	97.098(3)
<i>γ</i> [°]		
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	5019.5(5)	2126.9(4)
<i>Z</i>	8	4
<i>ρ</i> _{ber} [Mg m ⁻³]	1.450	1.476
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.912	1.062
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	964	956
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK _α (λ = 0.71073 Å)	Bruker Smart Apex II, MoK _α (λ = 0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	1.298 – 26.196	1.912 – 24.999
Reflexe gemessen / unabhängig	31709 / 4988	19447 / 3743
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4116	3411
<i>R</i> (int)	0.0491	0.0537
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4988 / 13 / 360	3743 / 0 / 305
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[a]	0.0330	0.0293
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0818 ^[b2]	0.0820 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.036	1.053
Δ <i>ρ</i> _{max} / Δ <i>ρ</i> _{min} [e Å ⁻³]	0.484 / -0.457	0.395 / -0.238

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.03200$, $b = 10.18900$, [b2] $a = 0.04090$, $b = 1.18710$; [b3] $a = 0.02940$, $b = 0.62240$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.6.16 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Cu(bpy)(terpy){BF(CN)₃}]₂[BF(CN)₃] ([Cu(bpy)(terpy)**3**]**3**), und [Cu(phen)(terpy){BF(CN)₃}]₂[BF(CN)₃] ([Cu(phen)(terpy)**3**]**3**).

Verbindung	[Cu(bpy)(terpy){BF(CN) ₃ }] ₂ [BF(CN) ₃]	[Cu(phen)(terpy){BF(CN) ₃ }] ₂ [BF(CN) ₃]
Summenformel	C ₃₁ H ₁₉ B ₂ CuF ₂ N ₁₁	C ₃₃ H ₁₉ B ₂ CuF ₂ N ₁₁
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	668.73	692.75
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	blau	blau
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.8095(4)	8.8941(3)
<i>b</i> [Å]	10.9164(6)	10.7549(4)
<i>c</i> [Å]	17.1419(9)	17.4193(6)
α [°]	75.0290(10)	77.6010(10)
β [°]	87.289(2)	87.1310(10)
γ [°]	76.813(2)	76.0090(10)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1550.43(14)	1579.10(10)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.432	1.457
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.759	0.748
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	678	702
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.585 – 26.000	1.197 – 26.000
Reflexe gemessen / unabhängig	39284 / 6090	20949 / 6197
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5296	5434
<i>R</i> (int)	0.0502	0.0302
Daten / Einschränkungen / var. Par.	6090 / 0 / 424	6197 / 0 / 442
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0334	0.0309
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b1]	0.0969 ^[b1]	0.0722 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	0.999	1.028
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.367 / -0.436	0.309 / -0.541

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.05740$, $b = 0.80720$; [b2] $a = 0.026300$, $b = 1.12770$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.6.17 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [Cu(Py)(terpy){BF(CN)₃}₂] ([Cu(Py)(terpy)**3**]) und [Cu(bpy)(Py)₂{BF(CN)₃}₂] ([Cu(bpy)(Py)**3**]).

Verbindung	[Cu(Py)(terpy){BF(CN) ₃ } ₂]	[Cu(bpy)(Py) ₂ {BF(CN) ₃ } ₂]
Summenformel	C ₂₆ H ₁₆ B ₂ CuF ₂ N ₁₀	C ₂₆ H ₁₈ B ₂ CuF ₂ N ₁₀
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	591.65	593.66
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	blau	blau
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	16.3709(14)	12.1975(10)
<i>b</i> [Å]	10.3707(9)	31.477(3)
<i>c</i> [Å]	16.6037(14)	15.1952(13)
α [°]		
β [°]	107.545(2)	103.343(2)
γ [°]		
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2687.8(4)	5676.6(8)
<i>Z</i>	4	8
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.462	1.389
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.863	0.818
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	1196	2408
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.384 – 25.997	1.377 – 26.098
Reflexe gemessen / unabhängig	19174 / 5278	67379 / 22384
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4400	17648
<i>R</i> (int)	0.0389	0.0561
Daten / Einschränkungen / var. Par.	5278 / 0 / 370	22384 / 1 / 1466
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0321	0.0464
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0771 ^[b1]	0.1140 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ² [c]	1.023	0.997
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.360 / -0.442	0.828 / -0.415

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.03010$, $b = 1.60930$; [b2] $a = 0.041800$, $b = 4.45020$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

12.5.7 Kristallographische Daten zu dem Kapitel: Eisen(II/III)-Komplexe von Borat-Anionen mit bi- und tridentaten *N*-Donor-Liganden

Tabelle 12.5.7.1 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]1_2$), $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]2_2$) und $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]3_2$).

Verbindung	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$
Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{FeN}_{14}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{FeN}_{14}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{F}_2\text{FeN}_{12}$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	754.18	704.16	740.14
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	rot	rot	rot
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P\bar{1}$	$C2/c$
a [Å]	43.237(2)	8.9281(6)	18.217(2)
b [Å]	9.4975(5)	12.0071(8)	10.3900(11)
c [Å]	19.4045(9)	17.8962(12)	18.0245(19)
α [°]		102.804(2)	
β [°]	114.022(2)	95.812(2)	93.555(4)
γ [°]		111.173(2)	
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	7278.2(6)	1709.5(2)	3405.0(6)
Z	8	2	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.377	1.368	1.444
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.465	0.488	0.502
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	3088	724	1512
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.031 – 24.997	1.894 – 26.137	2.240 – 24.998
Reflexe gemessen / unabhängig	34012 / 6411	16894 / 6739	7481 / 2993
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	5135	5589	2397
$R(\text{int})$	0.0537	0.0296	0.0368
Daten / Einschränkungen / var. Par.	6411 / 0 / 496	6739 / 0 / 468	2993 / 0 / 240
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0350	0.0386	0.0402
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0868 ^[b1]	0.0884 ^[b2]	0.0827 ^[b3]
Goodness-of-fit χ^2 ^[c]	1.012	1.027	1.008
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.321 / -0.400	0.442 / -0.390	0.362 / -0.418

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.04410$, $b = 3.85710$, [b2] $a = 0.03460$, $b = 1.06330$; [b3] $a = .02420$, $b = 4.78000$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$).

Tabelle 12.5.7.2 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]7_2$), $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]8_2$) und $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]9_2$).

Verbindung	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2(\text{CN})_2]$	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]_2$	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]_2$
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{F}_{14}\text{FeN}_8$	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{FeN}_{12}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{FeN}_{12}\text{O}_2$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	912.10	732.21	764.21
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	rot	rot	rot
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>Cc</i>
<i>a</i> [Å]	23.438(4)	9.1467(8)	12.4250(6)
<i>b</i> [Å]	10.7129(16)	38.842(3)	20.3015(10)
<i>c</i> [Å]	18.399(5)	10.7910(10)	14.9011(11)
α [°]			
β [°]	126.762(4)	107.327(2)	96.4430(10)
γ [°]			
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3701.2(12)	3659.8(6)	3735.0(4)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.637	1.329	1.359
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.520	0.458	0.456
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
<i>F</i> (000) [e]	1832	1512	1576
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.764 – 24.999	2.045 – 26.765	1.931 – 26.035
Reflexe gemessen / unabhängig	12511 / 3254	36500 / 7807	19157 / 7237
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2464	6820	6613
<i>R</i> (int)	0.0539	0.0290	0.0304
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3254 / 0 / 276	7807 / 0 / 480	7237 / 2 / 474
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0364	0.0311	0.0334
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.0808 ^[b3]	0.0719 ^[b1]	0.0706 ^[b2]
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	0.982	1.018	1.028
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.283 / -0.267	0.302 / -0.464	0.534 / -0.408

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.03390$, $b = 2.83040$; [b2] $a = 0.02600$, $b = 2.53590$; [b3] $a = 0.02590$, $b = 1.75600$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (*m* = reflections, *n* = variables).

Tabelle 12.5.7.3 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]_2$ ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]13_2$), $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]1_2$) und $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{BH}(\text{CN})_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]2_2 \cdot ((\text{CH}_3)_2\text{CO})$).

Verbindung	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]_2$	$[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]2_2 \cdot ((\text{CH}_3)_2\text{CO})$
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{F}_{36}\text{FeN}_6\text{P}_2$	$\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{FeN}_{14}$	$\text{C}_{45}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{FeN}_{12}\text{O}$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	1414.46	826.24	834.29
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	rot	rot	rot
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$I2/a$	$P2_1/c$
a [Å]	16.4858(14)	14.595(8)	15.0841(8)
b [Å]	15.6434(14)	15.337(9)	12.8721(7)
c [Å]	20.1518(17)	20.376(15)	21.6603(11)
α [°]			
β [°]	108.989(2)	105.72(2)	97.205(2)
γ [°]			
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4914.2(7)	4390(5)	4172.4(4)
Z	4	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.912	1.250	1.328
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.552	0.392	0.413
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	2792	1688	1720
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.306 – 26.117	1.686 – 25.964	1.844 – 24.996
Reflexe gemessen / unabhängig	52601 / 9735	18078 / 4265	29790 / 7339
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	7857	3468	5441
$R(\text{int})$	0.0394	0.0313	0.0523
Daten / Einschränkungen / var. Par.	9735 / 0 / 784	4265 / 0 / 270	7339 / 0 / 560
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0439	0.0390	0.0425
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.1225 ^[b1]	0.1087 ^[b2]	0.1053 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.032	1.043	0.995
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	1.874 / -0.643	0.830 / -0.401	0.521 / -0.357

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.05910$, $b = 9.48370$; [b2] $a = 0.05570$, $b = 5.10050$; [b3] $a = 0.04990$, $b = 2.16460$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.7.4 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_3$ ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]_3$), und $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{O}(\text{B}(\text{CN})_3)_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$ $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{O}(\text{B}(\text{CN})_3)_2]_3$ und $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{phen})][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{phen})]_3$).

Verbindung	$[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_3$	$[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{O}(\text{B}(\text{CN})_3)_2][\text{BF}(\text{CN})_3]$	$[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{phen})][\text{BF}(\text{CN})_3]_2$
Summenformel	$\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{B}_3\text{FeN}_{15}$	$\text{C}_{45}\text{H}_{24}\text{B}_3\text{FFeN}_{15}\text{O}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{F}_2\text{FeN}_{12}$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	866.09	898.07	764.16
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	rot	blau	rot
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$I2/a$
a [Å]	16.0556(10)	11.8306(17)	17.8569(16)
b [Å]	13.0902(8)	10.5622(14)	10.6544(6)
c [Å]	19.9625(13)	33.517(4)	19.1168(10)
α [°]			
β [°]	92.418(2)	91.000(4)	100.9360(10)
γ [°]			
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	4191.8(5)	4187.6(10)	3571.0(4)
Z	4	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.372	1.424	1.421
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.414	0.422	0.481
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	1772	1828	1560
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.861 – 26.163	2.585 – 25.718	2.198 – 25.997
Reflexe gemessen / unabhängig	40003 / 8354	41312 / 7969	19955 / 3500
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	6750	6098	3060
$R(\text{int})$	0.0461	0.0560	0.0289
Daten / Einschränkungen / var. Par.	8354 / 0 / 589	7969 / 24 / 668	3500 / 0 / 219
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0367	0.0480	0.0902
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0832 ^[b1]	0.1238 ^[b2]	0.2574 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.014	1.035	1.100
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.357 / -0.582	1.418 / -0.460	1.682 / -1.893

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = a = 0.03560$, $b = 2.24600$; [b2] $a = 0.0508$, $b = 6.3722$; [b3] $a = 0.14080$, $b = 33.711098$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

Tabelle 12.5.7.5 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Fe}(\text{terpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_1$), $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_2$) und $[\text{Fe}(\text{terpy})_3][\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{Fe}(\text{terpy})_2]_9$).

Verbindung	$[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$	$[\text{Fe}(\text{terpy})_3][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$	$[\text{Fe}(\text{terpy})_3][\text{CH}_3\text{OB}(\text{CN})_3]_2$
Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{FeN}_{14}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{FeN}_{12}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{FeN}_{12}\text{O}_2$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	752.16	702.14	762.19
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Farbe	violett	violett	violett
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a [Å]	9.3505(5)	18.9318(15)	8.9063(4)
b [Å]	11.5661(6)	8.9747(7)	11.6860(6)
c [Å]	17.1143(9)	19.9260(16)	18.4940(9)
α [°]	90.676(2)		101.458(2)
β [°]	95.664(2)	101.717(2)	94.517(2)
γ [°]	102.2630(10)		101.419(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1798.81(16)	3315.0(5)	1835.11(15)
Z	2	4	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.389	1.407	1.379
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.470	0.503	0.464
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	768	1440	784
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.803 – 26.000	1.098 – 26.794	1.132 – 25.999
Reflexe gemessen / unabhängig	21582 / 7083	44136 / 7062	22949 / 7213
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	5791	6294	5903
$R(\text{int})$	0.0374	0.0319	0.0310
Daten / Einschränkungen / var. Par.	7083 / 0 / 496	7062 / 0 / 460	7213 / 0 / 498
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0407	0.0306	0.0369
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0947 ^[b1]	0.0762 ^[b2]	0.0880 ^[b3]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.054	1.041	1.014
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.845 / -0.555	0.372 / -0.504	1.182 / -0.351

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.04240$, $b = 0.80760$; [b2] $a = 0.0283$, $b = 2.8643$; [b3] $a = 0.03480$, $b = 1.50150$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables).

12. ANHANG

Tabelle 12.5.7.6 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[\text{Fe}(\text{pzbpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$ ($[\text{Fe}(\text{pyzbp})_2]_2$) und $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ ($[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_3$).

Verbindung	$[\text{Fe}(\text{pzbpy})_2][\text{BH}(\text{CN})_3]_2$	$[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{FeN}_{14}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{FeN}_{18}$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	680.10	708.09
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	rot	orange
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a [Å]	17.6258(10)	13.0884(7)
b [Å]	21.9910(13)	15.9271(9)
c [Å]	8.3957(5)	18.2190(10)
α [°]		109.4100(10)
β [°]	90.753(2)	97.8310(10)
γ [°]		105.4280(10)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3254.0(3)	3345.9(3)
Z	4	4
ρ_{ber} [Mg m^{-3}]	1.388	1.406
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.511	0.504
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$F(000)$ [e]	1392	1440
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker Smart Apex II, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.155 – 26.000	1.223 – 24.996
Reflexe gemessen / unabhängig	41594 / 6392	33022 / 11748
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	5563	9579
$R(\text{int})$	0.0422	0.0206
Daten / Einschränkungen / var. Par.	6392 / 0 / 450	11748 / 0 / 919
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0455	0.0299
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.1160 ^[b3]	0.0825 ^[b1]
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.070	1.042
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å^{-3}]	1.064 / -0.407	0.319 / -0.472

[a] $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.04930$, $b = 4.415504$; [b2] $a = 0.03720$, $b = 1.66640$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$).

13. LITERATUR

- [1] W. Beck, K. Suenkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405–1421.
- [2] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942.
- [3] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [4] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing (2018), *Taming the Cationic Beast: Novel Developments in the Synthesis and Application of Weakly Coordinating Anions* *Angew. Chem.* Accepted Author Manuscript. doi:10.1002/ange.201710782.
- [5] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9340–9357; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 9180–9196.
- [6] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250.
- [7] J. H. Golden, P. F. Mutolo, E. B. Lobkovsky, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5374–5375.
- [8] F. Kanji, I. Shin-ya, K. Hiroshi, M. Akira, N. Akihisa, N. Jin, S. Takaaki, Y. Yurii, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 62–63.
- [9] K. Fujiki, J. Ichikawa, H. Kobayashi, A. Sonoda, T. Sonoda, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *102*, 293–300.
- [10] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696–4705.
- [11] N. Ignat'ev, P. Sartori, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *103*, 57–61.
- [12] C. Yao, W. R. Pitner, J. L. Anderson, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 5054–5063.
- [13] H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2921–2937.
- [14] D. M. Van Seggen, P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3453–3464.
- [15] K. Moock, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *561*, 132–138.
- [16] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [17] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83–90.
- [18] S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503–510.
- [19] Y. Sun, M. V. Metz, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2000**, *19*, 1625–1627.
- [20] M. V. Metz, Y. Sun, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2002**, *21*, 3691–3702.
- [21] T. A. Engesser, C. Friedmann, A. Martens, D. Kratzert, P. J. Malinowski, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15085–15094.
- [22] C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, P. D. W. Boyd, C. E. F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6314–6315.
- [23] C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolskar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, *289*, 101–104.
- [24] C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796–1804.
- [25] D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148–1149.
- [26] S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224–4225.
- [27] S. M. Ivanova, S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3756–3757.
- [28] S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4694–4695.
- [29] K. O. Christe, W. Maya, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1253–1257.

- [30] P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, R. Hulme, *Chem. Commun.* **1969**, 990–991.
- [31] R. Minkwitz, F. Neikes, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5960–5963.
- [32] K. O. Christe, X. Zhang, R. Bau, J. Hegge, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. A. Sheehy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 481–487.
- [33] H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2506–2530; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *109*, 2402–2425.
- [34] H. Willner, M. Bodenbinder, R. Bröchler, G. Hwang, S. J. Rettig, J. Trotter, B. von Ahsen, U. Westphal, V. Jonas, W. Thiel, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 588–602.
- [35] B. Pan, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9564–9567.
- [36] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151–153.
- [37] E. S. Stoyanov, K.-C. Kim, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8500–8508.
- [38] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2009–2015.
- [39] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.
- [40] S. F. Rach, F. E. Kühn, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2061–2080.
- [41] Y. Li, M. Cokoja, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1541–1557.
- [42] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652.
- [43] J. Kalhoff, G. G. Eshetu, D. Bresser, S. Passerini, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2154–2175.
- [44] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084.
- [45] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789.
- [46] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, **2002**.
- [47] H. Suzuki, H. Naganawa, S. Tachimori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 726–733.
- [48] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825–827.
- [49] M. Finze, E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, J. Hung, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2005**, *24*, 5103–5109.
- [50] P. Jutzi, C. Müller, A. Stammer, H.-G. Stammer, *Organometallics* **2000**, *19*, 1442–1444.
- [51] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [52] S. J. Lancaster, A. Rodriguez, A. Lara-Sanchez, M. D. Hannant, D. A. Walker, D. H. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2002**, *21*, 451–453.
- [53] D. Vagedes, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 148–155.
- [54] M. Huber, A. Kurek, I. Krossing, R. Mülhaupt, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1787–1793.
- [55] I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1979–1989.
- [56] C. A. Reed, *Chem. New Zealand* **2011**, *75*, 174–179.
- [57] M. Juhasz, S. Hoffmann, E. Stoyanov, K. C. Kim, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5466–5469; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5352–5355.
- [58] M. Nava, I. V. Stoyanova, S. Cummings, E. S. Stoyanov, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1149–1152; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 1131–1134.
- [59] A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3543–3545; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3491–3493.
- [60] R. T. Boéré, S. Kacprzak, M. Keßler, C. Knapp, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, S. Weber, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 572–575; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *50*, 549–552.
- [61] R. Vijayaraghavan, D. R. MacFarlane, *Chem. Comm.* **2004**, 700–701.
- [62] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560–568.
- [63] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1229–1234.

- [64] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7735–7741.
- [65] N. V. Ignat'ev, M. Finze, J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, E. Bernhardt, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *177*, 46–54.
- [66] T. Küppers, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1666–1672.
- [67] J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3403–3412.
- [68] N. Ignatyev, M. Schulte, K. Kawata, T. Goto, E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, Merck Patent GmbH, WO2012163489A1, **2012**.
- [69] M. Drisch, L. A. Bischoff, L. Herkert, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignatyev, R. van Hal, Merck Patent GmbH, WO2016074760, **2016**.
- [70] N. Ignatyev, M. Schulte, J. Sprenger, M. Finze, W. Frank, Merck Patent GmbH, WO2011085966, **2011**.
- [71] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, R. Bertermann, M. Grüne, F. Würthner, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 608–623.
- [72] N. Ignatyev, M. Schulte, K. Kawata, T. Goto, J. Sprenger, M. Finze, W. Frank, Merck Patent GmbH, WO2013010640, **2013**.
- [73] N. Ignatyev, M. Schulte, K. Kawata, T. Goto, J. Sprenger, M. Finze, W. Frank, Merck Patent GmbH, WO2013010641, **2013**.
- [74] M. Drisch, *Beiträge zur Chemie schwach koordinierender Cyanoborat- und Fluorophosphat-Anionen*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (Würzburg), **2017**.
- [75] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *302*, 792–793.
- [76] P. Wasserscheid, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 52–63.
- [77] A. Eftekhari, *Energy Storage Materials* **2017**, *9*, 47–69.
- [78] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2136–2173.
- [79] 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.
- [80] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732–7733.
- [81] D. Kuang, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, WO2007093961, **2007**.
- [82] J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zotnick, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2839–2843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2795–2799.
- [83] J. Landmann, P. T. Hennig, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5962–5968.
- [84] J. Landmann, *Synthesen, Ionische Flüssigkeiten und Koordinationsverbindungen sowie die Chemie des Bor-zentrierten Nukleophils $B(CN)_3^{2-}$* , Julius-Maximilians-Universität Würzburg (Würzburg), **2017**.
- [85] M. Berkei, E. Bernhardt, M. Schürmann, M. Mehring, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1734–1740.
- [86] C. Nitschke, M. Kockerling, E. Bernhardt, T. Kupperts, H. Willner, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7128–7138.
- [87] M. Neukirch, S. Tragl, H. J. Meyer, T. Küppers, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 939–944.
- [88] C. Nitschke, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 503–507.

- [89] C. Nitschke, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4313–4321.
- [90] F. Falk, L. Hackbarth, S. Lochbrunner, H. Marciniak, M. Köckerling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 469–476.
- [91] F. Falk, L. Herkert, L. Hackbarth, K. Müller-Buschbaum, M. Finze, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 625–630.
- [92] L. Herkert, *Lanthanoidsalze von Boratanionen*, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (Würzburg), **2014**.
- [93] 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; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11259–11264.
- [94] S. H. Zotnick, M. T. Seuffert, C. Kerpen, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4668–4672.
- [95] T. Ribbeck, *Seltenerdmetallkomplexe von Cyanoboratanionen*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (Würzburg), **2015**.
- [96] T. Ribbeck, S. H. Zotnick, C. Kerpen, J. Landmann, N. V. Ignat'ev, K. Müller-Buschbaum, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2278–2286.
- [97] M. Nazeeruddin, M. Grätzel, E. Baranoff, F. Kessler, J.-H. Yum, A. Yella, H. N. Tsao, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, WO2012114315A1, **2012**.
- [98] C. Yasuo, I. Ashraful, W. Yuki, K. Ryoichi, K. Naoki, H. Liyuan, *Japanese Journal of Applied Physics* **2006**, *45*, L638.
- [99] J. Landmann, *Einfache Borat-Anionen für niedrigviskose Ionische Flüssigkeiten*, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (Würzburg), **2012**.
- [100] J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze, N. Ignatyev, M. Schulte, K. Kawata, T. Goto, Merck Patent GmbH, DE102013021029A1, **2015**.
- [101] A. Kütt, T. Rodima, J. Saame, E. Raamat, V. Mäemets, I. Kaljurand, I. A. Koppel, R. Y. Garlyauskayte, Y. L. Yagupolskii, L. M. Yagupolskii, E. Bernhardt, H. Willner, I. Leito, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 391–395.
- [102] W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243–1280.
- [103] R. Haiges, A. F. Baxter, N. R. Goetz, J. A. Axhausen, T. Soltner, A. Kornath, K. O. Christe, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8494–8499.
- [104] G. A. Olah, T. E. Kiovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4666–4672.
- [105] C. E. Cotton, J. S. Francisco, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 014304.
- [106] 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. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2844–2848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2800–2804.
- [107] E. S. Stoyanov, K. C. Kim, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8500–8508.
- [108] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 677–685.
- [109] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, N. Ignat'ev, V. Bernhardt-Pitchougina, E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze, *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 4989–4992.
- [110] L. M. Mihichuk, G. W. Driver, K. E. Johnson, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1622–1632.
- [111] J. A. McCune, P. He, M. Petkovic, F. Coleman, J. Estager, J. D. Holbrey, K. R. Seddon, M. Swadźba-Kwaśny, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 23233–23243.
- [112] C. Thomazeau, H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, S. Luts, B. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5264–5265.
- [113] T. Robert, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, B. Gilbert, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, F115–F121.

- [114] A. Noda, M. A. B. H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 4024–4033.
- [115] L. Yu, B. S. Pizio, T. D. Vaden, *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 6553–6560.
- [116] K. T. Munson, J. Vergara, L. Yu, T. D. Vaden, *J. Phys. Chem.* **2015**, *119*, 6304–6310.
- [117] Y. Meng, L. Aldous, S. R. Belding, R. G. Compton, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 5572–5574.
- [118] R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *99*, 1–3.
- [119] V. N. Kalashnikov, *J. Rheol.* **1994**, *38*, 1385–1403.
- [120] C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon, J. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21828–21839.
- [121] B. Györi, J. Emri, I. Fehér, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 17–28.
- [122] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11379–11448.
- [123] A. S. Amarasekara, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 6133–6183.
- [124] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [125] F. Setifi, D. K. Geiger, I. Abdul Razak, Z. Setifi, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 658–663.
- [126] V. Madhu, S. K. Das, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1235–1242.
- [127] J. T. Goettel, N. Kostiuik, M. Gerken, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7126–7134.
- [128] K. Wang, Y. Zhang, D. Chand, D. A. Parrish, J. M. Shreeve, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16931–16937.
- [129] M. L. Kuhlman, H. Yao, T. B. Rauchfuss, *Chem. Comm.* **2004**, 1370–1371.
- [130] B. H. Hamilton, C. J. Ziegler, *Chem. Comm.* **2002**, 842–843.
- [131] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2006**, *25*, 3070–3075.
- [132] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658.
- [133] T. Küppers, M. Köckerling, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 280–284.
- [134] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1015–1022.
- [135] E. Bessler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 38–42.
- [136] E. Bessler, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *352*, 67–76.
- [137] P. G. Egan, D. G. Holan, K. W. Morse, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2203–2204.
- [138] K. W. Morse, D. G. Holah, M. Shimoi, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3113–3114.
- [139] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10712–10722.
- [140] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10268–10273.
- [141] H. Yao, M. L. Kuhlman, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6256–6264.
- [142] X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12119–12120.
- [143] D. Su, X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *Supramol. Chem.* **1995**, *6*, 171–178.
- [144] M. John Plater, M. R. St. J. Foreman, E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, A. M. Z. Slawin, *Dalton Trans.* **1999**, 4209–4216.
- [145] P. J. Zapf, C. J. Warren, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Comm.* **1997**, 1543–1544.
- [146] B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11559–11560.
- [147] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London* **1937**, 161.
- [148] M. Kose, C. Hepokur, D. Karakas, V. McKee, M. Kurtoglu, *Polyhedron* **2016**, *117*, 652–660.
- [149] S. Jana, S. Khan, A. Bauzá, A. Frontera, S. Chattopadhyay, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1127*, 355–360.

- [150] E. C. Constable, A. J. Edwards, G. R. Haire, M. J. Hannon, P. R. Raithby, *Polyhedron* **1998**, *17*, 243–253.
- [151] A. B. Caballero, J. K. Maclaren, A. Rodriguez-Dieguez, I. Vidal, J. A. Dobado, J. M. Salas, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11845–11855.
- [152] J. Xu, S. Gao, S. W. Ng, E. R. T. Tiekink, *Acta Cryst. E* **2012**, *68*, m639–m640.
- [153] R. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [154] N. Nasser, P. D. Boyle, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *36*, 8–10.
- [155] S. H. Zottnick, M. Finze, K. Muller-Buschbaum, *Chem. Comm.* **2017**, *53*, 5193–5195.
- [156] P. Peljo, D. Lloyd, N. Doan, M. Majaneva, K. Kontturi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 2831–2835.
- [157] S. Rana, M. A. Rahman, S. Alam, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* **2014**, *15*, 13–19.
- [158] L. Trnkova, L. Zerzankova, F. Dycka, R. Mikelova, F. Jelen, *Sensors* **2008**, *8*, 429.
- [159] V. L. Martins, N. Sanchez-Ramirez, J. A. Calderon, R. M. Torresi, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14177–14182.
- [160] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature* **1999**, *399*, 28.
- [161] D. J. Cole-Hamilton, *Science* **2003**, *299*, 1702–1706.
- [162] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831.
- [163] T. P. Vaid, S. P. Kelley, R. D. Rogers, *IUCrJ* **2017**, *4*, 380–392.
- [164] J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 907–925.
- [165] L. Xu, E.-Y. Choi, Y.-U. Kwon, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10670–10680.
- [166] W. Tapala, T. J. Prior, A. Rujiwatra, *Polyhedron* **2014**, *68*, 241–248.
- [167] L. Xu, B. Liu, S.-X. Liu, H. Jiao, B. de Castro, L. Cunha-Silva, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 10649–10657.
- [168] Z. Lin, Y. Li, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris, *Dalton Trans.* **2008**, 3989–3994.
- [169] T. S. Eike, E. Edengeiser, B. Mallick, M. Havenith, A.-V. Mudring, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5338–5345.
- [170] N. Ignatyev, M. Schulte, E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, Merck Patent GmbH, DE102011103754A1, **2012**.
- [171] A. Paul, P. K. Mandal, A. Samanta, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9148–9153.
- [172] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3625–3648.
- [173] S. J. Lippard, P. S. Welcker, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 6–11.
- [174] K. M. Melmed, T.-I. Li, J. J. Mayerle, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 69–75.
- [175] R. O. Hutchins, M. Markowitz, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 813–816.
- [176] F. H. Jardine, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. F. Young, *Chem. Ind. (London)* **1965**, 560.
- [177] F. H. Jardine, *Prog. Inorg. Chem.* **1981**, *28*, 63.
- [178] L. Carlton, R. Weber, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5843–5850.
- [179] R. Boser, L. C. Haufe, M. Freytag, P. G. Jones, G. Horner, R. Frank, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6274–6280.
- [180] K. E. Bessler, L. L. Romualdo, V. M. Deflon, A. Hagenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1942–1945.
- [181] K. E. Bessler, L. A. d. P. Calzavara, V. M. Deflon, E. Niquet, *Acta Cryst. E* **2001**, *57*, m522–m523.
- [182] R. J. Less, B. Guan, N. M. Muresan, M. McPartlin, E. Reisner, T. C. Wilson, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5919–5924.
- [183] M. K. Broderick, C. Yang, R. D. Pike, A. Nicholas, D. May, H. H. Patterson, *Polyhedron* **2016**, *114*, 333–343.
- [184] F.-F. Li, J.-F. Ma, J. Yang, H.-Q. Jia, N.-H. Hu, *J. Mol. Struct.* **2006**, *787*, 106–112.

- [185] N. Mézailles, L. Ricard, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4133–4136.
- [186] M. Preisenberger, A. Schier, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **1999**, 1645–1650.
- [187] R. E. M. Brooner, T. J. Brown, R. A. Widenhoefer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8276–8284.
- [188] W. Wang, G. B. Hammond, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5697–5705.
- [189] F. A. Vollenbroek, J. P. Van den Berg, J. W. A. Van der Velden, J. J. Bour, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2685–2688.
- [190] E. Herrero-Gómez, C. Nieto-Oberhuber, S. López, J. Benet-Buchholz, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5581–5585; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5455–5459.
- [191] M. Ghazzali, M. H. Jaafar, S. Akerboom, A. Alsalmé, K. Al-Farhan, J. Reedijk, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *36*, 18–21.
- [192] K. Nomiya, K. Tsuda, N. Chikaraishi Kasuga, *Dalton Trans.* **1998**, 1653–1660.
- [193] C. Yu, M. G. Cowan, R. D. Noble, W. Zhang, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 5745–5747.
- [194] M. G. Cowan, W. M. McDanel, H. H. Funke, Y. Kohno, D. L. Gin, R. D. Noble, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5832–5835; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5740–5743.
- [195] V. Wing-Wah Yam, K. Kam-Wing Lo, W. Kit-Mai Fung, C.-R. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 17–41.
- [196] P. D. Harvey, D. Fortin, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 351–354.
- [197] M. Hailmann, N. Wolf, R. Renner, T. C. Schäfer, B. Hupp, A. Steffen, M. Finze, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10663–10667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10507–10511.
- [198] V. J. Catalano, H. M. Kar, J. Garnas, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2083–2086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1979–1982.
- [199] X.-C. Huang, S.-L. Zheng, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 1024–1029.
- [200] R. P. Feazell, C. E. Carson, K. K. Klausmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 3287–3297.
- [201] C. Di Nicola, Effendy, F. Marchetti, C. Nervi, C. Pettinari, W. T. Robinson, A. N. Sobolev, A. H. White, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 908–922.
- [202] P. Lin, R. A. Henderson, R. W. Harrington, W. Clegg, C.-D. Wu, X.-T. Wu, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 181–188.
- [203] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 756–797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 746–784.
- [204] F. Hung-Low, A. Renz, K. K. Klausmeyer, *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, *41*, 1174–1179.
- [205] G. A. Bowmaker, Effendy, S. Marfuah, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4371–4388.
- [206] A. Bellusci, A. Crispini, D. Pucci, E. I. Szerb, M. Ghedini, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3114–3122.
- [207] Q.-M. Wang, G.-C. Guo, T. C. W. Mak, *Polyhedron* **2003**, *22*, 217–223.
- [208] W. Han, L. Yi, Z.-Q. Liu, W. Gu, S.-P. Yan, P. Cheng, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 2130–2136.
- [209] T. Tsuda, S. Ohba, M. Takahashi, M. Ito, *Acta Cryst. C* **1989**, *45*, 887–890.
- [210] J. Zhang, Y. Wang, W. Chen, L. Long, C. Zhang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1366–1373.
- [211] X. Liu, G.-C. Guo, M.-L. Fu, W.-T. Chen, Z.-J. Zhang, J.-S. Huang, *Dalton Trans.* **2006**, 884–886.
- [212] A.-s. a. A. Massoud, V. Langer, M. A. M. Abu-Youssef, *Acta Cryst. C* **2009**, *65*, m352–m354.
- [213] J. C. Y. Lin, S. S. Tang, C. S. Vasam, W. C. You, T. W. Ho, C. H. Huang, B. J. Sun, C. Y. Huang, C. S. Lee, W. S. Hwang, A. H. H. Chang, I. J. B. Lin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2543–2551.
- [214] Y. Li, X. Dong, Y. Gou, Z. Jiang, H.-L. Zhu, *J. Coord. Chem.* **2011**, *64*, 1663–1672.

- [215] K. Akhbari, A. Morsali, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1435–1440.
- [216] K. Akhbari, A. Morsali, P. Retailleau, *Polyhedron* **2010**, *29*, 3304–3309.
- [217] J.-X. Li, Z.-X. Du, H.-Q. An, J.-X. Dong, X.-J. Hu, W.-P. Huang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1635–1640.
- [218] N. J. Patmore, C. Hague, J. H. Cotgreave, M. F. Mahon, C. G. Frost, A. S. Weller, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2088–2098.
- [219] A. Westcott, N. Whitford, M. J. Hardie, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3663–3672.
- [220] H. V. R. Dias, S. Alidori, G. G. Lobbia, G. Papini, M. Pellei, C. Santini, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9708–9714.
- [221] M. J. Ingleson, M. F. Mahon, N. J. Patmore, G. D. Ruggiero, A. S. Weller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3846–3849; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3694–3697.
- [222] S. Körbe, P. J. Schreiber, J. Michl, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5208–5249.
- [223] C. Douvris, J. Michl, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, PR179–PR233.
- [224] S. G. Sakharov, V. V. Kovalev, Y. V. Gorbunova, Y. V. Kokunov, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)* **2013**, *39*, 98.
- [225] L. Brammer, M. D. Burgard, M. D. Eddleston, C. S. Rodger, N. P. Rath, H. Adams, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 239–248.
- [226] S. Gao, S. W. Ng, *Acta Cryst. E* **2012**, *68*, m1542.
- [227] P. Gurumoorthy, D. Mahendiran, D. Prabhu, C. Arulvasu, A. K. Rahiman, *J. Mol. Struct.* **2015**, *1080*, 88–98.
- [228] R. N. Patel, Y. P. Singh, Y. Singh, R. J. Butcher, *Polyhedron* **2016**, *104*, 116–126.
- [229] J. Nitsch, C. Kleeberg, R. Frohlich, A. Steffen, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6944–6960.
- [230] A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Comm.* **2008**, 2185–2193.
- [231] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [232] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338.
- [233] Y. Bai, Q. Yu, N. Cai, Y. Wang, M. Zhang, P. Wang, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 4376–4378.
- [234] S. Hattori, Y. Wada, S. Yanagida, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9648–9654.
- [235] C. L. Linfoot, P. Richardson, T. E. Hewat, O. Moudam, M. M. Forde, A. Collins, F. White, N. Robertson, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8945–8956.
- [236] S. Yanagida, Y. Yu, K. Manseki, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1827–1838.
- [237] S. Sakaki, T. Kuroki, T. Hamada, *Dalton Trans.* **2002**, 840–842.
- [238] E. C. Constable, A. H. Redondo, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, *Dalton Trans.* **2009**, 6634–6644.
- [239] C. A. Bignozzi, R. Argazzi, R. Boaretto, E. Busatto, S. Carli, F. Ronconi, S. Caramori, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1472–1492.
- [240] T. Bessho, E. C. Constable, M. Graetzel, A. Hernandez Redondo, C. E. Housecroft, W. Kylberg, M. K. Nazeeruddin, M. Neuburger, S. Schaffner, *Chem. Comm.* **2008**, 3717–3719.
- [241] N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 113–124.
- [242] F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7088–7105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6954–6971.
- [243] J. Niu, H. Zhou, Z. Li, J. Xu, S. Hu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7814–7817.
- [244] R. A. Altman, A. Shafir, A. Choi, P. A. Lichtor, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 284–286.
- [245] G. Zhang, E. Liu, C. Yang, L. Li, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 939–947.
- [246] J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, N. Ignat'ev, M. Finze, *J. Fluorine Chem.* **2018**, *206*, 54–60.
- [247] M. Megumu, K. Susumu, A. Akio, M. Hideki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 1927–1929.

- [248] B. W. Skelton, A. F. Waters, A. M. White, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 1207–1215.
- [249] P. Tomislav, *Acta Cryst. E* **2006**, *62*, m620–m622.
- [250] P. C. Healy, L. M. Engelhardt, V. A. Patrick, A. H. White, *Dalton Trans.* **1985**, 2541–2545.
- [251] J. F. Dobson, B. E. Green, P. C. Healy, C. H. L. Kennard, C. Pakawatchai, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 649–659.
- [252] J. S. Ovens, A. R. Geisheimer, A. A. Bokov, Z.-G. Ye, D. B. Leznoff, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9609–9616.
- [253] J. S. Ovens, K. N. Truong, D. B. Leznoff, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *403*, 127–135.
- [254] E. C. Constable, A. J. Edwards, M. J. Hannon, P. R. Raithby, *Chem. Commun.* **1994**, 1991–1992.
- [255] J. J. Allen, A. R. Barron, *J. Chem. Crystallogr.* **2008**, *38*, 879–882.
- [256] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4947–4955.
- [257] D. Reinen, C. Friebel, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 791–798.
- [258] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [259] F. S. Stephens, P. A. Tucker, *Dalton Trans.* **1973**, 2293–2297.
- [260] W. D. Harrison, B. J. Hathaway, D. Kennedy, *Acta Cryst. B* **1979**, *35*, 2301–2306.
- [261] W. D. Harrison, D. M. Kennedy, M. Power, R. Sheahan, B. J. Hathaway, *Dalton Trans.* **1981**, 1556–1564.
- [262] S. Tyagi, B. Hathaway, S. Kremer, H. Stratemeier, D. Reinen, *Dalton Trans.* **1984**, 2087–2091.
- [263] P. Nagle, E. O'Sullivan, B. J. Hathaway, E. Muller, *Dalton Trans.* **1990**, 3399–3406.
- [264] C. F. Martens, A. P. H. J. Schenning, M. C. Feiters, G. Beurskens, J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, R. J. M. Nolte, *Supramol. Chem.* **1996**, *8*, 31–44.
- [265] C. O'Sullivan, G. Murphy, B. Murphy, B. Hathaway, *Dalton Trans.* **1999**, 1835–1844.
- [266] L. Jia, W. Fu, Q. Yin, M. Yu, J. Zhang, Z. Li, *Acta Cryst. E* **2005**, *61*, m1039–m1041.
- [267] A. Jayamani, N. Sengottuvelan, S. K. Kang, Y.-I. Kim, *Polyhedron* **2015**, *98*, 203–216.
- [268] K. Petrovič, I. Potočník, K. Ráczová, E. Čižmár, M. Petrovič, *Transition Met. Chem.* **2015**, *40*, 541–553.
- [269] Y.-N. Zhang, B.-B. Zhou, Z.-H. Su, Z.-F. Zhao, L.-X. Liu, *Acta Cryst. E* **2007**, *63*, m512–m513.
- [270] A. M. Baruah, A. Karmakar, J. B. Baruah, *Polyhedron* **2007**, *26*, 4479–4488.
- [271] R. J. Fereday, P. Hodgson, S. Tyagi, B. J. Hathaway, *Dalton Trans.* **1981**, 2070–2077.
- [272] A. S. Potapov, G. A. Domina, T. V. Petrenko, A. I. Khlebnikov, *Polyhedron* **2012**, *33*, 150–157.
- [273] T. S. Lobana, A. Rani, A. K. Jassal, J. P. Jasinski, *J. Chem. Sci.* **2015**, *127*, 149–153.
- [274] K. J. Catalan, S. Jackson, J. D. Zubkowski, D. L. Perry, E. J. Valente, L. A. Feliu, A. Polanco, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2165–2171.
- [275] A. Escuer, R. Vicente, E. Peñalba, X. Solans, M. Font-Bardía, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 248–251.
- [276] C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bencini, A. Bianchi, F. Corana, V. Fusi, C. Giorgi, P. Paoli, P. Paoletti, B. Valtancoli, C. Zanchini, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5540–5548.
- [277] Z.-W. Mao, G. Liehr, R. van Eldik, *Dalton Trans.* **2001**, 1593–1600.
- [278] S. Tyagi, B. J. Hathaway, *Dalton Trans.* **1981**, 2029–2033.
- [279] A. Sedov, J. Kožíšek, M. Kabešová, M. D. Jurčo, J. Gažo, J. Garaj, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *75*, 73–76.
- [280] V. Manriquez, I. Brito, C. Andrade, O. Wittke, H. G. von Schnering, K. Peters, *Acta Cryst. C* **1988**, *44*, 1191–1193.
- [281] I. Potocnak, M. Dunaj-Jurco, D. Miklos, L. Jager, *Acta Cryst. C* **1998**, *54*, 1760–1763.

- [282] C. Diaz, J. Ribas, N. Sanz, X. Solans, M. Font-Bardía, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *286*, 169–174.
- [283] Q. Li, D. Zhang, C.-L. Chen, L. Yan, *Acta Cryst. E* **2009**, *65*, m1061.
- [284] B. Machura, A. Świtlicka, J. Mroziński, R. Kruszynski, J. Kusz, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2157–2165.
- [285] M. Kobayashi, D. Savard, A. R. Geisheimer, K. Sakai, D. B. Leznoff, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4842–4852.
- [286] B. R. Stults, R. O. Day, R. S. Marianelli, V. W. Day, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1847–1852.
- [287] I. Potocnak, M. Dunaj-Jurco, D. Miklos, L. Jager, *Acta Cryst. C* **1997**, *53*, 1215–1218.
- [288] I. Potocnak, M. Dunaj-Jurco, D. Miklos, L. Jager, *Acta Cryst. C* **1998**, *54*, 313–315.
- [289] I. Potocnak, M. Burcak, W. Massa, L. Jager, *Acta Cryst. C* **2002**, *58*, m523–m528.
- [290] M. Burčák, I. Potočňák, C. Wagner, L. Jäger, *Transition Met. Chem.* **2004**, *29*, 786–791.
- [291] I. Potočňák, M. Burčák, P. Baran, L. Jäger, *Transition Met. Chem.* **2005**, *30*, 889–896.
- [292] I. Potocnak, M. Dunaj-Jurco, D. Miklos, W. Massa, L. Jager, *Acta Cryst. C* **2001**, *57*, 363–365.
- [293] T. Korzeniak, C. Desplanches, R. Podgajny, C. Giménez-Saiz, K. Stadnicka, M. Rams, B. Sieklucka, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2865–2872.
- [294] M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2003**, 4375–4384.
- [295] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* 3rd ed. ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., **1960**.
- [296] J. Cernak, F. Gerard, J. Chomic, *Acta Cryst. C* **1993**, *49*, 1294–1296.
- [297] M. Vavra, I. Potocnak, D. Steinborn, C. Wagner, *Acta Cryst. E* **2006**, *62*, m1895–m1897.
- [298] O. P. Anderson, *Dalton Trans.* **1972**, 2597–2601.
- [299] P. Majumdar, A. K. Ghosh, L. R. Falvello, S.-M. Peng, S. Goswami, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1651–1654.
- [300] Z.-M. Liu, Z.-H. Jiang, D.-Z. Liao, G.-L. Wang, X.-K. Yao, H.-G. Wang, *Polyhedron* **1991**, *10*, 101–102.
- [301] L. Wang, X.-Y. Yang, W. Huang, *Acta Cryst. E* **2007**, *63*, m835–m836.
- [302] F. Xu, W. You, W. Huang, *Acta Cryst. E* **2009**, *65*, m129–m130.
- [303] B. Murphy, M. Aljabri, A. M. Ahmed, G. Murphy, B. J. Hathaway, M. E. Light, T. Geilbrich, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* **2006**, 357–367.
- [304] J. A. Rusanova, O. V. Nesterova, R. I. Zubatyuk, O. V. Kozachuk, *Acta Cryst. E* **2013**, *69*, m212–m213.
- [305] S. Higashiya, A. S. Filatov, C. C. Wells, M. V. Rane-Fondacaro, P. Haldar, *J. Mol. Struct.* **2010**, *984*, 300–306.
- [306] M. Julve, J. Faus, M. Verdaguer, A. Gleizes, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8306–8308.
- [307] Anitha M. Thomas, G. Neelakanta, S. Mahadevan, M. Nethaji, Akhil R. Chakravarty, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 2720–2726.
- [308] A. Bencini, A. C. Fabretti, C. Zanchini, P. Zannini, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1445–1449.
- [309] X.-D. Zhang, Z. Zhao, J.-Y. Sun, Y.-C. Ma, M.-L. Zhu, *Acta Cryst. E* **2005**, *61*, m2643–m2645.
- [310] H.-D. Wang, Y.-L. Zhou, H.-Y. He, X.-H. Tu, L.-G. Zhu, *Acta Cryst. E* **2006**, *62*, m1081–m1082.
- [311] A. Meyer, G. Schnakenburg, R. Glaum, O. Schiemann, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8456–8464.
- [312] M. Mathew, G. J. Palenik, *J. Coord. Chem.* **1972**, *1*, 243–244.
- [313] W. Henke, D. Reinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *436*, 187–200.
- [314] R. Allmann, W. Henke, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 378–382.
- [315] M. I. Arriortua, T. Rojo, J. M. Amigo, G. Germain, J. P. Declercq, *Acta Cryst. B* **1982**, *38*, 1323–1324.

- [316] J. V. Folgado, W. Henke, R. Allmann, H. Stratemeier, D. Beltran-Porter, T. Rojo, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2035–2042.
- [317] J. Valdes-Martinez, R. A. Toscano, D. Salazar-Mendoza, *Acta Cryst. E* **2001**, *57*, m331–m332.
- [318] W. Huang, W. You, L. Wang, C. Yao, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2127–2135.
- [319] N. K. Solanki, E. J. L. McInnes, F. E. Mabbs, S. Radojevic, M. McPartlin, N. Feeder, J. E. Davies, M. A. Halcrow, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2344–2346; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2221–2223.
- [320] N. K. Solanki, M. A. Leech, E. J. L. McInnes, F. E. Mabbs, J. A. K. Howard, C. A. Kilner, J. M. Rawson, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2002**, 1295–1301.
- [321] M. I. Arriortua, J. L. Mesa, T. Rojo, T. Debaerdemaeker, D. Beltran-Porter, H. Stratemeier, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2976–2981.
- [322] T. Rojo, A. Garcia, J. L. Mesa, J. Via, M. I. Arriortua, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *149*, 159–161.
- [323] T. Rojo, A. Garcia, J. L. Mesa, M. I. Arriortua, J. L. Pizarro, A. Fuertes, *Polyhedron* **1989**, *8*, 97–102.
- [324] D.-L. Ma, Z.-Q. Dai, D.-Z. Ni, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2010**, *225*, 167.
- [325] R. J. Allenbaugh, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Dalton Trans.* **2009**, 1155–1163.
- [326] G.-F. Liu, Z.-G. Ren, H.-X. Li, Y. Chen, Q.-H. Li, Y. Zhang, J.-P. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 5511–5522.
- [327] C. Harris, T. Lockyer, N. Stephenson, *Aust. J. Chem.* **1966**, *19*, 1741–1743.
- [328] T. Rojo, M. Vlasse, D. Beltran-Porter, *Acta Cryst. C* **1983**, *39*, 194–199.
- [329] W. Henke, S. Kremer, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2858–2863.
- [330] K. N. Lazarou, I. Chadjistamatis, A. Terzis, S. P. Perlepes, C. P. Raptopoulou, *Polyhedron* **2010**, *29*, 1870–1879.
- [331] H. Hofmeier, E. Herdtweck, U. S. Schubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 683–688.
- [332] W. Wenger, C. Zur Taeschler, Lonza Ltd., WO20100086131, **2010**.
- [333] T. Ayers, S. Scott, J. Goins, N. Caylor, D. Hathcock, S. J. Slattery, D. L. Jameson, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *307*, 7–12.
- [334] L. Persaud, G. Barbiero, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 315–321.
- [335] J. Scott Sawyer, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5045–5065.
- [336] S. B. Singh, G. R. Pettit, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2797–2800.
- [337] M. E. Jung, J. C. Rohloff, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4909–4913.
- [338] P. Cristau, J.-P. Vors, J. Zhu, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7859–7870.
- [339] F. Ullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2382–2384.
- [340] S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5558–5607; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5400–5449.
- [341] F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3140–3143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *47*, 3096–3099.
- [342] J. Lindley, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1433–1456.
- [343] F. Theil, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2493–2495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2345–2347.
- [344] M. Wolter, G. Nordmann, G. E. Job, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 973–976.
- [345] H. Zhang, D. Ma, W. Cao, *Synlett* **2007**, *2007*, 0243–0246.
- [346] A. Shafir, P. A. Lichtor, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3490–3491.
- [347] F. Blau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 1077–1078.
- [348] E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 1–63.

- [349] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382–6390.
- [350] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835–16847.
- [351] A. Abbotto, N. Manfredi, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12421–12438.
- [352] A. Colombo, C. Dragonetti, A. Valore, C. Coluccini, N. Manfredi, A. Abbotto, *Polyhedron* **2014**, *82*, 50–56.
- [353] K. Kawata, H. Yoshizaki, H. Shinohara, P. Kirsch, N. Ignatyev, M. Schulte, J. Sprenger, M. Finze, W. Frank, Merck Patent GmbH, WO2011085965, **2011**.
- [354] B. A. Gregg, F. Pichot, S. Ferrere, C. L. Fields, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1422–1429.
- [355] H. Ellis, R. Jiang, S. Ye, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 8419–8427.
- [356] S. A. Sapp, C. M. Elliott, C. Contado, S. Caramori, C. A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11215–11222.
- [357] B. M. Klahr, T. W. Hamann, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 14040–14045.
- [358] S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16714–16724.
- [359] 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*, 19438–19453.
- [360] D. M. Cabral, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, *Electrochim. Acta* **2016**, *220*, 347–353.
- [361] M. H. Chakrabarti, R. A. W. Dryfe, E. P. L. Roberts, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2189–2195.
- [362] J. Mun, M.-J. Lee, J. Park, D.-J. Oh, D.-Y. Lee, S.-G. Doo, *Non-Aqueous Redox Flow Batteries with Nickel and Iron Tris(2,2'-bipyridine) Complex Electrolyte, Vol. 15*, **2012**.
- [363] Q. Zheng, Z. Niu, J. Ye, S. Zhang, L. Zhang, L. Li, Y. Zhao, X. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1604299–n/a.
- [364] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1150–1159.
- [365] S. Solyntjes, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 3999–4010.
- [366] X. Han, J. Ke, N. Suleiman, W. Levason, D. Pugh, W. Zhang, G. Reid, P. Licence, M. W. George, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 14359–14369.
- [367] L. Pazderski, T. Pawlak, J. Sitkowski, L. Kozerski, E. Szytk, *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 450–457.
- [368] H. Elsbernd, J. K. Beattie, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 771–774.
- [369] E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *Dalton Trans.* **1994**, 1409–1418.
- [370] S. R. Batten, K. S. Murray, N. J. Sinclair, *Acta Cryst. C* **2000**, *56*, e320.
- [371] L. M. D. Ariyananda, R. E. Norman, *Acta Cryst. E* **2002**, *58*, m775–m776.
- [372] J. Heilmann, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst. E* **2006**, *62*, m1477–m1478.
- [373] W. T. Eckenhoff, A. B. Biernesser, T. Pintauer, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *382*, 84–95.
- [374] K. S. Low, J. M. Cole, X. Zhou, N. Yufa, *Acta Cryst. B* **2012**, *68*, 137–149.
- [375] K.-L. Zhong, *Acta Cryst. C* **2012**, *68*, m259–m264.
- [376] D. Mal, R. Sen, P. Brandão, Z. Lin, *Polyhedron* **2013**, *53*, 249–257.
- [377] V. V. Avdeeva, A. V. Vologzhanina, L. V. Goeva, E. A. Malinina, N. T. Kuznetsov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2149–2160.
- [378] I. Potocnak, L. Vahovska, P. Herich, *Acta Cryst. C* **2014**, *70*, 432–436.
- [379] Z. Setifi, F. Setifi, H. Boughzala, A. Beghidja, C. Glidewell, *Acta Cryst. C* **2014**, *70*, 465–469.

- [380] X.-W. Lei, C.-Y. Yue, J.-Q. Zhao, Y.-F. Han, Z.-R. Ba, C. Wang, X.-Y. Liu, Y.-P. Gong, X.-Y. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 4412–4419.
- [381] J. E. Chàvez, C. Crotti, E. Zangrando, E. Farnetti, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, 421, 189–195.
- [382] P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1983**, 36, 2057–2064.
- [383] B. N. Figgis, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1978**, 31, 57–64.
- [384] D. Pliquet, P. S. Schulz, F. W. Heinemann, A. Bause, P. Wasserscheid, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 28242–28253.
- [385] A. Eichhofer, G. Buth, F. Dolci, K. Fink, R. A. Mole, P. T. Wood, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7022–7032.
- [386] A. M. Goforth, M. A. Tershansy, M. D. Smith, L. Peterson, J. G. Kelley, W. J. I. DeBenedetti, H.-C. zur Loye, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 603–612.
- [387] W. Marjit Singh, B. R. Jali, J. B. Baruah, *J. Chem. Crystallogr.* **2012**, 42, 775–782.
- [388] P. Gütlich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 342–391.
- [389] J. Baker, L. M. Engelhardt, B. N. Figgis, A. H. White, *Dalton Trans.* **1975**, 530–534.
- [390] A. T. Baker, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1985**, 38, 207–214.
- [391] M. K. Kabir, H. Tobita, H. Matsuo, K. Nagayoshi, K. Yamada, K. Adachi, Y. Sugiyama, S. Kitagawa, S. Kawata, *Cryst. Growth Des.* **2003**, 3, 791–798.
- [392] P. Laine, A. Gourdon, J. P. Launay, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5156–5165.
- [393] M. A. Tershansy, A. M. Goforth, L. Peterson, M. C. Burns, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *Solid State Sci.* **2007**, 9, 895–906.
- [394] J. Elhaik, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2006**, 823–830.
- [395] M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2493–2514.
- [396] V. A. Money, I. Radosavljevic Evans, M. A. Halcrow, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, *Chem. Comm.* **2003**, 158–159.
- [397] J. Elhaik, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *CrystEngComm* **2005**, 7, 151–157.
- [398] J. Elhaik, D. J. Evans, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2005**, 1693–1700.
- [399] J. M. Holland, J. A. McAllister, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, A. J. Bridgeman, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2002**, 548–554.
- [400] C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Polyhedron* **2006**, 25, 235–240.
- [401] N. Tanaka, Y. Sato, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, 2, 359–362.
- [402] S. Musumeci, E. Rizzarelli, S. Sammartano, R. P. Bonomo, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, 36, 853–857.
- [403] T. Saji, S. Aoyagui, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1975**, 60, 1–10.
- [404] T. Saji, S. Aoyagui, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1975**, 58, 401–410.
- [405] J. M. Rao, M. C. Hughes, D. J. Macero, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 35, L369–L373.
- [406] D. E. Morris, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, 149, 115–130.
- [407] P. S. Braterman, J. I. Song, R. D. Peacock, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 555–559.
- [408] W. Schlenk, *Methoden der organischen Chemie, Vol. 3, Methoden der organischen Chemie*, Houben-Weyl, Georg Thieme Verlag, Wuppertal, **1924**
- [409] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, 54, A142–A158.
- [410] H. Willner, *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie* **2000**, Duisburg.
- [411] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals* 5 ed., Butterworth-Heinemann (Elsevier), **2003**.
- [412] J. A. P. Sprenger, L. A. Bischoff, M. Finze, N. Ignatyev, M. Schulte, Merck Patent GmbH, WO2016015811, **2016**.

- [413] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.
- [414] U. Weber, A. Germanus, H. Thiele, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, *359*, 46–49.
- [415] SOLA - Solid Lineshape Analysis v. 2.2.4, Bruker Biospin, Rheinstetten, Germany, **2013**.
- [416] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [417] SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**.
- [418] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [419] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [420] Diamond 4.3.1, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1996-2016**.
- [421] A. A. Coelho, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 3685–3695.
- [422] TOPAS, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2014**.
- [423] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, M. P., E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466–470.
- [424] Mercury CSD 3.10.1, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, United Kingdom, **2018**.
- [425] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133–1138.
- [426] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [427] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [428] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [429] Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, USA, **2009**.
- [430] J. C. Rienstra-Kiracofe, G. S. Tschumper, H. F. Schaefer III, S. Nandi, G. B. Ellison, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 231–282.
- [431] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669–681.
- [432] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1995–2001.
- [433] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [434] J. D. Kennedy, *Multinuclear NMR* (Ed.: J. Mason), Plenum Press, New York, **1987**, p. 221.
- [435] J. Mason, *Multinuclear NMR* (Ed.: J. Mason), Plenum Press, New York, **1987**, p. 335–367.

PUBLIKATIONEN

Publikationen in Fachjournalen:

„Properties of perhalogenated {*closo*-B₁₀} and {*closo*-B₁₁} multiply charged anions and a critical comparison with {*closo*-B₁₂} in the gas and the condensed phase“ J. Warneke, S. Konieczka, G.-L. Hou, E. Aprà, C. Kerpen, F. Keppner, T. Schäfer, M. Deckert, Z. Yang, E. Bylaska, G. Johnson, J. Laskin, S. Xantheas, X.-B. Wang, M. Finze, **2018**, Manuskript eingereicht.

„*Stepwise Introduction of Cyano Groups into nido- and closo-Undecaborate Clusters*“ S. Z. Konieczka, F. Schlüter, C. Sindorf, C. Kerpen, E. Bernhardt, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 3528–3538.

„Convenient Synthesis of Perfluoroalkyltrifluoroborates“ J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *J. Fluor. Chem.* **2018**, *206*, 54–60.

„*Homoleptic Luminescent Lanthanide Frameworks with the Tricyanohydridoborate Anion*“ S. H. Zottnick, M. T. Seuffert, C. Kerpen, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 2017, 4668-4672.

„*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.

„*Protonierung kontra Oxoniumsalz-Bildung: Abstimmung der Basizität und Stabilität von Cyanoborat-Anionen*“ 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. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2844–2848; *Angew. Chem. Int.Ed.* **2017**, *56*, 2800–2804.

„*New Hydrophobic Ionic Liquids with Perfluoroalkylphosphate and Cyanofluoroborate Anions*“ N. V. Ignat'ev, M. Finze, J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, E. Bernhardt, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *177*, 46–54.

Posterbeiträge im Rahmen von Fachtagungen:

„Solutions of Brønsted Acids and Silver(I) Salts in low-viscosity Cyanoborate Ionic Liquids“

C. Kerpen, L. Herkert, T. Ribbeck, F. A. Brede, N. V. Ignat'ev, K. Müller-Buschbaum, M. Finze
ChemSysTm, Würzburg, Dezember **2016**.

„Solutions of Brønsted Acids and Silver(I) Salts in low-viscosity Cyanoborate Ionic Liquids“

C. Kerpen, L. Herkert, T. Ribbeck, F. A. Brede, N. V. Ignat'ev, K. Müller-Buschbaum, M. Finze
Boron Summer School, Würzburg, Juli **2016**.

„Solutions of Brønsted Acids and Silver(I) Salts in low-viscosity Cyanoborate Ionic Liquids“

C. Kerpen, L. Herkert, T. Ribbeck, F. A. Brede, N. V. Ignat'ev, K. Müller-Buschbaum, M. Finze
26th EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Wien, Juli **2016**.

„Silber(I)-Komplexe mit Carba-closo-dodecaboranyl-Liganden“

C. Kerpen, M. Hailmann, N. Wolf, R. Renner, M. Finze, *GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2015*, Dresden, September **2015**.

Vorträge im Rahmen von Fachtagungen:

„Brønsted-Säuren, Protonen-Salze und Koordinationspolymere von Cyanoborat-Anionen“

46. Borchemikertreffen, Hirschberg-Großsachsen, Oktober **2016**.

„New Catalysts and Brønsted Acids based on Cyanoborate Anions“

7. Merck-Doktoranden/PostDoc-Seminar, Merck KGaA, Darmstadt, September **2015**.

„Syntheses and Properties of Cu and Fe Salts with Borate Anions“

6. Merck-Doktoranden/PostDoc-Seminar, Merck KGaA, Darmstadt, Februar **2014**.

DANKSAGUNG

Das erste Dankeschön geht an meinen Doktorvater Prof. Dr. Maik Finze. Maik, vielen Dank für die Möglichkeit in deinem Arbeitskreis meine Doktorarbeit anfertigen zu dürfen, vor allem für die stets offene Tür, die hilfreichen Diskussionen und das in mich gesetzte Vertrauen.

Bei Dr. Rüdiger Bertermann und Frau Marie-Luise Schäfer möchte ich mich herzlichst für die Messung zahlreicher Lösungs- und Festkörper-NMRs und für die Hilfe bei der Interpretation der NMR-Messungen bedanken. Desweiteren bedanke ich mich bei Frau Jun.-Prof. Ann-Christin Pöpler für die Kooperation auf dem Thema der Hybridmaterialien und für die Festkörper-NMR-Messungen und die Diskussionen über die Ergebnisse. Zudem Dr. Krzysztof Radacki für viele Fragen im Bereich der Kristallographie. Den übrigen Serviceabteilungen des Instituts möchte ich meinen Dank aussprechen für die freundliche Zusammenarbeit: Frau Timmroth und Frau Michels (Elementaranalyse), Herrn Obert, Herrn Ruf und Herrn Reinhart aus der 289 Werkstatt, Herrn Fertig (der immer sofort zu Stelle bei Extrawünschen war), den Sekretärinnen des Hauses Frau Walther, Frau Zepke und Frau Tietze sowie Herrn Schertzer und Frau Wunderling. Nicht vergessen möchte ich Jungs des AK Müller-Buschbaum, hier im speziellen Sven Zottnick, Thomas Schäfer, Fried und Dominik Heuler, die für mich im Bereich von Pulvermessungen und Photolumineszenz-Spektroskopie unabdingbar waren. Ein besonderer Dank geht an dich Dr. David Schmidt (Seid dem wir uns kennen ist gescheit viel Wasser Main abwärts geflossen). Danke für die Hilfe bei den Einkristallstrukturanalysen, sowie wie deiner nie ermüdenden Diskussionsbereitschaft. Auch Dr. Jan A. Sprenger soll für alle Diskussionen, Hilfestellungen, DSC-Messungen und Spaziergängen zum Tegut gedankt sein. Und jetzt zu dir Matze. Du bist/warst und bleibst der beste Laborkollege (sowohl im Labor 321, als auch im Labor 304) den man haben kann. Vielen Dank auch dir für die lustigen Momente im Labor und die gute Stimmung auch an schlechten Tagen. Des Weiteren gilt mein Dank natürlich der gesamten Arbeitsgruppe. Es war immer eine lockere und umgängliche Atmosphäre. Hier geht Dank an Matze, Taddl, Raphael, Jiang, Dr. Jan Sprenger, Philipp, Lisa, Katha, Leon, Steffen, Manu, Tobi, Jarno, Kristina und Nils. Bedanken muss ich mich natürlich bei sämtlichen Praktikanten, namentlich Uwe Schmidt, Daniel Jähnel, Pierre Zeides, Benedikt Ritschel und Dominik Löw. Der Rest des 3. Stocks darf natürlich auch nicht zu kurz kommen, insbesondere Prof. Dr. Udo Radius und seine Mitarbeiter Ulli, Toni, Heidi, Lukas, Katha, Kuntze, Mirijam, Andi, Michael und Laura. Vielen Dank für die schöne Zeit mit euch. An die schöne Zeit, die ich mit den ehemaligen Mitarbeitern im dritten Stock verbringen durfte, werde ich

mich sicherlich immer erinnern, welche da wären: Dr. Max Würtemberger, Dr. Sabrina Pietsch-Würtemberger, Dr. Szymon Konieczka, Dr. Florian Hering, Dr. Micheal Drisch, Dr. Johannes Landmann, Dr. Johannes Berthel, Dr. Daniel Ertler, Dr. Marius Schäfer und Dr. David Schmidt. Dank geht auch an meine Leute aus dem Computer-Raum, welche mich die letzten Monate begleitet haben. Da wären Heidi, Ulli, Toni, Johannes und Matze.

Für reichlich Sport und Bewegung damit man während dem Schreiben nicht einrostet, danke ich meinen McFit-Sportsfreunden Ulli und Johannes.

Den Korrekturlesern und -leserinnen muss ich natürlich auch meinen Dank aussprechen, welche da wären: Jan (du hast was gut bei mir), Ulli Paul (du natürlich auch), Mathias Häring, Heidi Schneider, Philipp Hennig, Tatjana Ribbeck, Fabian Keppner und natürlich dir Sabine. Für die Korrektur der englischen Zusammenfassung möchte ich Dr. Rian Dewhurst herzlichst Danken.

Sabine du hast einen besonderen Dank verdient, da du mich in letzter Zeit immer unterstützt und stets mir den Rücken freigehalten hast, obwohl du selber viel zu tun hattest. Ohne dich wäre die Arbeit unmöglich gewesen!!!

Zu guter Letzt muss ich meiner Familie danken, die mich über all die Jahre stets unterstützt hat. Ihr seid mir in jeglicher Lage stets zur Seite gestanden und ich bin mir sicher, dass ich das ohne euch nicht geschafft.