

Julius-Maximilians-Universität  
Würzburg



---

*Neuartige Tricyanoborate der Tetrelgruppe  
-und-  
Poly- und Ionomere mit Tricyanoboraten*

---

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

vorgelegt von

**Mathias Häring**

aus Berlin

Würzburg 2018



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

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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: .....

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

.....

Doktorurkunde ausgehändigt am:

.....



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2014 bis August 2018 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Maik Finze durchgeführt.



## Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl-Substituent
au	„atomic units“ (atomare Einheiten)
bipy	2,2'-Bipyridin
Bz	Benzyl
C <sub>Ar</sub>	Kohlenstoffatom am Aromaten
CAAC	Cyclo(alkyl)(amino)carben
DSC	„differential scanning calorimetry“ (dynamische Differenzkalorimetrie)
DVB	Divinylbenzol
EMIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium
EGDMA	Ethylenglycoldimethacrylat
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMO	„highest occupied molecular orbital“ (höchstes besetztes Molekülorbital)
IL	„Ionic Liquid“ (Ionische Flüssigkeit)
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
L	Ligand
LUMO	„lowest unoccupied molecular orbital“ (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MAS	„magic angle spinning“ (Rotation im magischen Winkel)
Me	Methyl
Mes	Mesitylen
n.b.	nicht bestimmt
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -Butyl
<sup>n</sup> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	„nuclear magnetic resonance“ (Kernspinresonanz)
Ph	Phenyl
R	Alkyl-Gruppe

RT	Raumtemperatur
RTIL	„Room Temperature Ionic Liquid“ (bei Raumtemperatur flüssige Ionische Flüssigkeit)
S <sub>N</sub> Ar	nukleophile aromatische Substitution
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett

## Inhaltsverzeichnis

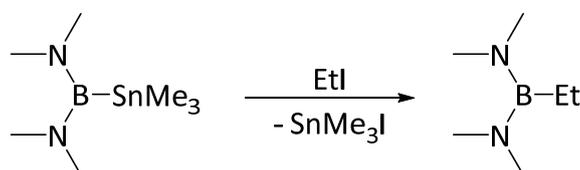
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Nucleophile Bor–Verbindungen .....	1
1.2 Reaktivität des borzentrierten Nucleophils $B(CN)_3^{2-}$ .....	4
1.3 Zielsetzung und Vorbemerkung .....	6
<b>2 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>7</b>
2.1 Alkyl- und Arylsubstituierte Tetreltricyanoborate .....	7
2.1.1 <i>Einleitung zu Hauptgruppenelement–Bor-Bindungen</i> .....	7
2.1.2 <i>Synthesen</i> .....	10
2.1.3 <i>Einkristallstrukturanalysen</i> .....	17
2.1.4 <i>NMR-Spektroskopie</i> .....	35
2.1.5 <i>Schwingungsspektroskopie</i> .....	46
2.1.6 <i>Thermische Eigenschaften</i> .....	50
2.1.7 <i>Elektrochemische Eigenschaften</i> .....	51
2.2 Ionische Flüssigkeiten mit Tetrel–Borat-Anionen .....	54
2.2.1 <i>Einleitung</i> .....	54
2.2.2 <i>Synthesen</i> .....	54
2.2.3 <i>NMR-Spektroskopie</i> .....	55
2.2.4 <i>Schwingungsspektroskopie</i> .....	56
2.2.5 <i>Thermische Eigenschaften</i> .....	57
2.2.6 <i>Viskositätsuntersuchungen</i> .....	61
2.3 Alkyl- und Arylsubstituierte Bleitricyanoborate .....	66
2.3.1 <i>Elektronenpräzise Blei–Bor-Bindungen</i> .....	66
2.3.2 <i>Synthesen</i> .....	68
2.3.3 <i>Untersuchungen zur Borylgruppenübertragung</i> .....	92
2.3.4 <i>Zersetzung der Anionen <math>[Et_{4-x}Pb\{B(CN)_3\}_x]^{x-}</math> (<math>x = 1-4</math>) unter UV-Strahlung</i> .....	96
2.3.5 <i>Einkristallstrukturanalysen</i> .....	98
2.3.6 <i>NMR-Spektroskopie</i> .....	104
2.3.7 <i>Schwingungsspektroskopie</i> .....	114
2.3.8 <i>Thermische Eigenschaften</i> .....	117
2.3.9 <i>Elektrochemische Eigenschaften</i> .....	117
2.4 Ionomere mit Tricyanoborylgruppen .....	119

2.4.1 Einleitung zu Poly- und Ionomeren.....	119
2.4.2 Aufgabenstellungen und Konzepte Tricyanoborat-haltiger Ionomere .....	120
2.4.3 Synthesen und Polymerisationen .....	122
2.4.4 Einkristallstrukturanalysen.....	136
2.4.5 NMR-Spektroskopie.....	138
2.4.6 Schwingungsspektroskopie .....	149
2.4.7 Gel-Permeations-Chromatographie .....	153
2.4.8 Thermische Eigenschaften.....	155
<b>3 Zusammenfassung .....</b>	<b>156</b>
<b>4 Summary .....</b>	<b>162</b>
<b>5 Experimenteller Teil.....</b>	<b>168</b>
5.1 Allgemeine Arbeitstechniken.....	168
5.2 Analytik .....	170
5.3 Synthesen.....	174
5.3.1 Synthese der Edukt-Borate .....	174
5.3.2 Synthesen alkylsubstituierter Tetrel-Borate .....	176
5.3.3 Synthese alkylsubstituierter Tetrel-Bisborate .....	182
5.3.4 Synthese alkylsubstituierter Tetrel-Tetrel-Borate .....	183
5.3.5 Synthesen phenylsubstituierter Tetrel-Borate.....	186
5.3.6 Synthesen ionischer Flüssigkeiten mit alkylsubstituierten Tetrel-Boraten....	190
5.3.7 Synthesen ionischer Flüssigkeiten mit arylsubstituierten Tetrel-Boraten .....	194
5.3.8 Synthesen phenylsubstituierter Tetrel-Bisborate .....	195
5.3.9 Synthese von Blei-Boryl-Verbindungen.....	196
5.3.10 Synthese vinylfunktionalisierter Borate.....	214
5.3.11 Polymerisationsexperimente an vinylfunktionalisierten Boraten .....	219
5.3.12 Synthese von Oligo- und Polypentafluorstyrol .....	222
5.3.13 Synthesen zur Funktionalisierung von Oligo- und Polypentafluorstyrol .....	224
5.3.14 Borylierung von Pentafluorphenyl-Partikeln .....	232
<b>6 Kristallographischer Teil .....</b>	<b>235</b>
<b>7 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>242</b>
<b>8 Publikationen .....</b>	<b>248</b>
<b>9 Danksagung .....</b>	<b>249</b>

## 1 EINLEITUNG

### 1.1 Nucleophile Bor-Verbindungen

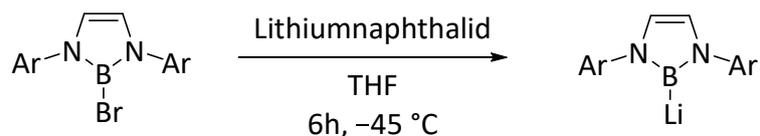
Der Großteil der Chemie rund um das fünfte Element ist, abgesehen von Borclustern, hauptsächlich von der Oxidationsstufe +III geprägt. In diesen dreiwertigen Verbindungen liegt ein leeres  $2p$ -Orbital am Bor vor, über das Elektronen aufgenommen werden können und das somit für das Lewis-saure Verhalten bzw. die Elektrophilie solcher Moleküle verantwortlich ist. Dennoch konnten Nöth *et al.* 1992 die nucleophile Reaktivität eines an Zinn gebundenen Boratoms beobachten (vgl. Schema 1.1.1.)<sup>[1]</sup>



Schema 1.1.1: Nucleophiles Reaktionsverhalten der Verbindung  $((\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}\text{SnMe}_3)$  mit Ethyliodid nach Nöth *et al.*<sup>[1]</sup>

Das Reaktionsverhalten dieses Moleküls hat Nöth *et al.* 1995 dazu bewogen, Lithiumborane intensiver zu untersuchen.<sup>[2]</sup> Sie zeigten am Beispiel von Lithiumboranen ( $\text{R}_2\text{BLi}$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}$ ), dass es nur moderat polare Verbindungen sind und die Lithium-Bor-Bindung einen signifikant kovalenten Charakter aufweist. Das Boratom bleibt positiv polarisiert und die negative Ladung des Boryl-Anions ist am elektronegativeren Substituenten lokalisiert. Die  $\pi$ -Bindung zwischen dem Boratom und den Substituenten wird durch die Lithiierung geschwächt. Rechnungen zeigen, dass eine Addition an Carbonylfunktionen ähnlich zu der von Methylithium an solchen funktionellen Gruppen verlaufen würde.

Die experimentelle Realisierung dieses Konzepts ist der Gruppe um Yamashita 2006 durch Reduktion der Verbindung *N,N'*-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2-bromo-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborol mit Lithiumnaphthalid gelungen (vgl. Schema 1.1.2)<sup>[3]</sup>



Ar = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl

Schema 1.1.2: Reduktive Spaltung einer Bor–Brom-Bindung unter Bildung des entsprechenden Lithiumborans nach Yamashita *et al.*<sup>[3]</sup>

Nach der Synthese dieses ersten borzentrierten Nucleophils war es möglich, eine Vielzahl an strukturell verwandten Verbindungen zu generieren (Abbildung 1.1.1) und das Reaktionsverhalten dieser Boryl-Anionen näher zu untersuchen.<sup>[4-10]</sup>

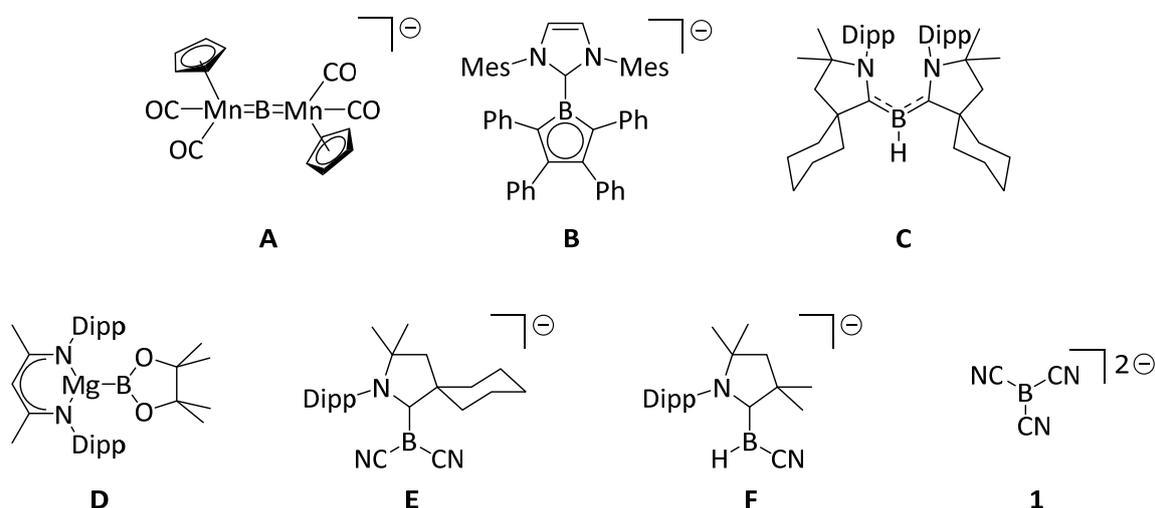


Abbildung 1.1.1: Auswahl verschiedener anionischer und neutraler nucleophiler Borverbindungen.

2008 gelang es der Gruppe um Braunschweig, das Dimetalloborylen-Anion **A** durch Reduktion des entsprechenden Dimanganborylenkomplexes  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2\text{BCl}]$  mit elementarem Lithium zu synthetisieren.<sup>[11]</sup> Zwei Jahre später konnten ebenfalls Braunschweig *et al.* von der Herstellung des NHC-stabilisiertem Boryl-Anions **B** berichten, in dem ein freies Elektronenpaar ein  $\pi$ -bindendes Orbital des Boratoms besetzt.<sup>[12]</sup> Beide Verbindungen reagieren bereitwillig mit dem Elektrophil Methyljodid. Jedoch bleibt deren ausschließlich nucleophiler Charakter zweifelhaft, da es deutliche experimentelle Belege für eine „Ein-Elektronen-Übertragung“ gibt. Ein radikalischer Reaktionsverlauf kann somit nicht ausgeschlossen werden.<sup>[13, 14]</sup> Die erste neutrale nucleophile Borverbindung **C** konnte 2011 von Bertrand *et al.* durch Reduktion von  $\text{LBr}_3$  (L= *N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-3-cyclohexyl-

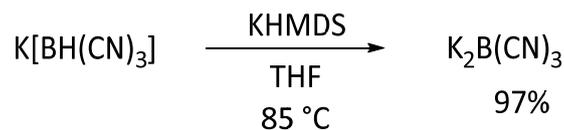
5,5-dimethylpyrrolidin-2-yliden) realisiert werden.<sup>[15]</sup> Die verwendeten CAAC-Liganden senken die Lewis-Azidität und gleichzeitig die Lewis-Basizität des reaktiven Borylens ab und stabilisieren somit das Molekül. Allerdings sind aufgrund des sterischen Anspruchs der Liganden Reaktionen mit Elektrophilen die größer als Protonen sind, nicht möglich.<sup>[16]</sup>

Durch die Reduktion des Tetracyanoborat-Anions unter Birch-Bedingungen konnten Willner *et al.* 2011 erstmals das bislang einzige, zweifach negativ geladene borzentrierte Nucleophil  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  (**1**) herstellen und als  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  isolieren.<sup>[17]</sup> Die Umsetzung von  $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$  mit starken Basen, wie beispielsweise  ${}^n\text{BuLi}$ , führt ebenfalls zur Bildung des Dianions **1**. Der Gruppe um Finze gelang 2015 die Synthese von **1** durch Reduktion des Monofluorotricyanoborat-Anions ( $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ ) mit Alkalimetallen unter Birch-Bedingungen, sowie durch Reduktion mit Alkalimetall-Naphthalid bei Raumtemperatur.<sup>[18]</sup> Die ungewöhnlich hohe Stabilität dieses Dianions beruht auf der Delokalisierung der Elektronen in antibindende  $\pi^*$ -Orbitale der Cyanosubstituenten und der extremen Azidität der ungeladenen Lewis-Säure  $\text{B}(\text{CN})_3$ .

Die Synthesen der Verbindungen **A–C** und **1** erfolgen über Reduktionen unter teilweise sehr drastischen Bedingungen. Die synthetische Zugänglichkeit nucleophiler Borverbindungen unter milderen Bedingungen rückte zusehends in den Fokus der Forschung.

Hill *et al.* gelang die Synthese des an Magnesium gebundenen Borylanions **D** mittels Metathesereaktionen von  $[\text{HC}\{(\text{Me})\text{CN}(\text{Dipp})\}_2\text{Mg}-{}^n\text{Bu}]$  mit  $\text{B}_2\text{Pin}_2$  (Pin = Pinakol) unter milden Bedingungen.<sup>[19]</sup>

Bertrand *et al.* berichteten 2013 eindrucksvoll von der Deprotonierung eines Borhydrids, das zur Bildung des nucleophilen Boryl-Anions **E** führte.<sup>[16]</sup> Aufgrund der geringeren Elektronegativität von Bor (2.04), verglichen mit Wasserstoff (2.20), ist das Reaktionsverhalten der H-Atome als hydridisch anzusehen.<sup>[20]</sup> Reaktionen mit Basen führen daher normalerweise nicht zur Deprotonierung eines Borhydrids, sondern zu Lewis-Säure-Base-Addukten, was unter anderem auch schon Yamashita berichtete.<sup>[3, 21]</sup> Bertrand konnte durch Einführung von stark elektronenziehenden Cyanogruppen eine Umpolung des Wasserstoffs erreichen und so die Deprotonierung von  $[(\text{CAAC})\text{BH}(\text{CN})_2]$  ermöglichen.<sup>[16]</sup> Braunschweig *et al.* zeigten am Beispiel des Derivats  $[(\text{CAAC})\text{BH}_2\text{CN}]$ , dass bereits eine Cyanogruppe ausreichend ist, um eine Deprotonierung zu ermöglichen.<sup>[22]</sup> Finze *et al.* berichteten 2017 von der Deprotonierung des Borhydrid-Anions  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  zu **1**. Dies stellt die erste Deprotonierung eines anionischen Borhydrids dar (Schema 1.1.4).<sup>[23]</sup> Sie zeigten, dass drei Cyanogruppen für eine erfolgreiche Umpolung des Wasserstoffs und der Möglichkeit der Deprotonierung essentiell sind.

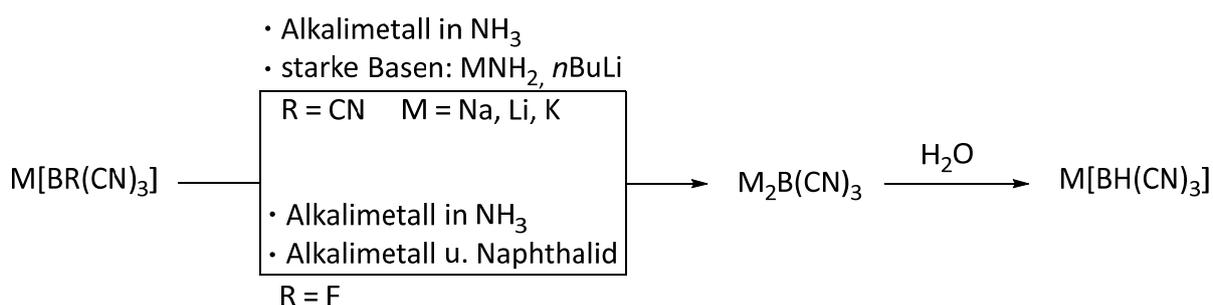


Schema 1.1.4: Deprotonierung von  $\text{K[BH(CN)}_3]$  mit KHMDS zu  $\text{K}_2\text{B(CN)}_3$  nach Finze et al.<sup>[23]</sup>

So besitzen die Wasserstoff-Atome im Dicyanodihydridoborat-Anion  $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$  noch einen schwachen hydridrischen Charakter und können nicht deprotoniert werden. Dies zeigt unter anderem die Zersetzung der Säure  $\text{EMIm}[(\text{NC})\text{H}_2\text{BCN}\cdots\text{NCBH}_2(\text{CN})]$  zu Wasserstoff und  $\text{EMIm}[(\text{NC})\text{H}_2\text{B-CN-BH(CN)}_2]$ .<sup>[23, 24]</sup>

## 1.2 Reaktivität des borzentrierten Nucleophils $\text{B(CN)}_3^{2-}$

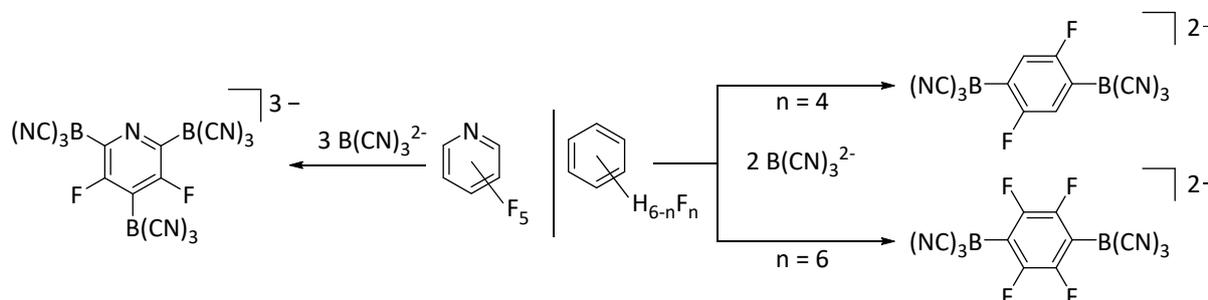
Der ausgeprägt nucleophile Charakter des Dianions  $\text{B(CN)}_3^{2-}$  ist anhand der vielfältigen Folgechemie deutlich erkennbar. Während das Salz  $\text{K}_2\text{B(CN)}_3$  thermisch bis etwa  $230\text{ }^\circ\text{C}$  stabil und unter inerten Bedingungen lagerbar ist, reagiert es bereits ab  $120\text{ }^\circ\text{C}$  mit THF unter C–O-Bindungsspaltung zu dem Anion  $[\text{B(CN)}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}]^-$ .<sup>[17]</sup> Nach der Deprotonierung von  $\text{K[BH(CN)}_3]$  zu  $\text{K}_2\text{B(CN)}_3$  ist auch die Rückreaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{K[BH(CN)}_3]$  möglich. Dies eröffnete die Möglichkeit aus  $\text{K[B(CN)}_4]$ , bzw.  $\text{K[BF(CN)}_3]$  das Monohydridotricyanoborat-Anion  $[\text{BH(CN)}_3]^-$  herzustellen (Schema 1.2.1), bevor effizientere Synthesenwege entwickelt wurden.<sup>[17, 18, 25, 26]</sup>



Schema 1.2.1: Herstellung von  $\text{M}_2\text{B(CN)}_3$  aus  $\text{M[B(CN)}_4]$  oder  $\text{M[BF(CN)}_3]$  und anschließender Protonierung mit Wasser zu  $\text{M[BH(CN)}_3]$ .<sup>[17, 18, 25, 26]</sup>

Über Reaktionen von borzentrierten Nucleophilen mit fluorierten Aromaten gibt es trotz der stetig gewachsenen Anzahl der Reagenzien bislang nur wenige Beispiele.<sup>[5, 21]</sup> Finze et al. zeigten 2017, dass **1** mit einer Vielzahl an poly- und perfluorierten Aromaten und Heteroaromaten zu den entsprechenden Borat-Anionen reagiert.<sup>[27]</sup> In Abhängigkeit der

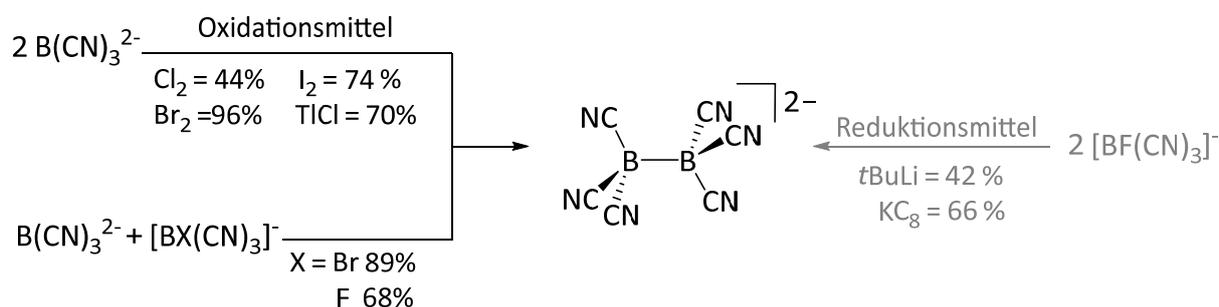
verwendeten Äquivalente konnten für höher fluorierte Aromaten, wie 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol und Hexafluorbenzol, die zweifach borylierten Produkte und im Falle vom Pentafluorpyridin, sogar das dreifach borylierte Produkt isoliert werden (vgl. Schema 1.2.2).



Schema 1.2.2: Mehrfachborylierung poly- und perfluorierter Aromaten und Heteroaromaten nach Finze et al.<sup>[27]</sup>

Weiterhin gelang es, verschiedene funktionalisierte Fluoraromaten des Typs  $C_6F_5R$  ( $R = CF_3, CH_3, OCH_3, CN$ ) zu borylieren. Durch die beobachtete Regioselektivität der Borylierung ist ein radikalischer Reaktionsverlauf ausgeschlossen. Mechanistisch laufen diese Reaktionen nach einem  $S_NAr$ -Mechanismus ab.

Reaktionen mit Elektrophilen wie Ethylchlorid und Allylchlorid, bzw. -bromid laufen nach einem  $S_N2$ -Mechanismus ab und liefern die entsprechenden Borat-Anionen  $[EtB(CN)_3]^-$  und  $[H_2C=CHCH_2B(CN)_3]^-$ .<sup>[18]</sup> Im Zuge dieser Umsetzungen beobachteten die Gruppen um Willner und Finze die Bildung des homoleptischen Cyanoborat-Dianions  $[B_2(CN)_6]^{2-}$  und entwickelten gezielt weitere Synthesen zu diesem Dianion (vgl. Schema 1.2.3).<sup>[28, 29]</sup>



Schema 1.2.3: Bildung des homoleptischen Cyanoborat-Dianions  $[B_2(CN)_6]^{2-}$  unter oxidativen bzw. reduktiven Bedingungen oder durch Umsetzung von  $B(CN)_3^{2-}$  mit Halogenotricyanoborat-Anionen.<sup>[28]</sup>

Untersuchungen zeigten, dass die Bildung dieses thermisch äußerst stabilen Dianions über einen  $S_N2$ -Mechanismus abläuft. Ein radikalischer Mechanismus konnte ausgeschlossen werden. Die ungewöhnlich hohe Nucleophilie des Dianions **1** zeigt sich besonders in der

Reaktion mit dem Gas CO<sub>2</sub>, wodurch das Carboxyborat-Dianion [B(CN)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> erhalten wird.<sup>[23]</sup> Finze *et al.* konnten 2017 zeigen, dass das Dianion B(CN)<sub>3</sub><sup>2-</sup> mit verschiedenen CN<sup>+</sup>-Reagenzien bereitwillig zu [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> reagiert und somit einen weiteren Zugang zu diesem Anion erschließen. So spaltet das borzentrierte Nucleophil **1** die stärkste bekannte C–C-Einfachbindung im Dicyan (603 kJ/mol)<sup>[30]</sup> und liefert in exzellenten Ausbeuten von 94% das Tetracyanoborat-Anion [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, das aufgrund seiner Eigenschaften von wirtschaftlichem Interesse ist.<sup>[23, 31-39]</sup>

### 1.3 Zielsetzung und Vorbemerkung

Die in der Einleitung aufgezeigte, ungewöhnlich hohe Nucleophilie des Dianions B(CN)<sub>3</sub><sup>2-</sup> gab Anlass für eine genauere Untersuchung des Reaktionsverhaltens dieser Verbindung gegenüber Hauptgruppenelementen. Im Speziellen fiel der Fokus auf die Hauptgruppe 4; die Tetrel-Gruppe. Ziel war die Synthese neuartiger Tricyanoborat-Elementverbindungen und deren Charakterisierung hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften. Des Weiteren sollten deren Eignung als Anionen in ionischen Flüssigkeiten untersucht werden. Ein Hauptfokus lag in der Synthese von Salzen mit elektronenpräziser Blei–Bor-Bindung. Solche Moleküle sind aufgrund ihrer geringen Stabilität wenig erforscht und es finden sich in der Literatur nur wenige Beispiele.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuartiger Tricyanoborat-Anionen, die potentiell polymerisierbare, funktionelle Gruppen tragen. Weiterführend soll die Eignung solcher Borate für Polymerisationsreaktionen zu Homopolymeren oder gemischten Heteropolymeren, bzw. Copolymeren, untersucht werden. Aufgrund der gut erforschten Reaktivität von K<sub>2</sub>B(CN)<sub>3</sub> gegenüber einfachen Per- und Polyfluoraromaten, wurden ein Augenmerk auf die Umsetzung von **1** mit längerkettigen Oligo- und Polypentafluorstyrol-Derivaten gesetzt.

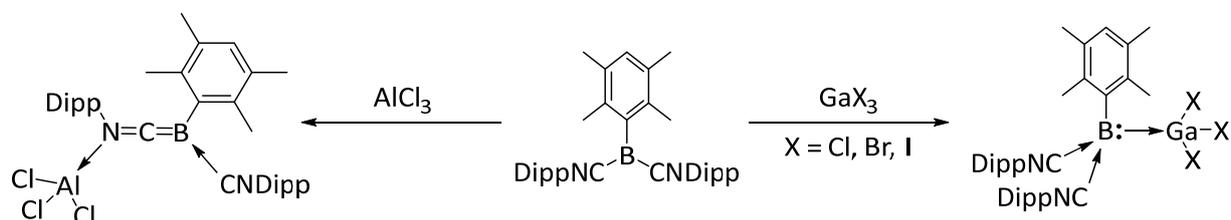
## 2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 2.1 Alkyl- und Arylsubstituierte Tetreltricyanoborate

#### 2.1.1 Einleitung zu Hauptgruppenelement–Bor-Bindungen

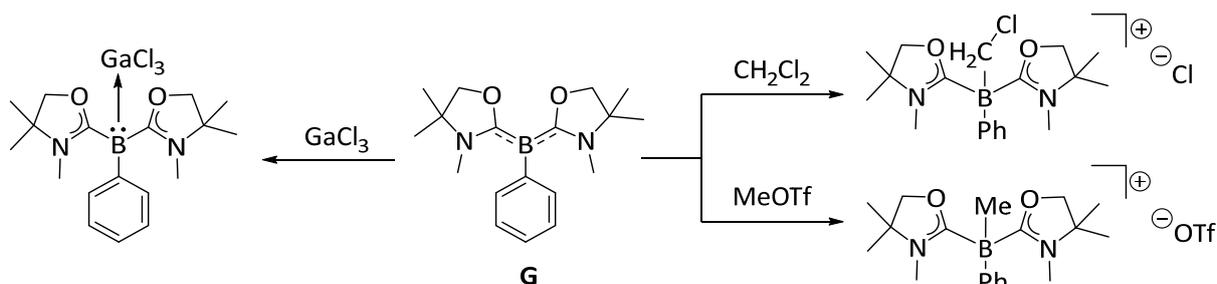
Obwohl die Anzahl metallfreier, borzentrierter Nucleophile in den letzten Jahren stetig angestiegen ist, wurden von vergleichsweise wenigen Untersuchungen bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber Hauptgruppenelementen berichtet. Der Gruppe um Aldridge ist es gelungen verschiedene reaktive, niedervalente Mono- und Bisboryl-Spezies der Hauptgruppe 3 und 4 mit dem nucleophilen Lithiumboran von Yamashita *et al.* zu stabilisieren.<sup>[40-42]</sup>

Braunschweig *et al.* konnten 2016 die Ausbildung einer dativen Bindung zwischen einem Lewis-basischen Borzentrum (**F**) und Gallium(III)–halogeniden zeigen (vgl. Schema 2.1.1.1).<sup>[14]</sup> Die Bildung der Bindung folgt nach dem HSAB-Konzept<sup>[43]</sup> zwischen den weichen Lewis-Säure- und -Basen-Zentren der Moleküle. So führt die Verwendung der härteren Lewis-Säure Aluminium(III)–chlorid zur Koordination über das härtere Stickstoffatom einer Cyanogruppe und nicht über das weichere Borzentrum.



Schema 2.1.1.1: Adduktbildung zwischen dem Lewis-basischen Borzentrum und der weichen Lewis-Säure Gallium(III)–halogenid im Vergleich zur härteren Lewis-Säure  $\text{AlCl}_3$  nach Braunschweig *et al.*<sup>[14]</sup>

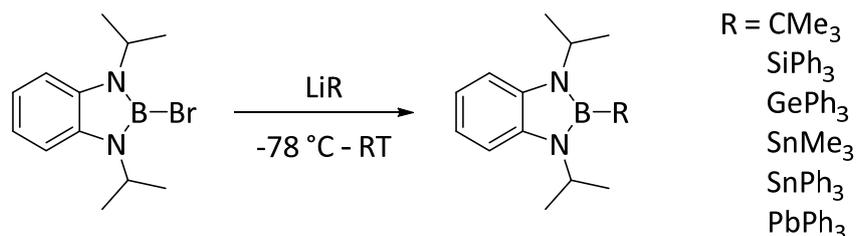
Dieses Beispiel stellt die erste beschriebene Bildung eines „nicht Cluster-artigen“ Lewis-Addukts zwischen einer Hauptgruppenelement-Lewis-Säure und einer borzentrierten Lewis-Base dar.<sup>[14]</sup> Kinjo *et al.* stellten 2017 Untersuchungen zur Reaktivität des Bis(oxazol-2-yliden) stabilisierten Phenyl-Borylen-Adduktes **G** an, welches in der Gruppe drei Jahre zuvor hergestellt wurde.<sup>[44, 45]</sup> Die Umsetzung mit Gallium(III)–chlorid, analog zu den Arbeiten von Braunschweig, führte ebenfalls zur Ausbildung einer dativen Bindung zwischen dem Borzentrum und dem Metall der Gruppe 13 (vgl. Schema. 2.1.1.2).



Schema 2.1.1.2: Reaktivität des borzentrierten Nucleophils **G** gegenüber Elementen der Gruppen 13 und 14 nach Kinjo et al.<sup>[45]</sup>

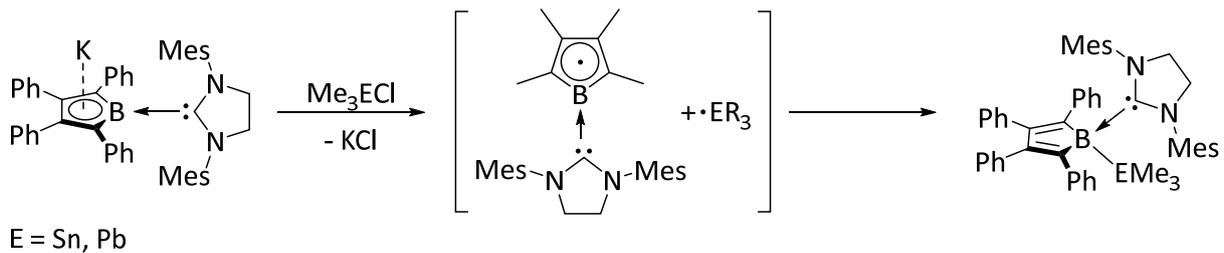
Umsetzungen mit Vertretern der Kohlenstoffgruppe wie Dichlormethan und Methyltrifluormethylsulfonat führten zu den alkylsubstituierten, anionischen Produkten der nucleophilen Substitution und stellten die ersten Beispiele solcher Alkylierungsreaktionen nucleophiler Borverbindungen dar. Da die Verbindung **G** aufgrund der niedrigen Oxidationszahl und der hohen Elektronendichte am Bor ein starkes Reduktionsmittel ist, führte die Reaktion mit schwereren Vertretern der Tetrelgruppe wie Germanium(II)-chlorid zur reduktiven Eliminierung von elementarem Germanium und der Ausbildung eines positiv geladenen Komplexes mit einer Bor–Chlor-Bindung und Chlorid als Gegenanion.

Die überschaubare Anzahl an Untersuchungen zu diesem Themenbereich ist insofern verwunderlich, da es bereits seit langer Zeit Moleküle mit elektronenpräziser Bindung zwischen Boratomen und Hauptgruppenelementen der Gruppe 4 gibt.<sup>[46-54]</sup> Die Synthese dieser Verbindungen erfolgen allerdings nicht über nucleophile Borverbindungen, sondern durch Metallierung der Hauptgruppenelement-Komponenten und anschließender Umsetzung mit einer Halogenboran-Verbindung oder über die bereits beschriebenen Radikalreaktionen. Ein Beispiel einer Metallierungsreaktion liefert die von Nöth *et al.* beschriebene Umsetzungen von Diazaborolidin-Derivaten mit lithiierten Elementorganyle der Hauptgruppe 4 aus dem Jahre 2003 (vgl. Schema 2.1.1.3).



Schema 2.1.1.3: Umsetzung von 2-Bromo-(1,3-di-iso-propyl)benzyl-1,3,2-diazaborolidin mit lithiierten Elementorganyle der Hauptgruppe 4 nach Nöth et al.<sup>[48]</sup>

Die Gruppe um Braunschweig konnte im Zuge der Reaktivitätsuntersuchungen der Verbindung **B** einen radikalischen Reaktionsverlauf für die Umsetzung der schwereren Homologen der Kohlenstoffgruppe Zinn und Blei nachweisen (vgl. Schema 2.1.1.4).<sup>[13]</sup> Die hierbei synthetisierte Bleiverbindung bildet nicht nur einen der wenigen Vertreter von Molekülen mit einer elektronenpräzisen Blei–Bor-Bindung, sondern stellte auch gleichzeitig die erste strukturell charakterisierte Verbindung dar.



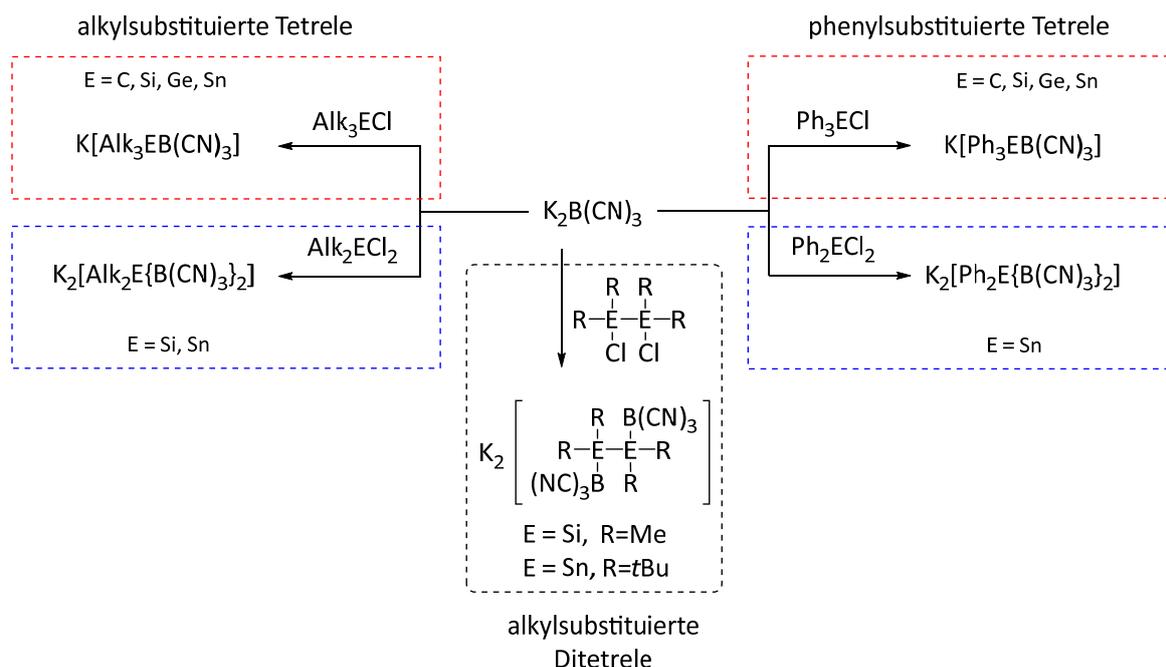
Schema 2.1.1.4: Umsetzung eines NHC-stabilisierten Borolyl-Anions mit den Verbindungen  $\text{Me}_3\text{ECl}$  (E = Sn, Pb) nach Braunschweig et al.<sup>[13]</sup>

Der Umstand, dass die Reaktivität borzentrierter Nucleophile gegenüber Hauptgruppenelement-Verbindungen nur dürftig untersucht ist, gab Anlass zu einer näheren Betrachtung des Reaktionsverhaltens von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  gegenüber Vertretern der Hauptgruppe 4.

### 2.1.2 Synthesen

Die Umsetzungen von  $K_2B(CN)_3$  mit den Elementverbindungen der Tetrelgruppe lassen sich in drei größere Bereiche einordnen, die in Schema 2.1.2.1 zusammengefasst sind. Die Umsetzungen zu einfach borylierten Verbindungen des Typs  $K[R_3EB(CN)_3]$  (vgl. Schema 2.1.2.1, rote Kästen) bilden die erste Kategorie. Synthesen zu dieser Verbindungsklasse wurden im eigenen Arbeitskreis bereits von Dr. Johannes Landmann durchgeführt und im Rahmen einer Bachelorarbeit untersucht.<sup>[55]</sup>

Versuche, zwei Halogenide an den Hauptgruppenelementverbindungen durch zwei  $B(CN)_3$ -Gruppen, zu Verbindungen des Typs  $K_2[R_2E\{B(CN)_3\}_2]$  zu substituieren (vgl. Schema 2.1.2.1, blaue Kästen) fallen in die zweite Kategorie. Abschließend werden Synthesen der Umsetzungen von Disilan- und Distannanverbindungen mit dem borzentrierten Nucleophil behandelt (vgl. Schema 2.1.2.1, schwarzer Kasten).



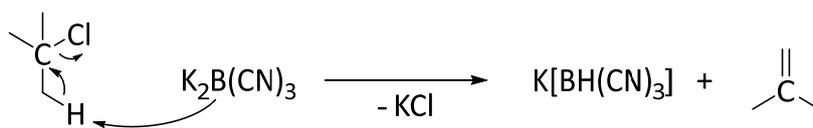
Schema: 2.1.2.1: Übersicht der Umsetzungen des borzentrierten Nucleophils  $K_2B(CN)_3$  mit verschiedenen alkyl- und phenylsubstituierten Hauptgruppe-4-Elementen.

Alle beschriebenen Synthesen verlaufen in THF. Die Zugabe von Lithiumchlorid bei einigen Reaktionen dient der Löslichkeitssteigerung von  $K_2B(CN)_3$ , da das Kaliumsalz nur sehr schlecht, bzw. fast unlöslich in diesem Lösemittel ist. Das Lithium-Salz der Verbindung zeigt hingegen eine bessere Löslichkeit in THF und die Reaktionen verlaufen schneller. Bei flüssigen Edukten wird  $K_2B(CN)_3$  in THF suspendiert und anschließend mit der Reaktionskomponente versetzt.

Bei festen Edukten werden beide Komponenten eingewogen und anschließend mit THF versetzt.

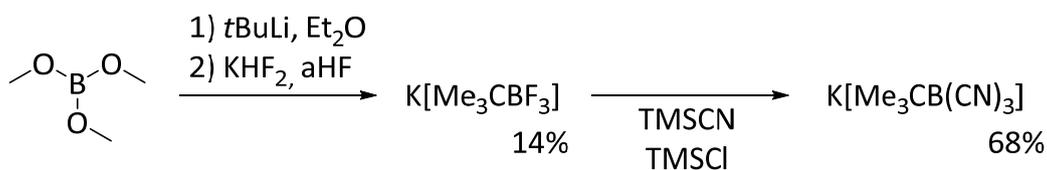
### Synthesen von $K[R_3EB(CN)_3]$

Im Falle des leichtesten Homologen der 4. Hauptgruppe, dem Kohlenstoff, sind die in Schema 2.1.2.1 skizzierten Synthesestrategien nicht erfolgreich. Bei der Umsetzung von 2-Chlor-2-methylpropan ist aufgrund der sterischen Abschirmung des Kohlenstoffatoms eine Eliminierungsreaktion bevorzugt.  $K_2B(CN)_3$  fungiert als Base und abstrahiert ein Proton (vgl. Schema 2.1.2.2). Das gebildete  $K[BH(CN)_3]$  wird im  $^{11}B$ - und  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum als einzige Borverbindung beobachtet; die Bildung von 2-Methylpropen wurde mittels  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen.



Schema: 2.1.2.2: Deprotonierung von  $t$ -Butylchlorid durch  $K_2B(CN)_3$  unter Bildung von  $K[BH(CN)_3]$  und 2-Methylpropen.

Da das Anion  $[\text{Me}_3\text{CB}(\text{CN})_3]^-$  durch nucleophile Substitution nicht zugänglich ist, wurde eine alternative Synthese gewählt, um dennoch das Kohlenstoff-Derivat zu erhalten. Die Umsetzung von  $t\text{BuLi}$  mit Trimethylborat und der anschließenden Fluorierung mit Kaliumhydrogendifluorid in wasserfreiem Fluorwasserstoff liefert in 14% Ausbeute  $K[\text{Me}_3\text{CBF}_3]$ . Die folgende Cyanierung mit TMSCN in Gegenwart von katalytisch wirkendem TMSCl liefert in 68% Ausbeute die Verbindung  $K[\text{Me}_3\text{CB}(\text{CN})_3]$  (vgl. Schema 2.1.2.3).

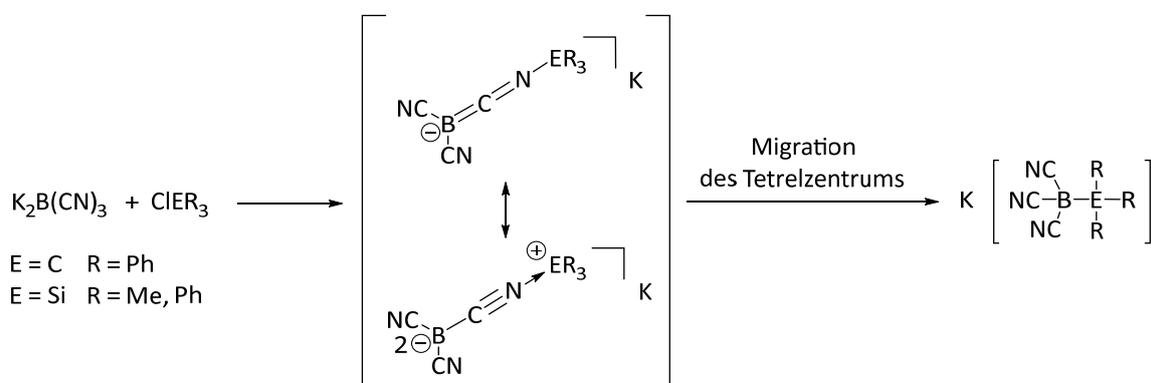


Schema 2.1.2.3: Synthese von  $K[\text{Me}_3\text{CB}(\text{CN})_3]$ .

Bei der Umsetzung von **1** mit Triphenylchlormethan kann eine Eliminierungsreaktion aufgrund fehlender  $\beta$ -H-Atome nicht stattfinden und eine nucleophile Substitution ist theoretisch

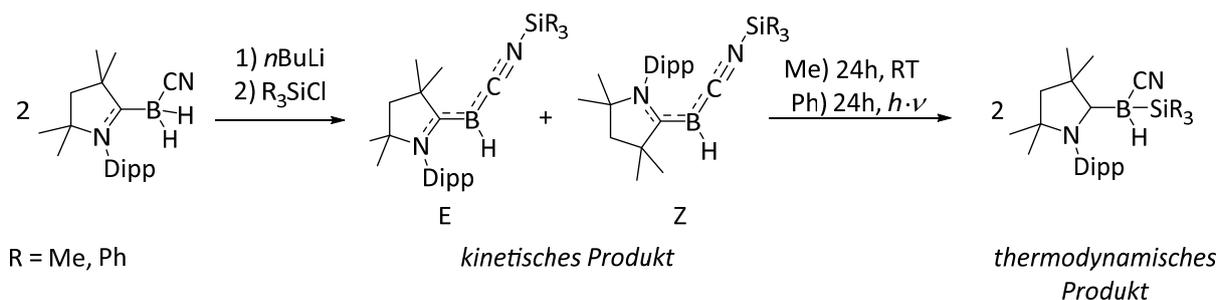
möglich. Bei der Synthese stellt sich 20 Minuten nach Zusammengabe der Edukte eine tiefrote Färbung des Reaktionsgemisches ein, das sich nach kurzer Zeit wieder gelb färbt. Dieser Reaktionsverlauf ist reproduzierbar und liefert immer ein ähnliches Gemisch verschiedener Borat-Anionen. Das gewünschte Produkt  $K[Ph_3CB(CN)_3]$  ist zwischen 50 und 60% enthalten. Massenspektrometrisch wurden neben dem Produkt die Anionen  $[BH(CN)_3]^-$ ,  $[BCl(CN)_3]^-$  und  $[B(CN)_4]^-$  gefunden. NMR-spektroskopisch ist die Bildung von  $K_2[B_2(CN)_6]$  zu beobachten, was vermutlich aus der Reaktion des gebildeten  $[BCl(CN)_3]^-$ -Anions mit  $K_2B(CN)_3$  resultiert. Fällungsversuche um die Produktkomponente sauber zu isolieren, schlugen fehl.

Die intensive Rotfärbung der Reaktionsmischung lässt auf ein ionisches Intermediat schließen, dass sich zwischen dem –verglichen mit dem Borzentrum– Lewis-härteren Stickstoffatom der Cyanogruppe und dem Lewis-harten Carbokation der Tritylgruppe ausbildet. Ein ähnliches Verhalten tritt bei den Umsetzungen der Silizium-Derivate  $Me_3SiCl$  und  $Ph_3SiCl$  auf. Auch hier färben sich nach wenigen Minuten die Reaktionslösungen tief orange, was auf ein Intermediat zwischen dem harten Silyliumkation und dem harten Stickstoffzentrum schließen lässt (vgl. Schema 2.1.2.4)



Schema 2.1.2.4: Reaktionsverlauf mit einem möglichen ionischen Intermediat der Reaktion von  $K_2B(CN)_3$  mit  $R_3SiCl$  ( $R = Me, Ph$ ).

NMR-spektroskopische Belege des Intermediates konnten aufgrund der Kurzlebigkeit nicht erhalten werden. Geeignete Kristalle, um dieses Zwischenprodukt kristallographisch zu charakterisieren, konnten nicht gezüchtet werden. Parallel zu eigenen Arbeiten ist es in ähnlichen Untersuchungen 2017 der Gruppe um Braunschweig gelungen, die Bildung solcher kinetischen Produkte zu beobachten, und diese spektroskopisch und strukturell zu charakterisieren.<sup>[22]</sup> Diese Ergebnisse untermauern die Bildung des in Schema 2.1.2.4 postulierten Intermediates (vgl. Schema 2.1.2.5).



*Schema: 2.1.2.5: Umsetzung eines borzentrierten Nucleophils mit  $R_3SiCl$  ( $R = Me, Ph$ ) unter Bildung eines kinetischen Produktes nach Braunschweig et al. Das kinetische Produkt kann, je nach Rest R, unter verschiedenen Bedingungen in das thermodynamische Produkt überführt werden.<sup>[22]</sup>*

Anders als bei den Kohlenstoff-Derivaten sind die Reaktionen zu den entsprechenden Tricyanoborat-Anionen  $[Me_3SiB(CN)_3]^-$  und  $[Ph_3SiB(CN)_3]^-$  dennoch sehr selektiv. Die Ausbeuten der Reaktionen sind in Tabelle 2.1.2.1 aufgelistet.

**Tabelle 2.1.2.1:** Isolierte Ausbeuten der Umsetzungen von  $K_2B(CN)_3$  mit  $Me_3ECl$  und  $Ph_3ECl$  ( $E = Si-Sn$ ).

E =	Ausbeute [%]	
	$[Me_3EB(CN)_3]^-$	$[Ph_3EB(CN)_3]^-$
Si	86	52
Ge	63	88
Sn	75	53

Bei den schwereren Homologen Germanium und Zinn wurde keine entsprechende Färbung beobachtet, die auf derartige Zwischenprodukte schließen lässt. Grund hierfür ist die weichere Natur der Elektrophile, die direkt mit dem weichen Borzentrum reagieren. Alle Reaktionsmischungen entfärben sich innerhalb weniger Stunden bis Minuten; ein Trend in Abhängigkeit von der Massenzahl wurde jedoch nicht beobachtet. Im Falle der Zinnverbindung wurde eine Umsetzung mit längeren Alkylketten durchgeführt, wobei synthetisch kein Unterschied zum Methyl-Derivat besteht. Die Verbindung  $K[Et_3SnB(CN)_3]$  wurde in 75% Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert.

Nach Entfernen der gebildeten Salze und unlöslicher Feststoffe wurden die Produkte durch Fällung mit unpolaren Lösemitteln als farblose, luft- und hydrolysestabile Feststoffe isoliert. In Tabelle 2.1.2.1 sind die erzielten Ausbeuten gelistet. Die Synthesen bleihaltiger Verbindungen werden gesondert in Kapitel 2.3 diskutiert.

### Synthesen von $K_2[R_2E\{B(CN)_3\}_2]$

Die Synthesen des Dianions  $K_2B(CN)_3$  mit Tetrelverbindungen, die prinzipiell zweifach boryliert werden können, verlaufen analog zu den oben beschriebenen Reaktionen mit zwei Äquivalenten  $K_2B(CN)_3$ . Im Fall von Dichlordimethylsilan und Dichlordiphenylsilan verlaufen die Umsetzungen deutlich langsamer und unselektiver ab, als bei den entsprechenden Monochlorsilanen. Für das Dimethyl-Derivat wurde ein Feststoff in 36% Ausbeute isoliert, jedoch besteht dieser aus einem Gemisch, das nur zu 60% die Komponente  $K_2[Me_2Si\{B(CN)_3\}_2]$  enthält. Zu 10% besteht die Mischung aus  $K[BH(CN)_3]$  und der Rest setzt sich aus nicht identifizierten Nebenprodukten zusammen. Bei der Reaktion des sterisch anspruchsvolleren Diphenylsilyl-Derivats finden sich in der Reaktionslösung mehrere Reaktionsprodukte, bei denen es sich von den  $^{11}B$ -NMR-Verschiebungen um Mischungen aus  $K_2[Ph_2Si\{B(CN)_3\}_2]$  und  $K[Ph_2ClSiB(CN)_3]$  handeln kann. Der Feststoff der Reaktionsmischung besteht hauptsächlich aus nicht-reagiertem  $K_2B(CN)_3$ . Versuche, die Reaktion bei höheren Temperaturen oder mit mehr Lithiumchlorid zu vervollständigen, blieben erfolglos. Für die Germaniumderivate ergibt sich ein ähnliches Bild; eine vollständige Substitution zu den  $K_2[R_2Ge\{B(CN)_3\}_2]$ -Salzen wurde nicht erreicht.

Bei der Umsetzung von  $K_2B(CN)_3$  mit  $Ph_2SnCl_2$  ist die unvollständige Substitution sehr gut NMR-spektroskopisch zu beobachten. Es findet sich ein Verhältnis des einfach borylierten Produktes  $K[Ph_2SnClB(CN)_3]$  zum zweifach borylierten Produkt  $K_2[Ph_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$  von 0.4 zu 1. Durch fraktionierende Fällung ist es gelungen  $K_2[Ph_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$  in 40% Ausbeute als farblosen Feststoff zu isolieren. Dichlordimethylstannan reagiert bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Minuten fast vollständig zum erwarteten Produkt  $K_2[Me_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$ . Bei der Reaktion bilden sich lediglich 4%  $K[BH(CN)_3]$  und 1%  $K[B(CN)_4]$ . Beide Komponenten können durch Fällung abgetrennt und das Produkt in 91% Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden.

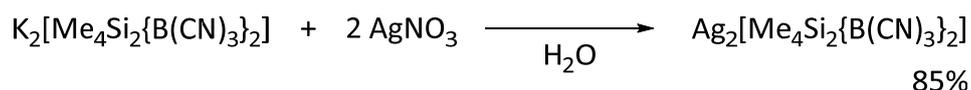
### Synthesen von $K_2[R_4E_2\{B(CN)_3\}_2]$

Aufgrund der guten Zugänglichkeit der Dielementverbindungen des Siliziums und der Verfügbarkeit der Verbindung 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetra(*tert*butyl)distannan konnte die Reaktivität des Dianions  $B(CN)_3^{2-}$  exemplarisch gegenüber diesen Verbindungsklassen untersucht werden.

Bei den Reaktionen gemäß Schema 2.1.2.1 (schwarzer Kasten) von  $K_2B(CN)_3$  mit den Element-Element-Verbindungen zeigen sich deutliche Unterschiede in Abhängigkeit des Restes R am jeweiligen Element. Die Reaktion von  $K_2B(CN)_3$  mit 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan verläuft wesentlich selektiver als die Umsetzung des Bornucleophils mit 1,1-Dichlor-1,1-dimethyldisilan. Nach Zusammengabe der Edukte und 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird in der Reaktionslösung nur  $K[BH(CN)_3]$  detektiert. Im ausgefallenen Feststoff ist  $K_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$  zusammen mit geringen Mengen an  $K[BH(CN)_3]$  enthalten, welches jedoch mit THF entfernt werden kann. Gebildete Salze können durch Lösen des Produktes in Aceton und Filtration mit Celite® entfernt werden. Die Reaktion kann im Multigramm-Maßstab mit 71% Ausbeute durchgeführt werden.

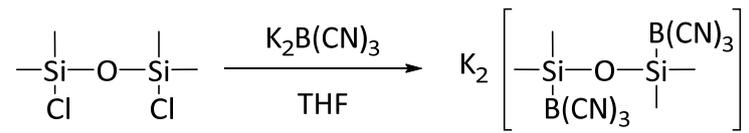
Die Umsetzung von  $K_2B(CN)_3$  mit 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetra(*tert*-butyl)distannan erfolgt analog zu der Umsetzung des Disilans. Im Vergleich zum borylierten Disilan ist das Distannan in THF löslich, weswegen die Aufarbeitung durch Filtration und Fällung erfolgte. Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum des isolierten Produktes wurde unter dem Signal von  $K_2[{}^tBu_4Sn_2\{B(CN)_3\}_2]$  eine Schulter beobachtet, die einer nicht identifizierten Verunreinigung zugewiesen wird.

Aufgrund der guten Zugänglichkeit der Disilanverbindung  $K_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$  wurde exemplarisch in einer Folgereaktion eine Salzmetathese zum Silbersalz durchgeführt. Durch Lösen des Kaliumsalzes in Wasser und Zugabe einer Silbernitrat-Lösung wurde das entsprechende Silbersalz  $Ag_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$  in 85% Ausbeute isoliert (vgl. Schema 2.1.2.6).



Schema 2.1.2.6: Salzmetathese von  $K_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$  mit Silbernitrat zu  $Ag_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$ .

Um eine größere Flexibilität und Drehbarkeit des Moleküls zu erhalten, wurde versucht, das Disilan-Fragment durch ein Disiloxan-Fragment zu ersetzen (vgl. Schema 2.1.2.7).



Schema 2.1.4.3: Umsetzung von 1,3-Dichloro-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan mit  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$ .

Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 16 h gerührt, ohne dass ein merklicher Farbumschlag eintrat. Nach zwei Stunden bei 50 °C entfärbte sich die Reaktionsmischung, aber nach Aufarbeitung wurde nur ein Gemisch aus  $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ ,  $\text{K}_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]$ , Borsäure und weiteren, nicht identifizierten, Bor-Spezies erhalten.

### 2.1.3 Einkristallstrukturanalysen

Für geeignete Kristalle der Anionen  $[\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^-$  ( $\text{E} = \text{C} - \text{Ge}$ ) wurde das sterisch anspruchsvolle Benzyltriphenylphosphium-Kation gewählt. Für die Salzmetathese wurden die Kaliumsalze der Verbindungen in Wasser gelöst und mit Benzyltriphenylphosphoniumbromid versetzt. Die ausgefallenen Feststoffe wurden filtriert und mit Wasser gewaschen.<sup>[56]</sup>

Kristalle von  $[\text{BzPh}_3\text{P}][\text{Me}_3\text{CB}(\text{CN})_3]$  wurden durch langsames Verdampfen des Lösemittels aus einer Aceton-Lösung erhalten. Im Falle der Salze  $[\text{BzPh}_3\text{P}][\text{Me}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$  und  $[\text{BzPh}_3\text{P}][\text{Me}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]$  wurden geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse durch Diffusion von Hexan in gesättigte THF-Lösungen erhalten.<sup>[56]</sup> Alle drei Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Die Strukturen der Anionen sind in Abbildung 2.1.3.1 dargestellt. Von dem Salz  $[\text{BzPh}_3\text{P}][\text{Me}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$  ist es trotz verschiedener Kristallisationsversuche nicht gelungen, geeignete Kristalle für eine Röntgenbeugung zu erhalten.

Ausgewählte Bindungsparameter der Borat-Anionen sind in Tabelle 2.1.3.1 zusammengestellt.

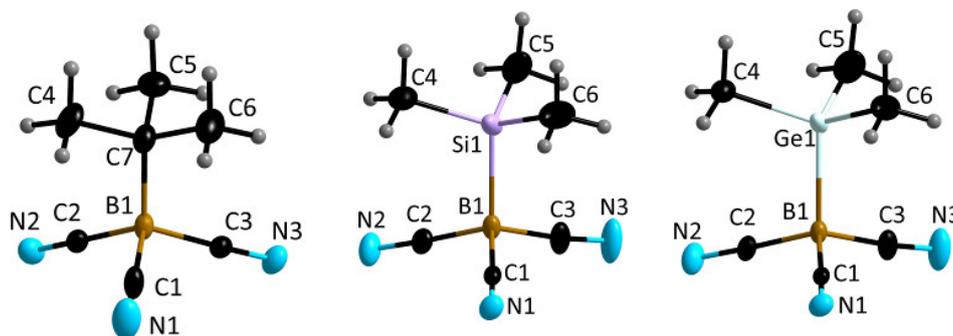


Abbildung 2.1.3.1: Die Formeleinheit der Anionen  $[\text{Me}_3\text{CB}(\text{CN})_3]^-$  (links),  $[\text{Me}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]^-$  (Mitte) und  $[\text{Me}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]^-$  (rechts) in ihren  $[\text{BzPh}_3\text{P}]^+$ -Salzen im Festkörper (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse des Kaliumsalzes  $\text{K}[\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$  wurden durch Abdampfen einer Aceton-Lösung aus Benzol erhalten. Von den Verbindungen  $\text{K}[\text{Ph}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$  wurden Kristalle durch langsames Verdampfen ihrer Aceton-Lösungen erhalten.

$\text{K}[\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , die anderen beiden Homologe  $\text{K}[\text{Ph}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$  jeweils in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ausgewählte Bindungsparameter sind auch in Tabelle 2.1.3.1 zusammengefasst. Die Strukturen der Anionen im Festkörper sind in Abbildung 2.1.3.2 zusammengestellt.

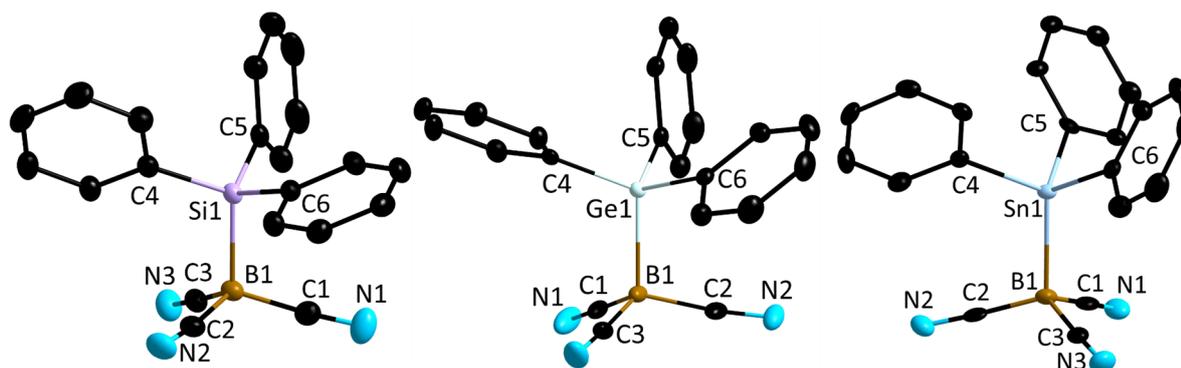


Abbildung 2.1.3.2: Die Formeleinheiten der Anionen  $[\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]^-$  (links),  $[\text{Ph}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]^-$  (Mitte) und  $[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]^-$  (rechts) in ihren  $\text{K}^+$ -Salzen (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 2.1.3.1:** Ausgewählte Bindungsparameter von  $[\text{BzPh}_3\text{P}][\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]$  (E = Si–Ge) und  $\text{K}[\text{Ph}_3\text{EB}(\text{CN})_3]$  (E = Si–Sn).<sup>[a]</sup>

Bindungsparameter	$[\text{BzPh}_3\text{P}][\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^{[\text{b}]}$			$\text{K}[\text{Ph}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^{[\text{b}]}$			
	C	Si	Ge	Si	Ge	$\text{Sn}^{[\text{c}]}$	$\text{Sn}^{[\text{c}]}$
$d(\text{B–E})$	163.2(3)	205.0(2)	211.1(2)	206.1(2)	211.4(2)	229.6(5)	233.1(5)
$d(\text{B–CN})$	160.5(3)	158.1(3)	157.8(3)	158.5(3)	158.2(3)	157.6(7)	157.9(7)
$d(\text{E–C})$	153.3(3)	186.9(3)	195.5(2)	187.9(1)	195.3(2)	214.2(4)	215.3(4)
$d(\text{C–N})$	114.4(3)	114.6(3)	114.8(3)	115.1(3)	114.5(3)	114.7(6)	114.5(6)
$\sphericalangle(\text{C–E–B})$	110.2(17)	109.5(1)	109.7(11)	109.7(8)	110.2(9)	112.8(1)	115.0(1)
$\sphericalangle(\text{NC–B–E})$	111.2(16)	108.0(1)	107.4(13)	107.4(12)	106.7(1)	106.5(3)	107.4(3)
$\sphericalangle(\text{NC–B–CN})$	107.7(16)	110.9(17)	111.5(17)	111.5(15)	111.7(1)	112.3(4)	111.5(4)

[a]  $d$  in pm,  $\sphericalangle$  in  $^\circ$ ; [b] ggf. Mittelwerte, [c] das  $[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]^-$ -Anion liegt in zwei verschiedenen Konformationen vor.

Die Borat-Anionen weisen alle eine verzerrt tetraedrische Struktur um das Boratom auf und weichen unterschiedlich stark vom idealen Tetraederwinkel ( $109.45^\circ$ ) ab. Zwischen den Cyanogruppen der Boratome wird dieser Winkel bei dem Kohlenstoff-Derivat  $[\text{Me}_3\text{CB}(\text{CN})_3]^-$  leicht unterschritten, bei den schwereren Homologen leicht überschritten. Dies ist auf eine nachlassende sterische Wechselwirkung mit zunehmendem B–E-Abstand zwischen den  $\text{R}_3\text{E}$ -Gruppen (R = Me, Ph) und den  $\text{B}(\text{CN})_3$ -Resten zurückzuführen. Dieser verlängert sich erwartungsgemäß, der homologen Reihe folgend, mit zunehmendem Kovalenzradius der Atome.

Die  $\text{Me}_3\text{C–B}$ -Bindung liegt mit 163.2(3) pm im erwarteten Bereich einer  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{–B}(\text{CN})_3$ -Bindung und auch die leichte Abweichung des Winkels (NC–B–CN) vom idealen Tetraederwinkel ist von

ähnlichen Molekülen bekannt.<sup>[17, 18, 57]</sup> Verglichen damit ist der Me<sub>3</sub>Si–B-Abstand mit 205.0(2) pm deutlich verlängert. Aber auch hier zeigt der Vergleich mit strukturell ähnlichen Molekülen eine gute Übereinstimmung des Bor–Silizium-Abstandes.<sup>[22, 58-60]</sup> Der Längenunterschied der Bindungen zum schwereren homologen Germanium ist nur schwach ausgeprägt, da Silizium- und Germanium-Atome nahezu identische van-der-Waals-Radien aufweisen (Si = 210 pm, Ge = 211 pm).<sup>[61]</sup> Der B–Ge-Abstand liegt mit 211 pm im typischen Bereich ähnlicher Verbindungen.<sup>[42, 49, 62, 63]</sup> Einen signifikanten Unterschied zwischen Methyl- und Phenylsubstituenten in der B–E-Bindungslänge kann weder bei den Silizium-, noch bei den Germaniumverbindungen festgestellt werden.

Der B–Sn-Bindungsabstand im Kaliumsalz K[Ph<sub>3</sub>SnB(CN)<sub>3</sub>] variiert je nach Konformation zwischen 229.6 pm und 233.1 pm (vgl. Abbildung 2.1.3.3), liegt aber damit im Bereich literaturbekannter Verbindungen.<sup>[13, 64]</sup> Die gestaffelte Anordnung, wie sie in der Abbildung 2.1.3.3 rechts dargestellt ist, weist aufgrund der geringeren sterischen Wechselwirkungen der Phenylringe des Tetrelrestes mit dem B(CN)<sub>3</sub>-Rest eine kürzere Bindungslänge auf. Bei der Verdrehung der Phenylringe in eine eher ekliptische Konformation verlängert sich aufgrund der höheren sterischen Abschirmung der Abstand um ca. 3.5 pm. Der Grund für die unterschiedlichen Konformationen der Anionen ist eine Minimierung der sterischen Wechselwirkungen der Phenylgruppen aufgrund der räumlichen Nähe im Festkörper. Dies wird bei der späteren Betrachtung der gebildeten zweidimensionalen Koordinationspolymere der Kaliumsalzen K[Ph<sub>3</sub>EB(CN)<sub>3</sub>] (E = Si–Sn) deutlich (vgl. Abbildung 2.1.3.10 und 2.1.3.11).

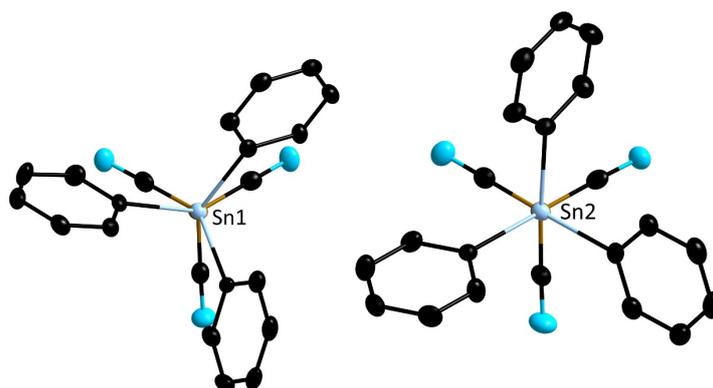


Abbildung 2.1.3.3: Darstellung der Anionen [Ph<sub>3</sub>SnB(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> in Blickrichtung entlang der B–E-Bindungen in den vorliegenden Konformationen.

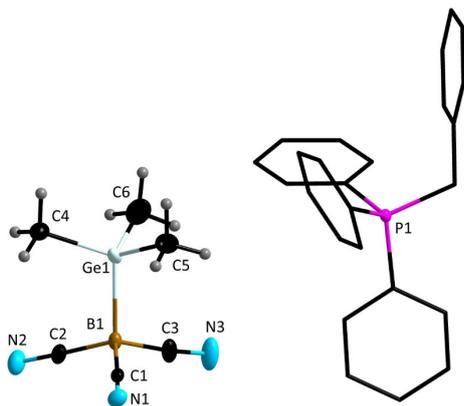


Abbildung 2.1.3.4: Formeleinheit der Verbindung  $[\text{BzPh}_3\text{P}][\text{Me}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]$  im Festkörper

Die Verbindungen  $[\text{BzPh}_3\text{P}][\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]$  ( $\text{E} = \text{C}-\text{Si}$ ) liegen im Festkörper isoliert voneinander vor, d. h. die Anionen bilden keine Koordinationspolymere oder netzwerkartige Strukturen (vgl. 2.1.3.4). Dies ist auf die sterisch anspruchsvollen Benzyltriphenylphosphonium-Kationen zurückzuführen, die keine Koordination zu den Stickstoffatomen der Cyanogruppen eingehen. Im Fall der Salze  $\text{K}[\text{Ph}_3\text{EB}(\text{CN})_3]$  ( $\text{E} = \text{Si}-\text{Sn}$ ) ist eine solche Koordination der Cyanogruppen über die Kaliumkationen möglich. So liegt  $\text{K}[\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$  als

zweidimensionales Koordinationspolymer der Form  $\infty[\text{K}\{\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3\}]$  vor. In Abbildung 2.1.3.5 ist ein Ausschnitt der Netzwerkstruktur dargestellt und in Abbildung 2.1.3.6 ein Ausschnitt des Strukturmotives gesondert gezeigt. Die Stickstoffatome  $\text{N1}$  und  $\text{N2}''$  koordinieren jeweils an die Kationen  $\text{K1}$  und  $\text{K1}'$  mit den Abständen  $\text{N1}-\text{K1}$  328.9(2) pm und  $\text{N1}-\text{K1}'$  313.6(2) pm, sowie  $\text{N2}''-\text{K1}$  275.7(2) pm und  $\text{N2}''-\text{K1}'$  290.3(2) pm. Das Stickstoffatom  $\text{N3}$  koordiniert einfach an ein Kaliumkation mit einem Atomabstand von 280.6(2) pm. Dieses Koordinationsmotiv kann als gestauchtes Oktaeder beschrieben werden mit den Winkeln von  $\text{K1}-\text{N1}-\text{K1}'$  67.35(4)°,  $\text{K1}-\text{N2}''-\text{K1}'$  78.04(5)°,  $\text{N1}-\text{K1}-\text{N1}'$  112.65(4)° und  $\text{N2}''-\text{K1}-\text{N2}'''$  101.97(5)°. Die Abstände zwischen den Kationen  $\text{K1}$  und  $\text{K1}'$  sind mit 356.46(10) pm kleiner als in elementarem Kalium (454 pm).<sup>[65]</sup> Die Kaliumkationen koordinieren noch zu jeweils einem Phenylring von zwei Triphenylsilyl-Einheiten. Die Abstände liegen mit 337.2(6) pm im Bereich typischer  $\text{K}-\text{C}_{\pi}(\text{aryl})$ -Bindungsabstände.<sup>[66]</sup> Die Ausbreitung des Stranges erfolgt entlang der  $c$ -Achse.

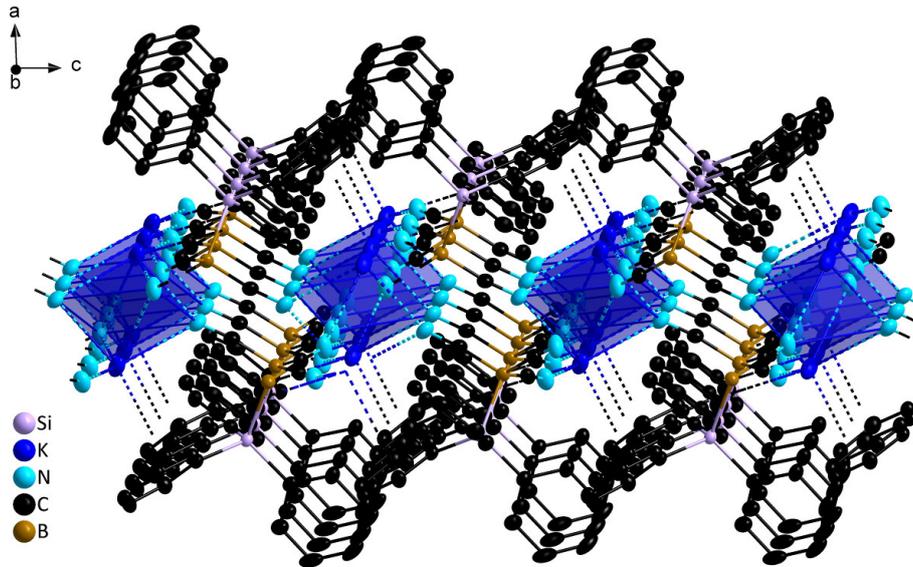


Abbildung 2.1.3.5: Ausschnitt aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur von  $\infty[\text{K}\{\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3\}]$  (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

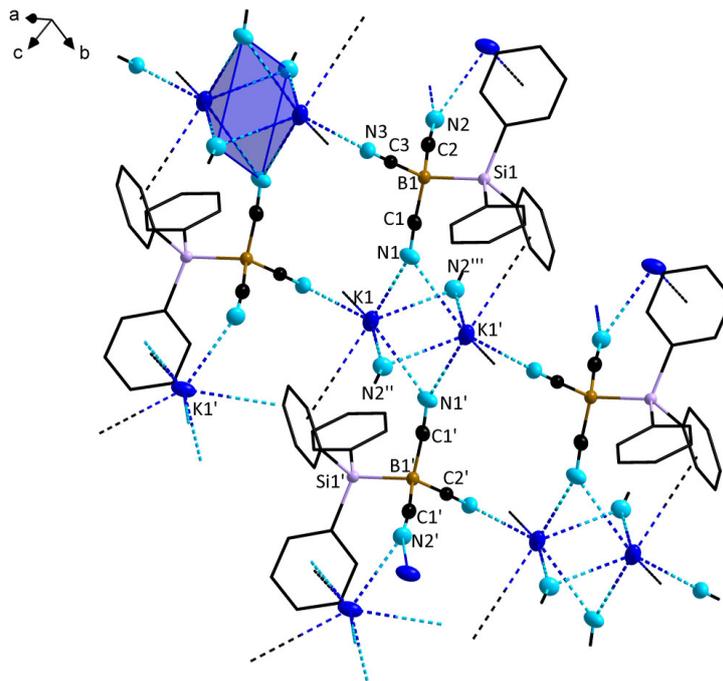


Abbildung 2.1.3.6: Ausschnitt des Strukturmotivs von  $\infty[\text{K}\{\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3\}]$  (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

$\text{K}[\text{Ph}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]$  liegt ebenfalls als zweidimensionales Koordinationspolymer  $\infty[\text{K}\{\text{Ph}_3\text{GeB}(\text{CN})_3\}]$  vor. In Abbildung 2.1.3.7 ist ein Ausschnitt aus dem Netzwerk abgebildet.

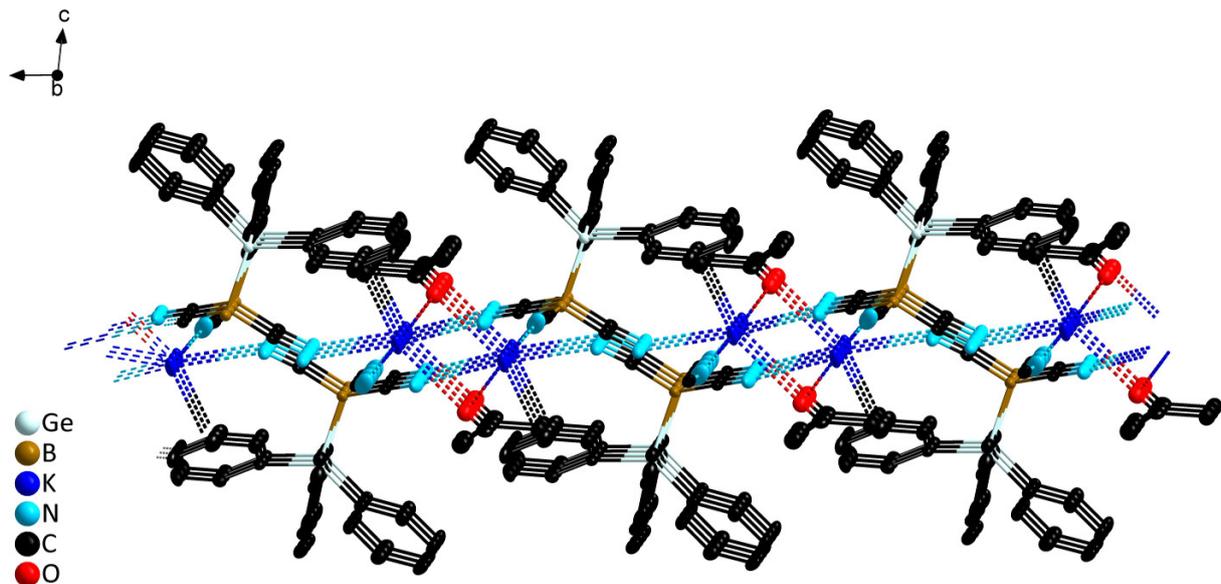


Abbildung 2.1.3.7: Ausschnitt aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur von  ${}^2_2[\text{K}\{\text{Ph}_3\text{GeB}(\text{CN})_3\}]$  (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Das Strukturmotiv von  ${}^2_2[\text{K}\{\text{Ph}_3\text{GeB}(\text{CN})_3\}]$  unterscheidet sich deutlich vom Strukturmotiv von  ${}^2_2[\text{K}\{\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3\}]$  (vgl. Abbildung 2.1.3.8). Die Germaniumverbindung enthält pro Formeleinheit ein Aceton-Molekül, an dessen Sauerstoffatom die Kaliumkationen K1 und K1' koordinieren. Die Abstände O1–K1 und O1–K1' liegen mit 280.6(2) und 285.4(14) pm im erwarteten Bereich, wie sie von ähnlichen Molekülen bekannt sind.<sup>[67, 68]</sup>

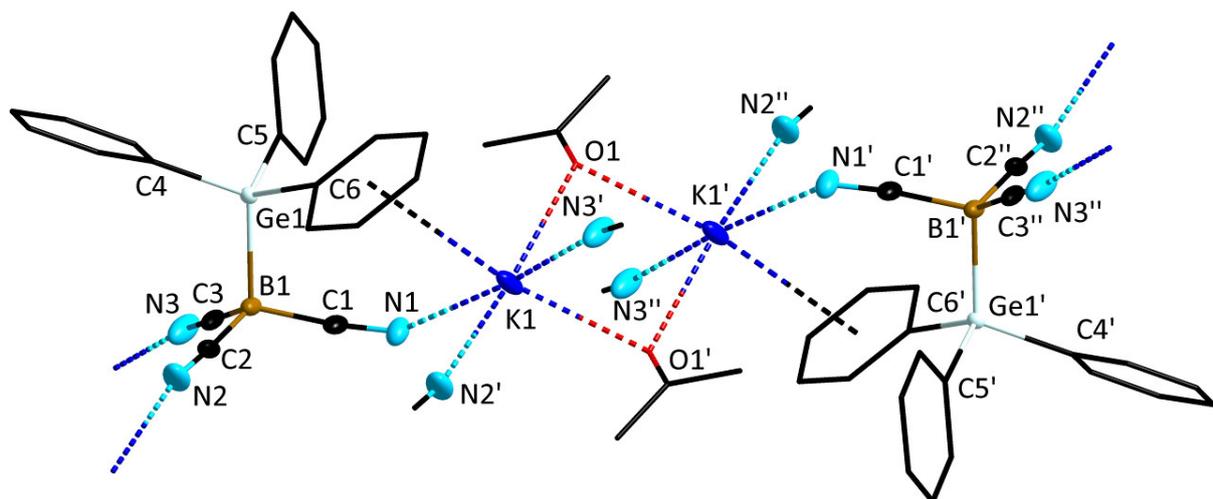


Abbildung 2.1.3.8: Ausschnitt des Strukturmotivs von  ${}^2_2[\text{K}\{\text{Ph}_3\text{GeB}(\text{CN})_3\}]$  (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Stickstoffatome N1–N3 der Cyanogruppen koordinieren jeweils an nur ein Kaliumkation und nicht wie in der leichteren Homologenverbindung an zwei. Bemerkbar ist dies auch an

einem dazu deutlich aufgeweiteten Abstand zwischen den Kationen K1 und K1' von 404.52(13) pm. Die Kaliumkationen wechselwirken hier nur mit einem Phenylring einer jeweiligen (Ph<sub>3</sub>Ge)-Gruppe. Diese Koordination ist mit 347.69(8) pm um 10 pm länger als in dem Kaliumsalz  $\overset{2}{\infty}$ [K{Ph<sub>3</sub>SiB(CN)<sub>3</sub>}]<sub>2</sub>. Die Koordinationssphären der Kaliumkationen sind damit stark verzerrte Oktaeder. In Abbildung 2.1.3.9 ist ein solches Oktaeder eingezeichnet, das zwischen drei Stickstoffatomen, die an K1 koordinieren, den beiden Sauerstoffatomen der Aceton-Moleküle und dem Centroid des Phenylringes aufgespannt ist. Der von N3'–K1–O1' aufgespannte Winkel beträgt nur 66.62(6)°, der Winkel zwischen N1–K1–O1' 121.84(5).

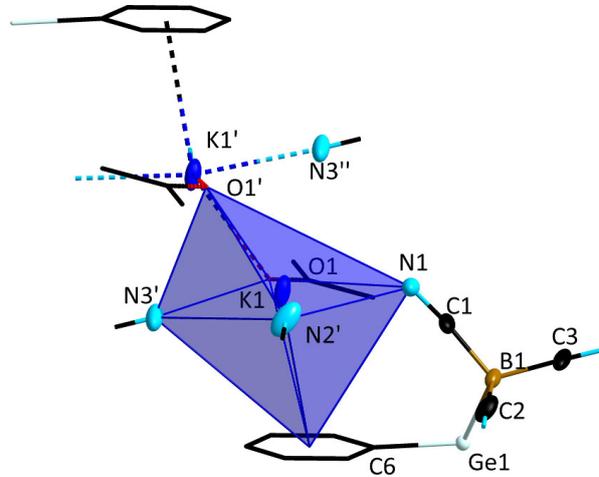


Abbildung 2.1.3.9: Darstellung des Koordinationsoktaeders um K1. Ausgewählte Winkel [°]: N3'–K1–C<sub>Cent</sub> 88.0(5), N1–K1–C<sub>Cent</sub> 82.5(5), N2'–K1–C<sub>Cent</sub> 78.7(6), O1–K1–C<sub>Cent</sub> 94.7(4).

Die Verbindung K[Ph<sub>3</sub>SnB(CN)<sub>3</sub>] liegt ebenfalls als zweidimensionales Koordinationspolymer der Form  $\overset{2}{\infty}$ [K{Ph<sub>3</sub>SnB(CN)<sub>3</sub>}] vor (vgl. Abbildung 2.1.3.10). Wie bei den leichteren Homologen, ordnen sich die hydrophoben Phenylreste in einer, nach außen gerichteten Ebene zusammen und die ionischen Bestandteile lagern sich in Schichten zusammen.

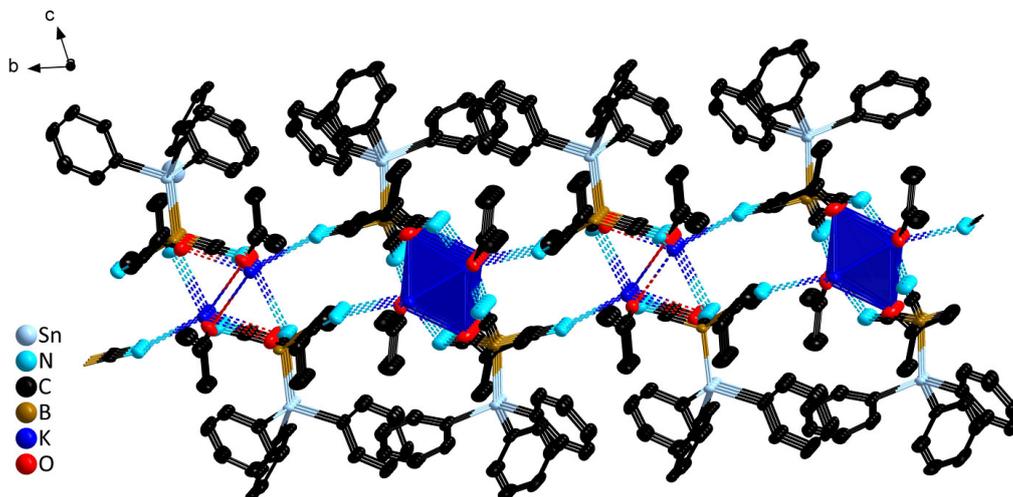


Abbildung 2.1.3.10: Ausschnitt aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur von  $\overset{2}{\infty}$ [K{Ph<sub>3</sub>SnB(CN)<sub>3</sub>}] (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Abbildung 2.1.3.11 zeigt einen Ausschnitt der vorherrschenden Struktur motive des Kaliumsalzes von  $\overset{2}{\infty}$ [K{Ph<sub>3</sub>SnB(CN)<sub>3</sub>}] im Kristall.

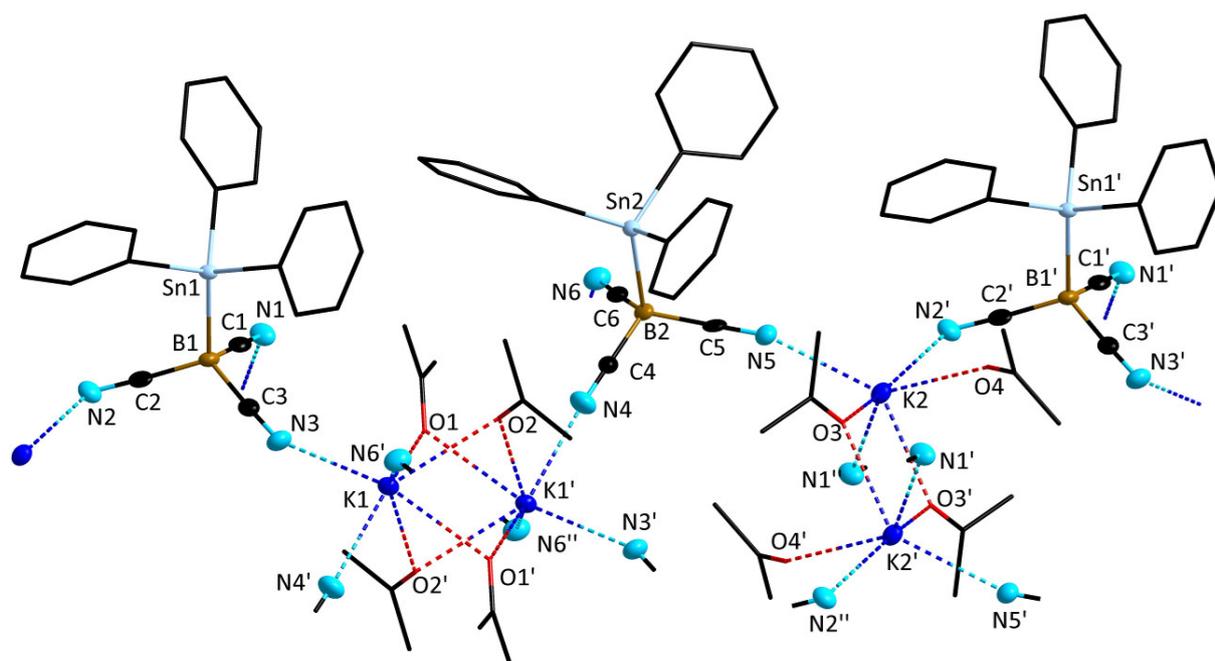


Abbildung 2.1.3.11: Ausschnitt des Strukturmotivs der Verbindung  $2[K\{Ph_3SnB(CN)_3\}]$  (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Verbindung enthält pro Formeleinheit vier Aceton-Moleküle, die sich über Koordination der Sauerstoffatome mit den Kaliumkationen K1 und K1' zu einem gestauchten Oktaeder zusammenfügen (vgl. Abbildung 2.1.3.13. links). Die Kaliumkationen sind dabei zusätzlich an die Stickstoffatome N3, N4 und N6 koordiniert. Die Winkel K1–Cent.–O2 (90.40(10)°), K1–Cent.–O2 (90.68(10)°), K1–Cent.–O2' (89.61(10)°) und K1–Cent.–O1' (89.31(10)°), die um das gedachte Centroid zwischen K1 und K1' aufgespannt sind, liegen im Bereich eines nahezu perfekten Oktaeders. Die Eckenraum-Winkel K1–O1–K1' (79.42(9)°), K1–O2–K1' (78.19(9)°), O1–K1–O1' (100.58(9)°), sowie O2–K1–O2' (101.81(9)°) weichen jeweils um ca. 10° vom 90° Winkel ab und zeigen somit die gestauchte Form des Koordinationsmotives.

In dem zweiten vorherrschenden Strukturmotiv, das in Abbildung 2.1.3.12 rechts dargestellt ist, koordinieren nur zwei Aceton Moleküle an beide Kaliumkationen und die anderen beiden enthaltenen Lösemittelmoleküle koordinieren jeweils einfach an ein Kaliumkation.

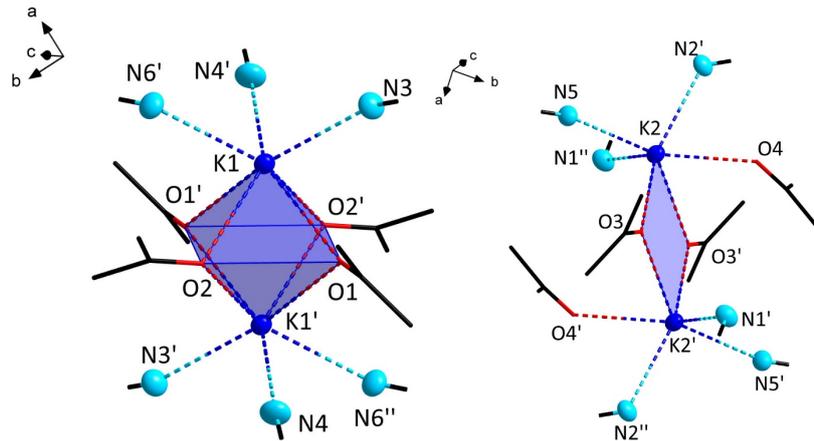


Abbildung 2.1.3.12: Koordinative Umgebungen der Kaliumkationen in  ${}^2_{\infty}[K\{Ph_3SnB(CN)_3\}]$  (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Geeignete Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse der zweifach borylierten Verbindung  $K_2[Me_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$  konnten durch Eindampfen einer Aceton/THF-Lösung erhalten werden und Kristalle der Verbindung  $K_2[Ph_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$  wurden durch Eindampfen einer THF-Lösung erhalten. Die Strukturen der Anionen sind in Abbildung 2.1.3.13 dargestellt. In Tabelle 2.1.3.2 sind die wichtigsten Bindungsparameter aufgelistet.

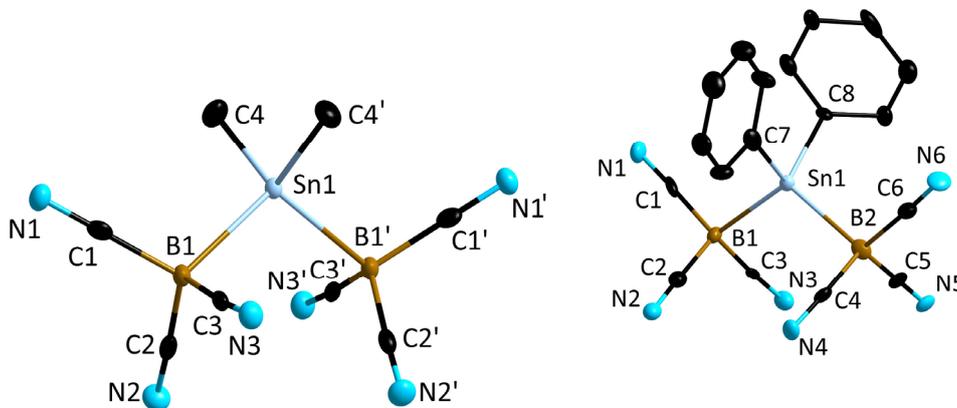


Abbildung 2.1.3.13: Die Formeleinheiten der Anionen  $[Me_2Sn\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$  (links) und  $[Ph_2Sn\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$  (rechts) in ihren  $K^+$ -Salzen (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht nicht dargestellt.

**Tabelle 2.1.3.2:** Ausgewählte Bindungsparameter der Kaliumsalze  $K_2[Me_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$  und  $K_2[Ph_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$ . Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Bindungsparameter der beiden konformer Anionen in der Verbindung  $K[Ph_3SnB(CN)_3]$  aus Tabelle 2.1.3.1 aufgenommen.<sup>[a,b]</sup>

Bindungsparameter	$[Me_2Sn\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$	$[Ph_2Sn\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$	$[Ph_3SnB(CN)_3]^{-[c]}$	$[Ph_3SnB(CN)_3]^{-[c]}$
$d(B-Sn)$	232.2(5)	230.3(15)	229.6(5)	233.1(5)
$d(B-CN)^{[b]}$	157.5(8)	157.8(2)	157.6(7)	157.9(7)
$d(Sn-C)^{[b]}$	215.0(5)	214.7(12)	214.2(4)	215.3(4)
$d(C-N)^{[b]}$	114.6(6)	114.7(13)	114.7(6)	114.5(6)
$\angle(B-Sn-B)^{[b]}$	106.1(3)	110.5(3)	/	/
$\angle(C-Sn-C)^{[b]}$	108.5(3)	107.2(3)	112.8(1)	115.0(1)
$\angle(NC-B-Sn)^{[b]}$	107.5(3)	107.5(9)	106.5(3)	107.4(3)
$\angle(NC-B-CN)^{[b]}$	111.3(4)	111.3(11)	112.3(4)	111.5(4)

[a]  $d$  in pm,  $\angle$  in  $^\circ$ ; [b] Mittelwerte; [c] Das Anion liegt in zwei unterschiedlichen Konformationen vor.

$K_2[Me_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$  kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_12_12$  mit  $Z = 4$  und  $K_2[Ph_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$  in der monoklinen Raumgruppe  $Cc$  mit  $Z = 4$ . Die Bindungslängen des zweifach borylierten Phenyl-Derivats zeigen keine besonderen Auffälligkeiten, verglichen mit der einfach borylierten Verbindung  $K[Ph_3SnB(CN)_3]$ , und liegen ebenfalls im erwarteten Bereich ähnlicher Strukturen. Aufgrund der beiden  $B(CN)_3$ -Gruppen am Zentralatom können diese Verbindungen dreidimensionale, koordinative Netzwerke ausbilden (Abbildung 2.1.3.14). Die Anionen richten sich in Schichten aus und werden von Strängen von Kaliumkationen durchzogen. Insgesamt sind vier verschiedene Orientierungen der Anionen erkennbar. Ein entsprechendes Strukturmotiv ist in Abbildung 2.1.3.15 gezeigt.

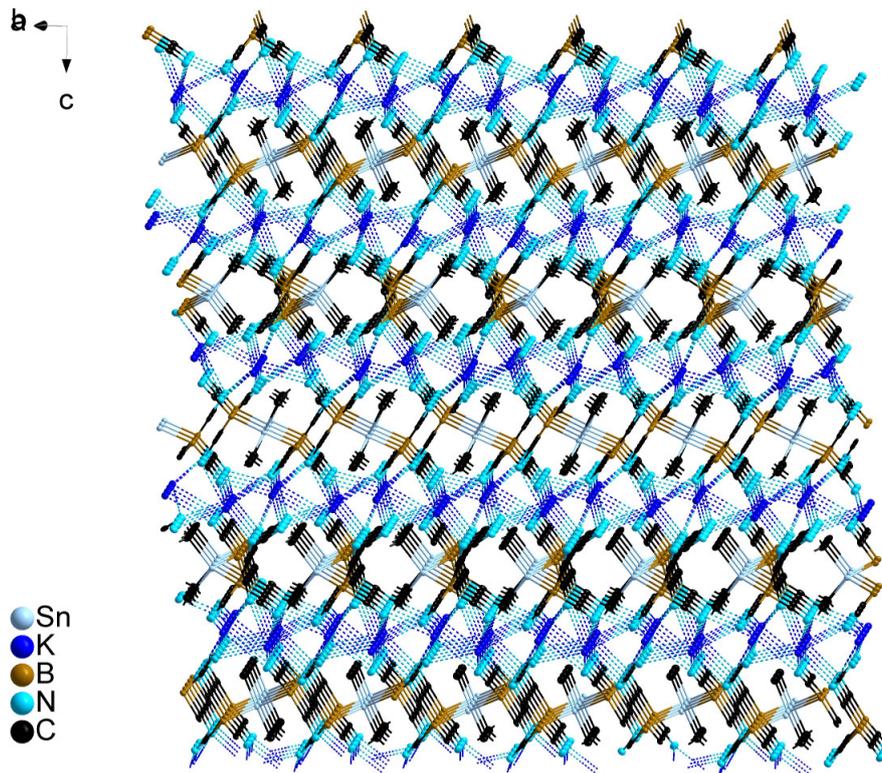


Abbildung 2.1.3.14: Ausschnitt aus der dreidimensionalen Netzwerkstruktur des Kaliumsalzes  ${}^3_2[\text{K}\{\text{Me}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2}]$ . (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht nicht dargestellt.

Die Stickstoffatome koordinieren an die Kaliumkationen. Die Atomabstände von 279.9(5)–293.5(5) pm sind dabei im erwarteten Bereich von typischen Kalium-Cyanogruppen-Wechselwirkungen.<sup>[23, 57, 69]</sup> Die Umgebung um das Zinn-Atom ist mit den Winkeln B–Sn–B von  $106.1(3)^\circ$  und C–Sn–C von  $108.5(3)^\circ$  als leicht verzerrt tetraedrisch anzusehen.

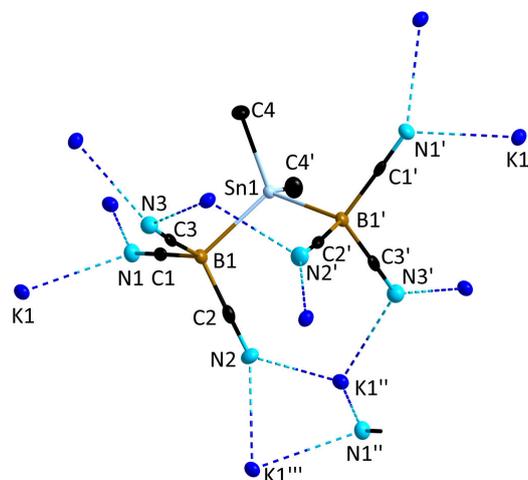


Abbildung 2.1.3.15: Darstellung des Strukturmotivs von  ${}^3_2[\text{K}\{\text{Me}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2}]$ . (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht nicht dargestellt.

In der phenylsubstituierten Verbindung  $K_2[Ph_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$  ist der C–Sn–C-Winkel mit  $107.2(3)^\circ$  trotz des größeren sterischen Anspruchs der Phenylgruppen kleiner, verglichen mit dem methylierten Derivat. Der aufgespannte Winkel B–Sn–B ist mit  $110.5(3)^\circ$  leicht aufgeweitet.

Das Kaliumsalz des Dianions  $[Ph_2Sn\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$  kristallisiert mit zwei THF-Molekülen pro Formeleinheit, die über die Sauerstoffatome an die beiden Kationen K1 und K2 koordinieren (Abbildung 2.1.3.16). Die Atomabstände zwischen den Kaliumkationen und den Sauerstoffatomen liegen in einem Bereich von 283.7(8) bis 293(9) pm. Das Kaliumkation K1 koordiniert über die Stickstoffatome N1', N2', N4' und N5 mit Atomabständen von 274.85(12) bis 291.1(9) pm und das Kation K2 über die Stickstoffatome N2', N3, N5 und N6' mit Bindungslängen von 272.6(11) bis 288.3(9) pm.

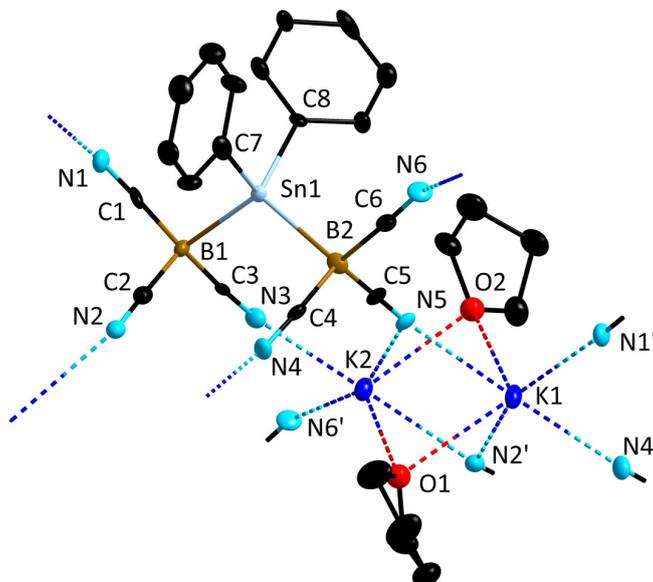


Abbildung 2.1.3.16: Darstellung des Strukturmotivs von  $\infty[K_2\{Ph_2Sn\{B(CN)_3\}_2\}]$ . (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht nicht dargestellt.

In Abbildung 2.1.3.17 ist ein Ausschnitt der dreidimensionalen Netzwerkstruktur von  $\infty[K_2\{Ph_2Sn\{B(CN)_3\}_2\}]$  abgebildet. Die THF-Moleküle, in den Hohlräumen zwischen den Strängen, sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

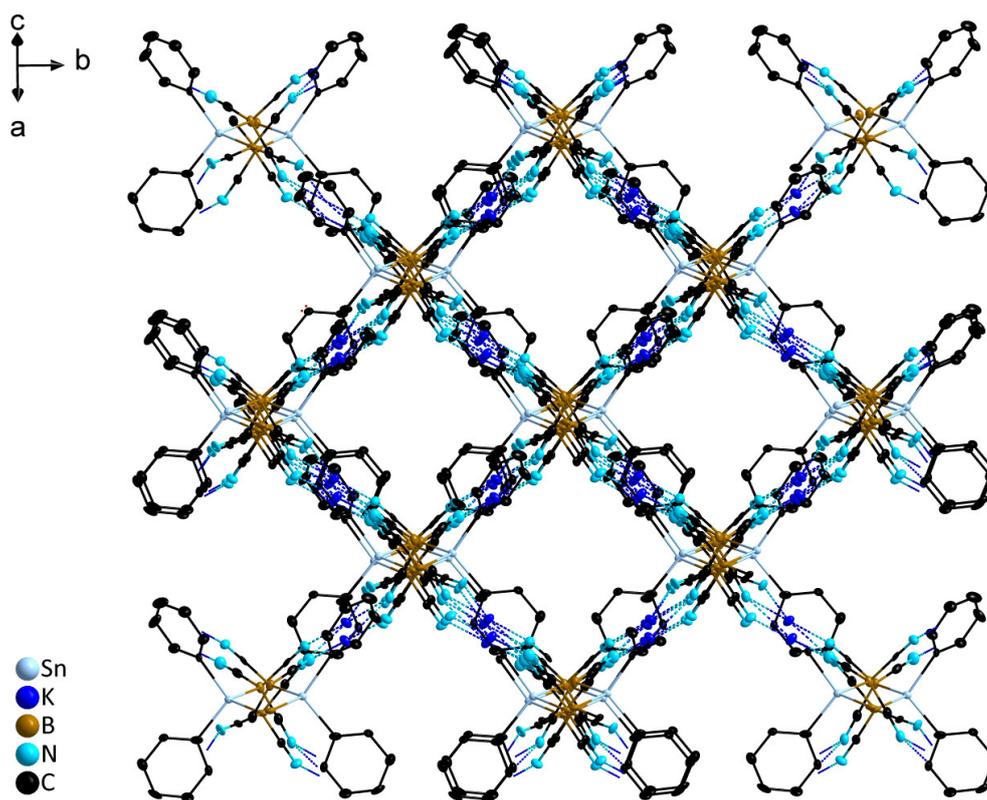


Abbildung 2.1.3.17: Ausschnitt aus der dreidimensionalen Netzwerkstruktur von  ${}^3_2[\text{K}\{\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2\}]$ . Die Lösemittelmoleküle in den Hohlräumen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht nicht dargestellt.

Geeignete Kristalle von  $\text{K}_2[\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  wurden durch Eindampfen einer gesättigten Aceton/THF-Lösung erhalten. Kristalle des Silbersalzes  $\text{Ag}_2[\text{Me}_4\text{Si}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  wurden aus einer gesättigten DMSO-Lösung erhalten. Das Distannan-Derivat  $\text{K}_2[\text{tBu}_4\text{Sn}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  wurde aus einer gesättigten Wasser/Acetonitril-Lösung bei einer Temperatur von 6 °C erhalten. Alle Salze kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 1$  für die Silber- und  $Z = 2$  für die Kaliumsalze der Disilanborate. Das Kaliumsalz der Distannanverbindung kristallisiert mit  $Z = 4$ . Wichtige Strukturparameter dieser Anionen sind in Tabelle 2.1.3.3 zusammengefasst. Obwohl auch diese Borate zwei  $\text{B}(\text{CN})_3$ -Gruppen haben, bildet nur das Kaliumsalz des Dianions  $[\text{Me}_4\text{Si}_2\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$  dreidimensionale Netzwerkstrukturen aus (vgl. Abbildung 2.1.3.18). Die Bindungslängen im Disilan-Derivat liegen dabei in einem ähnlichen Bereich, wie analoge Bindung in den methylierten und phenylierten Monoanionen. Die Silizium-Silizium-Bindung liegt mit 324.44(11) pm im Bereich typischer Bindungslängen ähnlicher Moleküle.<sup>[70-72]</sup>

**Tabelle 2.1.3.3:** Ausgewählte Bindungsparameter von  $K_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$ ,  $Ag_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$  und  $K_2[{}^tBu_4Sn_2\{B(CN)_3\}_2]$ .<sup>[a]</sup>

Bindungsparameter	$K_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$	$Ag_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$	$K_2[{}^tBu_4Sn_2\{B(CN)_3\}_2]$
$d(B-E)^{[b]}$	206.2(4)	206.1(6)	233.9(8)
$d(B-CN)^{[b]}$	158.1(5)	157.5(7)	157.1(12)
$d(E-C)^{[b]}$	187.8(4)	187.5(6)	222.2(7)
$d(C-N)^{[b]}$	114.5(5)	114.3(7)	114.3(13)
$d(E-E)$	234.44(11)	234.3(3)	284.58(6)
$\sphericalangle(B-E-E)^{[b]}$	111.0(10)	109.7(2)	110.1(2)
$\sphericalangle(C-E-C)^{[b]}$	108.7(2)	109.3(3)	109.8(3)
$\sphericalangle(NC-B-E)^{[b]}$	108.6(2)	108.2(3)	109.7(6)
$\sphericalangle(NC-B-CN)^{[b]}$	110.3(3)	110.8(4)	109.2(2)

[a]  $d$  in pm,  $\sphericalangle$  in °; [b] Mittelwerte

Die Kaliumkationen werden über jeweils drei Stickstoffatome koordiniert. Die Atomabstände zeigen mit 277.8(3)–280.3(3) pm keine Auffälligkeiten und sind mit den Werten der bereits besprochenen Strukturen im Einklang. Das Salz kristallisiert mit vier THF-Molekülen, die die Kaliumkationen koordinativ umgeben. In Abbildung 2.1.3.19 ist ein Ausschnitt des Strukturmotives abgebildet.

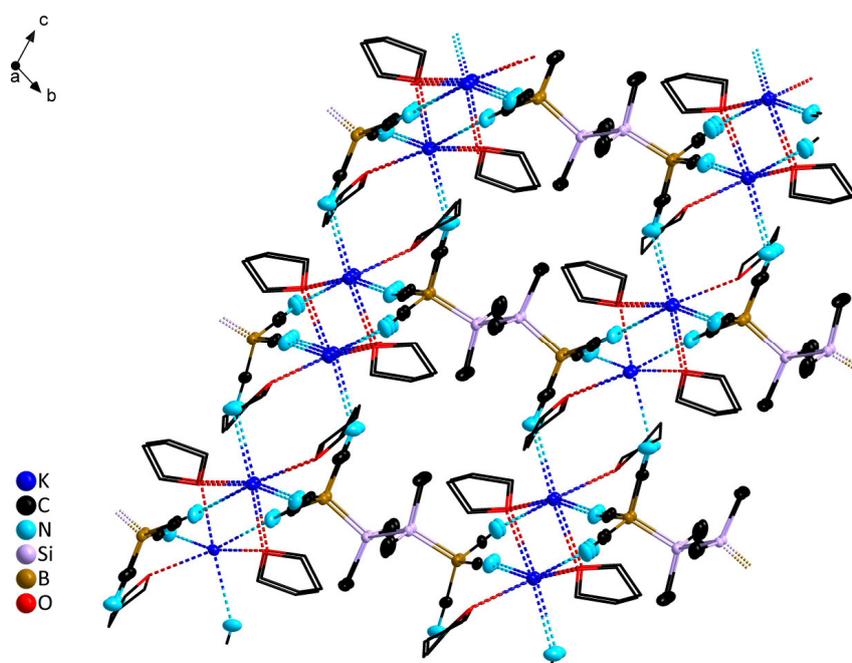


Abbildung 2.1.3.18: Ausschnitt aus der dreidimensionalen Netzwerkstruktur von  $\infty_3[K_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]]$  (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht nicht dargestellt.

Die koordinative Umgebung der Kaliumkationen ist ähnlich zu dem in Abbildung 2.1.3.12 rechts dargestellten Strukturmotiv. Die Abstände zwischen den Kationen K1 und K1' betragen 423.4(2) pm und zwischen K2 und K2' 424.5(2) pm. Dementsprechend sind die Winkel K1–O1–K1' (100.50(7)°) und K2–O3–K2' (100.03(7)°) fast gleich groß. Je ein THF-Molekül koordiniert einfach an ein Kaliumkation und nicht überbrückend. Die Atomabstände liegen im Bereich von 270.5(3)–271.6(3) pm und sind damit verkürzt im Vergleich zu den überbrückenden Sauerstoff–Kalium-Abständen. Diese liegen im Bereich von 273.6(2)–277.2(2) pm.

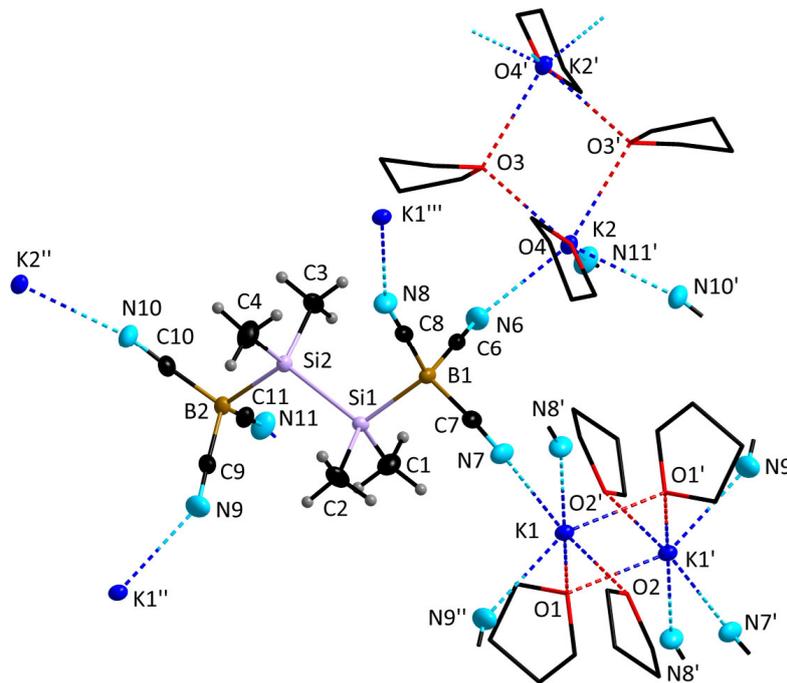


Abbildung 2.1.3.19: Ausschnitt des Strukturmotivs von  $\frac{2}{3}[K_2\{Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2\}]$  (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Umsetzung zum Silbersalz führt zu keinen Änderungen der Strukturparameter im Anion, aber die Netzwerkstruktur bildet sich nur noch zweidimensional aus (vgl. Abbildung 2.1.3.20). Die Bildung dreidimensionaler Netzwerke wird durch die Koordination des Sauerstoffatoms eines DMSO-Moleküls an das Silberkation unterbunden. Die Stickstoff–Silber-Abstände liegen im Bereich von 222.1(4) bis 226.4(4) pm und sind im Einklang mit literaturbekannten Verbindungen.<sup>[31, 73]</sup> Der Silber–Sauerstoff-Abstand ist mit 240.1(3) pm ebenfalls in einem Bereich, der zu erwarten ist.<sup>[74, 75]</sup>

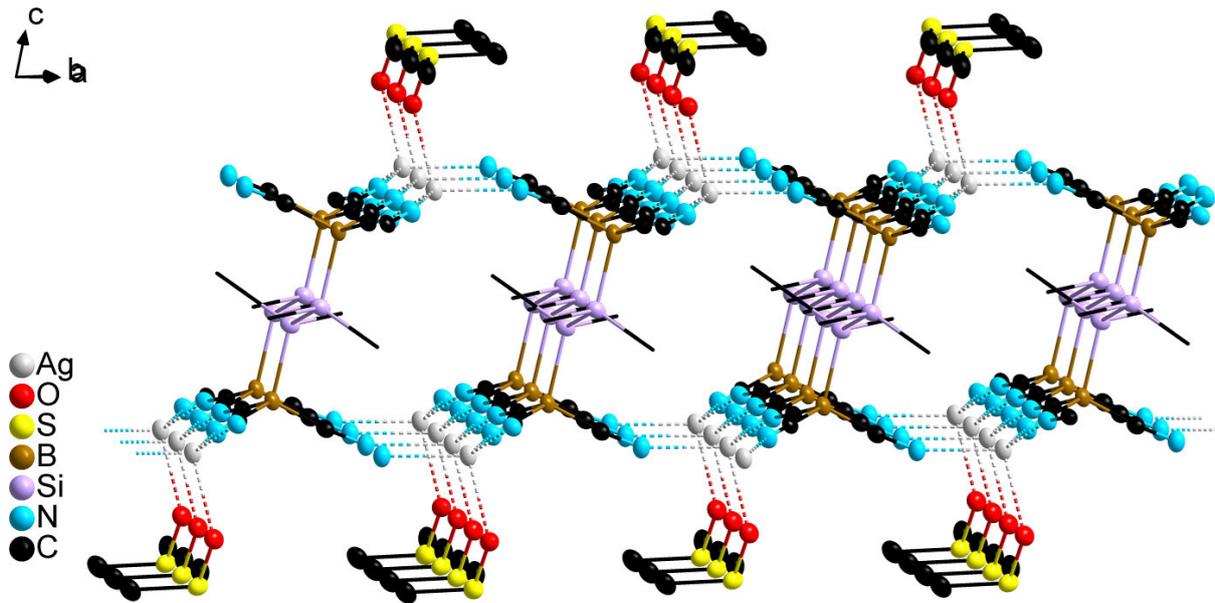


Abbildung 2.1.3.20: Ausschnitt aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur von  ${}^2[\text{Ag}_2\{\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2\}]$  (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht nicht dargestellt.

Das Silber(I)-Kation in der Molekülstruktur von  $\text{Ag}_2[\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  wird verzerrt tetraedrisch von drei Stickstoffatomen der Cyanogruppen und einem Sauerstoffatom des DMSO-Moleküls koordiniert (vgl. Abbildung 2.1.3.21).

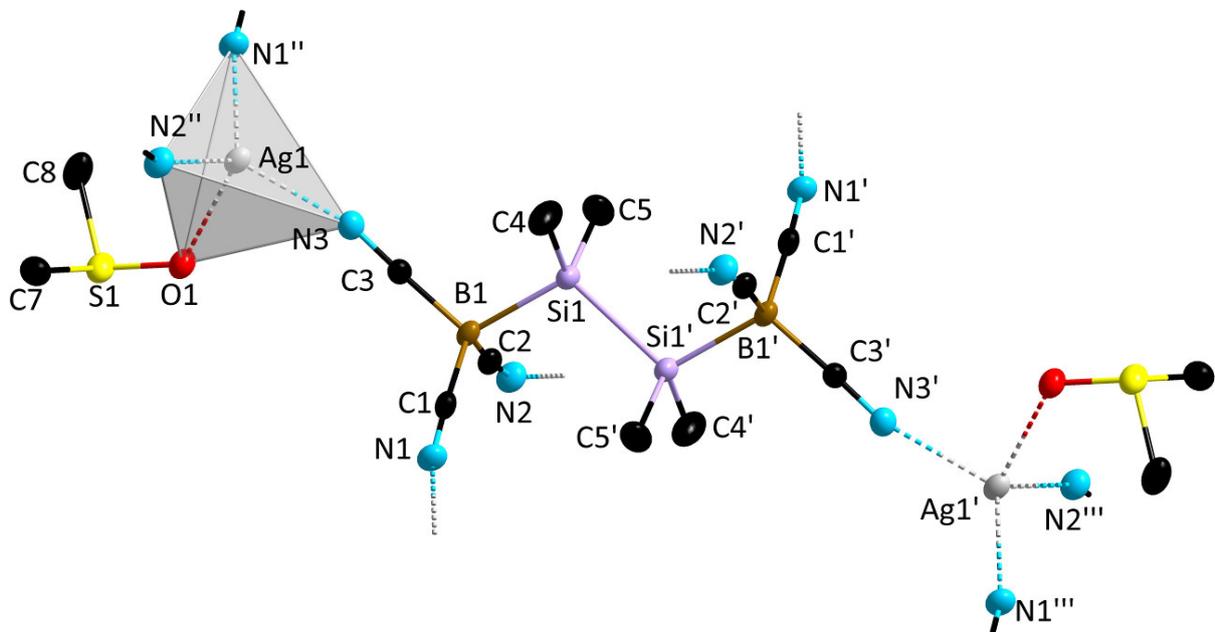


Abbildung 2.1.3.21: Ausschnitt des Strukturmotivs der zweidimensionalen Netzwerkstruktur der Verbindung  ${}^2[\text{Ag}_2\{\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2\}]$  (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht nicht dargestellt.

Die Winkel  $N1''-Ag1-N2''$  ( $111.72(16)^\circ$ ),  $N1''-Ag1-N3$  ( $120.05(16)^\circ$ ),  $N2''-Ag1-N3$  ( $115.93(15)^\circ$ ) und  $O1-Ag1-N1''$  ( $113.05(14)^\circ$ ) überschreiten den idealen Tetraederwinkel von  $109.45^\circ$  jedoch deutlich, wohingegen die Winkel  $O1-Ag1-N2''$  ( $101.71(14)^\circ$ ) und  $O1-Ag1-N3$  ( $90.77(13)^\circ$ ) den idealen Tetraederwinkel deutlich unterschreiten.

Beide Disilanstrukturen nehmen aufgrund der geringen Größe der Methylgruppen an den Siliziumatomen eine *trans*-Konformation ein. Wegen den sterisch wesentlich anspruchsvolleren *tert*-Butyl-Gruppen liegt das Distannan  $K_2[{}^tBu_4Sn_2\{B(CN)_3\}_2]$  in einer *cis*-Konformation vor (vgl. 2.1.3.22). Der Torsionswinkel zwischen den Atomen  $B1-Sn1-Sn2-B2$  beträgt knapp  $39^\circ$ .

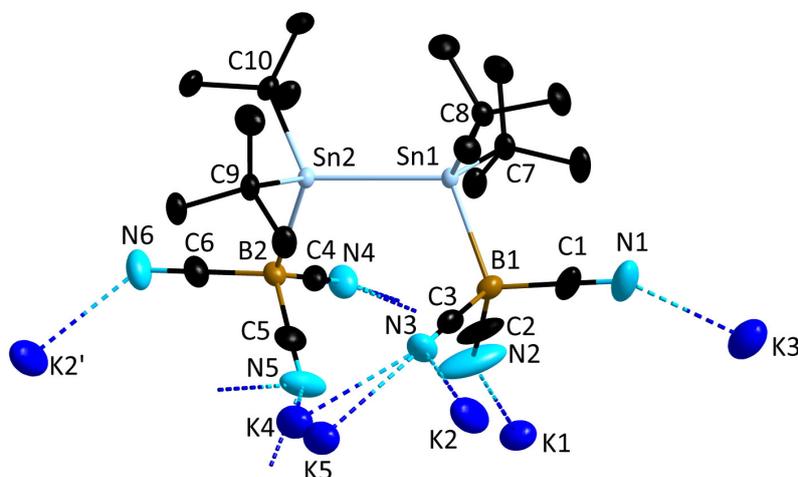


Abbildung 2.1.3.22: Ausschnitt des Strukturmotivs aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur der Verbindung  $\infty[K_2[{}^tBu_4Sn_2\{B(CN)_3\}_2]]$  (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht nicht dargestellt.).

Die Atomabstände zeigen keine besonderen Auffälligkeiten zum methylierten  $K[Me_3SnB(CN)_3]$ . Die Bindungslänge der Atome  $Sn1$  und  $Sn2$  ist mit  $284.58(6)$  pm im Bereich bekannter Zinn–Zinn-Einfachbindungen.<sup>[76-78]</sup> Die *cis*-Konfiguration der Borylgruppen zueinander verhindert die Ausbildung dreidimensionaler Strukturen und ein zweidimensionales System mit den in Abbildung 2.1.3.23 dargestellten Kanälen bildet sich aus. Die Kaliumkationen sind über mehrere Positionen fehlgeordnet. Enthaltene Acetonitril-Moleküle konnten nicht eindeutig positioniert werden und wurden deswegen entfernt. Der Beitrag zu den Strukturfaktoren wurde durch inverse Fourier-Transformation mittels der SQUEEZE-Routine von dem Programm PLATON gesichert.<sup>[79-81]</sup>

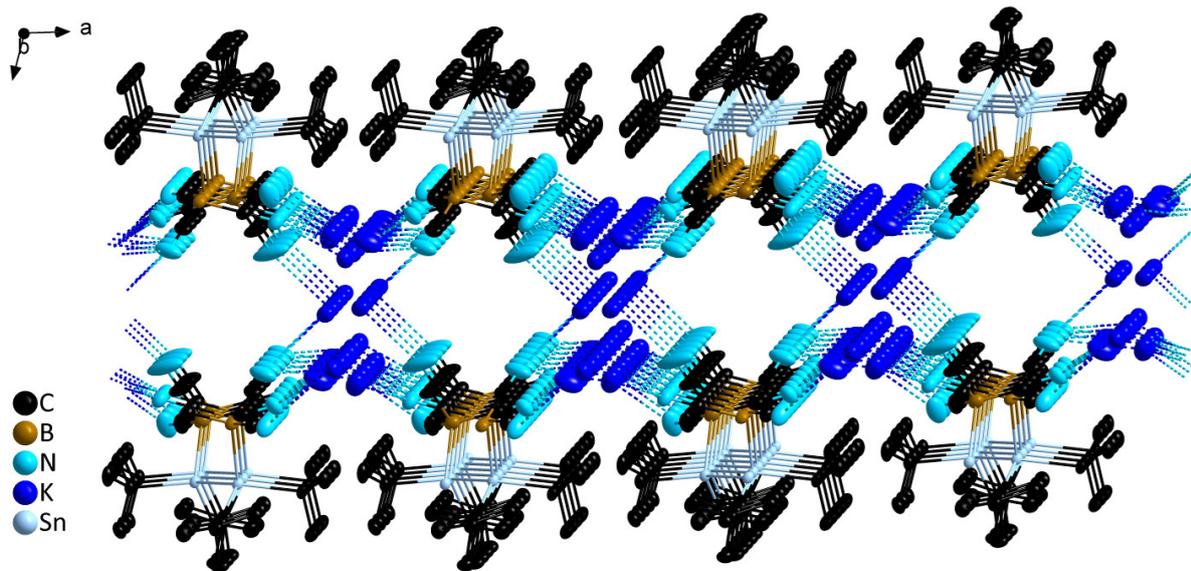


Abbildung 2.1.3.23: Darstellung der zweidimensionalen Netzwerkstruktur  ${}^2_2[\text{K}_2\{\text{}^t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2\}]$  (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersicht nicht dargestellt.

Die Kanäle in dieser Verbindung breiten sich entlang der *b*-Achse aus. Wie bereits angesprochen, richten sich die großen, hydrophoben Alkylreste in die Peripherie aus und die nach innen gerichteten Komponenten sind ionischer Natur.

### 2.1.4 NMR-Spektroskopie

Die synthetisierten Salze mit präziser Tetrel–Bor-Bindung bestehen aus Elementen, die alle NMR-aktive Isotope haben und somit NMR-spektroskopisch zugänglich sind (Tabelle 2.1.4.1).

Tabelle 2.1.4.1: Übersicht über die wichtigsten Isotope von Wasserstoff, Bor und den Elementen der Tetrelgruppe, mit natürlichen Häufigkeiten und Kernspins.

Element	Isotop	nat. Häufigkeit[%]	Kernspin
Wasserstoff	<sup>1</sup> H	99.99	0.5
	<sup>2</sup> H	0.01	1
Bor	<sup>10</sup> B	19.9	3
	<sup>11</sup> B	80.1	1.5
Kohlenstoff	<sup>12</sup> C	98.9	0
	<sup>13</sup> C	1.1	0.5
Silizium	<sup>28</sup> Si	92.2	0
	<sup>29</sup> Si	4.7	0.5
	<sup>30</sup> Si	3.1	0
Germanium	<sup>72</sup> Ge	27.4	0
	<sup>73</sup> Ge	7.8	4.5
	<sup>74</sup> Ge	36.5	0
	<sup>76</sup> Ge	7.8	0
Zinn	<sup>115</sup> Sn	0.34	0.5
	<sup>116</sup> Sn	14.5	0
	<sup>117</sup> Sn	7.7	0.5
	<sup>118</sup> Sn	24.2	0
	<sup>119</sup> Sn	8.6	0.5
	<sup>120</sup> Sn	32.6	0
Blei	<sup>204</sup> Pb	1.4	0
	<sup>206</sup> Pb	24.1	0
	<sup>207</sup> Pb	22.1	0.5
	<sup>208</sup> Pb	52.4	0

Aufgrund dieser natürlichen Zusammensetzung der Elemente bestehen die synthetisierten Verbindungen aus einem Gemisch verschiedener Isotope und werden entsprechend als Isotopologe bezeichnet.<sup>[82]</sup> Die Konsequenz dieser Verteilung kann an den Aufspaltungsmustern der Resonanzsignale der Isotope der jeweiligen Element- oder Borkerne beobachtet werden. In den NMR-Spektren der messbaren Tetrelkerne wird die Aufspaltung in zwei Signalsätze beobachtet; ein Quartett, resultierend aus der Wechselwirkung des Element-Kernspins mit dem <sup>11</sup>B-Kern (Kernspin  $I = 1.5$ ) und ein Septett, aufgrund der Wechselwirkung mit dem <sup>10</sup>Bor-Kern (Kernspin  $I = 3$ ). Generell kann die Multiplizität der Signale des betrachteten Systems nach Formel (1) berechnet werden:<sup>[83]</sup>

$$M_E = m * 2I + 1 \quad (1)$$

mit  $M_E$  = Multiplizität der beobachteten Linien im NMR-Spektrum von E;  
 $m$  = Anzahl chemisch äquivalenter Kerne  
 $I$  = Kernspin des betrachteten Kerns

Somit ergibt sich für ein AX<sub>2</sub>-System, was zwei <sup>11</sup>B(CN)<sub>3</sub>-Gruppen an einem Elementatom entspricht, eine Aufspaltung des Signals in ein Quartett von Quartetts. Entsprechend ergibt sich eine Quartett von Septett-Aufspaltung für die gemischten <sup>11/10</sup>B(CN)<sub>3</sub>-Isotopologe und eine Septett von Septett-Aufspaltung mit <sup>10</sup>B(CN)<sub>3</sub>-Gruppen. Aufgrund der geringen Intensitäten sind die letzteren Aufspaltungen jedoch kaum zu beobachten.

Um die zusätzliche Aufspaltung der Resonanz von E aufgrund der Wechselwirkung mit den Kernspins benachbarter Protonen zu unterdrücken (drei Methylgruppen am betrachteten Element würden im entsprechenden E-NMR-Spektrum die detektieren Signale jeweils in ein Dezett aufspalten), werden diese Experimente unter Protonenentkopplung aufgenommen.

Weitere Aufspaltungen des Resonanzsignals von benachbarten Kernen wie <sup>13</sup>C und <sup>15</sup>N können aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit und der damit verbundenen geringen Intensität vernachlässigt werden.

Die Zusammensetzung der beobachteten Signale in den <sup>11</sup>B-NMR-Spektren, vor allem gut bei den Zinn-Bor-Verbindungen aufgrund der großen <sup>119/117</sup>Sn-<sup>11</sup>B-Kopplungen zu sehen, resultieren nicht aus einem etwaigen Triplet oder Satelliten, sondern aus der Überlagerung mehrerer isotopologer Verbindungen. Das Hauptsignal ist als Singulett zu beobachten und ergibt sich, um am Beispiel von den Zinn-Bor-Verbindungen zu bleiben, aus der fehlenden Wechselwirkung des <sup>11</sup>B-Kernspins mit den Atomen <sup>116</sup>Sn, <sup>118</sup>Sn und <sup>120</sup>Sn, die jeweils einen Kernspin von *I* = 0 aufweisen. Die weiter zu beobachtenden Dublett-Aufspaltungen kommen von den Wechselwirkungen der <sup>11</sup>B-Kernspins mit den Atomen <sup>115</sup>Sn, <sup>117</sup>Sn und <sup>119</sup>Sn mit einem jeweiligen Kernspin von *I* = 0.5 (vgl. Abbildung 2.1.4.4).

Die synthetisierten Anionen des Typs [R<sub>3</sub>EB(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (R = Me, E = C-Sn; R = Ph, E = Si-Sn), [R<sub>2</sub>E{B(CN)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (R = Me, Ph) und [R<sub>4</sub>E<sub>2</sub>{B(CN)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (R = Me, E = Si; R = <sup>t</sup>Bu, E = Sn) wurden mittels NMR-spektroskopischer Methoden untersucht. Eine Auswahl charakteristischer Daten der Salze ist in Tabelle 2.1.4.1 aufgelistet.

**Tabelle 2.1.4.2:** Ausgewählte experimentell bestimmte NMR-spektroskopische Daten von  $K[R_3EB(CN)_3]$  (R = Me, E = CSn; R = Ph; E = Si–Sn),  $K_2[R_2E\{B(CN)_3\}_2]$  (R = Me, Ph, R = Sn) und  $Kat_2[R_4E_2\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$  (R = Me, E = Si Kat = K, Ag; R = tBu, E = Sn, Kat = K)<sup>[a,b]</sup>

Anion	Kation	E	$\delta(^{11}B)$	$^1J(^{11}B)$	$\delta(^1H)$	$\delta(^{13}C)$	$\delta(^{13}CN)$	$^1J(^{13}C, ^{11}B)$	$\delta(^{19}F)$	$^1J(^{19}F, ^{11}B)$	$^1J(^{19}F, ^{10}B)$
$[Me_3EB(CN)_3]^-$ <sup>[c]</sup>	K <sup>+</sup>	C	-25.6	n.d.	0.84	28.6	130.0	63	19.8	44.7	n.d.
	K <sup>+</sup>	Si	-39.9	n.d.	0.03	-2.5	129.1	64	-6.5	53.2	n.d.
	K <sup>+</sup>	Ge	-39.9	/	0.13	-3.0	128.9	69	/	/	/
	K <sup>+</sup>	Sn	-43.2	448.8 <sup>[g]</sup> 429.0 <sup>[h]</sup>	-0.06	-11.1	129.1	72	-54.3	448.6	150.0
	K <sup>+</sup>	Sn	-44.2	416.4 <sup>[g]</sup> 398.4 <sup>[h]</sup>	1.25 0.89	11.1 0.6	129.4	72	-49.5	416.6	139.5
$[Et_3EB(CN)_3]^-$ <sup>[c]</sup>	K <sup>+</sup>	C <sup>[f]</sup>	-27.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	K <sup>+</sup>	Si	-39.9	n.d.	7.67 7.34	137.5 136.8 129.5 128.2	128.6	n.a	-15.5	n.a.	n.d.
$[Ph_3EB(CN)_3]^-$ <sup>[c]</sup>	K <sup>+</sup>	Ge	-39.9	/	7.63 7.31	136.2 128.8 128.5	128.5	68	/	/	/
	K <sup>+</sup>	Sn	-42.4	505.0 <sup>[g]</sup> 482.6 <sup>[h]</sup>	7.66 7.32	141.7 138.1 129.0 128.9	128.1	73	-147.1	504.6	169.3
$[Me_2E\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$ <sup>[d]</sup>	K <sup>+</sup>	Si	-40.3	n.d.	0.32	-5.8	130.7	n.a.	-18.7	n.a.	n.d.
	K <sup>+</sup>	Sn	-43.4	388.3 <sup>[g]</sup> 375.5 <sup>[h]</sup>	-0.12	-12.1	130.0	72	-120.4	391.2	n.d.
$[Ph_2E\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$ <sup>[c]</sup>	K <sup>+</sup>	Sn	-42.7	413.3 <sup>[i]</sup>	7.81 7.20	143.7 138.6 128.1 127.9	129.3	72	-179.4	422.4	n.d.
	K <sup>+</sup>	Si	-39.9	n.d.	0.31	-5.5	131.0	n.a.	-26.4	n.a.	n.d.
$[Me_4E_2\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$ <sup>[e]</sup>	Ag <sup>+</sup>	Si	-39.9	n.d.	0.14	-4.5	128.6	n.a.	-26.9	n.a.	n.d.
	K <sup>+</sup>	Sn	-42.8	n.d.	1.49	31.3 28.8	130.5	n.a.	-52.5	264.87	n.d.

[a]  $\delta$  in ppm; [b] Kopplungskonstanten in Hz; [c] gemessen in  $d_6$ -Aceton; [d] gemessen in  $D_2O$ ; [e] gemessen in  $d_6$ -DMSO; [f] Reaktionsgemisch, gemessen in  $d_8$ -THF; [g]  $^1J(^{119}Sn, ^{11}B)$ ; [h]  $^1J(^{117}Sn, ^{11}B)$  und  $^1J(^{119}Sn, ^{11}B)$  nicht aufgelöst; mult. = Multiplett; n.d. = nicht detektiert; n.a. = nicht aufgelöst.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopischen Resonanzen der Anionen erfahren mit schwerer werdenden Homologen E eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen (siehe Abb. 2.1.4.1 und 2.1.4.2).<sup>[84]</sup> Dies ist unter anderem auf die tendenziell absinkende Elektronegativität im Gang der Hauptgruppe von oben nach unten und der damit verbundenen geringeren Abschirmung der  $^{11}\text{B}$ -Kerne zurückzuführen. Signifikante Unterschiede oder ein Trend zwischen Methyl- und Phenylgruppen sind im Vergleich der Anionen nicht zu erkennen. Das Signal des  $^{11}\text{B}$ -Kerns von  $\text{K}[\text{Ph}_3\text{CB}(\text{CN})_3]$  erscheint bei niedrigeren Frequenzen im Vergleich zur Methylvariante  $\text{K}[\text{Me}_3\text{CB}(\text{CN})_3]$ . Dies ist auf den elektronenziehenden Charakter der drei Phenylsubstituenten am quartären Kohlenstoff-Atom zurückzuführen, was zu einer Verringerung der Elektronendichte am Bor-Atom führt. Bei den Silizium- und Germanium-Derivaten gibt es im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum keine Unterschiede.  $\text{K}[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$  resoniert, im Vergleich zu  $\text{K}[\text{Me}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$ , um 0.8 ppm zu niedrigen Frequenzen verschoben.

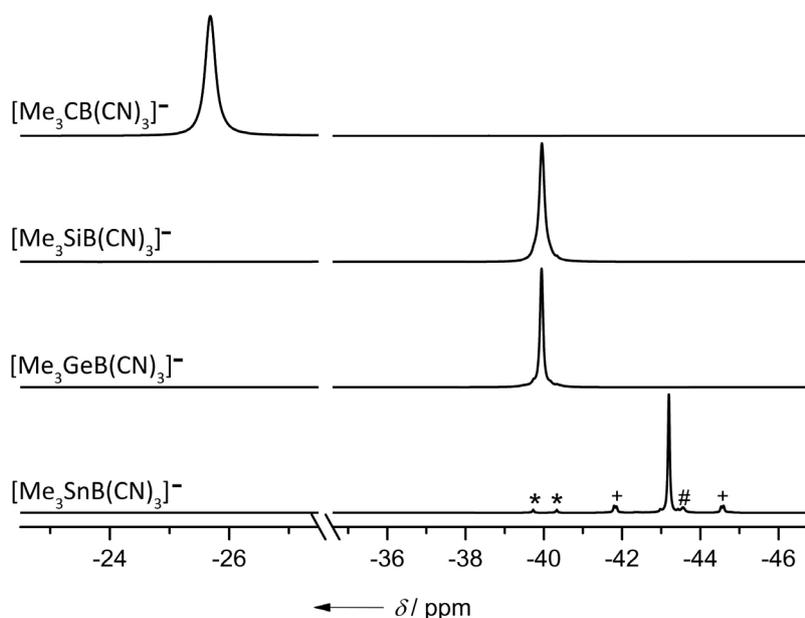


Abbildung 2.1.4.1:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Anionen  $[\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^-$  ( $\text{E} = \text{C-Sn}$ ) (mit \* sind die Resonanzsignale des  $^{11}\text{B}$ -Kerns der Verbindung  $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$  gekennzeichnet. Diese Verbindung bildet sich bei diesen Reaktionen als Nebenprodukt. Der Nachweis für die Verbindung  $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$  wurde über  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Entkopplungsexperimente erbracht, in denen das betrachtete Dublett-Signal als Singulett erscheint. +:  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{11}\text{B})$ - und  $^1J(^{117}\text{Sn}, ^{11}\text{B})$ -Kopplung. #: unbekanntes Nebenprodukt).

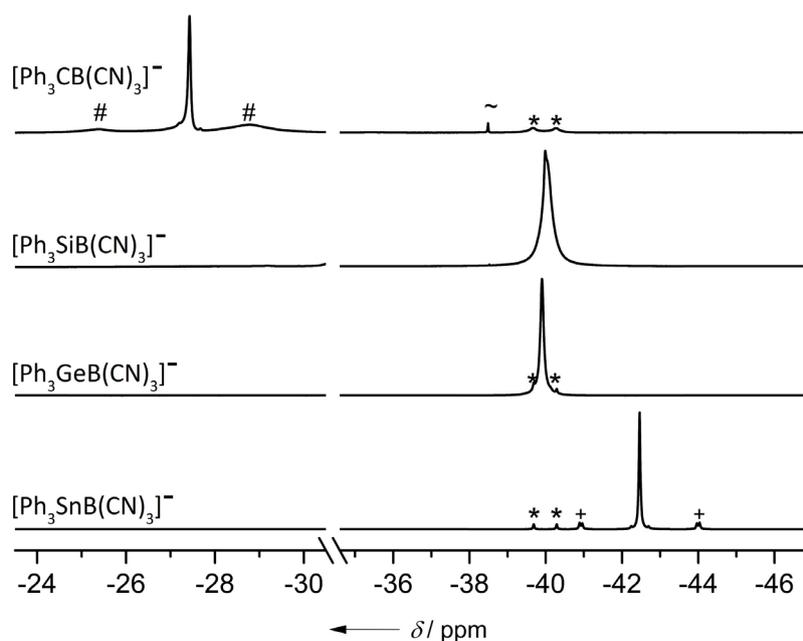


Abbildung 2.1.4.2:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Anionen  $[\text{Ph}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^-$  ( $\text{E} = \text{C-Sn}$ ). ( $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $[\text{Ph}_3\text{CB}(\text{CN})_3]^-$  von einem Reaktionsgemisch. Mit \* sind die Resonanzsignale des  $^{11}\text{B}$ -Kerns der Verbindung  $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$  gekennzeichnet, mit  $\sim$   $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ .  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{11}\text{B})$ - und  $^1J(^{117}\text{Sn}, ^{11}\text{B})$ -Kopplung. #: unbekanntes Nebenprodukt.).

Um den Einfluss der unterschiedlichen Substituenten exemplarisch zu verdeutlichen, sind in Abbildung 2.1.4.3 die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren und die Kopplungskonstanten der verschiedenen Zinnverbindungen abgebildet.

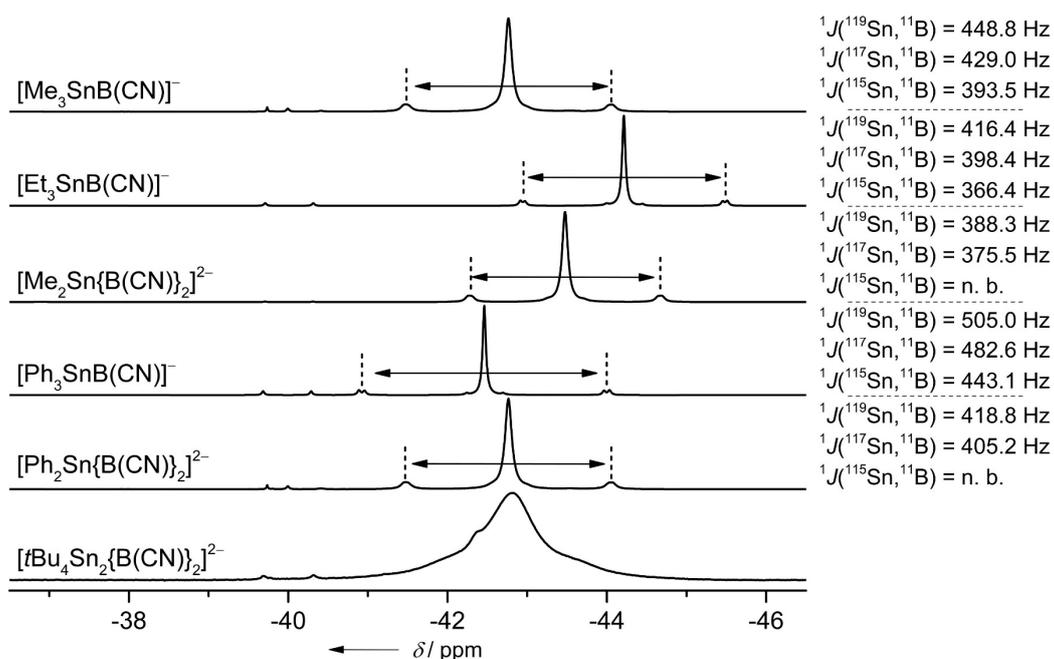


Abbildung 2.1.4.3: Übersicht der  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren und den  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{11}\text{B})$ - und  $^1J(^{117}\text{Sn}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstanten der verschiedenen substituierten Zinnverbindungen (n. b. = nicht beobachtet). Alle Verbindungen wurden in  $d_6$ -Aceton gemessen.

Erkennbar ist die geringfügig höhere Entschirmung des Boratoms durch Phenylgruppen gegenüber Methylgruppen. Dies äußert sich in der leichten Verschiebung zu niedrigen Frequenzen des Signales des  $^{11}\text{B}$ -Kerns von  $\text{K}[\text{Me}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$  gegenüber  $\text{K}[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$ . Mit zunehmender Borylierung des Zentralatoms sinkt die Entschirmung und die Elektronendichte am betrachteten Borzentrum steigt an. So sind die Signale der  $^{11}\text{B}$ -Kerne der beiden Salze  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  und  $\text{K}_2[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  zu niedrigen Frequenzen verschoben, verglichen mit denen der einfach borylierten Derivate. Dieser Trend ist bei den methylierten Vertretern stärker ausgeprägt als bei den Phenylierten. Deutlich sichtbar ist die abnehmende Entschirmung des Borzentrums bei Verlängerung der Alkylketten. So ist die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz von  $\text{K}[\text{Et}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$  um ca. 1 ppm zu niedrigen Frequenzen verschoben, gegenüber der methylierten Variante. Ein weiterer Trend ist die Abnahme der Kopplungskonstanten der  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{11}\text{B})$ - und  $^1J(^{117}\text{Sn}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungen mit zunehmender Anzahl von Borylgruppen am Zentralatom (vgl. Abbildung 2.1.4.3). Die  $^1J(^{115}\text{Sn}, ^{11}\text{B})$ -Kopplung wurde bei diesen Verbindungen nicht mehr beobachtet.

In Abbildung 2.1.4.4 ist ein vergrößerter Bereich des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums des Kaliumsalzes  $\text{K}[\text{Me}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$  abgebildet. Das Singulett-Signal stellt sich, wie eingangs besprochen, als Überlagerung der Resonanzsignale der  $^{11}\text{B}$ -Kerne der Isotope  $\text{K}[\text{Me}_3^{116}\text{SnB}(\text{CN})_3]$ ,  $\text{K}[\text{Me}_3^{118}\text{SnB}(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}[\text{Me}_3^{120}\text{SnB}(\text{CN})_3]$  dar, mit einem jeweiligen Kernspin von  $I = 0$ . Die Dublett-Aufspaltungen resultieren aus den Wechselwirkungen des  $^{11}\text{B}$ -Kernspins mit den Zinnisotopen  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$  in den Verbindungen  $\text{K}[\text{Me}_3^{117}\text{SnB}(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}[\text{Me}_3^{119}\text{SnB}(\text{CN})_3]$ , die jeweils einen Kernspin von  $I = 0.5$  aufweisen.

Der Vergleich der  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{11}\text{B})$ -,  $^1J(^{117}\text{Sn}, ^{11}\text{B})$ - und  $^1J(^{115}\text{Sn}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstanten zeigt größere Kopplungen, bei den schwereren Isotopen, was auf die gyromagnetischen Verhältnisse zurückzuführen ist:  $^{119}\text{Sn}$  ( $-10.0317 \cdot 10^7 \cdot \text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ ),  $^{117}\text{Sn}$  ( $-9.58879 \cdot 10^7 \cdot \text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ ),  $^{115}\text{Sn}$  ( $-8.80143 \cdot 10^7 \cdot \text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ ).<sup>[85]</sup>

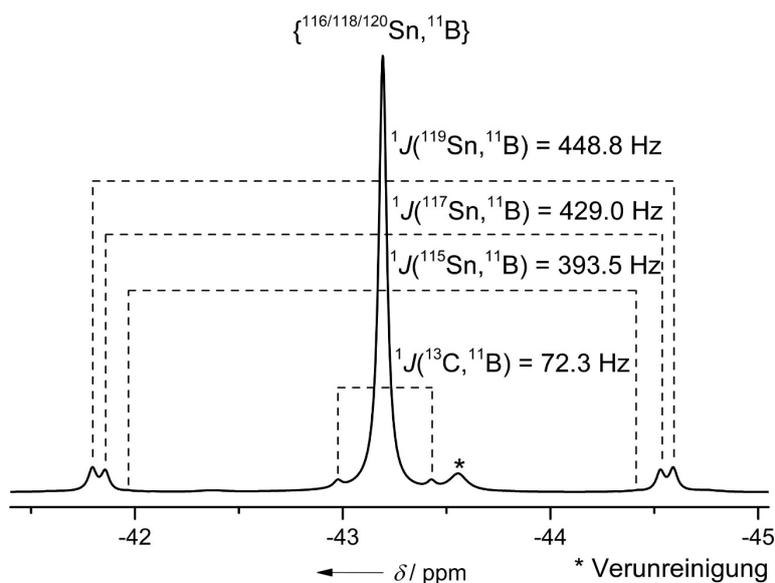


Abbildung 2.1.4.4: Vergrößerter Ausschnitt der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale der isotopologen Verbindungen  $[\text{Me}_3^{115/116/117/118/119/120}\text{Sn}^{11}\text{B}(\text{CN})_3]^-$ .

Die Resonanzen der  $^{13}\text{C}$ -Kerne der Cyanogruppen der Verbindungen erscheinen bei ca. 131 bis 128 ppm und liegen alle im erwarteten Bereich für Tricyanoborat-Anionen.<sup>[18, 23]</sup> Auch die Kopplungskonstanten der Quartetts weisen mit 63 bis 72 Hz keine Auffälligkeiten auf, zeigen jedoch eine Korrelation größer werdender Kopplung mit ansteigender Masse des Zinn-Isotops. Weiterhin wird eine Tieffeldverschiebung um ca. 1 ppm bei zweifach borylierten Verbindungen beobachtet, verglichen mit den einfach borylierten Derivaten.

Die Resonanzen der  $^{13}\text{CH}_3$ -Gruppen der methylierten Borat-Anionen verschieben sich mit ansteigender Molmasse sukzessive zu niedrigeren Frequenzen. Bei den phenylsubstituierten Derivaten  $[\text{Ph}_3\text{EB}(\text{CN})_3]$  (E = Si-Sn) ist dagegen kein klarer Trend zu beobachten. Die Signale der *ipso*- $^{13}\text{CH}$ -Gruppen und der *meta*- $^{13}\text{CH}$ -Gruppen erfahren mit steigender Masse des gebundenen Elements eine Verschiebung zu höheren Frequenzen. Dieser Effekt ist bei der Betrachtung der *para*- $^{13}\text{CH}$ -Gruppen und der *ortho*- $^{13}\text{CH}$ -Gruppen nicht erkennbar. Die Signale dieser Gruppen werden beim Gang vom Silizium- zum Germanium-Derivat erst zu niedrigeren Frequenzen verschoben, beim Zinn-Derivat dann zu höheren Frequenzen.

Wie eingangs bereits erwähnt und in Tabelle 2.1.4.1 zu sehen, besitzen alle Tetrelelemente NMR-aktive Isotope und können NMR-spektroskopisch untersucht werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen mit  $^{73}\text{Ge}$  wurden aufgrund des relativ großen Quadrupolmoments von  $-19.6 \text{ fm}^2$  nicht durchgeführt.<sup>[86]</sup> Die erwähnten Aufspaltungen der Signale in den Element-NMR-Spektren sind in Abbildung 2.1.4.5 gut

sichtbar. Dargestellt sind exemplarisch die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der Verbindungen  $\text{K}[\text{Me}_3^{119}\text{Sn}^{11}\text{B}(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}[\text{Me}_3^{119}\text{Sn}^{10}\text{B}(\text{CN})_3]$ .

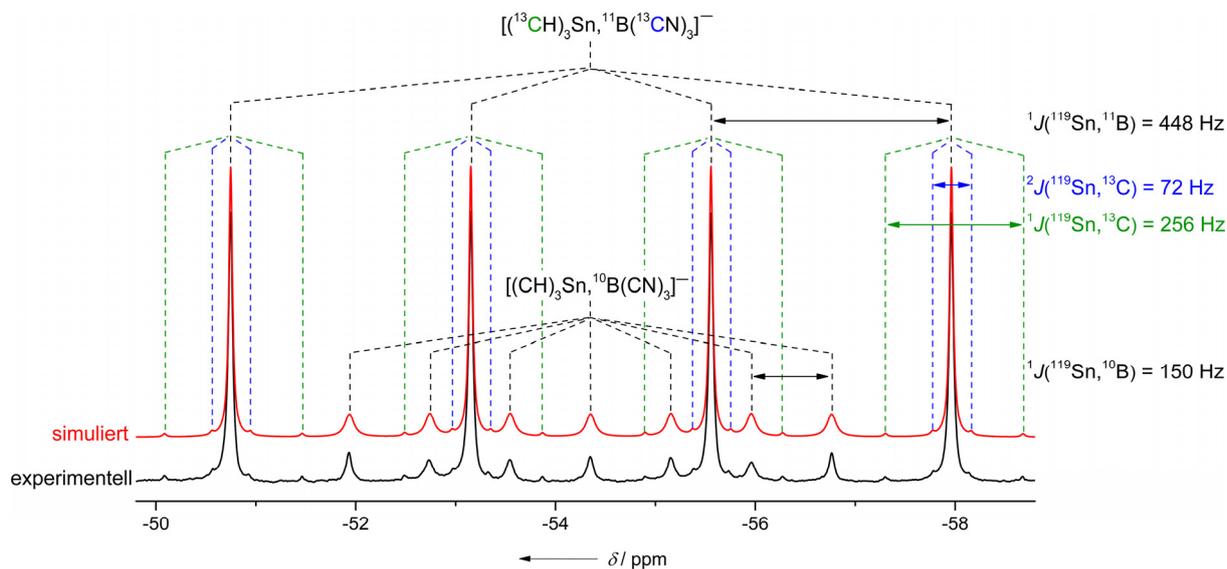


Abbildung 2.1.4.5:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signale der Isotopologen  $\text{K}[\text{Me}_3^{119}\text{Sn}^{11}\text{B}(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}[\text{Me}_3^{119}\text{Sn}^{10}\text{B}(\text{CN})_3]$ . In Schwarz ist das gemessene, in Rot das simulierte Spektrum mit den entsprechenden Kopplungsmustern dargestellt. Die angegebenen Kopplungskonstanten beziehen sich auf das gemessene Spektrum.

Die  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{11}\text{B})$ -Kopplung beträgt 448.6 Hz und die  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{10}\text{B})$ -Kopplung 150.0 Hz: der Quotient dieser Kopplungen beträgt ca. 2.99 und spiegelt damit den Quotienten der gyromagnetischen Momente von  $^{11}\text{B}$  ( $8.584 \cdot 10^7 \cdot \text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ ) und  $^{10}\text{B}$  ( $2.874 \cdot 10^7 \cdot \text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ ) wider.<sup>[85]</sup> Die in Abbildung 2.1.2.5 blau markierten Resonanzen resultieren aus einer  $^2J$ -Kopplung der  $^{119}\text{Sn}$ -Kerne mit den  $^{13}\text{C}$ -Kernen der Kohlenstoff-Atome der Cyanogruppen der  $\text{B}(\text{CN})_3$ -Gruppe. Die grün markierten Signale resultieren aus der der Kopplung des  $^{119}\text{Sn}$ -Kerne mit den  $^{13}\text{C}$ -Kernen der Kohlenstoffatome der Methylgruppen am Zinnatom über eine  $^1J$ -Kopplung.

Bei den Verbindungen der leichteren Homologen Kohlenstoff und Silizium verhält es sich ähnlich, aber aufgrund der starken Linienverbreiterung ist nur das jeweilige Quartett aufgelöst. Die Septett-Aufspaltung ist dagegen überlagert (vgl. Abbildung 2.1.4.6).

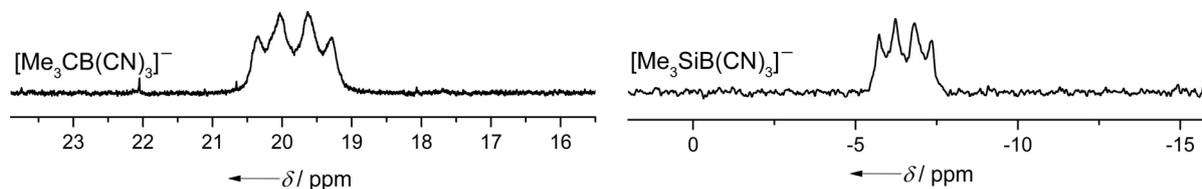


Abbildung 2.1.4.6: Quartettaufspaltungen der Signale der  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Kerne der Salze  $\text{K}[\text{Me}_3\text{CB}(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}[\text{Me}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$  im  $^{13}\text{C}$ - (links), bzw.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (rechts).

Die Kopplungskonstanten betragen für  $\text{K}[\text{Me}_3\text{CB}(\text{CN})_3]$   $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 44.7$  Hz und für  $\text{K}[\text{Me}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$   $^1J(^{29}\text{Si},^{11}\text{B}) = 53.2$  Hz. Wie aus Tabelle 2.1.4.1. ersichtlich, ist das  $^{29}\text{Si}$ -Signal des Phenyl-Derivats  $\text{K}[\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$  um ca. 12 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Eine Bestimmung der Kopplungskonstante gelang wegen der starken Linienverbreiterung nicht. Der Einfluss von Substituenten auf die Resonanzen der Tetrele kann anhand der Zinnverbindungen gut verfolgt werden. In Abbildung 2.1.4.7 sind die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der bereits in Abbildung 2.1.4.3 gezeigten Zinn-Derivate abgebildet.

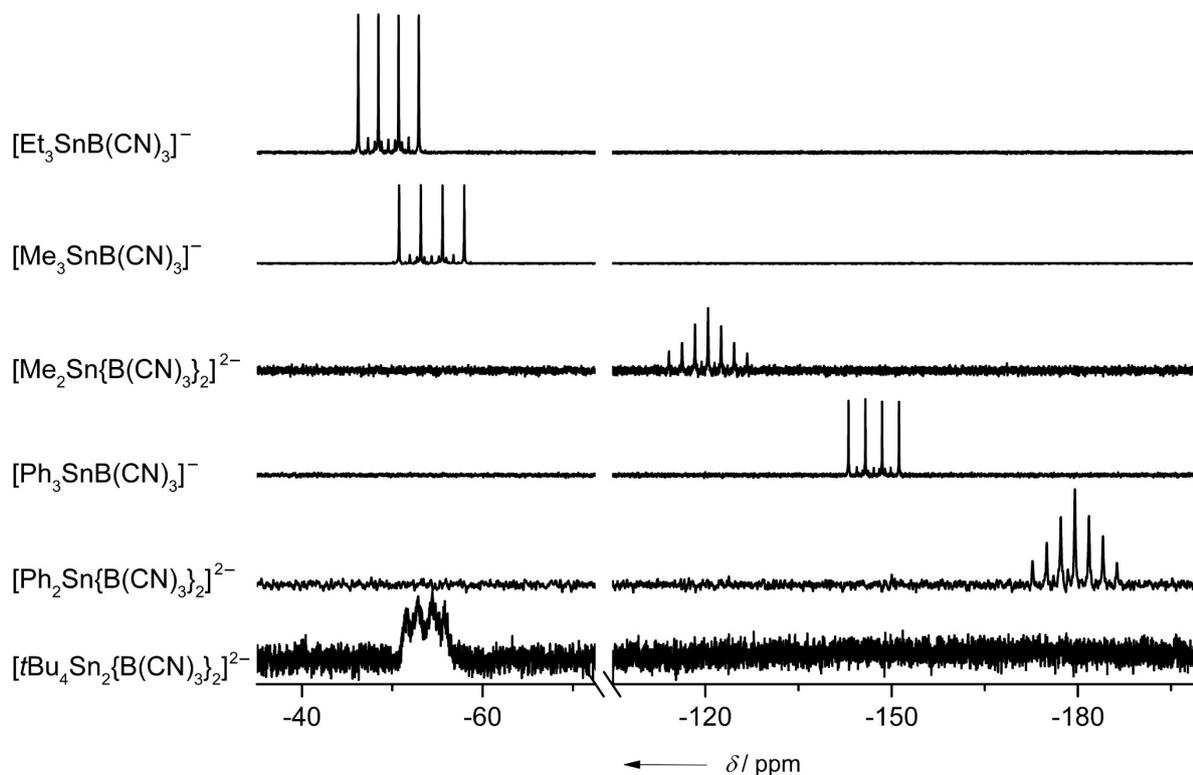


Abbildung 2.1.4.7:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der verschiedenen Zinn-Verbindungen.

Das Signal des  $^{119}\text{Sn}$ -Kerns der Ethylverbindung  $\text{K}[\text{Et}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$  ist am weitesten zu hohen Frequenzen verschoben. Die Substitution der Ethylreste durch Methylreste bewirkt eine Verschiebung des Signals um ca. 5 ppm zu niedrigeren Frequenzen und ist durch einen schwächeren +I-Effekt der Methylsubstituenten zu erklären. Eine zweifache Borylierung am Zinnatom führt zu einer sehr starken Verschiebung von ca. 65 ppm zu niedrigeren Frequenzen. Der Wechsel von Alkyl- auf Arylgruppen sorgt für eine weitere Verlagerung zu niedrigeren Frequenzen. Analog zu den alkylierten Verbindungen erfahren auch  $^{119}\text{Sn}$ -Kerne der phenylierten Kalium-Salze eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen durch eine zusätzliche Borylgruppe, auch wenn diese mit ca. 32 ppm nur halb so groß ausfällt. Das  $^{119}\text{Sn}$ -Signal von  $\text{K}_2[\text{tBu}_4\text{Sn}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}]$  kann aufgrund eines anderen Lösemittels nicht qualitativ eingeordnet werden, befindet sich aber im Bereich der alkylsubstituierten monoborylierten Zinn-Salze.

Wie in Abbildung 2.1.4.7 zu erkennen ist, erzeugen zweifach borylierte Derivate ein scheinbares Septett-Aufspaltungsmuster, resultierend aus der Überlagerung zweier Quartetts. Die weiteren Aufspaltungen in ein Dezett, resultierend aus dem isotopologen Molekül  $\text{K}_2[\text{R}_2\text{Sn}\{^{11}\text{B}(\text{CN})_3\}\{^{10}\text{B}(\text{CN})_3\}]$ , und ein Tridezett bei  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Sn}\{^{10}\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ , gehen aufgrund geringer Intensitäten und höherer Multiplizitäten im Rauschen unter. In Abbildung 2.1.4.8 ist eine vergrößerte Ansicht des  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signals von  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  abgebildet.

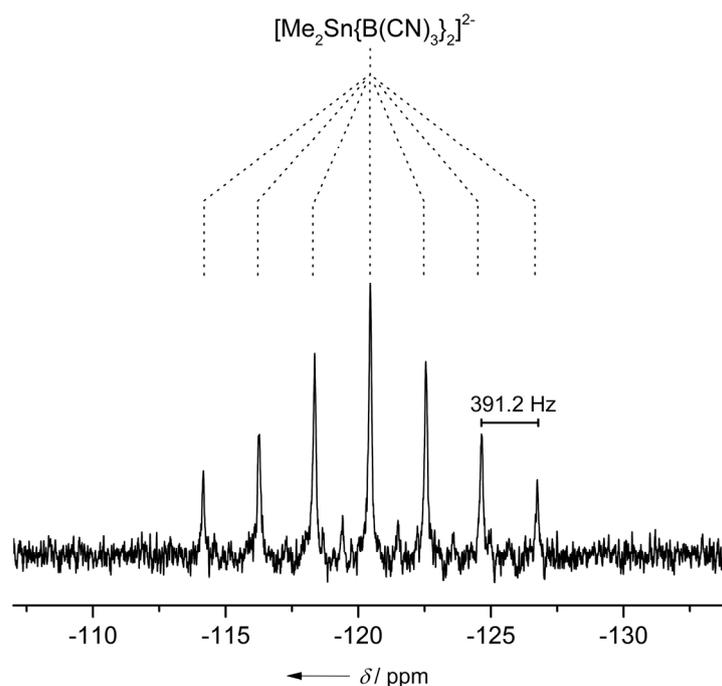


Abbildung 2.1.4.8: Septett-Aufspaltung von  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Sn}\{^{11}\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum. Einige Linien des isotopologen  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Sn}\{^{11}\text{B}(\text{CN})_3\}\{^{10}\text{B}(\text{CN})_3\}]$  sind im Rauschen schwach zu erkennen.

In Tabelle 2.1.4.1 sind die jeweiligen Kopplungskonstanten der Anionen  $[R_{3-n}Sn\{B(CN)_3\}_{1+n}]^{(1+n)-}$  (R = Et, n = 0; R = Me, Ph, n = 0-1) angegeben. Deutlich zu erkennen ist eine Zunahme der Kopplungskonstanten der einfach borylierten Salze mit zunehmender Verschiebung der Resonanzen der  $^{119}Sn$ -Kerne zu niedrigen Frequenzen. Eine zweite Borylgruppe am Zinn-Atom bei  $K_2[R_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$  (R = Me, Ph) bewirkt eine Abnahme der Kopplungskonstanten.

Bei dem Dimethyl-Derivat  $K_2[Me_2Si\{B(CN)_3\}_2]$  führen die beiden Borylgruppen aufgrund der Wechselwirkung der Kernspins der  $^{11}B$ -Kerne mit dem  $^{29}Si$ -Kern ebenfalls zu einer Septett-Aufspaltung, wie sie bei den Zinn-Derivaten beobachtet wird. Analog zu den Zinn-Derivaten erfolgen weitere Signalaufspaltungen in Dezetts und Tridezetts von den gemischten  $^{11}B(CN)_3$  und  $^{10}B(CN)_3$ -Derivaten, sowie von den reinen  $^{10}B(CN)_3$ -Derivaten.

Diese Aufteilung der Signalintensitäten auf die Multipletts und die zusätzliche geringe relative Empfindlichkeit und natürliche Häufigkeit des  $^{29}Si$ -Kerns, erschwert die Detektion des entsprechenden Signals im  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrum. Deswegen sind für die Detektion der Resonanzen des  $^{29}Si$ -Kerns Entkopplungsexperimente bevorzugt.

In Abbildung 2.1.4.9 sind verschiedene  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Experimente derselben Probe zusammengefasst. Bei der Messung mit Protonenentkopplung bei einer Frequenz von 99.4 MHz mit 256 Scans hebt sich das Signal kaum vom Rauschen ab (Abbildung 2.1.4.9, unten). In dem gezeigten Spektrum von Abbildung 2.1.4.9 bei einem Feld von 59.6 MHz wurden 1400 Scans gemessen und das Signal ist besser zu detektieren.

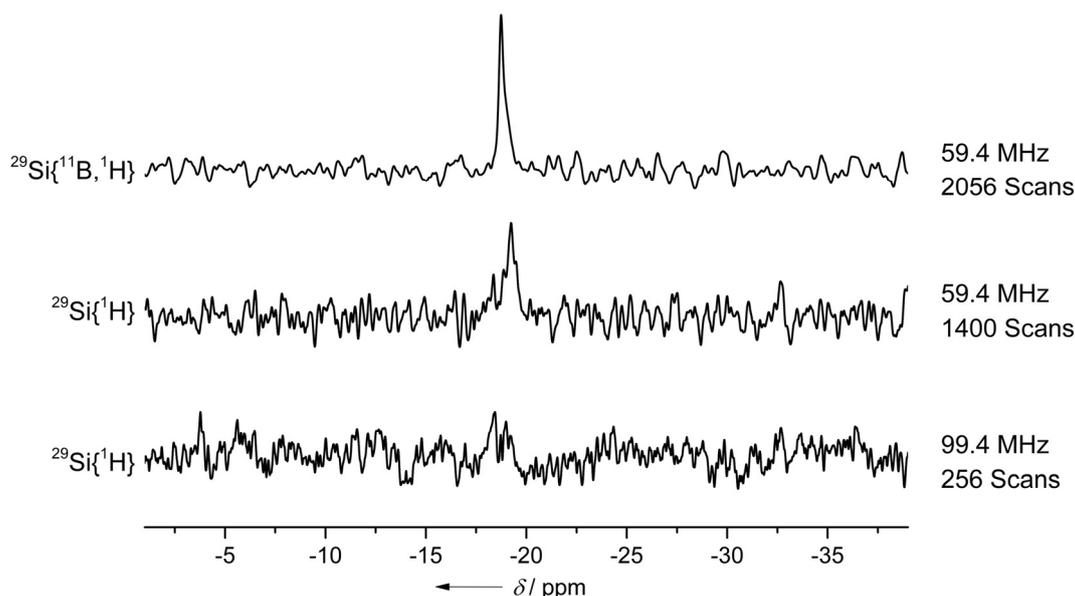


Abbildung 2.1.4.9: Darstellung von  $^{29}Si$ -NMR-Spektren von  $K_2[Me_2Si\{B(CN)_3\}_2]$ .

Gut erkennbar ist das Signal mit 2056 Scans (Abbildung 2.1.4.9, oben), das ebenfalls bei 59.6 MHz aufgenommen wurde. Bei diesen Messungen ist die Kopplung zu den  $^{11}\text{B}$ -Kernen unterdrückt, was die Septett-Aufspaltung und die damit verbundene Signalverbreiterung unterbindet.

### 2.1.5 Schwingungsspektroskopie

Ausgewählte Daten der IR- und Raman-Schwingungsspektren der Anionen  $[\text{R}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^-$  (R = Me, E = C–Sn; R = Et, E = Sn; R = Ph, E = Si–Sn),  $[\text{R}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  (R = Me, Ph) und  $[\text{R}_4\text{E}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  (R = Me, E = Si; R =  $^t\text{Bu}$ , E = Sn) sind in Tabelle 2.1.5.1 zusammengefasst.

Die Schwingungen der Cyanogruppen der Tricyanoborateinheit werden in den IR- und Raman-Spektren bei allen untersuchten Verbindungen meist als intensive Banden detektiert. Bei den methylsubstituierten Anionen mit einer  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ -Gruppe liegen die Banden im IR-Spektrum zwischen  $2189\text{ cm}^{-1}$  für das Kohlenstoff- und Zinn-Derivat und  $2198\text{ cm}^{-1}$  für die Derivate von Silizium und Germanium. Ein durchgängiger Trend ist nicht zu erkennen. Bei Betrachtung der Schwingungen in den Raman-Spektren hingegen ist ein Trend zu erkennen. Die Bande der Cyanoschwingung des Kohlenstoff-Derivats  $\text{K}[\text{Me}_3\text{CB}(\text{CN})_3]$  liegt bei  $2212\text{ cm}^{-1}$  und wird zu kleineren Wellenzahlen mit ansteigendem Hauptgruppenatom verschoben; bis zu  $2193\text{ cm}^{-1}$  im Fall von  $\text{K}[\text{Me}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$ . Es zeigt sich jedoch keine Verschiebung der Banden zwischen den Derivaten von Silizium und Germanium. Eine Verlängerung der Alkylkette, wie am Beispiel des Ethyl-Derivats  $\text{K}[\text{Et}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$  zu sehen ist, bewirkt keine signifikante Verschiebung der Bande. Die Substitution der Methylgruppen durch Phenylgruppen hingegen verschiebt die Cyanoschwingung zu höheren Wellenzahlen, was aufgrund des  $-I$ -Effektes der Phenylgruppen zu erwarten ist. Die Einführung einer zweiten Borylgruppe zeigt im Vergleich zu monoborylierten Salzen keinen signifikanten Unterschied im IR-Spektrum. In den Raman-Spektren der Verbindungen  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Si}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  und  $\text{K}_2[\text{Ph}_2\text{Si}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  sind die Trends gegenläufig. So wird die Bande der Cyanoschwingung der methylsubstituierten Verbindung zu höheren Wellenzahlen, die der phenylsubstituierten Verbindung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Bei der Betrachtung der Disiliciumverbindungen spielen die Kationen eine wichtige Rolle. Im Falle von Kalium-Kationen wird nur eine Schwingungsbande für die Cyanogruppen der Verbindung  $[\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  detektiert, die im Vergleich zu der Verbindung  $\text{K}[\text{Me}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$  um  $4\text{ cm}^{-1}$  zu tieferen Wellenzahlen verschoben ist.

**Tabelle 2.1.5.1:** Ausgewählte schwingungsspektroskopische Daten der Salze  $[\text{R}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^-$  (R = Me, E = C-Sn; R = Et, E = Sn; R = Ph, E = Si-Sn),  $[\text{R}_2\text{E}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  (R = Me, E = Si, Sn; R = Ph, E = Sn) und  $[\text{R}_4\text{E}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  (R = Me, E = Si; R = <sup>t</sup>Bu, E = Sn) <sup>[a]</sup>

Verbindung	IR		Raman	
	$\tilde{\nu}(\text{CN})$	$\tilde{\nu}(\text{EC})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$	$\tilde{\nu}(\text{EC})$
$\text{K}[\text{Me}_3\text{CB}(\text{CN})_3]$	2189	1190	2212	1210
$\text{K}[\text{Me}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$	2198	856	2198	620,392
$\text{K}[\text{Me}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]$	2198	595, 562	2198	596, 564
$\text{K}[\text{Me}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$	2189	522, 503	2193	523, 506
$\text{K}[\text{Et}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$	2188	503	2191	503, 486
$\text{K}[\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$	2219	1105	2222	1098
$\text{K}[\text{Ph}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]$	2206	1088	2206	1090
$\text{K}[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$	2200, 2185	1072	2206	1071
$\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$	2189	538, 525	2200	524, 510
$\text{K}_2[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$	2194	1070	2197	1071
$\text{K}_2[\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$	2194	832	2195	775
	2176		2197	
$\text{Ag}_2[\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$	2201	836	2208	751
	2218		2221	
$\text{K}_2[{}^t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$	2217	473	2210	n.e.

[a] Bandenpositionen in  $\text{cm}^{-1}$ ; n.e. = nicht eindeutig

Im Silbersalz  $\text{Ag}_2[\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  sind im IR- und Raman-Spektrum drei Banden der Cyanoschwingung zu sehen (vgl. Abbildung 2.1.5.1). In der Struktur des Salzes im Festkörper  $\text{Ag}_2[\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  koordinieren die Cyanogruppen mit drei unterschiedlichen Bindungslängen, also drei unterschiedlichen Bindungsstärken an die Silber-Kationen, was eine Erklärung für die Aufspaltung der Cyanoschwingung in drei Banden bietet.

Eine solches Muster ist von verschiedenen Borat-Anionen mit Münzmetallkationen bekannt. So werden für die Salze  $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$  und  $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$  im IR-Spektrum ebenfalls drei Banden beobachtet.<sup>[87]</sup>

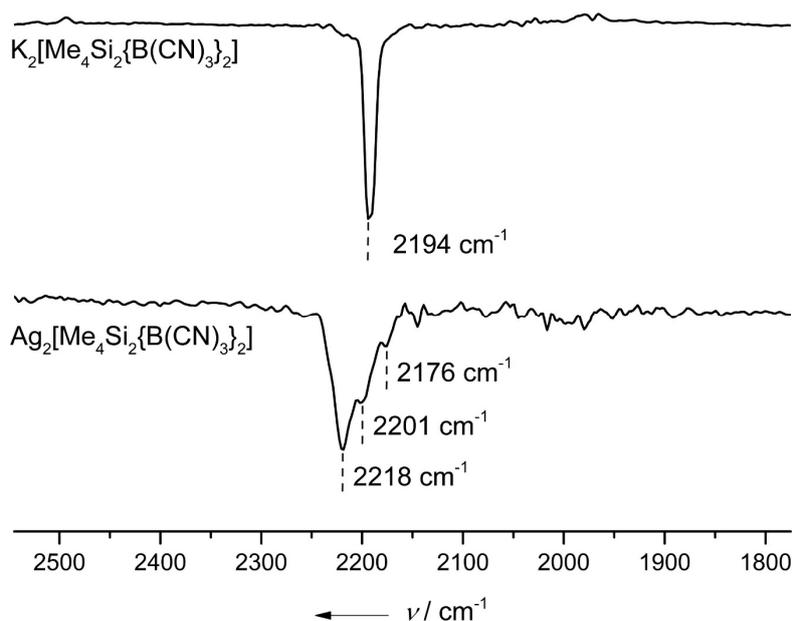


Abbildung 2.1.5.1: Vergrößerter Bereich um die Banden der Cyanoschwingungen von  $K_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$  (oben) und  $Ag_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$  (unten).

Die Banden der Cyanoschwingung des Distannansalzes  $K_2[{}^tBu_4Sn_2\{B(CN)_3\}_2]$  liegen mit den Wellenzahlen von  $2217\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $2210\text{ cm}^{-1}$  (Raman), verglichen mit der einfach borylierten Alkylverbindung  $K[Me_3SnB(CN)_3]$ , weit zu höheren Wellenzahlen verschoben. In Tabelle 2.1.5.2 sind die Wellenzahlen der Cyanoschwingungen einiger ausgewählter Borat-Anionen aufgelistet.

**Tabelle 2.1.5.2:** Übersicht über Cyanoschwingungen aus entsprechenden IR- und Raman-Spektren verschiedener Cyanoborate.<sup>[a]</sup>

Anion	Kation	IR	Raman
	$K^+$	2234	2233
$[B(CN)_4]^-$ <sup>[31]</sup>	$Ag^+$	2257, 2227, 2206	2256, 2227, 2206
	$[Bu_4N]^+$	2222	2222
$[CF_3B(CN)_3]^-$ <sup>[88]</sup>	$K^+$	2237	2231
$[C_2F_5B(CN)_3]^-$ <sup>[88]</sup>	$K^+$	2236	2232
$[BH(CN)_3]^-$ <sup>[23]</sup>	$K^+$	2221	2221
$[BEt(CN)_3]^-$ <sup>[23]</sup>	$K^+$	2215	n.a.
$[B(H_2C=CHCH_2)(CN)_3]^-$ <sup>[23]</sup>	$K^+$	2216	n.a.
$[(NC)HgB(CN)_3]^-$ <sup>[69]</sup>	$[Ph_4P]^+$	2194	2198, 2194
$[Hg\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$ <sup>[69]</sup>	$2[Ph_4P]^+$	2172	2188, 2178

[a] Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ ; n.a. = nicht angegeben.

Aus Tabelle 2.1.5.2 wird ersichtlich, dass die Wellenzahlen der Cyanoschwingungen mit elektronegativeren Substituenten am Bor zu höheren Wellenzahlen verschoben sind und mit elektronenschiebenden, bzw. elektropositiveren Substituenten zu niedrigeren Wellenzahlen.

Die diskutierten Tetrel-Borate befinden sich, mit wenigen Ausnahmen, grob im Rahmen der Quecksilbertricyanoborat-Anionen, also im Bereich von elektropositiveren Substituenten am Bor, als Bor selbst. In Abbildung 2.1.5.2 sind zur exemplarischen Ansicht die IR- und Raman-Spektren der Verbindungen  $K[Me_3EB(CN)_3]$  ( $E = C-Sn$ ) dargestellt.

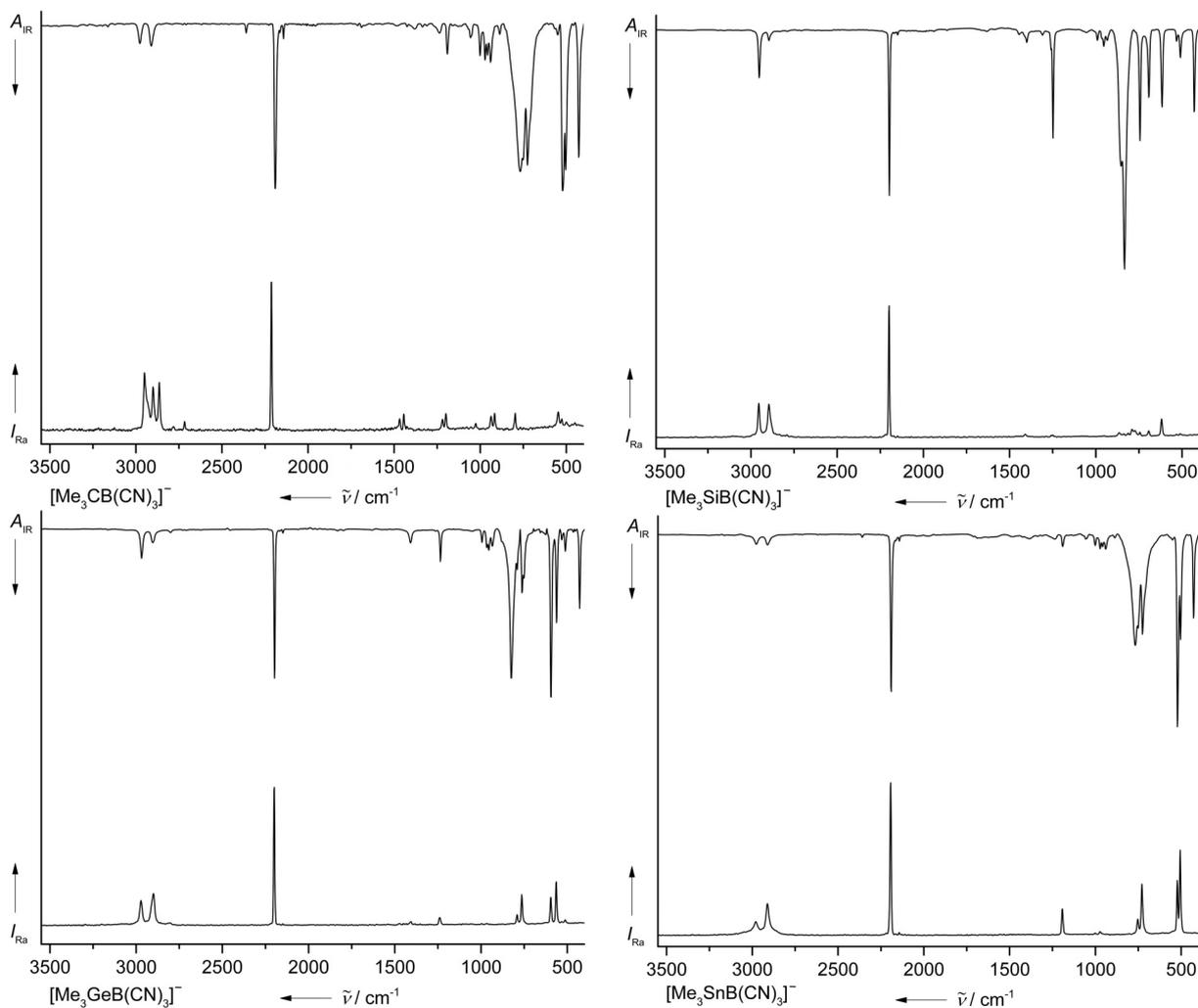


Abbildung 2.1.5.2: IR- und Raman-Spektren von  $K[Me_3EB(CN)_3]$  ( $E = C-Sn$ ).

Bei Betrachtung der Element-Kohlenstoff-Schwingung der Salze ist der Trend, von sinkender Wellenzahl mit zunehmender Elementmasse zu beobachten. Weiterhin ist eine Verschiebung der Schwingung zu höheren Wellenzahlen bei phenylsubstituierten Derivaten zu sehen.

### 2.1.6 Thermische Eigenschaften

Die synthetisierten Anionen mit Tetrel–Bor-Bindungen wurden mittels DSC-Messungen auf ihre jeweiligen thermischen Eigenschaften hin untersucht und zusätzlich mit einem Schmelzpunktgerät optisch bestätigt. Wichtige thermische Kenneigenschaften sind in Tabelle 2.1.6.1 zusammengefasst. Die diskutierten Temperaturen beziehen sich auf die jeweiligen Onset-Temperaturen.

**Tabelle 2.1.6.1:** Zersetzungspunkte der Kalium-Salze von  $[\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^-$  (E = C–Sn)<sup>[a]</sup>.

Verbindung	Schmelzpunkt[°C]	Zersetzung [°C]
$\text{K}[\text{Me}_3\text{CB}(\text{CN})_3]$	/	400
$\text{K}[\text{Me}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$	/	320
$\text{K}[\text{Me}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]$	350	385
$\text{K}[\text{Me}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$	/	247
$\text{K}[\text{Et}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$	/	276
$\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Si}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$	/	261
$\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$	/	286
$\text{K}[\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$	/	276
$\text{K}[\text{Ph}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]$	345	407
$\text{K}[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$	252	313
$\text{K}_2[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$	/	293
$\text{K}_2[\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$	/	252
$\text{Ag}_2[\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$	/	157
$\text{K}_2[\text{tBu}_4\text{Sn}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$	/	256

[a] Die Werte beziehen sich auf die Onset-Temperaturen.

Klare Trends, hinsichtlich der Stabilität, sind nicht zu erkennen. Die methylierten Salze zeigen, bis auf das Germanium-Derivat, keine Schmelzpunkte. Die Zersetzungstemperaturen senken sich tendenziell vom Kohlenstoff-Derivat der homologen Reihe nach ab. Ausnahmefall ist die überraschend instabile Si–B-Bindung.

Der Vergleich von einfach- und zweifach-borylierten Verbindungen zeigt unterschiedliche Tendenzen. Im Falle von  $\text{K}[\text{Me}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Si}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  sinkt die thermische Stabilität um knapp 60 °C. Beim entsprechenden Vergleich der Zinn-Derivate wird jedoch eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur von ca. 40 °C beobachtet, wenn eine Methyl-Gruppe durch eine Boryl-Gruppe substituiert wird.

Wie die Verbindung  $\text{K}[\text{Et}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$  zeigt, führt eine Verlängerung der Alkylkette zu einer erhöhten thermischen Stabilität. So ist das Ethyl-Derivat um ca. 30 °C stabiler als das Methyl-Derivat.

Bei den Phenyl-substituierten Vertretern sind die Trends ebenfalls nicht eindeutig. So zersetzt sich das Silizium-Derivat  $K[\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$  bei  $276\text{ °C}$  und liegt damit um ca.  $40\text{ °C}$  unterhalb des Zersetzungspunktes des methylierten Salzes  $K[\text{Me}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$ . Die höheren homologen  $K[\text{Ph}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]$  und  $K[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$  zersetzen sich bei teilweise wesentlich höheren Temperaturen, verglichen mit den methylierten Derivaten.

Im Gegensatz zu den Alkyl-Derivaten, führt die Substitution einer Phenylgruppe durch eine Borylgruppe zu einer Erniedrigung der Zersetzungstemperatur, wie der Vergleich von  $K[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}_2[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  zeigt.

Die Disilan-Verbindung  $\text{K}_2[\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  beginnt sich bei  $252\text{ °C}$  zu zersetzen. Der Kationenaustausch zu  $\text{Ag}^+$  bewirkt eine Erniedrigung der thermischen Stabilität um fast  $100\text{ °C}$ . So zersetzt sich das Silbersalz  $\text{Ag}_2[\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  bei  $157\text{ °C}$ .

Die Zersetzungstemperatur des Distannan-Bisboryls  $\text{K}_2[\text{tBu}_4\text{Sn}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  liegt mit einer Zersetzungstemperatur von  $256\text{ °C}$  im ähnlichen Bereich wie das Kalium-Salz der Disilan-Verbindung.

Somit zeigen die synthetisierten Borate hohe thermische Stabilitäten und erweisen sich als sehr stabile Salze.

### 2.1.7 Elektrochemische Eigenschaften

Das elektrochemische Verhalten ausgewählter Kalium-Salze wurde mittels cyclovoltammetrischer Messungen in Acetonitril untersucht. In Abbildung 2.1.7.1 sind die Ergebnisse der Untersuchungen der Trialkyl- und Triaryltetreltricyanoborate graphisch aufgetragen. Hierbei zeigten sich bei allen untersuchten Verbindungen irreversible Oxidationen an einer GC-Elektrode (glassy carbon), mit denen in der Abbildung angegebenen anodischen Peakpotentialen  $E_{\text{pa}}$ .

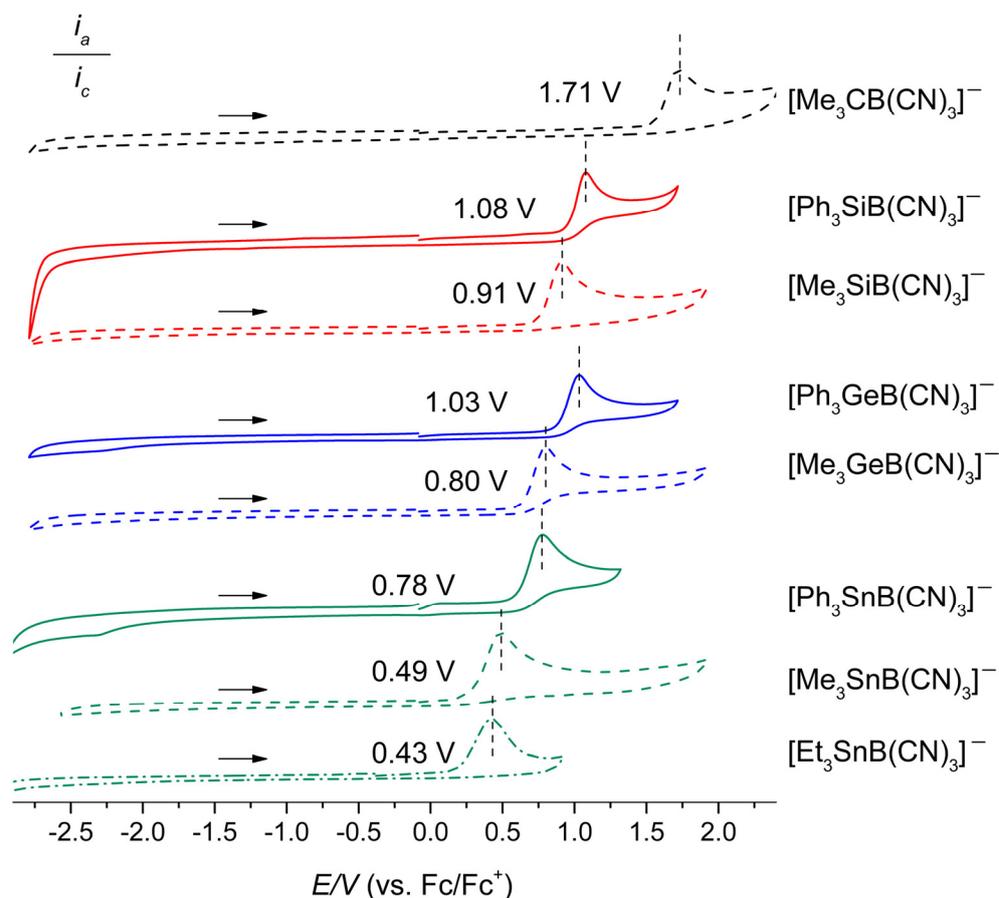


Abbildung 2.1.7.1: Cyclovoltammogramme der Salze  $K[R_3EB(CN)_3]^-$  ( $R = Me, Ph, E = C-Sn; R = Et, E = Sn$ ). (GC-Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO<sub>3</sub>-Referenzelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 25 mV s<sup>-1</sup>,  $c = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  in 0.1 mol L<sup>-1</sup> Acetonitril/[<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]-Lösung).

Wie aus der Abbildung 2.1.7.1 hervorgeht, sinken die Oxidationspotentiale der Borate mit den Homologen der vierten Hauptgruppe von oben nach unten kontinuierlich ab. Weiterhin erweisen sich die phenylsubstituierten Anionen stabiler als die methylsubstituierten Vertreter. Eine Verlängerung der Alkylkette senkt die elektrochemische Stabilität ab, wie es an den Derivaten  $K[Me_3SnB(CN)_3]$  und  $K[Et_3SnB(CN)_3]$  zu erkennen ist. Trotzdem befindet sich  $K[Et_3SnB(CN)_3]$  mit einem Oxidationspotential von 0.43 V knapp über dem Standardpotential von Luftsauerstoff (0.4 V) und ist damit kinetisch stabil gegenüber einer Autooxidation.

Bei der Untersuchung zweifach borylierter Anionen am Beispiel von  $K_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$  und  $K_2[Ph_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$  zeigen sich jeweils mehrstufige Oxidationsvorgänge, die nicht eindeutig zugeordnet werden können (vgl. Abbildung 2.1.7.2).

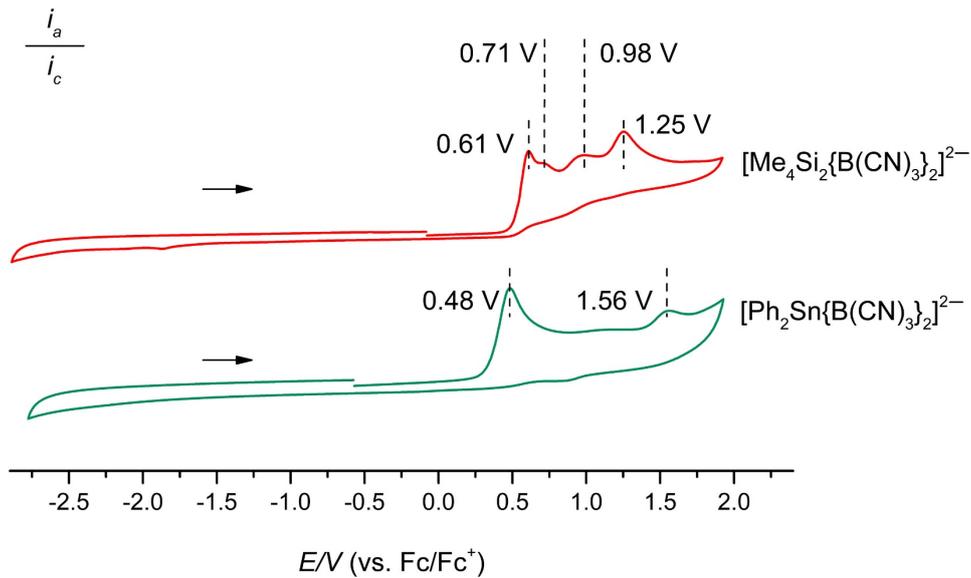


Abbildung 2.1.7.2: Cyclovoltammogramme der Dianionen  $[\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  und  $[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  (GC-Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO<sub>3</sub>-Referenzelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 25 mV s<sup>-1</sup>,  $c = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  Acetonitril/[<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]-Lösung).

In den Cyclovoltammogrammen sind Oxidationsereignisse zu beobachten, die im Rahmen der jeweilig einfach borylierten Salze liegen. Die Betrachtung der Oxidationswelle bei 0.98 V der Disilanverbindung (vgl. Abbildung 2.1.7.2, rot) zeigt im Vergleich mit der Oxidation bei 0.91 V des monoborylierten  $\text{K}[\text{Me}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$  einen ähnlichen Bereich an. Die Oxidationswelle bei 1.25 V liegt in etwa im Schwellenwert der Oxidation von Hexamethyldisilan (1.32 V).<sup>[89]</sup> Die beiden tiefer liegenden Oxidationen können nicht definiert zugeordnet werden.

Auch im Fall des Phenyl-Derivats  $\text{K}_2[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  (vgl. Abbildung 2.1.7.2, grün) sind mindestens zwei Oxidationsprozesse zu beobachten, von denen die Oxidationswelle bei 0.48 V in einem ähnlichen Bereich erscheint wie die Oxidation der methylierten Verbindung  $\text{K}[\text{Me}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$ . Das Oxidationsereignis bei 1.56 V liegt in dem Bereich von Oxidationen für typische Tetraalkyl- und Tetraarylzinnverbindungen, sowie für Hexaphenyldistannan (1.50 V).<sup>[90]</sup>

### 2.2 Ionische Flüssigkeiten mit Tetrel-Borat-Anionen

#### 2.2.1 Einleitung

Ionische Flüssigkeiten bestehen, wie der Name schon ausdrückt, ausschließlich aus ionischen Komponenten. Um eine Abgrenzung zu gewöhnlichen Salzschnmelzen zu ziehen, sind ionische Flüssigkeiten per Definition Salze, die bei niedrigen Temperaturen ( $< 100\text{ °C}$ ) bereits flüssig sind und praktisch keinen Dampfdruck besitzen.<sup>[91]</sup>

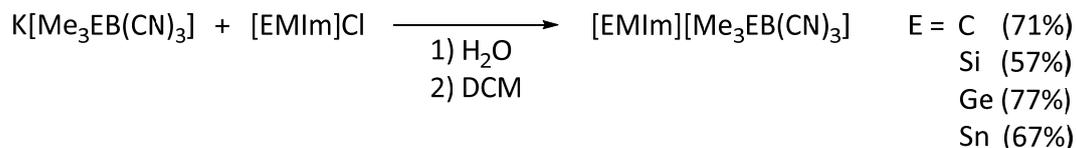
Paul Walden berichtete bereits 1914 über die Synthese von Ethylammoniumnitrat, das eine ionischen Flüssigkeit ist. Lange waren ionische Flüssigkeiten jedoch nur von akademischem Interesse.<sup>[92]</sup> In den letzten Jahren sind ionischen Flüssigkeiten immer mehr in den Fokus der Forschung gerückt. Dies hängt mit den vielfältigen Einsatzmöglichkeiten im Bereich der Katalyse,<sup>[93-96]</sup> Analytik,<sup>[97, 98]</sup> Elektrochemie<sup>[99-102]</sup> und verschiedenen Industrieprozessen<sup>[103, 104]</sup> zusammen. Ein großer Vorteil ionischer Flüssigkeiten liegt in der Möglichkeit der flexiblen Anpassung an physikalische oder chemische Zielanforderungen durch eine große Kombinationsmöglichkeit verschiedener Kationen und Anionen. Schwach koordinierende Cyanoborat-Anionen stehen in den letzten Jahren aufgrund ihrer hohen thermischen, chemischen und elektrochemischen Stabilität als Komponenten in ionischen Flüssigkeiten im Fokus der Forschung.<sup>[24, 35, 88, 105-107]</sup>

Wie in dem vorangegangenen Kapitel gezeigt, besitzen die Tetreltricyanoborate hohe elektrochemische und thermische Stabilitäten, was diese Anionen zu interessanten, potentiellen Kandidaten als anionische Komponente in ionischen Flüssigkeiten macht, die beispielsweise als Elektrolyte für Batterien oder Brennstoffzellen Anwendung finden könnten.

#### 2.2.2 Synthesen

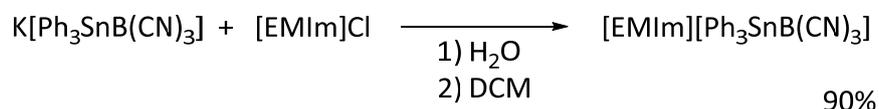
Die Synthese der ionischen Flüssigkeiten erfolgt durch Metathese der Kalium-Borate mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid ([EMIm]Cl) in Wasser. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Dichlormethan und Entfernen des Lösemittels wird das Produkt als entsprechende ionische Flüssigkeit, in den in Schema 2.2.2.1 angegebenen Ausbeuten isoliert. Eventuelle Hydrolysereaktionen der eingesetzten Borat-Anionen wurden bei den Synthesen nicht beobachtet. Die isolierten ionischen Flüssigkeiten besitzen alle eine schwach gelbe Farbe. Lediglich die ionische Flüssigkeit des Zinn-Derivats verfärbt sich über einen Zeitraum von wenigen Tagen dunkelbraun und die Bildung eines Feststoffs ist zu beobachten. NMR-

spektroskopisch sind jedoch keine Anzeichen von Zersetzung zu detektieren.



Schema 2.2.2.1: Darstellung ionischer Flüssigkeiten des Typs  $[\text{EMIm}][\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]$  (E = C–Sn).

Der Einsatz von sterisch anspruchsvolleren phenylsubstituierten Anionen, wie am Beispiel des  $[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]^-$ -Anions gut sichtbar, führt zur Bildung eines farblosen Pulvers (vgl. Schema 2.2.2.2).



Schema 2.2.2.2: Umsetzung von  $\text{K}[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$  mit  $[\text{EMIm}]\text{Cl}$  zum Feststoff  $[\text{EMIm}][\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$ .

### 2.2.3 NMR-Spektroskopie

Die hergestellten ionischen Flüssigkeiten des Typs  $[\text{EMIm}][\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]$  (E = C–Sn) wurden NMR-spektroskopisch vollständig untersucht. In Tabelle 2.2.3.1 sind ausgewählte charakteristische Daten zusammengefasst.

**Tabelle 2.2.3.1:** Experimentelle NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen  $[\text{EMIm}][\text{R}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^-$  (R = Me, E = C, Si, Ge, Sn; R = Ph, E = Sn) in  $d_6$ -Aceton.<sup>[a]</sup>

Anion	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{13}\text{CN})$	$\delta(\text{E})$
$[\text{Me}_3\text{CB}(\text{CN})_3]^-$	-25.6	28.6	130.1	19.8
$[\text{Me}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]^-$	-39.9	-2.5	129.1	-6.5
$[\text{Me}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]^-$	-39.9	-3.0	128.9	/
$[\text{Me}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]^-$	-43.2	-11.1	129.1	-54.7
$[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]^-$	-42.5	141.7	128.2	-147.1
		138.2		
		129.1		
		128.9		

[a]  $\delta$  in ppm.

Die Verschiebungen der Verbindungen liegen ohne Ausnahme im bekannten Bereich der Kalium-Salze.

### 2.2.4 Schwingungsspektroskopie

Die [EMIm]-Salze der Anionen  $[\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^-$  ( $\text{E} = \text{C-Sn}$ ) und  $[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]^-$  wurden schwingungsspektroskopisch untersucht. In Tabelle 2.2.4.1 sind die wichtigsten Daten zusammengefasst.

**Tabelle 2.2.4.1:** Ausgewählte schwingungsspektroskopische Daten der Anionen  $[\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^-$  ( $\text{E} = \text{C-Sn}$ ) und  $[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]^-$  in ihren [EMIm]<sup>+</sup>-Salzen.<sup>[a]</sup>

Verbindung	IR		Raman	
	$\tilde{\nu}(\text{CN})$	$\tilde{\nu}(\text{EC})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$	$\tilde{\nu}(\text{EC})$
[EMIm][Me <sub>3</sub> CB(CN) <sub>3</sub> ]	2203	1170	2202	1209
[EMIm][Me <sub>3</sub> SiB(CN) <sub>3</sub> ]	2189	852	2191	855, 744
[EMIm][Me <sub>3</sub> GeB(CN) <sub>3</sub> ]	2190	591,562	2193	728, 503
[EMIm][Me <sub>3</sub> SnB(CN) <sub>3</sub> ]	2185	523, 496	2187	524, 495
[EMIm][Ph <sub>3</sub> SnB(CN) <sub>3</sub> ]	2192	1072	/	/

[a] Die IR-Spektren wurden mit einer Auflösung von  $1 \text{ cm}^{-1}$  gemessen, die Raman-Spektren mit einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

In Abbildung 2.2.4.1 sind die IR-Spektren der [EMIm]<sup>+</sup>-Salze der Anionen  $[\text{Me}_3\text{CB}(\text{CN})_3]^-$  ( $\text{E} = \text{C-Sn}$ ) in einer Übersicht angeordnet. Die charakteristische Cyanoschwingung ist mit den jeweiligen Wellenzahlen versehen.

Verglichen mit den Kaliumsalzen der jeweiligen Anionen ist eine Verschiebung von allen Banden zu niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten, was auf die geringeren Wechselwirkungen zwischen Anion und [EMIm]<sup>+</sup>-Kation hindeutet. Die einzige Abweichung von dem beobachteten Trend bildet die Bande der Cyanoschwingung im IR-Spektrum von [EMIm][Me<sub>3</sub>CB(CN)<sub>3</sub>]. Diese erfährt eine Verschiebung um  $14 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen.

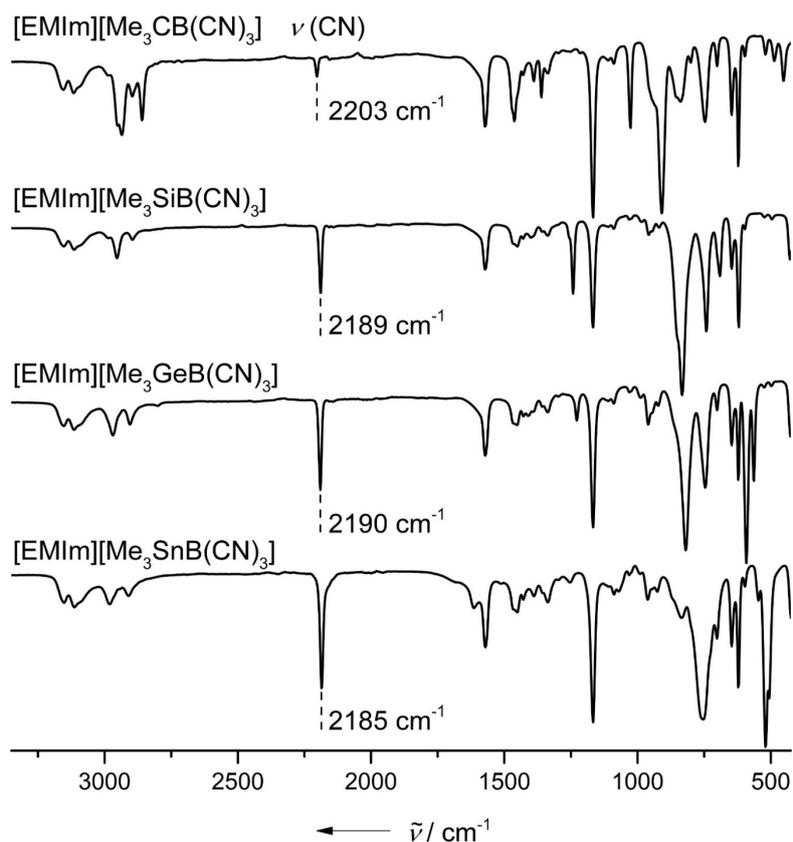


Abbildung 2.2.4.1: IR-Spektren der ionischen Flüssigkeiten  $[EMIm][Me_3EB(CN)_3]$  ( $E = C-Sn$ ).

## 2.2.5 Thermische Eigenschaften

Die ionischen Flüssigkeiten wurden hinsichtlich ihrer thermischen Kenngrößen untersucht. Die wichtigsten Eckdaten, und nochmals die Zersetzungstemperaturen der Kalium-Salze, sind in Tabelle 2.2.5.1 zusammengefasst.

**Tabelle 2.2.5.1:** Übersicht der thermischen Daten der ionischen Flüssigkeiten  $[EMIm][Me_3EB(CN)_3]$  ( $E = C-Sn$ ). Die Daten wurde beim Aufheizen von  $-150\text{ °C}$  in  $10\text{ K}$  Schritten erhalten. Angegeben sind die Onset-Temperaturen.

Anion	$[EMIm]^+$				$K^+$
	$T_g$ [°C]	$T_{Krist}$ [°C]	$T_{Smp}$ [°C]	$T_{Zer}$ [°C]	$T_{Zer}$ [°C]
$[Me_3CB(CN)_3]^-$	-77	-42 <sup>[a]</sup>	24	360	400
$[Me_3SiB(CN)_3]^-$	-78	-46 <sup>[a]</sup>	11	280	320
$[Me_3GeB(CN)_3]^-$	-79	-52 <sup>[a]</sup>	9	340	385
$[Me_3SnB(CN)_3]^-$	-76	-34 <sup>[a]</sup>	-18	270	247
$[Ph_3SnB(CN)_3]^-$	/	57	120 <sup>[c]</sup>	320	407

$T_g$  = Glasübergangstemperatur,  $T_{Krist}$  = Kaltkristallisation [a] und Kristallisation [b],  $T_{Schm}$  = Schmelzpunkt,  $T_{Zer}$  = Zersetzungstemperatur. [c] bei erneutem Hochheizen ist  $T_{schm} = 107\text{ °C}$  (Onset).

Es zeigt sich, dass die [EMIm]-Salze der Methylverbindungen  $[\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^-$  ( $\text{E} = \text{C-Sn}$ ) bei Raumtemperatur flüssig sind. Somit sind die hergestellten Verbindungen als sogenannte RTILs (room temperature ionic liquids) zu klassifizieren. Die Schmelzpunkte senken sich dem Gang der Elemente in der Hauptgruppe folgend von oben nach unten ab. Bei den Kristallisationstemperaturen ist kein Trend zu beobachten. Die ionischen Flüssigkeiten bilden unterkühlte Schmelzen und die Glasübergangstemperaturen liegen im Schnitt zwischen  $-76\text{ °C}$  und  $-79\text{ °C}$ . Bei den Zersetzungstemperaturen der Borate ist kein Trend auszumachen. Sie liegen in einem Bereich von  $270$  bis  $360\text{ °C}$  und sind damit thermisch sehr robust. Die sich daraus ergebenden Flüssigkeitsbereiche liegen zwischen  $340\text{ °C}$  und  $430\text{ °C}$ . Verglichen mit ihren Kaliumsalzen senkt sich die Zersetzungstemperatur der [EMIm]-Salze bei den Derivaten C–Ge um  $40\text{ °C}$  ab. Beim Zinn-Derivat dreht sich dieser Trend um; das [EMIm]-Salz ist ca.  $20\text{ °C}$  stabiler.

Das [EMIm]-Salz des sterisch anspruchsvolleren Anions  $[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})]^-$  ist bei Raumtemperatur ein Feststoff. Beim Aufheizen der Probe zeigt sich bei einer Temperatur von  $52\text{ °C}$  eine reversible Phasenumwandlung. Weiteres Erhitzen des Salzes zeigt einen Schmelzpunkt von ca.  $120\text{ °C}$ . Beim Abkühlen der Verbindung auf Raumtemperatur wird bei  $57\text{ °C}$  eine Kristallisation beobachtet. Erneutes Erhitzen des Salzes führt zu keiner Phasenumwandlung bei den vorher beschriebenen  $52\text{ °C}$ . Eine anschließende Temperaturerhöhung zeigt eine Schmelztemperatur von  $107\text{ °C}$  (Abbildung 2.2.5.1). Beim Herunterkühlen der Probe auf Raumtemperatur und erneutem Aufheizen wird ein identischer Verlauf beobachtet.

Die Lagerung der selben Probe bei Temperaturen von  $-30\text{ °C}$  für einen Zeitraum von 30 Minuten führt zu einem Verlauf der DSC-Kurven, die wieder eine Phasenumwandlung bei  $52\text{ °C}$  und einen Schmelzpunkt bei  $120\text{ °C}$  zeigt. Im Zuge dieser Untersuchungen wurden mehrere Zyklen mit unterschiedlichen Heiz- und Kühlraten, an unterschiedlichen Proben des gleichen Materials durchgeführt. Ein hierbei gelegentlich auftretender Effekt ist eine Kaltkristallisation der Probe im direkten Anschluss an die Schmelze bei  $107\text{ °C}$  (Abbildung 2.2.5.2). Bei weiterer Temperaturerhöhung tritt erneut das Schmelzen des Salzes bei ca.  $120\text{ °C}$  auf. Dieser Effekt ist nicht immer zu beobachten, was vermutlich auf die Kristallisationskeime, die eine Phasenumwandlung in dem Material bedingen, zurückzuführen ist.

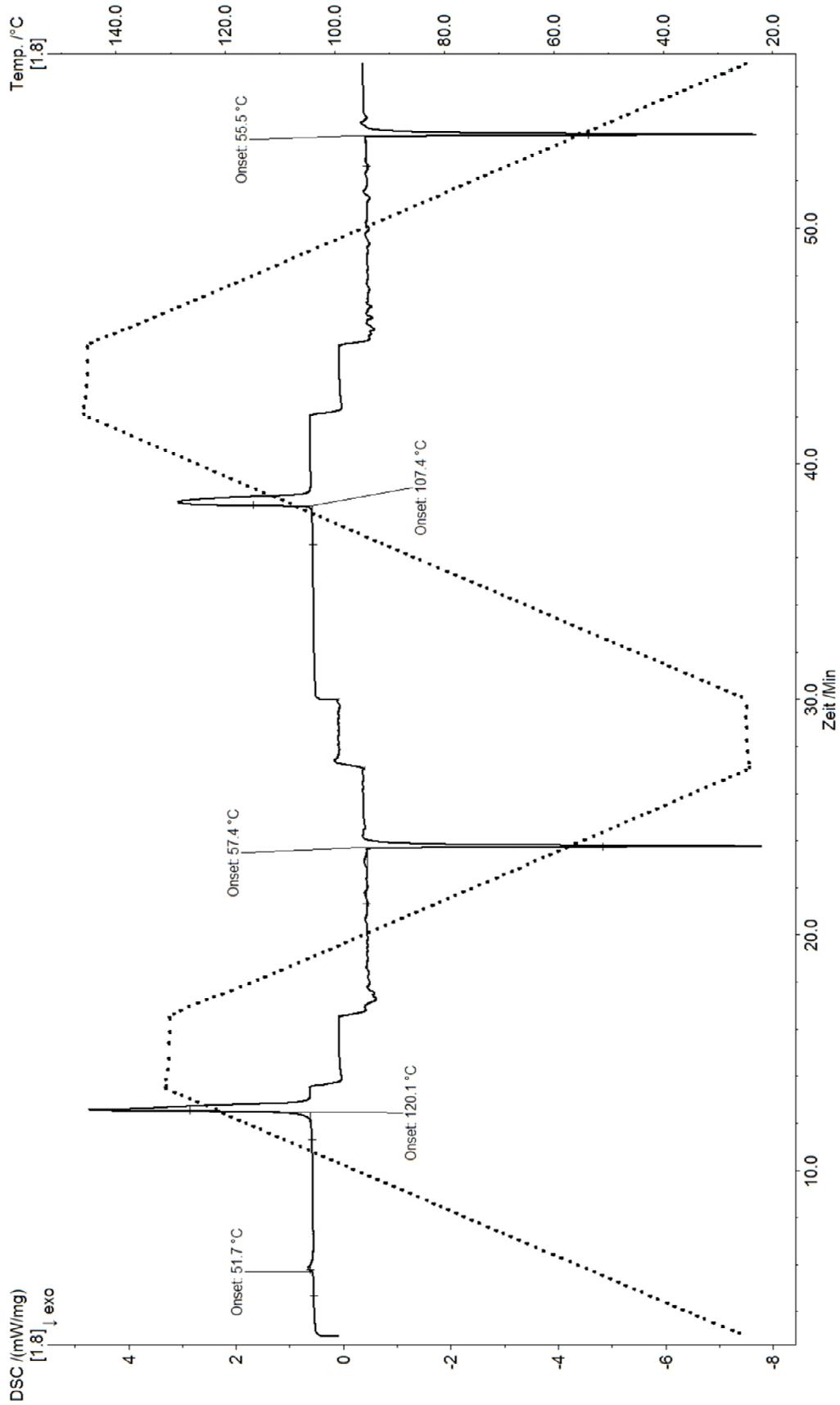


Abbildung 2.2.5.1: DSC-Kurve des Salzes  $[EMIm][Ph_3SnB(CN)_3]$  (RT bis  $130^{\circ}C$ ; Heiz- und Abkühlraten:  $10 K/min$ ).

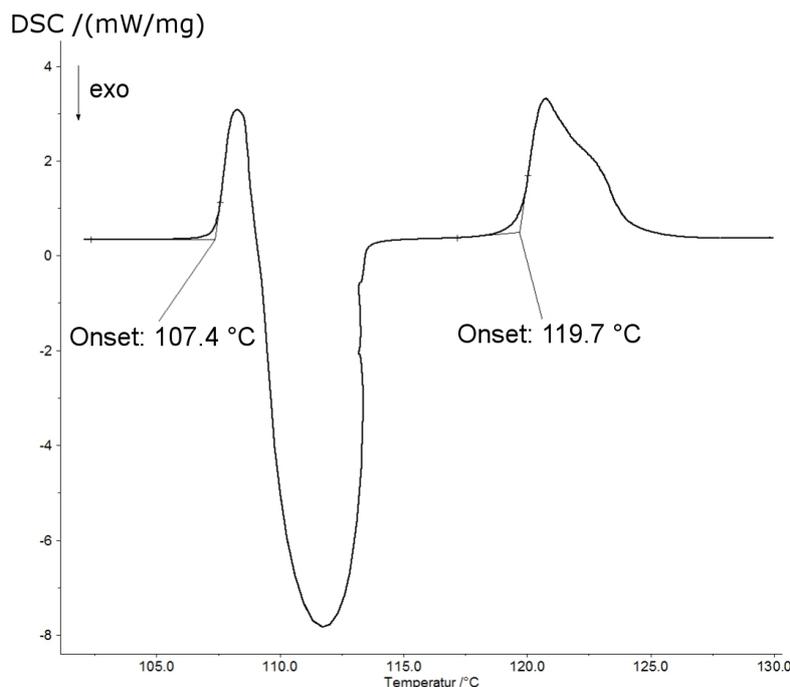


Abbildung 2.2.5.2: Kaltkristallisation von  $[EMIm][Ph_3SnB(CN)_3]$  oberhalb einer Temperatur von 107.4 °C.

Die Ergebnisse deuten auf drei Modifikationen hin. Die Modifikation die nach der Synthese erhalten wird und als die  $\alpha$ -Form bezeichnet wird, wandelt sich oberhalb von 52 °C in die  $\beta$ -Form um. Diese  $\beta$ -Modifikation schmilzt bei 120 °C und geht beim Abkühlen in die  $\gamma$ -Form über. Die  $\gamma$ -Modifikation kristallisiert bei 57 bis 55 °C und beim Abkühlen auf Raumtemperatur tritt keine Änderung auf. Der Schmelzpunkt von 107 °C ist damit als der Schmelzpunkt der  $\gamma$ -Modifikation zu beschreiben. Die gelegentlich beobachtete direkte Bildung der  $\gamma$ -Modifikation aus der Schmelze überführt das Material wieder in die  $\beta$ -Modifikation und erklärt damit den Schmelzpunkt bei 120 °C. Die Lagerung bei -30 °C führt zu der Umwandlung der  $\gamma$ -Form in die  $\alpha$ -Form.

Aufgrund der hohen Schmelzpunkte, die beide über 100 °C liegen, handelt es sich bei diesen Salzen um nicht-klassische ionische Flüssigkeiten. Mit einem Zersetzungspunkt von 320 °C ergibt sich ein Flüssigkeitsbereich von 200 °C. Verglichen mit dem Kaliumsalz ( $T_{zer} = 407$  °C) ist die thermische Stabilität um knapp 90 °C geringer.

## 2.2.6 Viskositätsuntersuchungen

Zu den wichtigen Kenngrößen von ionischen Flüssigkeiten gehören unter anderem ihre Viskositäten. Diese wurden mit einem Kapillarviskosimeter bei unterschiedlichen Temperaturen und Scherwinkeln bestimmt. In Tabelle 2.2.6.1 sind die temperaturabhängigen Werte der Viskositäten (dynamisch und kinematisch), Scherraten und Dichten der Verbindungen [EMIm][Me<sub>3</sub>EB(CN)<sub>3</sub>] (E = C-Sn) bei einem Rollwinkel von 60° aufgelistet.

Bei 20 °C sind die dynamischen Viskositäten im Bereich von knapp 65 bis 50 mPa·s und die Salze zählen damit zu den niedrigviskosen ionischen Flüssigkeiten. Verglichen mit anderen ionischen Flüssigkeiten mit Cyanoborat-Anionen, die bei 20 °C oft dynamische Viskositäten im Bereich von 15 bis 20 mPa·s aufweisen, sind sie jedoch viskoser (vgl. Tabelle 2.2.6.2).

Die Viskosität ionischer Flüssigkeiten ist von verschiedenen Faktoren der Ionenpaare abhängig. Wichtige Parameter sind die Größe und Form der Ionen und die Wechselwirkungen zwischen den Ionen.<sup>[108]</sup> Ebenso konnte von Ignat'ev *et al.* ein Zusammenhang zwischen ansteigender Masse und einer Viskositätserhöhung nachgewiesen werden.<sup>[109]</sup>

Daneben spielt auch eine Verteilung der Ladung in den Ionen eine wichtige Rolle. Bei gleichem Kation weist das schwerere [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion eine geringere Viskosität auf, als das leichtere [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion. Der Grund liegt in der effektiveren Verteilung der negativen Ladung über die Cyanogruppen und geringeren zwischenmolekularen Wechselwirkungen.

Somit können größere Reste, über die sich Ladung verteilen kann, eine Erniedrigung der Viskosität bedingen, führen aber auch zu einem Massenanstieg, der wiederum zu höheren van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen führt.<sup>[110, 111]</sup> Diese Effekte müssen also sinnvoll gegeneinander aufgewogen werden, um eine Verbesserung der Eigenschaften zu ermöglichen.

In Abbildung 2.2.6.1 sind die dynamischen Viskositäten von [EMIm][Me<sub>3</sub>EB(CN)<sub>3</sub>] (E = C-Sn), wie sie in Tabelle 2.2.6.1 angegeben sind, gegen die jeweiligen Temperaturen aufgetragen. Die typische exponentielle Abnahme der Viskosität mit der Temperaturzunahme ist deutlich zu erkennen.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 2.2.6.1:** Daten zur Viskositätsuntersuchung von [EMIm][Me<sub>3</sub>EB(CN)<sub>3</sub>] (E = C–Sn). Alle angegebenen Werte wurden mit einem Rollwinkel von 60° bestimmt.

Verbindung	Temp. [°C]	$\eta$ [mPa·s]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> ·s]	$\dot{\gamma}$ [1·s]	$\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]
[EMIm][Me <sub>3</sub> CB(CN) <sub>3</sub> ]	20	64.14	65.69	34.42	0.9764
	23	54.44	55.86	40.54	0.9746
	25	50.13	51.51	44.46	0.9733
	30	40.16	41.39	55.49	0.9702
	40	27.11	28.12	81.94	0.9641
	50	19.57	20.43	113.47	0.9580
	60	14.51	15.24	152.99	0.9519
	70	11.28	11.92	196.74	0.9460
	80	8.82	9.04	250.04	0.9401
[EMIm][Me <sub>3</sub> SiB(CN) <sub>3</sub> ]	20	59.12	60.57	37.33	0.9761
	23	51.29	52.65	43.03	0.9742
	25	47.76	49.09	46.67	0.9729
	30	38.54	39.74	57.83	0.9697
	40	26.47	27.47	83.95	0.9635
	50	19.35	20.22	114.77	0.9573
	60	14.77	15.53	150.29	0.9511
	70	11.56	15.53	192.02	0.9451
	80	9.29	9.89	238.85	0.9391
[EMIm][Me <sub>3</sub> GeB(CN) <sub>3</sub> ]	20	50.74	45.00	42.52	1.1276
	23	45.24	40.20	48.15	1.1254
	25	41.49	36.92	52.50	1.1239
	30	33.99	30.34	64.08	1.1203
	40	23.64	21.24	91.88	1.1130
	50	17.36	15.70	125.13	1.1058
	60	13.26	12.07	163.74	1.0988
	70	10.38	9.51	209.18	1.0917
	80	8.32	7.67	261.02	1.0848
[EMIm][Me <sub>3</sub> SnB(CN) <sub>3</sub> ]	20	51.37	40.44	41.09	1.2700
	23	45.78	36.12	46.55	1.2674
	25	42.02	33.20	50.72	1.2657
	30	34.43	27.29	61.90	1.2614
	40	24.01	19.17	88.53	1.2529
	50	17.76	14.27	119.68	1.2445
	60	13.68	11.06	155.41	1.2362
	70	10.01	8.97	193.00	1.2280
	80	9.20	7.54	231.02	1.2199

**Tabelle 2.2.6.2:** Übersicht über dynamische Viskositäten von [EMIm]-Salzen ausgewählter Hydrido-, Alkoxy-, Alkyl-, Perfluoralkyl- und Carbonsäurecyanoboraten und Fluoroborat-Anionen.

Anion	$\eta$ [mPa·s] <sup>[a]</sup>	Anion	$\eta$ [mPa·s] <sup>[a]</sup>
[B(CN) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	21.8 <sup>[112]</sup>	[B(OEt)(CN) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	27 <sup>[112]</sup>
[BH(CN) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	12.2 <sup>[109]</sup>	[B(OMe)(CN) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	20 <sup>[112]</sup>
[BH <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	10.3 <sup>[24]</sup>		
[BH <sub>3</sub> (CN)] <sup>-</sup>	19 <sup>[b][113]</sup>	[B( <sup>n</sup> Bu)(CN) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	49.8 <sup>[112]</sup>
[B(CF <sub>3</sub> )(CN) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	17.8 <sup>[88]</sup>	[B(Me)(CN) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	21.1 <sup>[112]</sup>
[B(CF <sub>3</sub> )F(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	14 <sup>[88]</sup>	[B(Me)F(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	16.2 <sup>[112]</sup>
[B(CF <sub>3</sub> )F <sub>2</sub> (CN)] <sup>-</sup>	16.5 <sup>[88]</sup>		
[B(CF <sub>3</sub> )F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	32.5 <sup>[88]</sup>		
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	67 <sup>[114]</sup>	[BH(OC(O)Et)(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	44.8 <sup>[26]</sup>

[a] gemessen bei 20 °C, [b] gemessen bei 25 °C

Unerwarteterweise ist eine Abnahme der dynamischen Viskosität mit ansteigender Molekülmasse zu erkennen. So sinkt die Viskosität der [EMIm]-Salze mit den Anionen der Reihe [Me<sub>3</sub>EB(CN)<sub>3</sub>] von [Me<sub>3</sub>CB(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (257.15 g·mol<sup>-1</sup>) mit 64 mPa·s zu [Me<sub>3</sub>SnB(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (363.85 g·mol<sup>-1</sup>) auf 51 mPa·s, bei einer Temperatur von 20 °C.

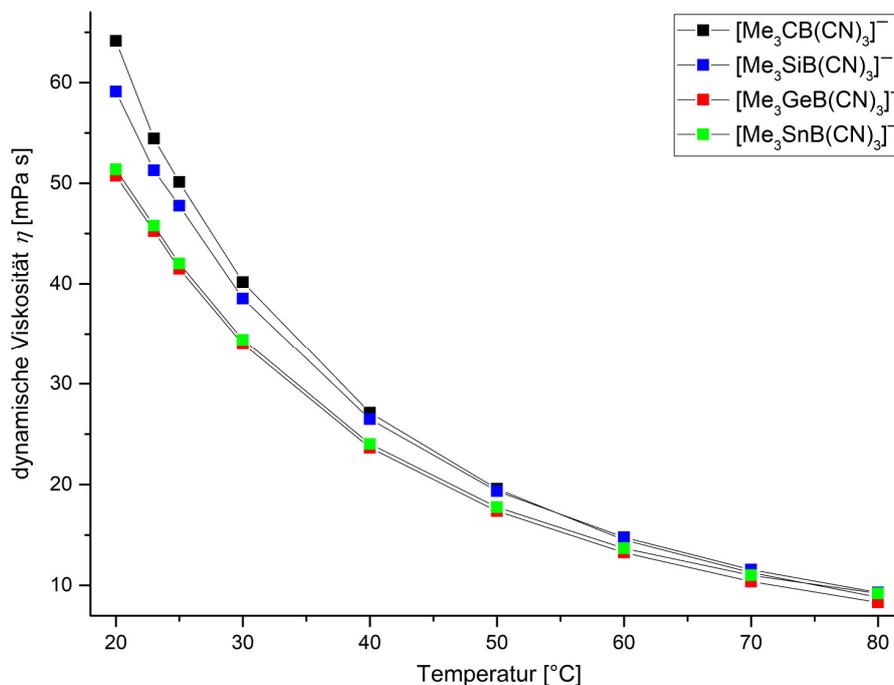


Abbildung 2.2.6.1: Übersicht über die dynamischen Viskositäten der angegebenen Anionen in ihren [EMIm]-Salzen in Abhängigkeit von der Temperatur.

## Ergebnisse und Diskussion

Für eine deutlichere Übersicht sind in Abbildung 2.2.6.2 nochmals die dynamischen und kinematischen Viskositäten in Abhängigkeit von der Temperatur für die jeweiligen Elemente aufgezeichnet. Die kinematische Viskosität beschreibt die dynamische Viskosität unter Vernachlässigung der jeweiligen Dichte der Flüssigkeiten, gemäß der Formel:

$$\eta = \nu \cdot \rho,$$

mit  $\eta$  = dynamische Viskosität

$\nu$  = kinematische Viskosität

$\rho$  = Dichte

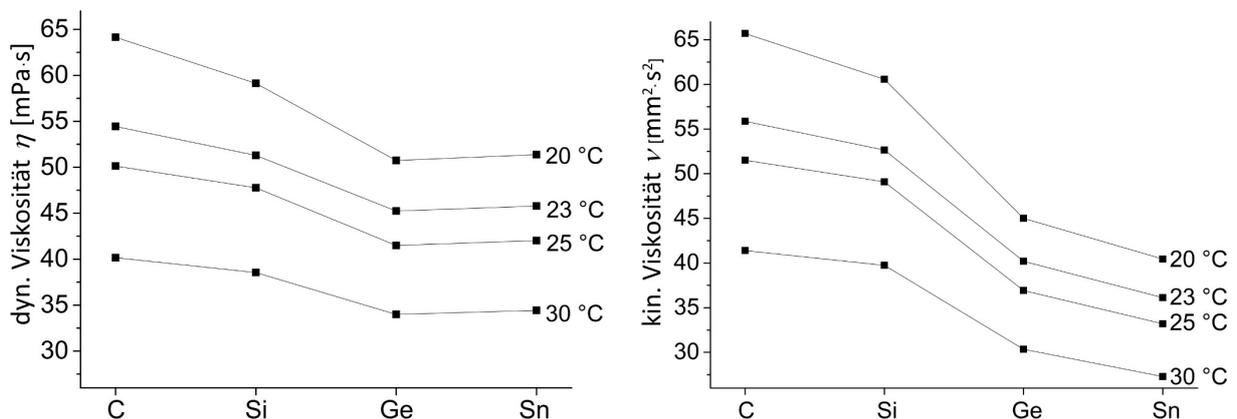


Abbildung 2.2.6.2: Darstellung der temperaturabhängigen dynamischen (links) und der kinematischen Viskosität (rechts) gegen die Elemente Kohlenstoff bis Zinn.

Dies steht somit im Widerspruch zu den von Ignat'ev *et al.* gewonnenen Erkenntnissen der Viskositätszunahme mit einem Massenanstieg. Sie führten ihre Versuche allerdings an ionischen Flüssigkeiten mittels Deuterierungsexperimenten, d. h. dem sukzessiven Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium, durch. Die Vergleiche erfolgten dann an den isotopologen Verbindungen gleicher Größe und nicht zwischen strukturell anderen Ionenpaaren. Da es leider nicht gelungen ist, eine Kristallstrukturanalyse der Stammverbindung  $K[Me_3SnB(CN)_3]$  durchzuführen, können keine Aussagen zum Trend der Volumina der Anionen getroffen werden. Ein Vergleich der Dichten der homologen Derivate zeigt eine starke Zunahme bei den ionischen Flüssigkeiten der schwereren Homologen (Abbildung 2.2.6.3). Eine Temperaturerhöhung führt bei allen homologen Verbindungen zu einer sehr ähnlichen Abnahme der Dichte. Die viel höheren Dichten der Salze der schwereren Homologen Germanium und Zinn haben zur Folge, dass sich pro Volumeneinheit weniger Teile befinden, die miteinander wechselwirken können. Die damit verbundene Abnahme der zwischenmolekularen Kräfte könnte ein tragender Aspekt sein, der die verringerte Viskosität maßgeblich beeinflusst.

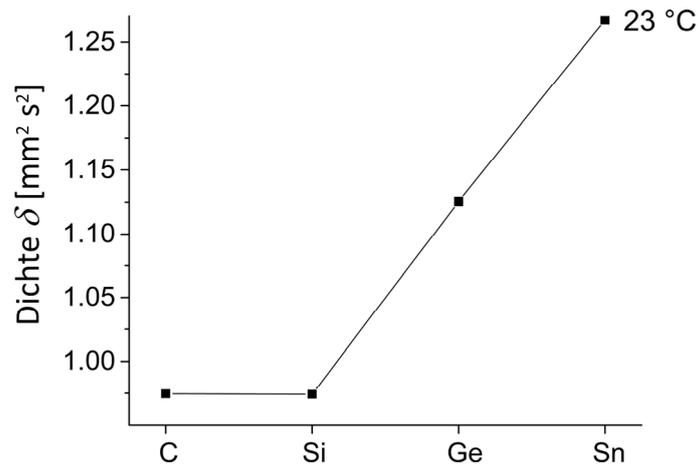


Abbildung 2.2.6.3: Übersicht über die Dichten der [EMIm]-Salze der Anionen  $[\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]$  ( $E = \text{C-Sn}$ ) bei 23 °C.

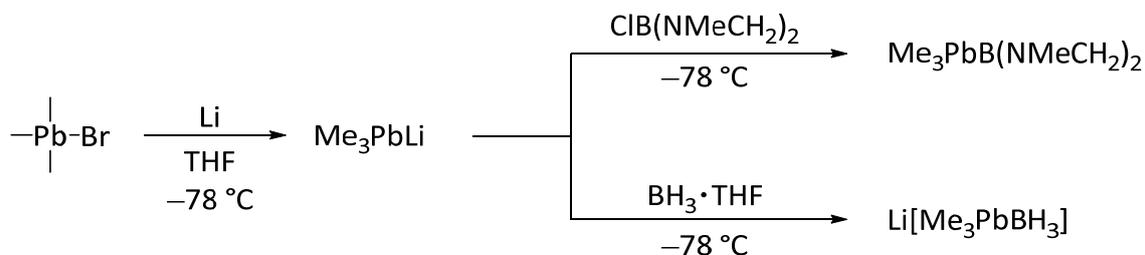
Allerdings geht aus der Abbildung 2.2.6.3 ebenfalls hervor, dass der Dichteunterschied zwischen den homologen Verbindungen mit Kohlenstoff und Silizium vernachlässigbar gering ist, der Unterschied in den Viskositäten jedoch deutlich sichtbar ist. Zudem ist der Unterschied, sowohl bei der dynamischen, als auch bei der kinematischen Viskosität am größten, obwohl die Unterschiede der Dichten von Silizium und Germanium und von Germanium und Zinn, in etwa gleich groß sind.

Eine Erklärung ausschließlich auf Basis der Dichte bietet somit ebenfalls keine konsistente Erklärung der beobachteten physikalischen Gegebenheiten. Am wahrscheinlichsten ist ein Zusammenspiel mehrere Faktoren: unterschiedliche Volumina der Anionen; unterschiedliche Wechselwirkungen der verschiedenen Anionen mit dem  $[\text{EMIm}]^+$ -Kation und die unterschiedlichen Dichten der ionischen Flüssigkeiten.

### 2.3 Alkyl- und Arylsubstituierte Bleitricyanoborate

#### 2.3.1 Elektronenpräzise Blei–Bor-Bindungen

Bis heute gibt es in der Literatur nur wenige Vertreter von Molekülen mit einer Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung (2c-2e) zwischen den Elementen Blei und Bor. 1976 ist es der Gruppe um Wrackmeyer durch Lithiierung von Trimethylbleibromid und anschließender Umsetzung mit  $\text{ClB}(\text{NMeCH}_2)_2$  gelungen, eine solche Verbindung herzustellen (Schema 2.3.1.1, oberer Reaktionspfad).<sup>[115]</sup> Ende der 1980er Jahren gelang es derselben Gruppe auf analogem Weg ein Lithium-Salz mit dem Trimethylplumbyltrihydroborat-Anion herzustellen, was die erste ionische Spezies mit präziser Blei–Bor-Bindung darstellt (Schema 2.3.1.1, unterer Reaktionspfad).<sup>[116]</sup>

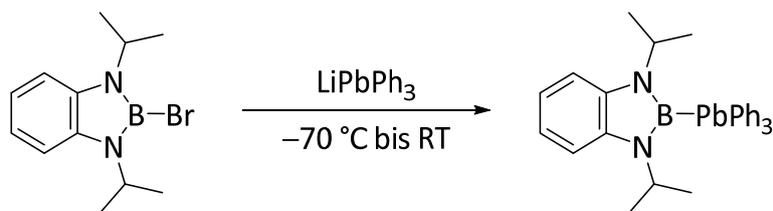


Schema 2.3.1.1: Lithiierung von  $\text{Me}_3\text{PbBr}$  und anschließender Umsetzung zu den Produkten  $\text{Me}_3\text{PbB}(\text{NMeCH}_2)_2$  und  $\text{Li}[\text{Me}_3\text{PbBH}_3]$ .<sup>[115, 116]</sup>

Beide Moleküle sind jedoch nur bei tiefen Temperaturen stabil. Das neutrale  $\text{Me}_3\text{PbB}(\text{NMeCH}_2)_2$  kann in Lösung bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  mehrere Tage gelagert werden, zersetzt sich jedoch bei Raumtemperatur sehr schnell unter Abscheidung von elementarem Blei. Das Salz  $\text{Li}[\text{Me}_3\text{PbBH}_3]$  ist nur in Lösung stabil und zersetzt sich bereits bei Temperaturen oberhalb  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zu elementarem Blei, Tetramethylplumban und verschiedenen Boraten.

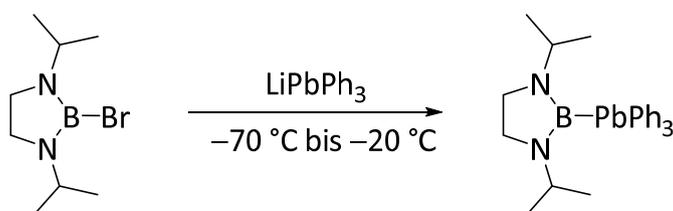
Im Rahmen der Untersuchungen zur oxidativen Insertion des Übergangsmetallkomplexes  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  in Bor–Element-Bindungen setzten 2003 Nöth *et al.* 2-Bromo-(1,3-di-*iso*-propyl)benzo-1,3,2-diazaborolidin mit  $\text{LiPbPh}_3$  zu 2-Triphenylplumbyl-(1,3-di-*iso*-propyl)benzo-1,3,2-diazaborolidin um (Schema 2.3.1.2).<sup>[48]</sup>

Diese Verbindung erweist sich mit einem Schmelzpunkt von  $114\text{ }^\circ\text{C}$  als der *bis dato* stabilste Vertreter mit einer 2c-2e-Bindung zwischen Bor und Blei. Trotz mehrerer Versuche ist es der Gruppe allerdings nicht gelungen, geeignete Kristalle für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen zu erhalten.



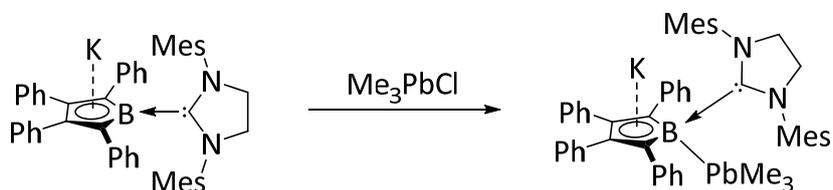
Schema 2.3.1.2: Umsetzung von 2-Bromo-(1,3-di-iso-propyl)benzo-1,3,2-diazaborolidin mit  $\text{LiPbPh}_3$  zu 2-Triphenylplumbyl-(1,3-di-iso-propyl)-benzo-1,3,2-diazaborolidin.<sup>[48]</sup>

In ähnlichen Synthesen berichtete Kleeberg von der Herstellung des Diazaborolidin-Derivates  $((i\text{PrN})_2\text{C}_2\text{H}_4)\text{BPbPh}_3$  (Schema 2.3.1.3).<sup>[53]</sup> Es zeigte sich jedoch, dass dieses gesättigte Produkt instabiler ist, verglichen mit 2-Triphenylplumbyl-(1,3-di-iso-propyl)-benzo-1,3,2-diazaborolidin. So zersetzt sich dieses Derivat bei Raumtemperatur in Lösung unter inerten Bedingungen.



Schema 2.3.1.3: Umsetzung von  $((i\text{PrN})_2\text{C}_2\text{H}_4)\text{BBr}$  mit  $\text{LiPbPh}_3$  zu  $((i\text{PrN})_2\text{C}_2\text{H}_4)\text{BPbPh}_3$ .<sup>[53]</sup>

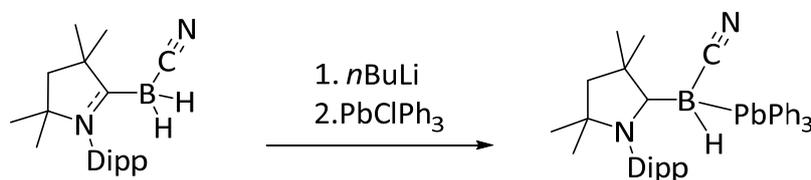
Die Synthesen der zuvor beschriebenen Moleküle verlaufen alle über eine Metallierung des Bleiorganyls und anschließender Umsetzung mit der borhaltigen Komponente. 2014 berichtete die Gruppe um Braunschweig von der Umsetzung des NHC-stabilisierten Borolyanions **B** mit schwereren Triorganyltetrelhalogeniden (Schema 2.3.1.4)<sup>[13]</sup>



Schema 2.3.1.4: Umsetzung des NHC-stabilisierten Borolyanions **B** mit Trimethylbleichlorid.<sup>[13]</sup>

Diese Verbindung konnte spektroskopisch vollständig charakterisiert werden und auch eine Molekülstruktur im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Es handelt sich hierbei um die erste Struktur mit elektronenpräziser Blei-Bor-Bindung. Dieses Produkt einer formalen nucleophilen Substitution wird über einen radikalischen Mechanismus

gebildet. 2017 gelang es ebenfalls der Gruppe um Braunschweig, ein Molekül mit elektronenpräziser Blei–Bor-Bindungen mittels nucleophiler Substitution herzustellen (Schema 2.3.1.5).<sup>[22]</sup>

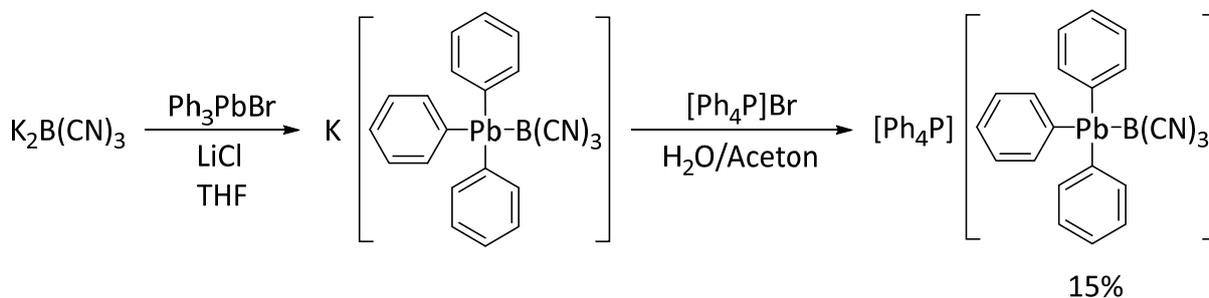


Schema 2.3.1.5: Nucleophile Substitution des deprotonierten Cyano-hydroboryl-Anions mit Triphenylbleichlorid.<sup>[22]</sup>

Auch bei diesem Molekül wird in Lösung eine Zersetzung zu  $\text{PbPh}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$ ,  $\text{Pb}^0$ , sowie der protonierten Eduktverbindung beobachtet. Diese Reaktionswege sind wahrscheinlich radikalischen Prozessen zuzuordnen. Weitere Beispiele von elektronenpräzisen Blei–Bor-Bindungen sind in der Literatur nicht bekannt.

### 2.3.2 Synthesen

Die Umsetzungen von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit Triphenylbleibromid verlaufen analog zu den in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Reaktionen der leichteren homologen Tetrelehalogenide. Die Zugabe von Lithiumchlorid dient auch hier der Löslichkeitssteigerung von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  in THF (Schema 2.3.2.1). Die Reaktionsmischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt, entfärbt sich während der Zeit und resultiert in einer farblosen Suspension.

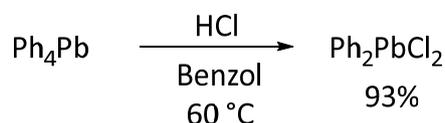


Schema 2.3.2.1: Umsetzung von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit Triphenylbleibromid.

Der unlösliche Feststoff wurde NMR-spektroskopisch als  $\text{K}_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]$  identifiziert und mittels Filtration abgetrennt. Versuche, das Produkt aus der Lösung mit unpolaren Lösemitteln zu

fällen, führten nicht zur Bildung eines filtrierbaren Niederschlags. Um dieses Problem zu umgehen, wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Die Suspension wurde bis zum vollständigen Lösen tropfenweise mit Aceton versetzt. Zu dieser Lösung wurde anschließend eine gesättigte Tetraphenylphosphoniumbromid-Lösung in Wasser getropft und die Acetonrückstände mittels eines Rotationsverdampfers entfernt. Der ausgefallene, farblose Feststoff wurde durch Filtration isoliert, getrocknet und  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  in 15% Ausbeute erhalten.

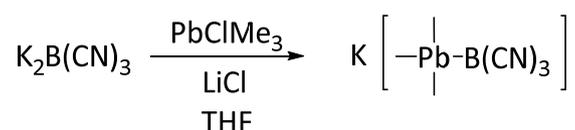
Um das Reaktionsverhalten von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit dem Dihalogen-Derivat  $\text{Ph}_2\text{PbCl}_2$ , in Analogie zu den Umsetzungen von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit beispielsweise  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ , zu untersuchen, wurde die Bleiverbindung mit gasförmiger HCl aus Tetraphenylplumban hergestellt (Schema 2.3.2.2).<sup>[117]</sup>



Schema 2.3.2.2: Darstellung von Dichlordiphenylplumban.<sup>[117]</sup>

Die Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{PbCl}_2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  liefert als einzige bleihaltige Verbindung  $[\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$ . Dies kann über identische Verschiebungen und Kopplungskonstanten im  $^{11}\text{B}$ -NMR- und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum des isolierten Produktes und  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  gezeigt werden. Eine Zugänglichkeit zu dem Dianion  $[\text{Ph}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  ist auf diesem Wege somit nicht möglich.

Versuche, das Salz  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  durch Umsetzung von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit Trimethylbleichlorid herzustellen (vgl. Schema 2.3.2.3), resultierten in der Bildung eines Produktgemisches (Abbildung 2.3.2.1).



Schema 2.3.2.3: Umsetzung von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit Trimethylbleichlorid.

In Abbildung 2.3.2.1 ist das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Gemisches abgebildet. Das Hauptsignal im Spektrum bei knapp  $-40$  ppm rührt vom Zielprodukt  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  her.

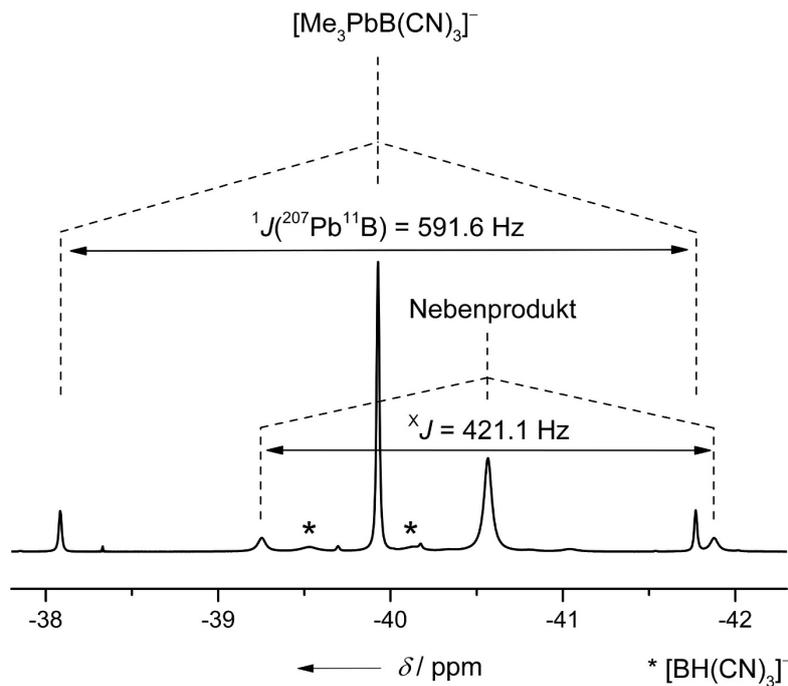


Abbildung 2.3.2.1:  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum des Reaktionsgemisches der Umsetzung von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit  $\text{Me}_3\text{PbCl}$ .

Das Dublett um das Hauptsignal bei  $-39.9$  ppm, mit einer Kopplungskonstanten von  $591.6$  Hz resultiert aus der isotopologen Verbindung  $\text{K}[\text{Me}_3^{207}\text{PbB}(\text{CN})_3]$ , da  $^{207}\text{Pb}$  einen Kernspin von  $I = 0.5$  aufweist. Neben dem in Spuren gebildeten  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion wird ein Resonanzsignal beobachtet, das zu niedrigen Frequenzen verschoben ist und eine  $^xJ(^{207}\text{Pb},^{11}\text{B})$ -Kopplung von  $421.1$  Hz aufweist.

$^{207}\text{Pb}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen im  $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR bei  $-91.5$  ppm ein Quartett mit einer Kopplungskonstanten von  $591.6$  Hz (Abbildung 2.3.2.2). Weiterhin ist ein Septett bei  $-91.5$  ppm zu erkennen, das aus der Wechselwirkung des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns mit dem  $^{10}\text{B}$ -Kern resultiert und eine Kopplungskonstante von  $198.2$  Hz aufweist. Somit kann das Hauptsignal im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum dem Kalium-Salz  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  zugeordnet werden. Weiterhin zeigen  $^{11}\text{B}$ -Entkopplungsexperimente im  $^{207}\text{Pb}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum ein Dezett, das aufgrund der  $^2J(^{207}\text{Pb},^1\text{H})$ -Kopplung entsteht. Die beiden äußersten Signale liegen jedoch im Grundrauschen und können nicht eindeutig detektiert werden.  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Messungen ohne Entkopplung der NMR-aktiven Kerne zeigen ein Quartett vom Dezett, aufgrund der Wechselwirkung des Kernspins von  $^{207}\text{Pb}$  mit den Kernspins der  $^{11}\text{B}$ - und  $^1\text{H}$ -Atome. Das simulierte Spektrum, in Abbildung 2.3.2.2 dargestellt, zeigt die sehr gute Übereinstimmung und die eindeutige Bildung von  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ .

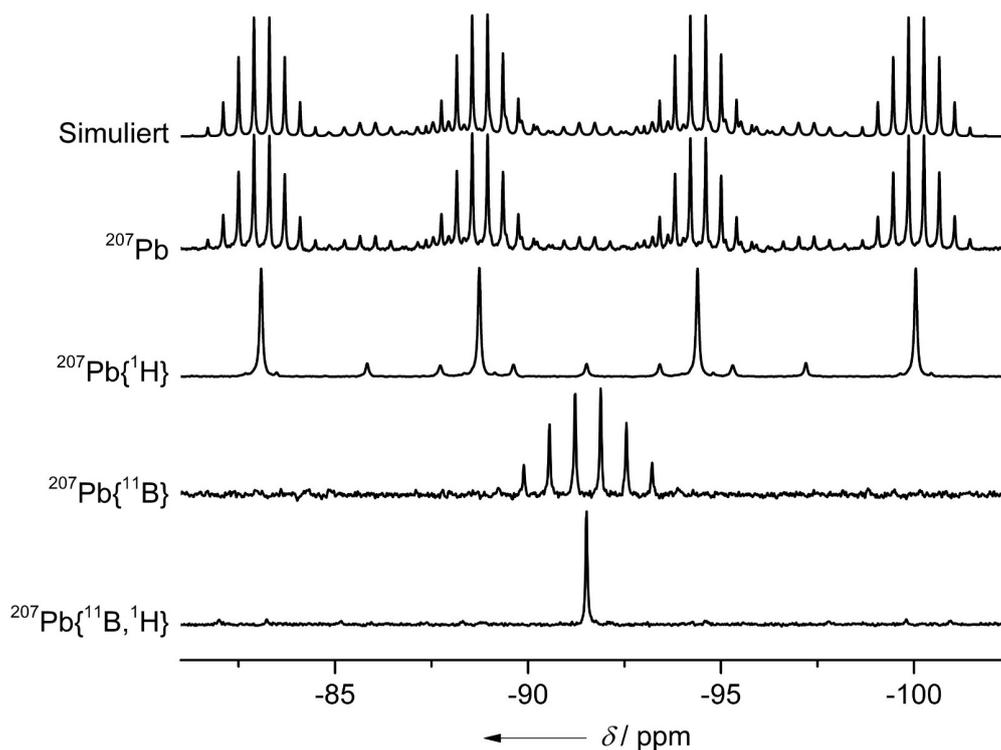


Abbildung 2.3.2.2:  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischung der Umsetzung von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit  $\text{Me}_3\text{PbCl}$ . Die  $^{207}\text{Pb}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ - und  $^{207}\text{Pb}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR Spektren wurden bei einer Feldstärke von 62.8 MHz aufgenommen, die  $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR Spektren bei 104.6 MHz.

Im  $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird um ca. 110 ppm zu niedrigen Frequenzen verschoben ein weiteres Signal detektiert, das als Septett aufspaltet (Abbildung 2.3.2.3). Eine solche Aufspaltung kann in diesem Fall nur durch Kopplung des  $^{207}\text{Pb}$ -Kernspins mit zwei  $^{11}\text{B}$ -Atomen entstehen. Die Kopplung von 421.1 Hz ist mit der beobachteten Kopplung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum identisch und kann zweifelsfrei dem zweiten Signalsatz zugeordnet werden. Im  $^{207}\text{Pb}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Septett detektiert, das durch eine  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H})$ -Kopplung entsteht. Diese Ergebnisse untermauern die Bildung eines zweifach-borylierten Salzes der Zusammensetzung  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ . Das simulierte Spektrum dieser Verbindung (Abbildung 2.3.2.3) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum.

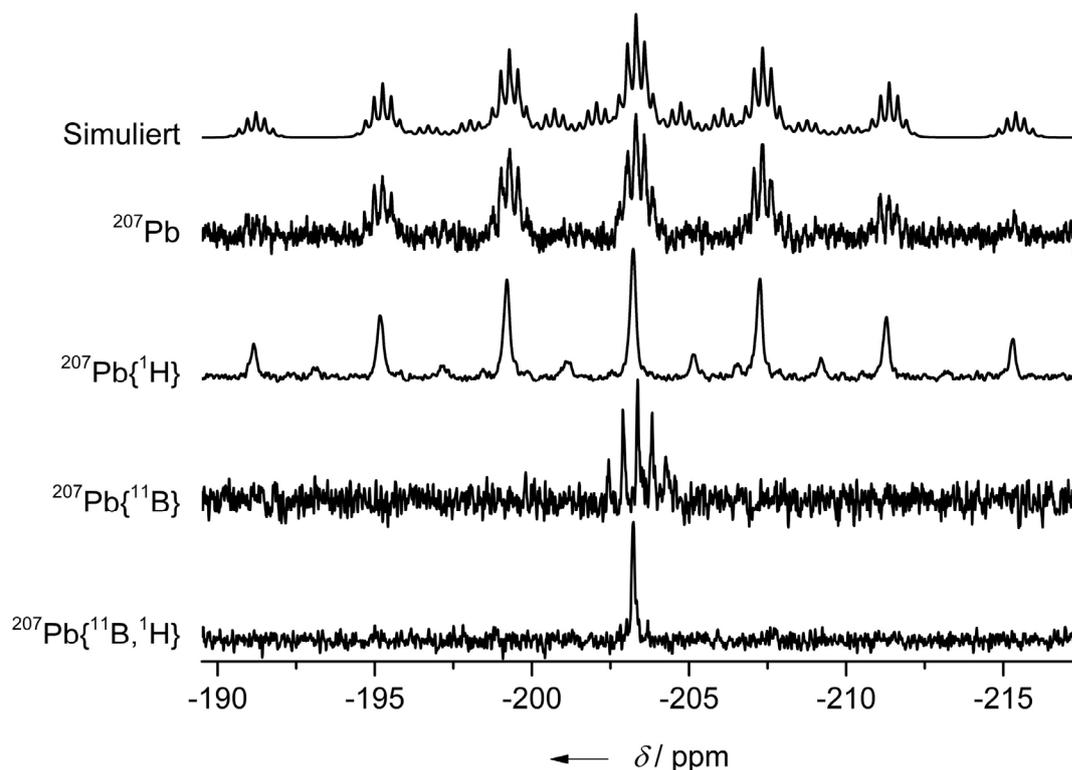


Abbildung 2.3.2.3:  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischung der Umsetzung  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit  $\text{Me}_3\text{PbCl}$ . Die  $^{207}\text{Pb}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ - und  $^{207}\text{Pb}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR Spektren wurden bei einer Feldstärke von 62.8 MHz aufgenommen, die  $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR Spektren bei 104.6 MHz.

Die Integration der beiden Signale gegeneinander zeigt im  $^{11}\text{B}$ -NMR- und im  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum ein molares Verhältnis von 1 zu 0.4 von  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  zu  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ .

Die Bildung der zweifach borylierten Spezies  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  ist unabhängig von der Wahl des Edukthalogenides. Umsetzungen im NMR-Maßstab von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit jeweils einem Äquivalent Trimethylbleichlorid bzw. Trimethylbleibromid zeigen jeweils ein ähnliches Verhältnis der Produktverbindungen  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  zueinander.

Die Verwendung von zwei Äquivalenten Trimethylbleichlorid führt in der Umsetzung mit einem Äquivalent  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  zu einem Produktgemisch, wie es in Abbildung 2.3.2.4 dargestellt ist. Auffällig ist der hohe Anteil des Dianions  $[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  im Vergleich zum Monoanion  $[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$ . Weiterhin zeigen sich neben den gebildeten Boraten wie dem Dianion  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$  und  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  zusätzlich noch zwei Signale, wobei das Signal **b** bei etwa  $-28$  ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nicht näher zugeordnet werden kann.

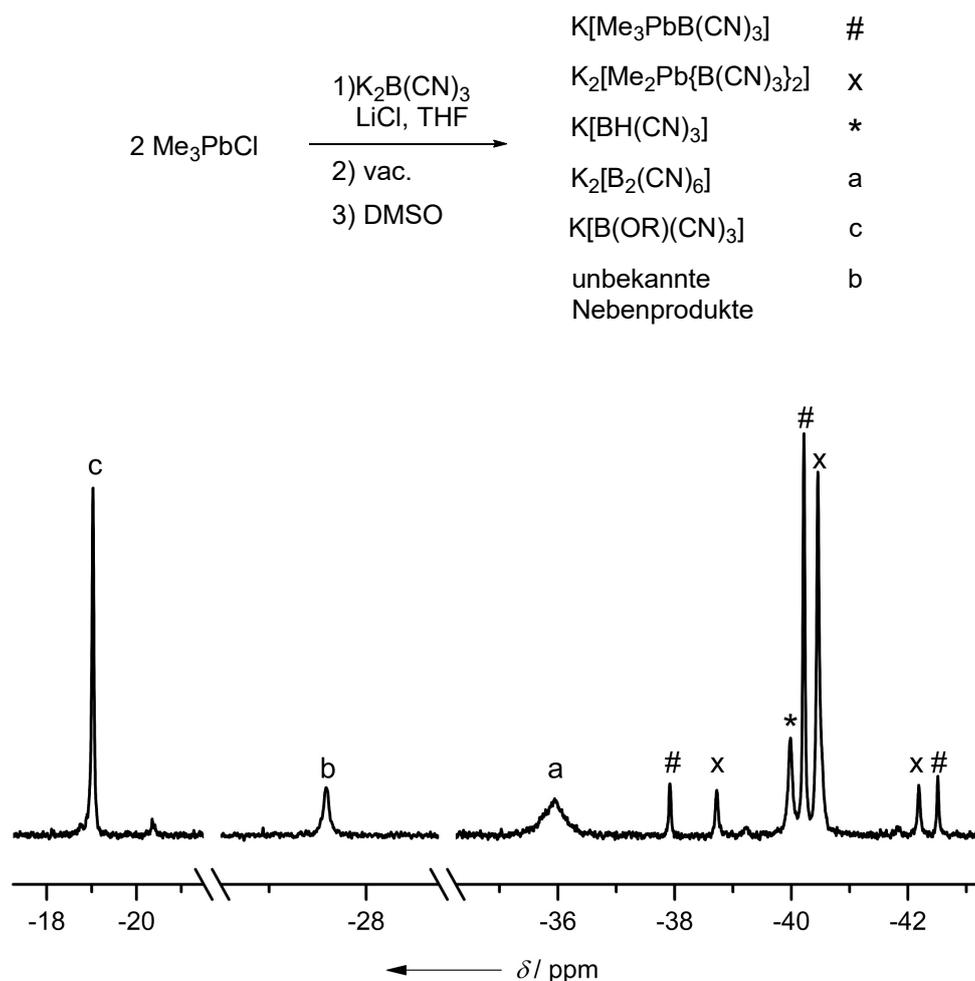


Abbildung 2.3.2.4: Übersicht der Produktzusammensetzung der Reaktion von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{PbCl}$ . Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum wurde in DMSO aufgenommen ( $\text{R} = \text{H}$  oder Alkyl).

Das Singulett bei ca.  $-19$  ppm liegt im Bereich von Tricyanoalkoxyborat-Anionen, was durch eine Ringöffnung von THF entstehen kann. Diese Produktverteilung war Anlass für eine nähere Untersuchung der Stabilität dieser Verbindungen.

Hierfür wurde  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  in einem Young-NMR-Rohr hergestellt, das Lösemittel im Vakuum entfernt und anschließend mit Wasser versetzt um die Hydrolysestabilität zu überprüfen. Da die cyclovoltammetrischen Untersuchungen (Kapitel 2.1.7.) der leichteren Homologen auf eine Oxidationsempfindlichkeit des  $[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$ -Anions hindeuten, wurde das Wasser vorher mehrere Male entgast. In Abbildung 2.3.2.5 sind die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischung im zeitlichen Verlauf abgebildet.

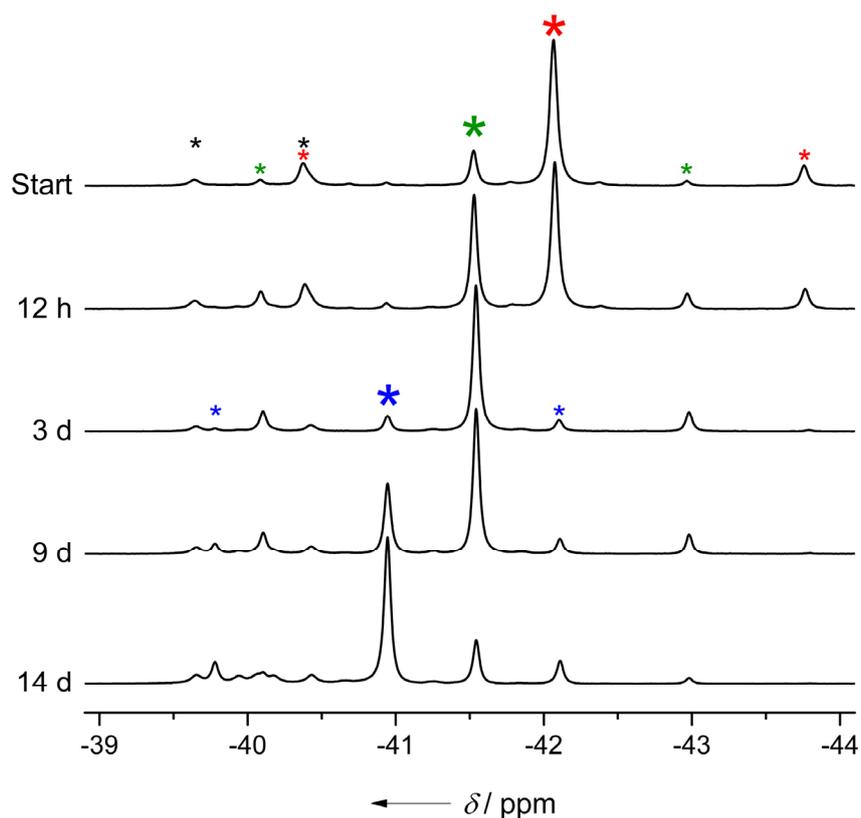


Abbildung 2.3.2.5:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren des Produktgemisches der Umsetzung von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit  $\text{Me}_3\text{PbCl}$  in THF, das nach Entfernen des Lösemittels in entgastem Wasser gelöst wurde. Die wässrige Lösung, mit der Hauptkomponente  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ , wurde über die angegebene Zeit NMR-spektroskopisch verfolgt. Rote Sternchen:  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ; grüne Sternchen:  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ ; blaue Sternchen:  $\text{K}_3[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ ; schwarze Sternchen:  $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ .

Das Lösen der Verbindung in entgastem Wasser führt nicht zur Zersetzung dieses Salzes, was schon ein Indiz für eine ungewöhnlich hohe Stabilität ist. Durch den Wechsel des Lösemittels von THF zu  $\text{H}_2\text{O}$  erscheinen die Resonanzen von  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  invertiert, d.h. die chemische Verschiebung des  $^{11}\text{B}$ -Kerns der Verbindung  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  liegt in Wasser bei niedrigeren Frequenzen, als die chemische Verschiebung der  $^{11}\text{B}$ -Kerne der Verbindung  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ . Die Bildung des zweifach borylierten Produktes, unter Abnahme des einfach borylierten Produktes, ist nach 12 h bereits deutlich zu erkennen. Nach einem Zeitraum von drei Tagen wird  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur noch schwach detektiert und die zweifach borylierte Verbindung bildet die Hauptkomponente. Weiterhin wird nach drei Tagen die Bildung einer weiteren Spezies (blaue Sternchen) beobachtet, die zu noch höheren Frequenzen verschoben ist. Nach 14 Tagen ist diese Spezies die Hauptkomponente. Vermutungen, dass es sich um das Trianion  $[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  handelt, wurden durch  $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen bestätigt (Abbildung 2.3.2.6).

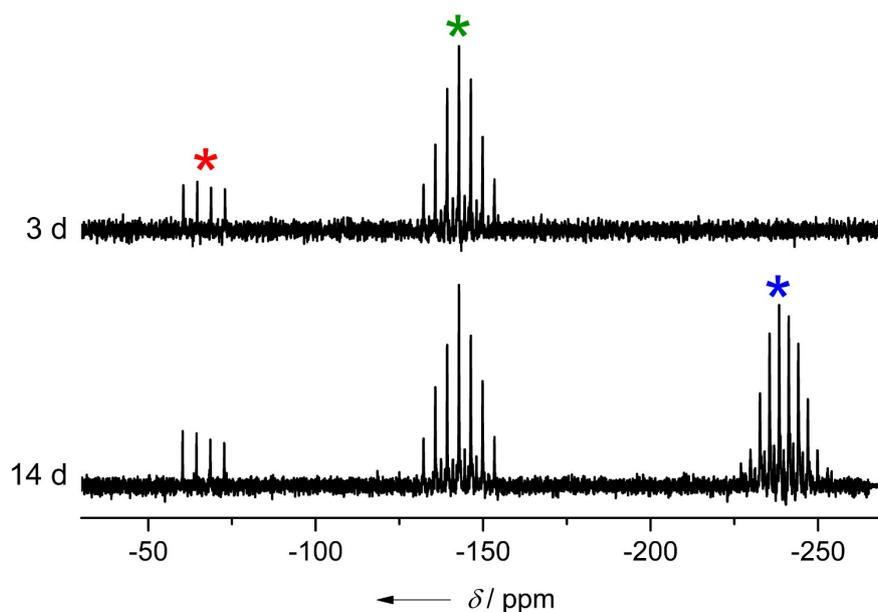
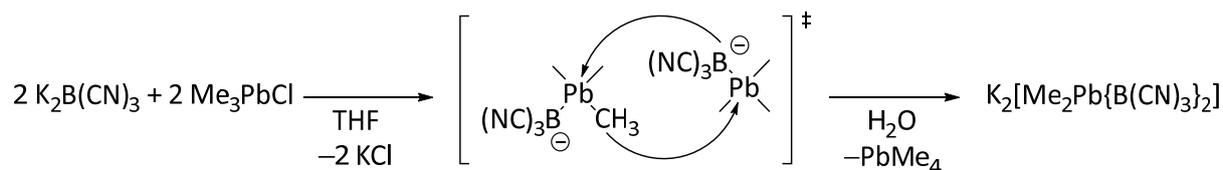


Abbildung 2.3.2.6:  $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Produktgemisches aus der Umsetzung von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit  $\text{Me}_3\text{PbCl}$  in THF, das nach Entfernen des Lösemittels in entgastem Wasser gelöst wurde. Rote Sternchen:  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ; grüne Sternchen:  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ ; blaue Sternchen:  $\text{K}_3[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ .

Die  $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen nach drei Tagen zwei Signale. Bei  $-66$  ppm (rotes Sternchen) liegt ein Quartett, was durch die Wechselwirkung des Kernspins des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns mit dem Kernspin des  $^{11}\text{B}$ -Atoms ( $I = 1.5$ ) entsteht. Das Signal bei  $-143$  ppm (grüne Sternchen) ist ein Septett, das durch Wechselwirkung des Blei-Kerns mit zwei  $^{11}\text{B}$ -Kernen resultiert. Nach 14 Tagen ist bei  $-238$  ppm ein Dezett zu beobachten. Diese Multiplizität entsteht durch die Wechselwirkung des  $^{207}\text{Pb}$ -Kernspins mit drei  $^{11}\text{B}$ -Kernen und untermauert die Vermutung, dass es sich um das Signal des dreifach borylierten Anions  $[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  handelt. Im oben abgebildeten Spektrum ist der Bereich um  $0$  ppm nicht abgebildet. Hier ist ein Singulett bei  $-0.4$  ppm, das die Bildung von Tetramethylplumban zeigt. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei diesen Reaktionen um intermolekulare Borylgruppenübertragungen handelt. In Schema 2.3.2.4 ist der mögliche Verlauf einer solchen Übertragung skizziert.



Schema 2.3.2.4: Skizzierte Umlagerung zweier  $[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen zum Dianion  $[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  unter Freisetzung von Tetramethylplumban.

Der Einfluss von Sauerstoff wurde anhand der Durchführung des Experimentes mit nicht-entgastem Wasser untersucht. Vor Entfernen des Lösemittels der Reaktionsmischung liegen die Anionen  $[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$  und  $[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  im Verhältnis 1 zu ca. 0.1 vor. Die Umlagerung des einfach borylierten Anions  $[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$  zum Dianion  $[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  in nicht-entgastem Wasser verläuft so schnell, dass es nicht möglich ist, das Anion  $[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$  NMR-spektroskopisch noch zu detektieren (Abbildung 2.3.2.7).

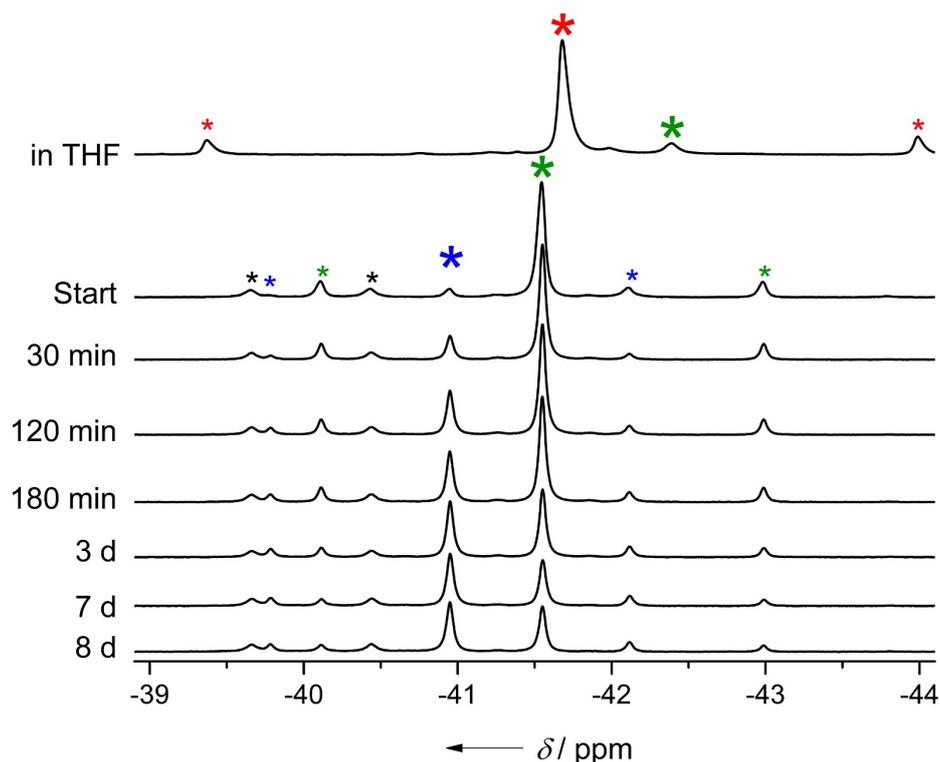


Abbildung 2.3.2.7:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren des Reaktionsgemisches der Umsetzung von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit  $\text{Me}_3\text{PbBr}$ , in THF und nicht-entgastem Wasser nach den angegebenen Zeiträumen. Rote Sternchen:  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ , grüne Sternchen:  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ ; blaue Sternchen:  $\text{K}_3[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ ; schwarze Sternchen:  $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ .

Die Umlagerung zum dreifach borylierten Anion  $[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  verläuft erst wesentlich schneller, verglichen mit der Umlagerung in entgastem Wasser, stagniert aber nach mehreren Tagen, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Anionen einstellt.

Bei beiden Umlagerungen bilden sich Neben- und Zersetzungsprodukte wie Borsäure und das Dianion  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ , sowie elementares Blei. Die signifikant höhere Menge dieser Nebenprodukte beim Reaktionsverlauf in nicht-entgastem Wasser ist ein Indiz für eine Instabilität der Verbindungen gegenüber Sauerstoff. Da aber nach mehreren Tagen in nicht-entgastem Wasser immer noch Anionen mit intakter 2c-2e-Blei-Bor-Bindung vorliegen, zeugt auch dies von den ungewöhnlich hohen Stabilitäten dieser Verbindungen.

Um den Einfluss von Sauerstoff auf die Reaktion weiter zu untersuchen, wurde kontinuierlich elementarer Sauerstoff in die wässrige Lösung eingeleitet. In Abbildung 2.3.2.8 ist der Reaktionsfortschritt anhand der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zu sehen.

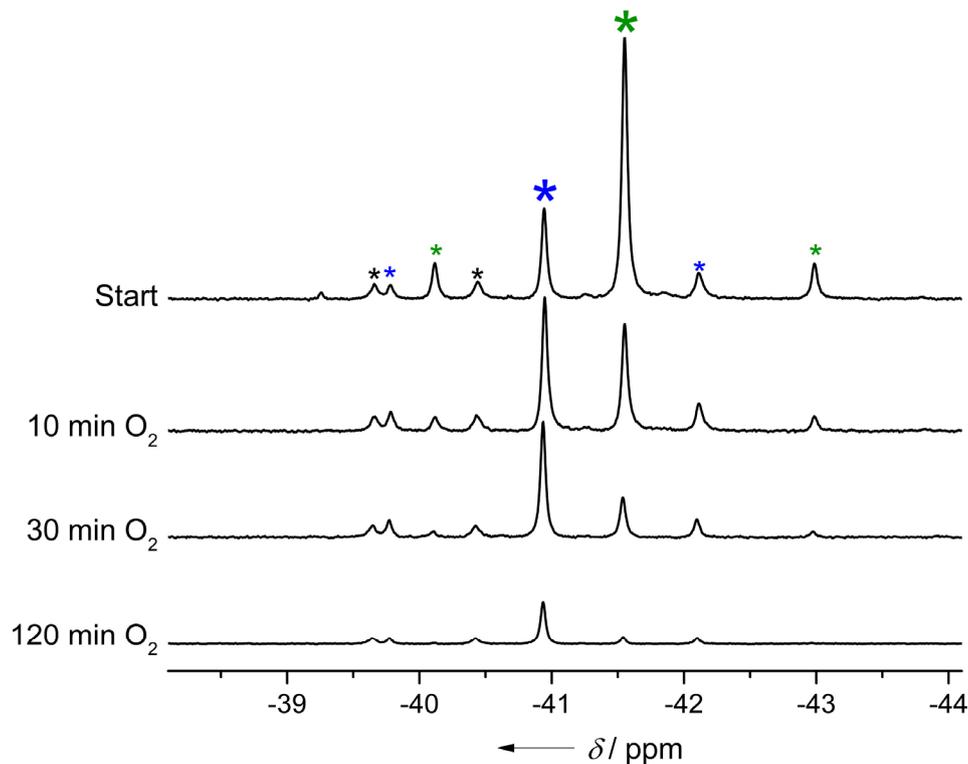


Abbildung 2.3.2.8:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren des Produktgemisches der Umsetzung von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit  $\text{Me}_3\text{PbBr}$  in THF, das nach Entfernen des Lösemittels in nicht-entgastem Wasser gelöst wurde. Angegeben sind die Zeiten, über die elementarer Sauerstoff in die Reaktionsmischung eingeleitet wurde. Abgebildet ist der Bereich zwischen  $-38$  und  $-44$  ppm. Grüne Sternchen:  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ ; blaue Sternchen:  $\text{K}_3[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ ; schwarze Sternchen:  $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ .

Bereits nach 10 Minuten ist die Produktverschiebung hin zu der Spezies  $\text{K}_3[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$  deutlich zu beobachten. Ohne Einleiten von elementarem Sauerstoff in die Reaktionslösung wird diese Komponente erst nach Tagen (in nicht-entgastem Wasser), bzw. Wochen (in entgastem Wasser) beobachtet. Bei diesen Versuchen zeigten sich schon vor dem Einleiten des Gases erstmals weitere Signale, die aufgrund des Aufspaltungsmusters und der Kopplungskonstante Grund zur Vermutung geben, dass es sich hierbei um weitere Verbindungen mit Blei–Bor-Bindungen handeln (Abbildung 2.3.2.9). Die Zusammensetzung dieser Verbindungen konnte NMR-spektroskopisch jedoch nicht aufgeklärt werden. Im Verlauf der Reaktion zersetzten sich diese Spezies wieder.

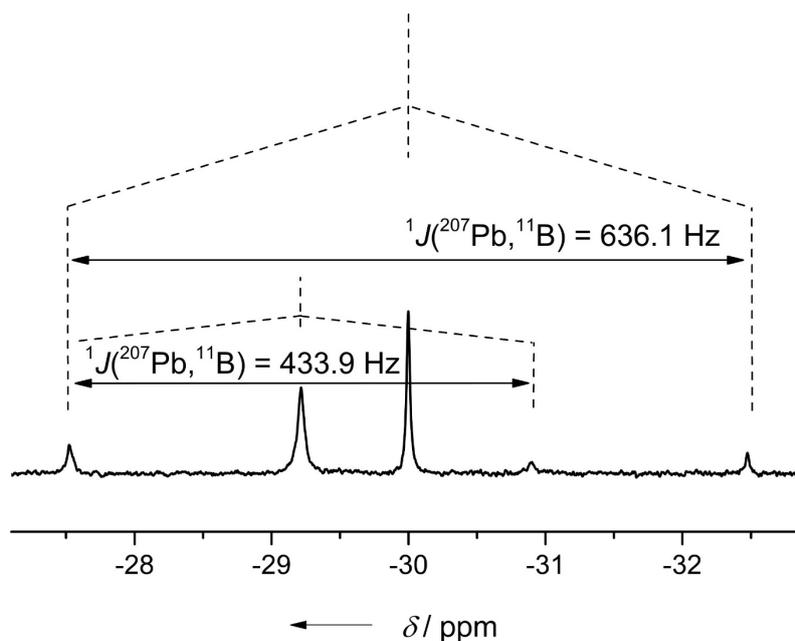


Abbildung 2.3.2.9:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Produktgemisches der Umsetzung von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})$  mit  $\text{Me}_3\text{PbBr}$  in THF, das nach Entfernen des Lösemittels in nicht-entgastem Wasser gelöst wurde. Abgebildet ist der Bereich zwischen ca. -27 und -33 ppm.

Wie aus der abfallenden Signalintensität der betrachteten Verbindungen in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren in Abbildung 2.3.2.8 ersichtlich ist, zeigen auch diese Zersetzung. In Abbildung 2.3.2.10 ist ein größerer Bereich der Spektren aus Abbildung 2.3.2.8 gezeigt, in dem die Signale der entstehenden Zersetzungsprodukte zu beobachten sind. Diese liegen in einem Bereich, der charakteristisch für Anionen der Form  $[\text{B}(\text{OR})(\text{CN})_3]^-$  ist. Von den drei detektierten Signalen, die in der Abbildung 2.3.2.10 vergrößert dargestellt sind, ist das bei -20.9 ppm, mit einer  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstante von 69.1 Hz, als das Borat-Anion  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$  zu identifizieren. Das Signal bei -19.3 ppm spaltet im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum in ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von ca. 2 Hz auf und zeigt im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett, was auf zwei Wasserstoffatome am Bor-Atom hinweist. Zusätzlich werden  $^{13}\text{C}$ -Satelliten mit einer Kopplung von 72.3 Hz beobachtet, was auf eine Cyanogruppe am Bor-Atom schließen lässt. In Kombination mit dem Verschiebungsbereich kann es sich um das Anion  $[\text{BH}_2(\text{OH})\text{CN}]^-$  handeln. In arbeitskreisinternen Versuchen wurde die chemische Verschiebung des Anions  $[\text{BH}(\text{OH})(\text{CN})_2]^-$  bei etwa -19 ppm beobachtet.<sup>[118]</sup> Da die Substitution einer Cyanogruppe gegen einen Wasserstoffsubstituenten die NMR-Verschiebung nicht sonderlich stark verändert, befindet sich das vermutete Anion in einem erwarteten Verschiebungsbereich. Das Signal bei -18.1 ppm zeigt keine Wasserstoffkopplung, weist aber ebenfalls  $^{13}\text{C}$ -Satelliten auf, mit einer Kopplung von 74.5 Hz. Es kann sich um das Anion  $[\text{B}(\text{OH})_2(\text{CN})_2]^-$  handeln.

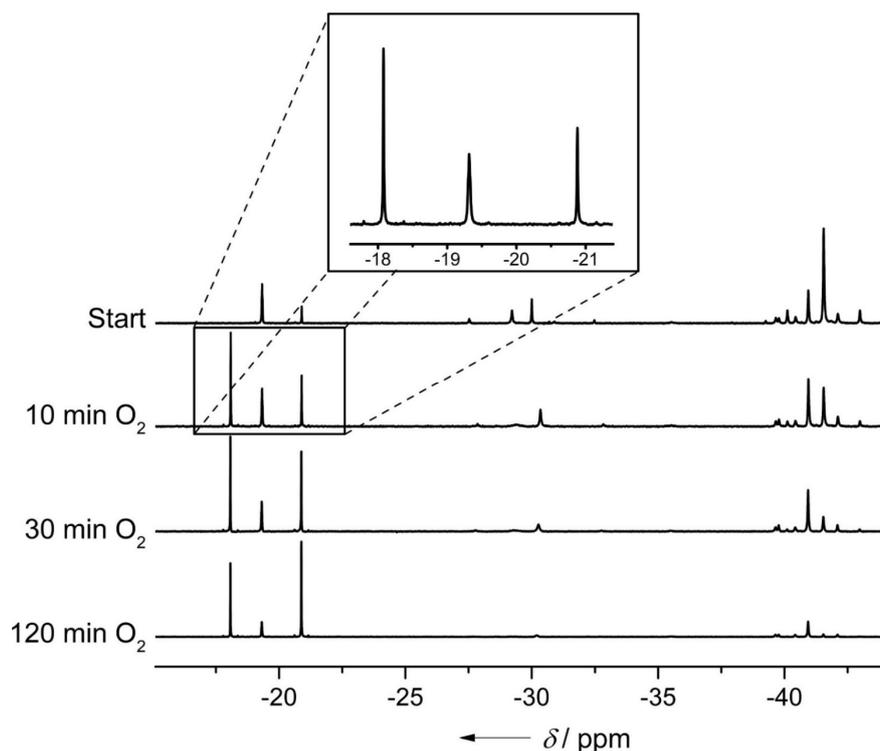
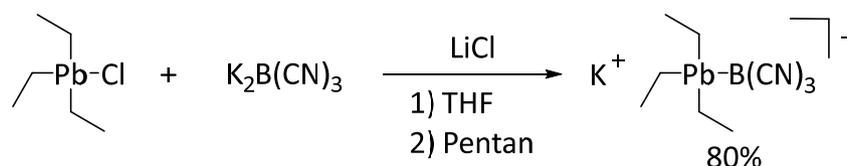


Abbildung 2.3.2.10:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren des Produktgemisches der Umsetzung von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit  $\text{Me}_3\text{PbBr}$  in THF, das nach Entfernen des Lösemittels in nicht-entgastem Wasser gelöst wurde. Angegeben sind die Zeiten, über die elementarer Sauerstoff in die Reaktionsmischung eingeleitet wurde. Abgebildet ist der Bereich zwischen ca. -15 und -44 ppm.

Durch Integration der Signale ist die Zersetzung der bleihaltigen Spezies zugunsten der Anreicherung der Signale zwischen -18 und -21 ppm erkennbar. Die Reaktionsmischung zersetzt sich ohne weitere Zufuhr von Sauerstoff innerhalb von 16 Stunden zu Borsäure (ca. 48%) und  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$  (ca. 22%). Intakte Blei-Bor-Spezies machen nur noch einen Anteil von knapp 10% aus.

Zur Überprüfung, ob es sich um eine radikalische Reaktion handelt, wurde nach Lösen des Reaktionsgemisches in entgastem Wasser 10 mol% des stabilisierten Radikals 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO) zugesetzt. Nach 15 Minuten ist eine Umlagerung zum zweifach borylierten Blei-Derivat zu beobachten. Die Spezies  $[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$  und  $[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  liegen in einem Verhältnis von 1:1 vor, das sich ohne TEMPO erst nach mehreren Tagen einstellt. Nach 9 Stunden bildet die zweifach borylierte Blei-Verbindung die Hauptkomponente. Die einfach borylierte Spezies ist nicht mehr zu detektieren und das dreifach borylierte Trianion  $[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  wird in einem Anteil von ca. 12% beobachtet. Eine fortschreitende Umlagerung ist aber nicht zu beobachten. Mit Zugabe weiterer 10 mol% TEMPO wurde die vollständige Umlagerung zum dreifach borylierten Produkt selbst nach 10 Tagen nicht beobachtet.

Um eine höhere Stabilität zu erreichen, wurde das sterisch anspruchsvollere Triethylbleichlorid mit dem Dianion  $B(CN)_3^{2-}$  umgesetzt. Die Reaktionsmischung entfärbt sich innerhalb weniger Minuten. Nach Entfernen der Salze LiCl und KCl wurde das Produkt  $K[Et_3PbB(CN)_3]$  in 80% Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert (Schema 2.3.2.5). Die Synthese ist im Multigramm-Maßstab durchführbar.



Schema 2.3.2.5: Umsetzung von Triethylbleichlorid mit  $K_2B(CN)_3$  zu  $K[Et_3PbB(CN)_3]$ .

Der Feststoff kann inert gelagert werden, verfärbt sich jedoch nach mehreren Tagen an Luft langsam grau. In THF bleibt das Anion  $[Et_3PbB(CN)_3]^-$  stabil und lagert sich nicht um. In entgastem Wasser erweist sich auch das Kaliumsalz  $K[Et_3PbB(CN)_3]$  als hydrolysestabil, zeigt jedoch Umlagerungen, ähnlich zum Methyl-Derivat.

Diese Stabilität von  $K[Et_3PbB(CN)_3]$  in Wasser ermöglicht bei rascher Zugabe von Tetraethylammoniumchlorid die Isolierung von  $[Et_3PbB(CN)_3]^-$  als Tetraethylammonium-Salz als farbloser Feststoff in 54% Ausbeute.

Der zeitliche Verlauf des Kaliumsalzes in entgastem Wasser zeigt nach 24 Stunden eine komplette Umlagerung des Anions  $[Et_3PbB(CN)_3]^-$  zum Dianion  $[Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$ . Die Bildung der Bisboryl-Spezies läuft also schneller ab als beim Anion  $[Me_3PbB(CN)]^-$ .

In Lösung bleibt  $[Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$  über mehrere Tage die Hauptspezies (Abbildung 2.3.2.11). Bei diesen Umlagerungen ist keine Bildung von Nebenprodukten zu beobachten.

Die Umlagerung in nicht-entgastem Wasser zeigt eine, aufgrund der Beobachtungen zu  $[Me_xPb\{B(CN)_3\}_{4-x}]^{(4-x)-}$ , erwartete, schnellere Umlagerung zum zweifach borylierten  $K_2[Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]$  (Abbildung 2.3.2.12).

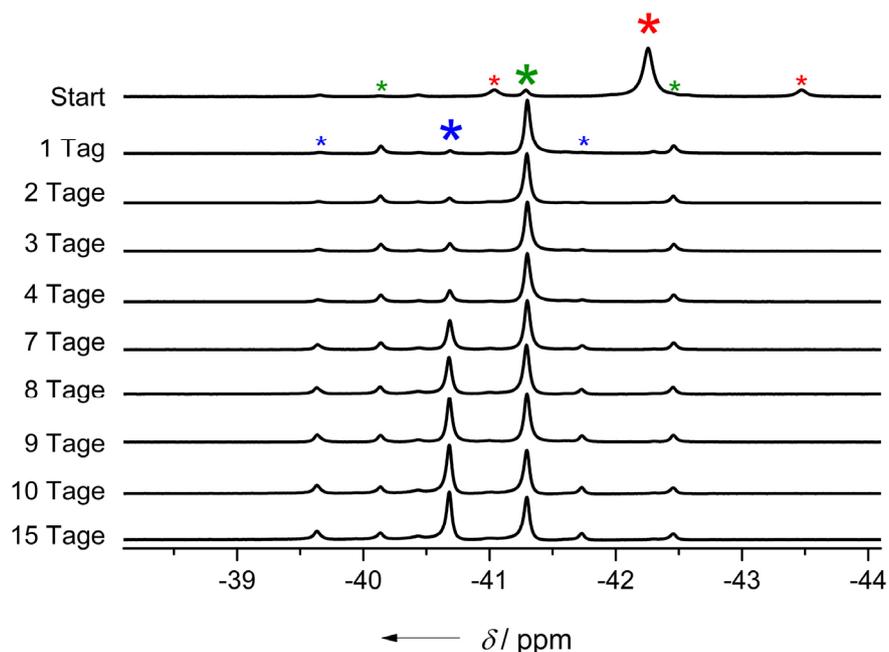


Abbildung 2.3.2.11:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Verbindung  $\text{K}[\text{Et}_3\text{Pb}(\text{CN})_3]$  in entgastem Wasser nach den angegebenen Zeiten. Rote Sternchen:  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ; grüne Sternchen:  $\text{K}_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ ; blaue Sternchen:  $\text{K}_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ .

Da diese zweifach borylierte Spezies in nicht-entgastem Wasser gegenüber Umlagerungen über einen Zeitraum von mehreren Stunden stabil ist, kann dieses Dianion durch Zugabe von Tetraethylammoniumchlorid als  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  in 56% Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden.

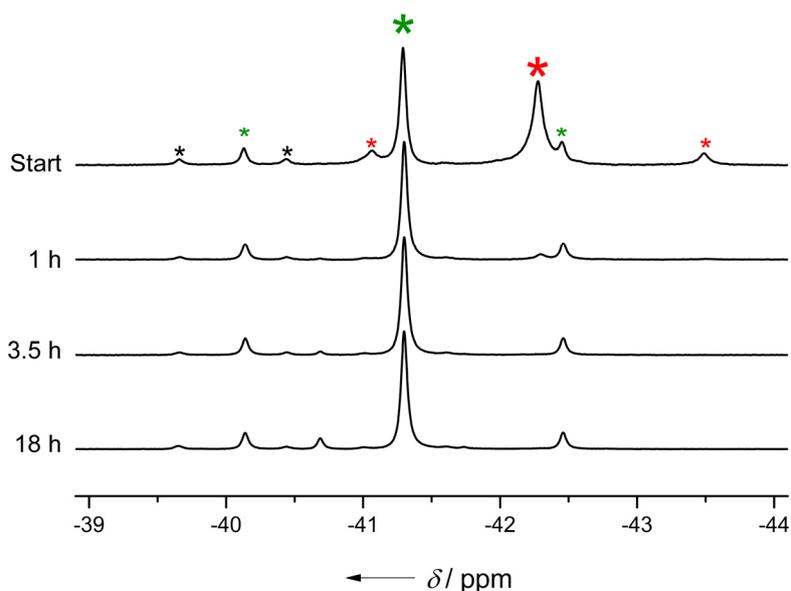
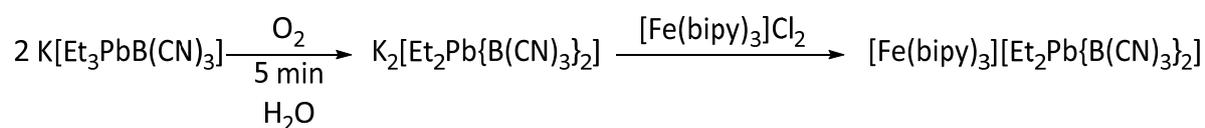


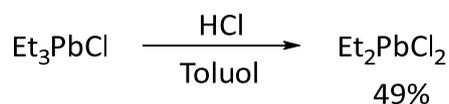
Abbildung 2.3.2.12:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Verbindung  $\text{K}[\text{Et}_3\text{Pb}(\text{CN})_3]$  in nicht-entgastem Wasser nach den angegebenen Zeiten. Rote Sternchen:  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ; grüne Sternchen:  $\text{K}_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ ; schwarze Sternchen:  $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ .

$K[Et_3PbB(CN)_3]$  zeigt auch bei Sauerstoffzufuhr eine erheblich beschleunigte Umlagerung. Die Bildung des zweifach borylierten Anions  $[Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$  benötigt unter diesen Bedingungen nur wenige Minuten. Nach Entfernen des Sauerstoffs im Vakuum, wird die Lösung mit dem Übergangsmetallsalz  $[Fe(bipy)_3]Cl_2$  versetzt. Das ausgefallene, rote Produktgemisch besteht zu ca. 60% aus den Verbindungen  $[Fe(bipy)_3][Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]$  und  $[Fe(bipy)_3][Et_3PbB(CN)_3]_2$ , die im Verhältnis 1 zu 0.3 vorliegen (Schema 2.3.2.6). Der Rest besteht aus Zersetzungsprodukten wie dem Tricyanohydroxyborat-Anion, sowie weiteren, nicht näher zuzuordnenden Bor-Spezies.



Schema 2.3.2.6: Herstellung von  $[Fe(bipy)_3][Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]$  durch Einleiten von Sauerstoff in die Reaktionsmischung von  $K[Et_3PbB(CN)_3]$  in Wasser und Fällung mit  $Fe(bipy)_3Cl_2$ .

Um das Anion  $[Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$  direkt aus dem Edukt Diethylbleidichlorid herzustellen, wurde dieses aus Triethylbleichlorid hergestellt. Hierfür wird Triethylbleichlorid in Toluol gelöst und gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet, bis farbloses  $Et_2PbCl_2$  ausfällt (Schema 2.3.2.7).<sup>[119]</sup>



Schema 2.3.2.7: Herstellung von Diethylbleidichlorid.<sup>[119]</sup>

Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten  $K_2B(CN)_3$  mit  $Et_2PbCl_2$  in THF verfärbt sich die Reaktionsmischung sofort braun und ein schwarzer Feststoff fällt aus, bei dem es sich um elementares Blei handelt. Das Hauptprodukt in der Reaktionsmischung ist  $K_2[B_2(CN)_6]$ . Die klare, braune THF-Lösung wurde abgenommen und das Solvenz im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in entgastem Wasser aufgenommen. In Abbildung 2.3.2.13 ist das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches abgebildet.

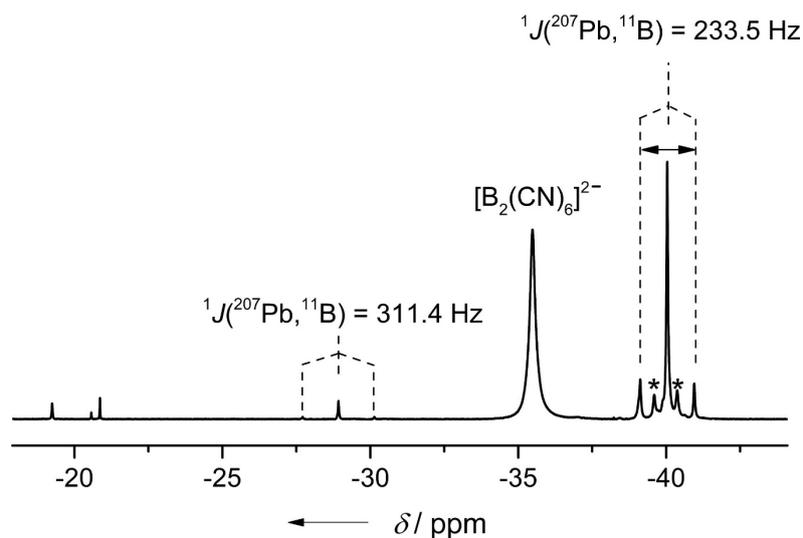


Abbildung 2.3.2.13:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Produktgemisches der Umsetzung von  $\text{Et}_2\text{PbCl}_2$  mit 2 Äquivalenten  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$ , in Wasser gelöst.

Die Hauptkomponente bildet das Dianion  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ . Weiterhin ist neben der Bildung von geringen Mengen  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  (schwarze Sternchen) auch die Bildung einer unbekanntes Bleispezies zu beobachten. Aufgrund der Kopplungskonstante kann hier jedoch die Bildung des zweifach borylierten Anions  $[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  ausgeschlossen werden. Die Kopplungskonstante ist mit 233.5 Hz geringer als die bisherigen, die bei den Umlagerungen des  $[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$ -Anions beobachtet wurden. Eine direkte Synthese aus der Verbindung  $\text{Et}_2\text{PbCl}_2$  zu dem Dianion  $[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  ist somit nicht möglich.

Bei den Reaktionen mit elementarem Sauerstoff zeigten sich Signale in den NMR-Spektren, die eine wesentlich schneller Bildung des dreifach borylierten Anions  $[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  anzeigen, als durch Rühren in nicht-entgastem Wasser (vgl. Abbildung 2.3.2.11). Um dies näher zu untersuchen, wurde die Verbindung  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  eine Stunde in nicht-entgastem Wasser gerührt, um ohne Nebenproduktbildung zur Verbindung  $\text{K}_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  zu gelangen. In diese Lösung wurde dann Sauerstoff eingeleitet. In Abbildung 2.3.2.14 sind die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen nach den angegebenen Zeiten dargestellt.

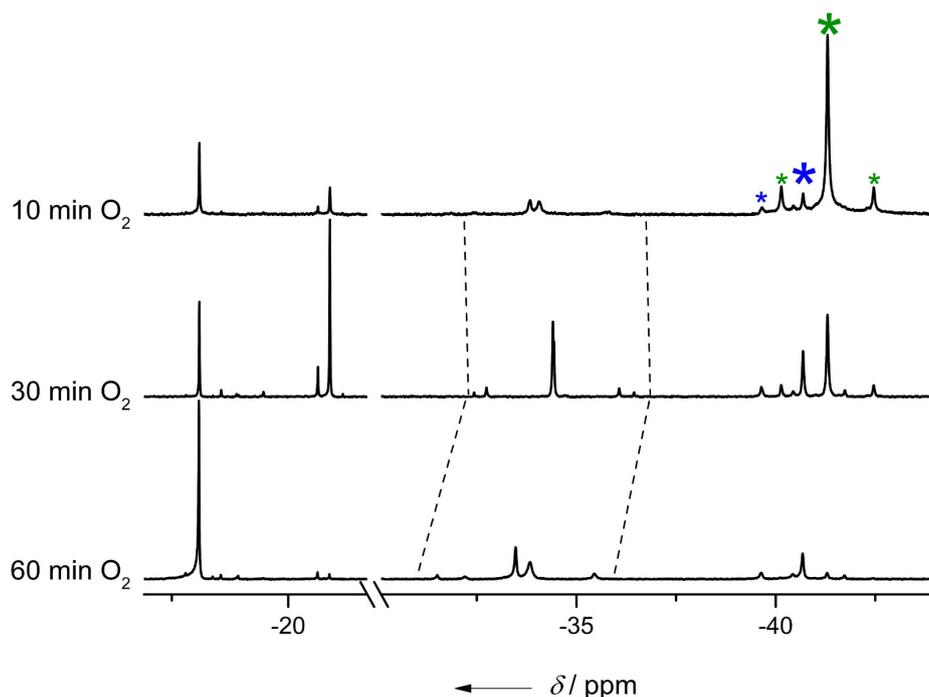


Abbildung 2.3.2.14:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen von  $\text{K}_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  in Wasser, in die Sauerstoff geleitet wurde, mit angegebenen Zeiten. Grüne Sternchen:  $\text{K}_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ ; blaue Sternchen:  $\text{K}_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ .

Besonders auffällig sind, neben der Umlagerung von  $[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  zu  $[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  und der kontinuierlichen Zersetzung dieser Blei–Bor-haltigen Spezies, vor allem die beiden Signalsätze zwischen  $-32.5$  ppm und  $-35$  ppm. Diese Signale unterliegen –im Gegensatz zu den Anderen– einer starken Verschiebungsschwankung. Diese Signale wurden mehrfach bei Umlagerungsreaktionen unter verschiedenen Bedingungen beobachtet.

In dem in Abbildung 2.3.2.14 gezeigten Spektrum ist der Bereich oberhalb von  $-15$  ppm nicht abgebildet. Dieser ist gesondert in Abbildung 2.3.2.15 dargestellt. Das dort detektierte Signal kann dem Anion  $[\text{EtB}(\text{OH})_3]^-$  zugeordnet werden und zeigt im Laufe der Reaktion eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen.

1997 stellten Ishihara *et al.* eine pH-abhängige Studie von Methylboronsäure zum Methyltrihydroxyborat-Anion vor.<sup>[120]</sup> Den Erkenntnissen dieser Studie folgend lässt sich eine pH-Verschiebung der Anionen der Reaktionsmischung zum basischen hin verfolgen. Dies lässt weiterhin die Vermutung zu, dass es sich bei den unbekanntem Spezies zwischen  $-32.5$  ppm und  $-35$  ppm um Hydroxygruppen tragende Blei–Bor-Verbindungen der Form  $[\text{Et}\{\{\text{NC}\}_3\text{B}\}_2\text{PbOH}]^-$  und  $[\text{Et}_2\{\{\text{NC}\}_3\text{B}\}\text{PbOH}]^-$  handeln kann, da die Hydroxygruppen eine Erklärung für die pH-abhängige Verschiebungsänderung bieten.

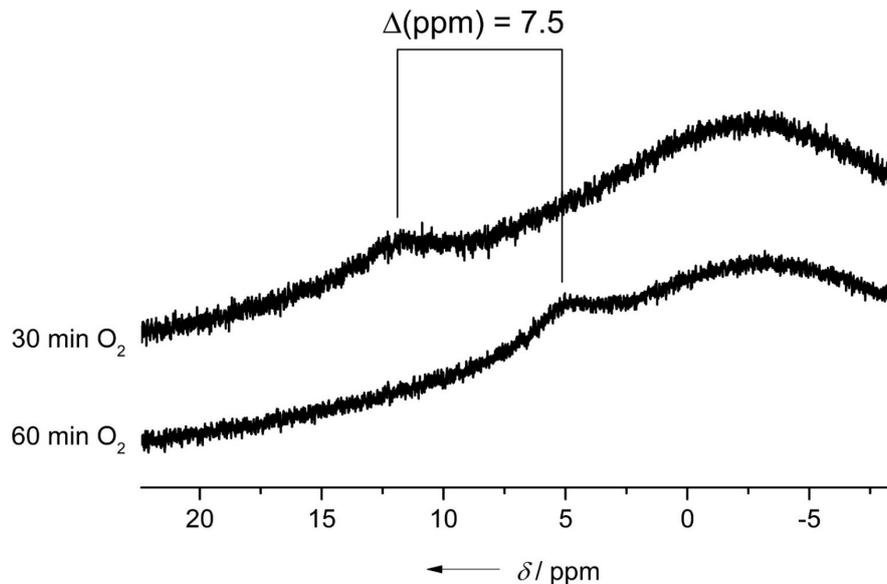


Abbildung 2.3.2.15:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung von  $\text{K}_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}]$  in Wasser, in die Sauerstoff geleitet wurde, mit angegebenen Zeiten. Abgebildet ist der Bereich zwischen 20 ppm und  $-9$  ppm, der in Abbildung 2.3.1.14 nicht gezeigt ist.

Die Arbeiten von Ishihara *et al.* führten zu einer näheren Untersuchung der pH-Abhängigkeit dieser Umlagerungen.  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  wurde in einer entgastem Kaliumhydroxid-Lösung mit einem pH-Wert von 10 aufgenommen und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt. Es zeigte sich, dass die Umlagerung zu  $[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  im basischen Milieu genauso lange dauert wie die Umlagerung in neutralem, entgastem Wasser. Allerdings sind keine Zersetzungsprodukte zu erkennen, was von einer gewissen Stabilität der Verbindung gegenüber basischen Bedingungen zeugt. Für die Untersuchung im sauren Milieu wurden drei entgaste Stammlösungen mit den pH-Werten 3, 2 und 1 aus der Säure  $[\text{H}_3\text{O}][\text{BF}(\text{CN})_3]$  hergestellt, um keine störenden Fremdionen in die Reaktionsmischung zu bringen. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich eine massive Beschleunigung der Umlagerung mit abfallendem pH-Wert. Während bei der ersten Messung mit pH 3 das Anion  $[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$  direkt nach Zugabe noch detektiert wurde, verläuft die Umlagerung bei pH 1 zu schnell, um sie NMR-spektroskopisch zu verfolgen (Abbildung 2.3.2.16).

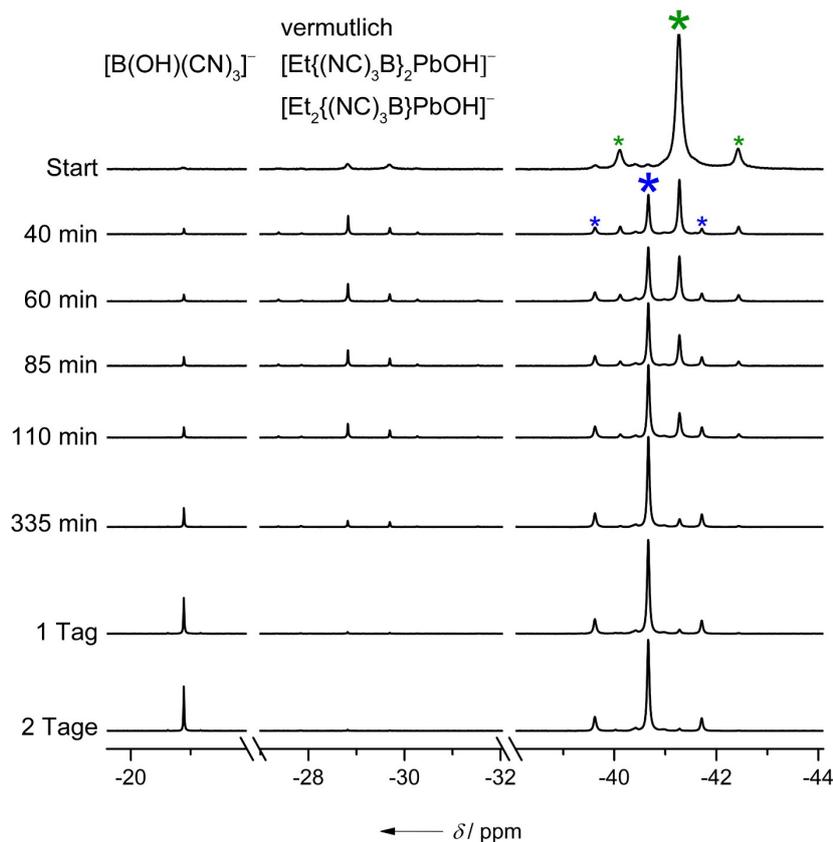


Abbildung 2.3.2.16:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen von  $\text{K}_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  in einer  $[\text{H}_3\text{O}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ -Lösung in Wasser mit einem pH-Wert von 1 mit angegebenen Zeiten. Grüne Sternchen:  $\text{K}_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ ; blaue Sternchen:  $\text{K}_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ .

Nach 24 Stunden sind nur noch 4% von  $[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  in der Reaktionsmischung enthalten. Neben ca. 26%  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$  sind keine weiteren Borat-Anionen zu detektieren. Die Verbindung ist in der sauren Lösung über mehrere Tage stabil. Salzsäure beschleunigt die Reaktion in gleicher Weise. Bei der resultierenden, leicht gelblichen Reaktionsmischung handelt es sich um eine Emulsion. Nach Extraktion mit Pentan zeigt sich eine Anreicherung von Tetraethylplumban in der organischen Phase. Dies ist wie bei den Methyl-Derivaten auch, ein Nachweis für eine intermolekulare Borylgruppenübertragung.

Bei tieferen pH-Wert bilden sich verstärkt Anionen, deren Zusammensetzung als  $[\text{Et}\{(\text{NC})_3\text{B}\}_2\text{PbOH}]^-$  und  $[\text{Et}_2\{(\text{NC})_3\text{B}\}\text{PbOH}]^-$  vermutet wird, sowie  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  und  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$ . Im Verlauf der weiteren Reaktion zersetzen sich die mutmaßlichen Hydroxy-Blei-Derivate unter Zunahme der Hydroxytricyanoborat-Anionen.

Für Fällungen der borhaltigen Bleiverbindung wurde das Diamin 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) gewählt, da es wie das Trianion  $[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  eine dreizählige Drehachse

aufweist. Bei Zugabe des Amins zur sauren Lösung wird das Salz  $[\text{H}_2\text{-DABCO}]_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]_2$  in 25% Ausbeute und einer Reinheit von über 90% isoliert. Da bei Kristallisationsexperimenten aber nur Zersetzungsprodukte kristallisierten, wurde das Diamin an den Stickstoffatomen methyliert, zum stabileren *N,N*-Dimethyl-1,4,-diammonium[2.2.2.]octandiiodid ( $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2$ ).<sup>[121]</sup> Das Doppelsalz  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}][\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3] \cdot 4\text{KI}$  wird durch Fällung aus der wässrigen Lösung mit einer wässrigen  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2$ -Lösung in 18% Ausbeute als gelber Feststoff isoliert.

Das Kaliumsalz  $\text{K}_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$  kann nicht durch Entfernen des Lösemittels im Vakuum isoliert werden, da sich bei diesem Schritt eine weitere Umlagerung zeigt. In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren ist neben dem Signal des dreifach borylierten Trianions  $[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  eine weitere Resonanz bei  $-40.1$  ppm zu beobachten. Die Kopplungskonstante von 233.6 Hz des Signals wurde schon bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit  $\text{Et}_2\text{PbCl}_2$  beobachtet.

Durch mehrfaches Lösen des verbleibenden Rückstandes und erneutem Entfernen des Lösemittels im Vakuum verschiebt sich das Verhältnis vom dreifach borylierten Blei-Derivat hin zur neuen Spezies.  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-spektroskopische Messungen zeigen, dass es sich um die vierfach boylierte Spezies  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$  handelt (Abbildung 2.3.2.17).

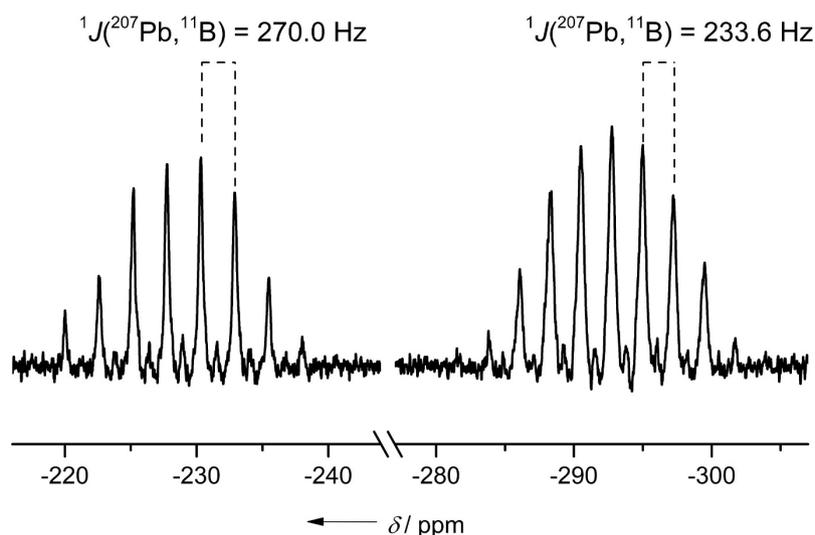


Abbildung 2.3.2.17:  $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung von  $\text{K}_3[\text{EtPB}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$  und  $\text{K}_4[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]$  nach drei Zyklen von Entfernen des Lösemittels und erneutem Lösen.

Eine weitere Bestätigung konnte durch die Aufnahme von 2D-Korrelationspektren erfolgen. In Abbildung 2.3.2.18 ist ein  $^{207}\text{Pb}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ ,  $^{11}\text{B}$ -HSQC-NMR-Spektrum dargestellt, dass die

Zuordnung der Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zu den Resonanzen der Anionen  $[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  und  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$  zeigt.

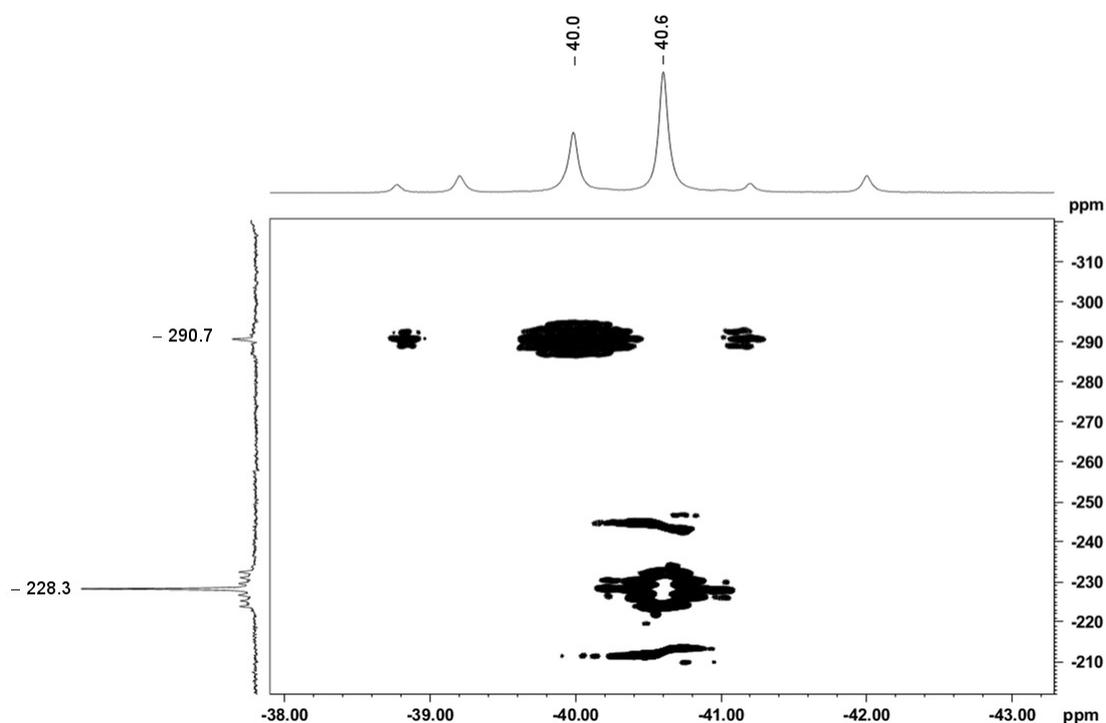


Abbildung 2.3.2.18:  $^{207}\text{Pb}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}, ^{11}\text{B}$ -HSQC-NMR-Spektrum des Gemisches aus  $[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  und  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$ .

In Abbildung 2.3.2.19 ist der Verlauf der Umlagerung in Abhängigkeit der Anzahl an Zyklen von Entfernen des Lösemittels und erneutem Lösen des Rückstandes dargestellt.

Nach vier Zyklen ist das vierfach borylierte Tetraanion  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$  hinreichend stark angereichert. Durch Fällung mit einer  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2\text{I}_2$ -Lösung in entgastem Wasser wird ein gelber Feststoff als Doppelsalz der Form  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]\cdot 2\text{KI}$  isoliert.

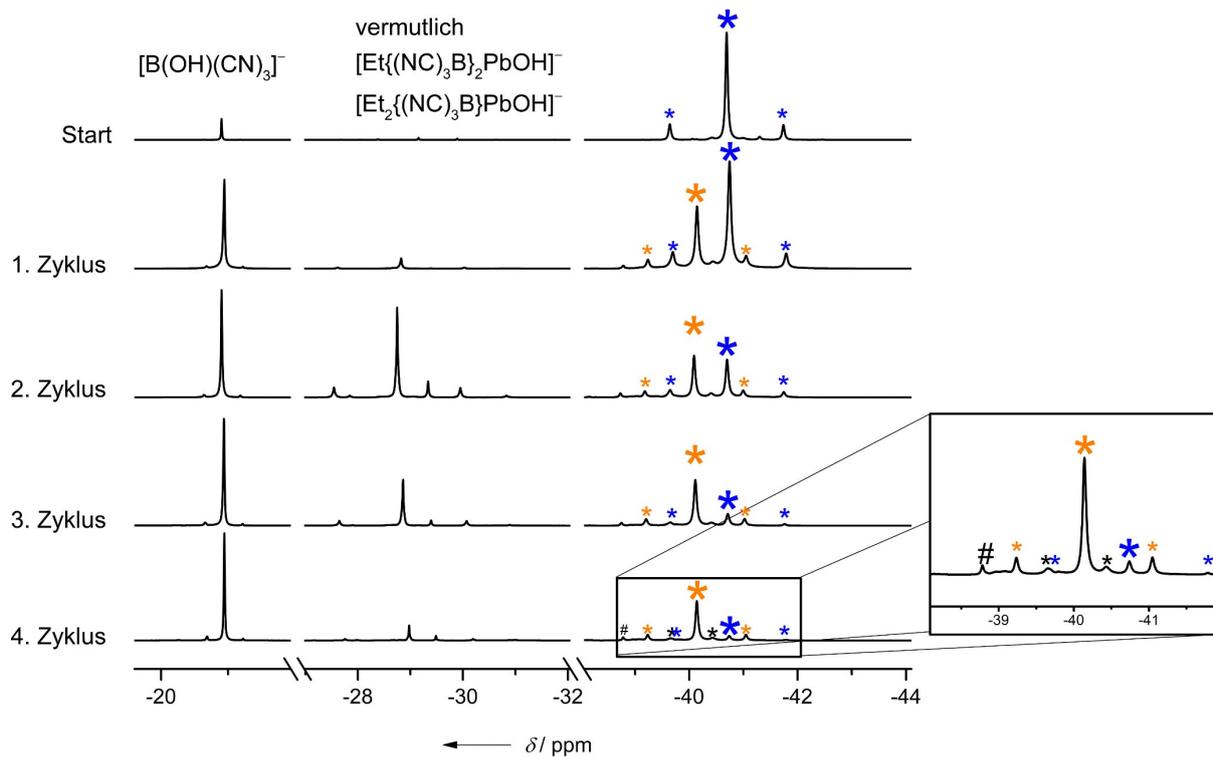


Abbildung 2.3.2.19:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren des Verlaufs der Umlagerung des dreifach borylierten Blei-Derivats zum Tetraanion  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$  mit Angabe der Zyklen. Ein Zyklus besteht aus Entfernen der entgasten Salzsäure, Aufnahme des Rückstandes in entgastem Wasser für die NMR-Messung und anschließendem erneuten Entfernen des entgasten Wassers. Blaue Sternchen:  $\text{K}_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ , orangene Sternchen:  $\text{K}_4[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]$ , schwarze Sternchen:  $\text{K}[\text{HB}(\text{CN})_3]$ , #: unbekannte Spezies.

Im Zuge dieser Reaktionen wurde beim Entfernen des Lösemittels die Anreicherung der Zwischenspezies, bei einer chemischen Verschiebung von  $-27$  und  $-30$  ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum, beobachtet. Ähnliche Zwischenspezies wurden bereits bei vorher diskutierten Umlagerungen beobachtet und genauer NMR-spektroskopisch untersucht. Trotz der hohen Anreicherung konnten aufgrund der Kurzlebigkeit jedoch keine aussagekräftigen  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden. In Abbildung 2.3.2.20 ist das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindungen abgebildet.

Im Bereich von  $-28$  bis  $-30$  ppm können drei Signalsätze, mit den in Abbildung 2.3.2.20 eingezeichneten Kopplungen und den angegebenen Konstanten, beobachtet werden.

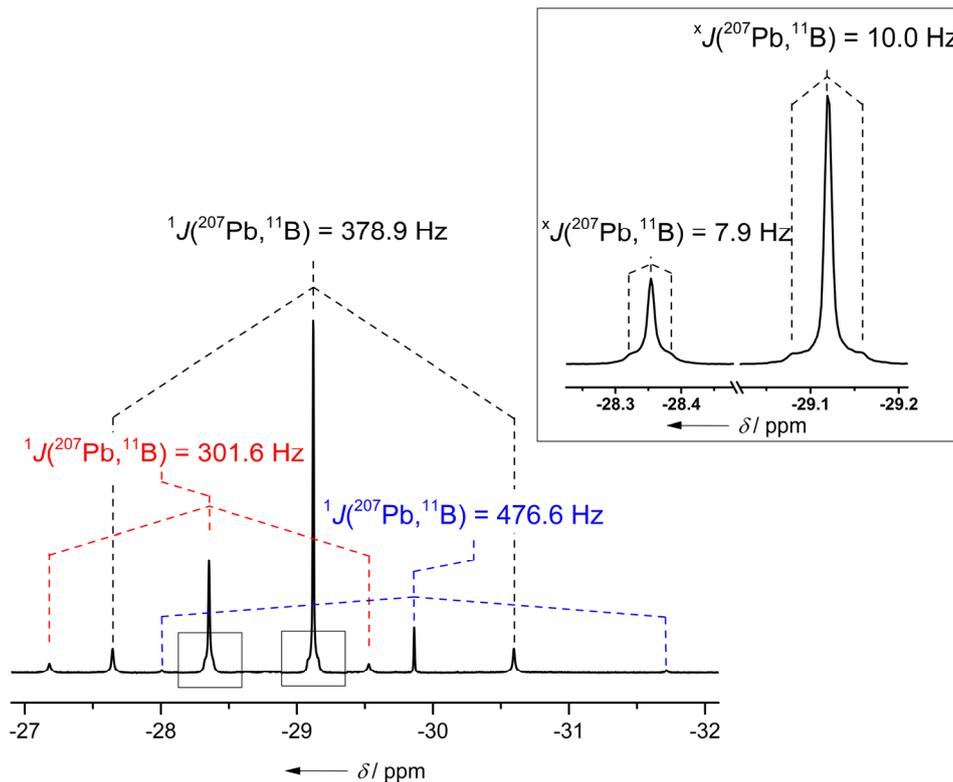


Abbildung 2.3.2.20:  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der angereicherten Spezies, die sich beim Entfernen des Lösemittels durch Umlagerungsreaktionen bilden. In den Kästen sind die vergrößerten Signale dargestellt.

Bei genauer Betrachtung der Resonanzen sind weitere Aufspaltungen sichtbar. Die Verbreiterung bzw. die Signalaufspaltung wird durch eine  $^xJ(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B})$ -Kopplung bedingt. Anhand der Größe kann von einer Kopplung über mehrere Bindungen ausgegangen, aber diese nicht näher zugewiesen, werden. Dieses Aufspaltungsmuster wird von Simulationen für eine  $^3J$ -Kopplung gefunden und deutete auf Plumboxan-Spezies hin, in der zwei Blei-Boryl-Fragmente über die Sauerstoff-Atome von Wasser verbrückt werden. In Abbildung 2.3.2.21 sind die postulierten Strukturformeln abgebildet.

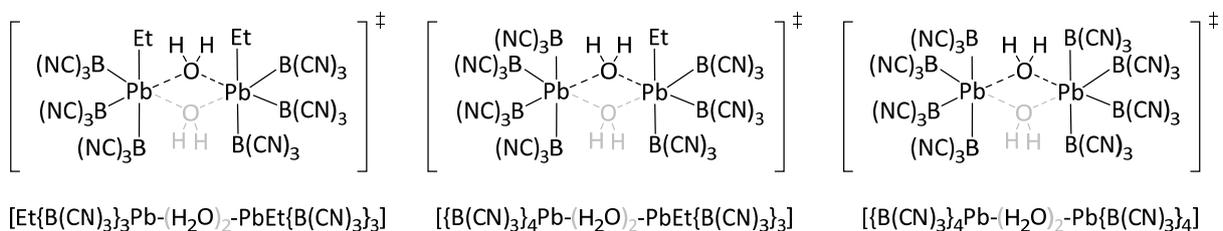


Abbildung: 2.3.2.21: Mögliche Plumboxan-Derivate, die über ein oder zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle verbrückt sind.

Alle besprochenen Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Experimente bei verschiedenen Temperaturen, um den Einfluss einer Temperaturerhöhung auf die

Umlagerungen zu untersuchen, zeigten bis zu Temperaturen von 50 °C keine Beschleunigung dieser Reaktion.

Da alle Umlagerungen in Wasser ablaufen, wurde der Einfluss des Lösemittels untersucht und H<sub>2</sub>O gegen andere protische Lösemittel und Mischungen verschiedener Lösemittel ersetzt. In Ethanol wurde über einen Zeitraum von mehreren Tagen keine Umlagerung beobachtet. Auch bei 50 °C trat über mehrere Tage keine Reaktion zum zweifach borylierten Blei-Derivat ein, sondern es wird die Bildung von K[B(OEt)(CN)<sub>3</sub>] beobachtet. In einem Gemisch von Ethanol und Wasser im Verhältnis 9 zu 1 zeigt die Verbindung K[Et<sub>3</sub>PbB(CN)<sub>3</sub>] ebenfalls keine Anzeichen von Umlagerungen. Auch bei einem höheren Wasseranteil von 50% zeigt das Anion [Et<sub>3</sub>PbB(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> über Tage hinweg keine Tendenz zur Umlagerung. Das gleiche Bild ergibt sich bei der Verwendung von Methanol als Lösemittel. Die Verwendung einer Mischung aus Ethanol und einer sauren Lösung aus [H<sub>3</sub>O][BF(CN)<sub>3</sub>] mit einem pH-Wert von 3 in entgastem Wasser führt zu keiner Umlagerung. Erst eine 1:1-Mischung einer Säure (pH 1) und Ethanol führt zu einer beginnenden Umlagerung. Diese ist aber wesentlich langsamer als in reinem Wasser. Nach 16 Stunden Reaktionszeit wird ein Verhältnis von 1:0.25 von [Et<sub>3</sub>PbB(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> zu [Et<sub>2</sub>Pb{B(CN)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> beobachtet. Fortschreitende Umlagerungen sind nicht zu beobachten.

### 2.3.3 Untersuchungen zur Borylgruppenübertragung

Dass sich Bleiorganyle zur Übertragung von Alkyl- oder Arylresten eignen, ist bereits seit vielen Jahrzehnten bekannt.<sup>[122]</sup> Labile ÜM–Blei-Bindungen wurden beispielsweise für die Alkylierung von Carbonylverbindungen der Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan und Eisen genutzt (Abbildung 2.3.3.1).<sup>[123-125]</sup>

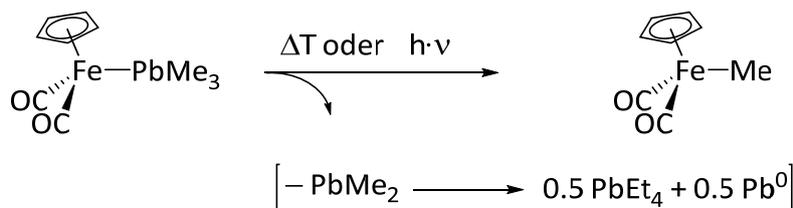


Abbildung 2.3.3.1: Alkylierung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PbMe}_3$  durch thermisch oder photochemisch induzierte 1,2-Migration einer Methylgruppe unter Abspaltung eines  $\text{PbMe}_2$ -Fragments.<sup>[123]</sup>

Durch thermische oder photochemisch induzierte Alkylmigrationen zum Metallzentrum wird ein  $\text{Pb}(\text{Alk})_2$ -Molekül abgespalten, das aufgrund der Instabilität von Blei in der Oxidationsstufe +II in organischen Verbindungen zu elementarem Blei und Tetraalkylplumban disproportioniert.

Seit dieser Zeit ist eine Vielzahl an Reaktionen untersucht worden, in denen Bleiorganyle als Alkyltransfer-, bzw. austausch-Reagenzien benutzt werden.<sup>[126-132]</sup> Die Gruppen um Huber und Kapoor beobachteten im Rahmen solcher Untersuchungen Redistributionsreaktionen, also Umlagerungsreaktionen, wie sie in Abbildung 2.3.3.2 dargestellt sind.

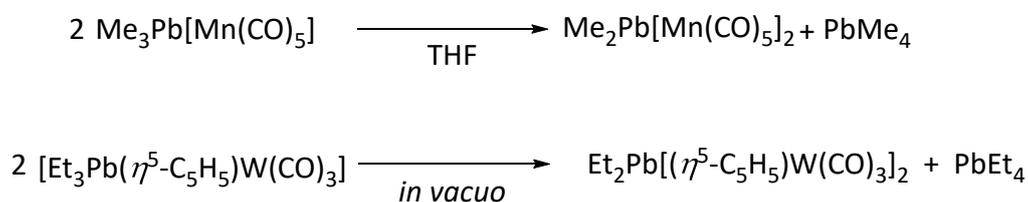


Abbildung 2.3.3.2: Umlagerungsreaktionen von  $\text{Me}_3\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  zu  $\text{Me}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  und  $[\text{Et}_3\text{Pb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$  zu  $\text{Et}_2\text{Pb}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$  unter Bildung von Tetramethyl-, bzw. Tetraethylplumban.<sup>[122, 124]</sup>

Pannell *et al.* berichteten 2018 von der Alkyl- und Aryl-Übertragung von  $\text{PbMe}_4$  und  $\text{PbPh}_4$ , bzw. den einfach halogenierten Blei-Derivaten auf diverse Zinn(II)- und Zinn(IV)chloride, sowie gemischte Zinn(IV)alkyl- und Zinn(IV)arylchloride.<sup>[132]</sup> Ein genauer Mechanismus konnte nicht aufgeklärt werden, jedoch postulierten sie einen Übergangszustand, in dem die freien

Elektronenpaare des beteiligten Halogenids essentiell für die Umlagerung sind (Abbildung 2.3.3.3)

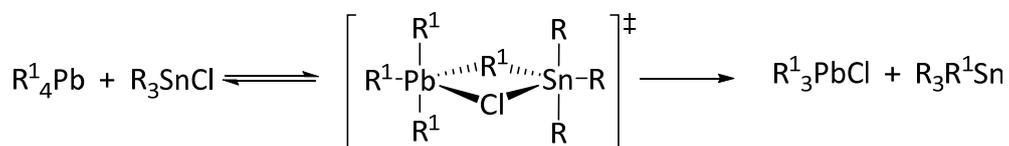


Abbildung 2.3.3.3: Postulierter Übergangszustand der Alkyl und Aryl-Übertragung von Blei(IV)organylen auf Triaryl-, bzw. Trialkylzinnchloride.<sup>[132]</sup> (R, R<sup>1</sup> = Me, Ph).

Es zeigt sich das die übertragenen Metall- und Nicht-Metall-Fragmente isolobal zueinander sind (Abbildung 2.3.3.4).

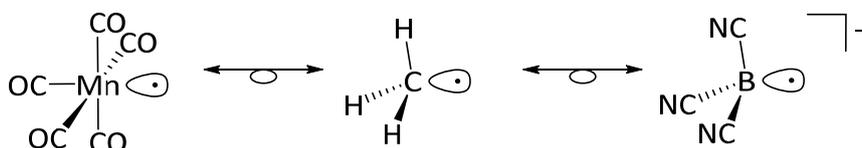


Abbildung 2.3.3.4: Isolobalität zwischen den Fragmenten Mn(CO)<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub> und B(CN)<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Um einen näheren Einblick in die Borylgruppenübertragung zu erhalten, wurden in quantenchemischen Rechnungen die HOMOs und LUMOs sowie die Gibbs-Energie *G* und die Enthalpie *H* von den jeweiligen Anionen [Et<sub>4-x</sub>Pb{B(CN)<sub>3</sub>}<sub>x</sub>]<sup>x-</sup> (*x* = 1–4) und Tetraethylblei berechnet. Die berechneten Werte sind Tabelle 2.3.3.1 zu entnehmen.

**Tabelle 2.3.3.1:** Übersicht der quantenchemisch berechneten Werte von den Anionen [Et<sub>4-x</sub>Pb{B(CN)<sub>3</sub>}<sub>x</sub>]<sup>x-</sup> (*x* = 1–4) und Tetraethylplumban.<sup>[a]</sup>

	PbEt <sub>4</sub>	[Et <sub>3</sub> PbB(CN) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[Et <sub>2</sub> Pb{B(CN) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	[EtPb{B(CN) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	[Pb{B(CN) <sub>3</sub> } <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>
E(HOMO) [eV]	-6.485	-6.0105	-5.8641	-5.8524	-5.8502
E(LUMO) [eV]	-4.414	-0.7753	-1.1524	-1.4471	-1.6572
<i>G</i> [au]	-320.166	-544.666	-769.165	-993.661	-1218.156
<i>H</i> [au]	-320.099	-544.588	-769.077	-993.565	-1218.052

[a] B3LYP/6-311++G(d,p); SDDall für Pb.

Die Berechnung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  erfolgt dabei nach dem Satz von Hess:

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_{Produkte}^0 - \sum \Delta H_{Edukte}^0$$

bzw. entsprechend für  $\Delta G$ . In Tabelle 2.3.3.2 sind die berechneten Änderungen der Enthalpie, sowie der freien Enthalpie der jeweiligen Reaktionen pro Reaktionsschritt und pro Mol der eingesetzten Blei-Derivate angegeben.

**Tabelle 2.3.3.2:** Übersicht der Umlagerungsreaktionen und berechneten Reaktionsenthalpien und freie Reaktionsenthalpien für die gesamte Reaktion und pro Mol eingesetzter Blei-Bor-Verbindung.

Reaktionen	$\Delta H$ [kJ/mol]		$\Delta G$ [kJ/mol]	
	gesamt	molar <sup>[a]</sup>	gesamt	molar <sup>[a]</sup>
$2 \left[ \begin{array}{c} \text{Et} \\   \\ \text{Pb} \\   \\ \text{B}(\text{CN})_3 \end{array} \right]^- \rightarrow \left[ \begin{array}{c} \text{Et} \\   \\ \text{Pb}-\text{B}(\text{CN})_3 \\   \\ \text{B}(\text{CN})_3 \end{array} \right]^{2-} + \text{PbEt}_4$	2.6	1.3	6.5	3.3
$3 \left[ \begin{array}{c} \text{Et} \\   \\ \text{Pb}-\text{B}(\text{CN})_3 \\   \\ \text{B}(\text{CN})_3 \end{array} \right]^{2-} \rightarrow 2 \left[ \begin{array}{c} \text{Et} \\   \\ (\text{NC})_3\text{B}-\text{Pb}-\text{B}(\text{CN})_3 \\   \\ \text{B}(\text{CN})_3 \end{array} \right]^{3-} + \text{PbEt}_4$	7.5	2.5	16.8	5.6
$4 \left[ \begin{array}{c} \text{Et} \\   \\ (\text{NC})_3\text{B}-\text{Pb}-\text{B}(\text{CN})_3 \\   \\ \text{B}(\text{CN})_3 \end{array} \right]^{3-} \rightarrow 3 \left[ \begin{array}{c} \text{Et} \\   \\ (\text{NC})_3\text{B}-\text{Pb}-\text{Pb}-\text{B}(\text{CN})_3 \\   \\ \text{B}(\text{CN})_3 \end{array} \right]^{4-} + \text{PbEt}_4$	16.2	4.0	25.0	6.2

[a] normiert auf jeweils 1 Mol eingesetzter Blei-Bor-Verbindung.

Die Berechnungen zeigen, dass die Umlagerungen leicht endothermer Natur sind. Die Triebkraft dieser Reaktionen ist wahrscheinlich die Unlöslichkeit von Tetraethylblei in Wasser, welches dem Reaktionsgleichgewicht entzogen wird. Gestützt wird diese Erklärung durch die Beobachtungen, dass die Umlagerungen von  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  nicht in Lösemitteln stattfinden, in denen Tetraethylblei löslich ist (gut löslich: THF; leicht löslich: Methanol, Ethanol). Um diese Hypothese zu verifizieren, wurde  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  in Methanol und in DMF gelöst und unter Rühren die Lösemittel im Vakuum entfernt. Auf diese Weise sollte Tetraethylplumban der Reaktionsmischung entzogen und eine Umlagerung hervorgerufen werden. Dies wurde jedoch auch nach mehreren Zyklen nicht beobachtet. Somit könnte die Unlöslichkeit der gebildeten Bleikomponente einen Faktor darstellen, der diese Umlagerungen begünstigt, aber nicht der ausschlaggebende Grund sein.

Dies deutet auf die essentielle Rolle von Wasser bei Umlagerungen der Verbindung  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PB}(\text{CN})_3]$  hin. Im Fall der Verbindung  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  laufen Umlagerungen jedoch auch in THF ab, was auf eine höhere Instabilität des methylierten Salzes schließen lässt. Die Gemeinsamkeit beider Lösemittel sind freie Elektronenpaare an den Sauerstoff-Atomen der

Moleküle. Denkbar wären dann Übergangszustände, ähnlich dem von Pannell postulierten (Abbildung 2.3.3.5).

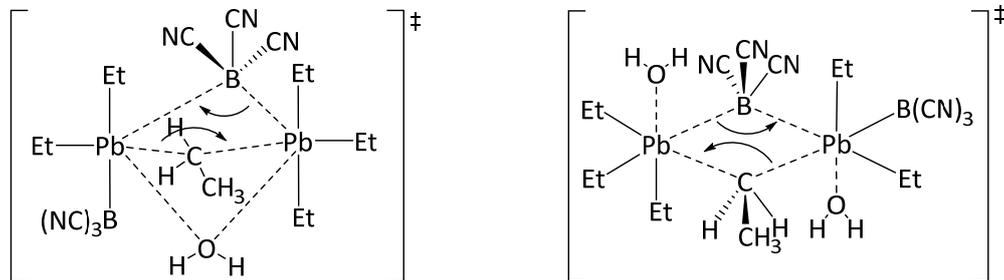


Abbildung 2.3.3.5: Mögliche Übergangszustände der Umlagerungsreaktionen von  $K[Et_3PbB(CN)_3]$  zu  $K_2[Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]$  unter Bildung von  $PbEt_4$ .

Diese möglichen Übergangszustände erklären aber nicht, warum in Methanol keine Umlagerung stattfindet, obwohl auch hier ein Sauerstoff-Atom mit zwei freien Elektronenpaaren vorhanden ist, oder, warum die Umlagerung von  $[Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$  zu  $[EtPb\{B(CN)_3\}_3]^{3-}$  im sauren Medium besser abläuft, obwohl durch die Protonierung von Wasser das Molekül  $[H_3O]^+$  nur ein freies Elektronenpaar besitzt. Weiterhin unklar bleibt der Mechanismus der Wirkung von elementarem Sauerstoff auf die Umlagerungsreaktionen. Unterstützt wird der postulierte Übergangszustand (Abbildung 2.3.3.5, links) von den NMR-spektroskopischen Messungen, in denen kleine  $^xJ(^{207}Pb, ^{11}B)$ -Kopplungen zu erkennen sind, die auf Plumboxan-Derivate hindeuten (Abb. 2.3.2.19).

### 2.3.4 Zersetzung der Anionen $[\text{Et}_{4-x}\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_x]^{x-}$ ( $x = 1-4$ ) unter UV-Strahlung

Mit der von Midgley und Boyd vor fast 100 Jahren beobachteten Entdeckung Tetraethylblei als Antiklopfmittel in Verbrennungsmotoren einzusetzen,<sup>[133]</sup> begannen intensive Studien zur Stabilität von organischen Blei-Derivaten der Oxidationsstufe +IV. Die Instabilität solcher Bleiverbindungen gegenüber Sonnenlicht oder UV-Strahlung ist fast genauso lange bekannt.<sup>[134-136]</sup> So zersetzen sich beispielsweise die Verbindungen Tetramethylplumban und Tetraphenylplumban unter UV-Bestrahlung in elementares Blei und Ethan, bzw. Biphenyl. Diese Tatsache gab Anlass, die synthetisierten Blei-Bor-Verbindungen im Hinblick auf ihre Stabilität gegenüber UV-Strahlung zu untersuchen.

Bei der Bestrahlung eines Gemisches aus  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  mit Licht der Wellenlänge 375 nm in THF bildet sich während der ersten 20 Minuten ein schwarzer Feststoff, der vermutlich elementares Blei darstellt. Weitere Bestrahlung zeigt eine schnellere Zersetzung der zweifach borylierten Verbindung, was es möglich macht, diese gezielt neben der einfach borylierten Spezies zu zersetzen (Abbildung 2.3.4.1). Bei dieser Zersetzung wird die Bildung von  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  beobachtet. Aufgrund der Unlöslichkeit des Kaliumsalzes von  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$  in THF wurde die wahrscheinliche Bildung des Dianions nicht beobachtet.

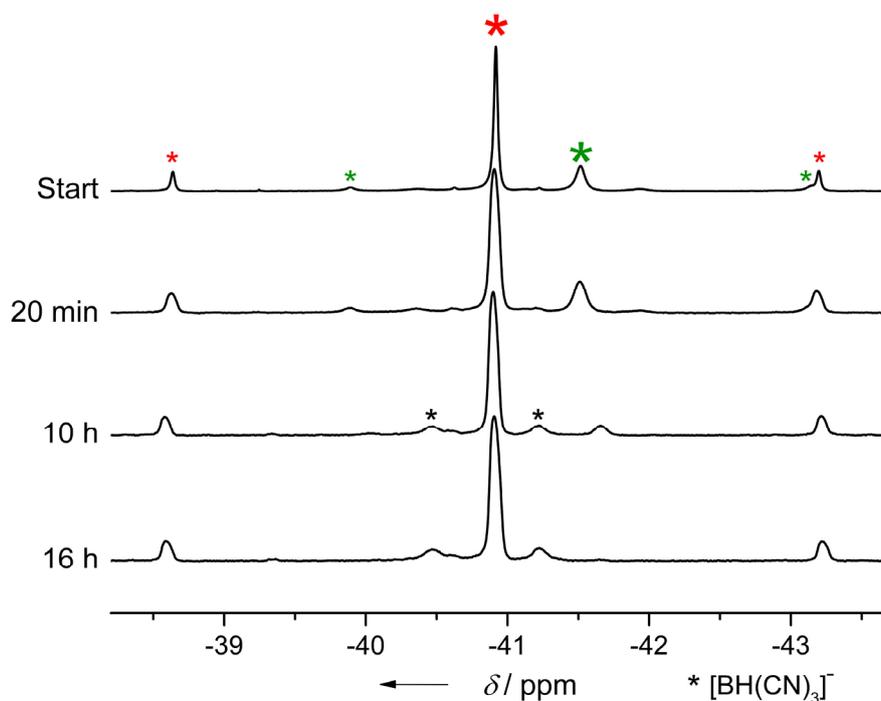


Abbildung 2.3.4.1: Bestrahlung eines Gemisches aus  $[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$  (rote Sternchen) und  $[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  (grüne Sternchen) mit Licht der Wellenlänge 375 nm in THF. Schwarze Sternchen:  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ .

Das Anion  $[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$  zeigt bei Bestrahlung in Acetonitril nach 24 Stunden eine komplette

Zersetzung. Nach der Zugabe von Wasser zu der klaren Reaktionslösung, die sich über dem schwarzen Bleiniederschlag gebildet hat, werden folgende borhaltige Verbindungen NMR-spektroskopisch detektiert:  $[\text{EtB}(\text{CN})_3]^-$  (79%),  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$  (9%),  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  (6%), Borsäure (1%), sowie nicht näher zugeordnete Bor-Spezies (5%). In Tabelle 2.3.4.1 sind die Ergebnisse der Bestrahlungen der Verbindung  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ,  $\text{K}_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ ,  $\text{K}_3[\text{EtPB}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$  und  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]\cdot 2\text{KI}$  zusammengefügt. Bei allen Bestrahlungen bildeten sich innerhalb weniger Stunden klare Lösungen über schwarzen Niederschlägen. Alle Reaktionsmischungen wurden 24 Stunden bestrahlt.

**Tabelle 2.3.4.1:** Verhältnis der Zersetzungsprodukte nach 24 h-Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 375 nm von  $[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$ ,  $[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ ,  $[\text{EtPB}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  und  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$  in Wasser, DMSO, bzw. Acetonitril.

Anion	Zersetzungsprodukte [%]				
	$[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$	$[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$	$[\text{EtB}(\text{CN})_3]^-$	Borsäure	Unbekannte Produkte
$[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^{-[\text{a}]}$	9	3	79	1	8
$[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^{-[\text{b}]}$	67	12	9	9	3
$[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-[\text{b}]}$	60	14	5	20	1
$[\text{EtPB}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-[\text{b}]}$	61	18	2	12	7
$[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-[\text{c}]}$	61	0	0	6	34

[a] in Acetonitril, [b] H<sub>2</sub>O, [c] in DMSO

Der prozentuale Anteil von gebildetem  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$  liegt bei allen Messungen in einem ähnlichen Bereich. Mit 67% ist die Bildung des Dianions bei der Zersetzung von  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  (in Wasser) am höchsten. Unter der Annahme einer intermolekularen Spaltung und Rekombination der gebildeten Radikale ist dies nicht sinnvoll zu erklären. Ob es bei dieser Reaktion erst zu einer Umlagerung kommt, bei der sich aus zwei  $[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^{2-}$ -Anionen ein zweifach boryliertes Dianion  $[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  bildet, aus dem dann das  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$  resultiert, konnte nicht geklärt werden. Auffällig ist jedoch der hohe Anteil von  $[\text{EtB}(\text{CN})_3]^-$  bei der Bestrahlung von  $[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$  in Acetonitril. Da Umlagerungen des monoborylierten Anions nur in Wasser ablaufen, ist eine Umlagerung von  $[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$  zum zweifach borylierten  $[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  und anschließender Eliminierung von  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$  wahrscheinlich. Die prozentuale Abnahme des gebildeten Anions  $[\text{EtB}(\text{CN})_3]^-$  spiegelt den abnehmenden Gehalt der Ethylgruppen in den Edukten wider, ist aber unter der Annahme idealer Zersetzung zu

gering. Die Zersetzungsreaktion von  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$  kann aufgrund der Durchführung in DMSO nicht sinnvoll mit den restlichen Experimenten verglichen werden. Es zeigt sich jedoch, dass sich die Verbindung zu 61% zu  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$  zersetzt und zu 20% in eine Verbindung, die im Bereich von Hydroxy-, bzw. Alkoxytricyanoboraten im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum resoniert. Die restlichen Borate können nicht zugewiesen werden.

Um diese Zersetzung für eine Borylgruppenübertragung eventuell nutzbar zu machen, wurde  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]\cdot 2\text{KI}$  in Benzol suspendiert und bestrahlt. Hier stellte sich erst nach einer Woche Reaktionszeit eine optische Änderung der Reaktionsmischung ein und die Bildung eines schwarzen Feststoffs wurde beobachtet. Das Zielanion  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$  aus der Reaktion von Benzol mit gebildeten Borylgruppen-Radikalen, die aus der Zersetzung von  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$  oder dem Zersetzungsprodukt der instabilen Spezies  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  gebildet werden können, wurde nach Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  jedoch nur in geringen Intensitäten im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum und per Massenanalyse gefunden.

### 2.3.5 Einkristallstrukturanalysen

Geeignete Einkristalle für eine Strukturanalyse von  $[\text{Ph}_4][\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  wurden durch Abdampfen einer gesättigten Aceton/Dichlormethan-Lösung an Luft erhalten (Abbildung 2.3.5.1). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit  $Z = 2$ . Die Blei-Bor-Bindungslänge beträgt 234.1(14) pm. Ein Vergleich mit den anderen Homologen der Kohlenstoffgruppe  $E = \text{Si-Sn}$  in den Anionen  $[\text{Ph}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^-$  (vgl. Tabelle 2.1.3.1) zeigt eine Aufweitung der Bor-Element-Bindung. Diese Molekülstruktur im Festkörper, wie auch die nachfolgenden, gehören mit einer Ausnahme zu den bisher einzigen strukturell charakterisierten Verbindungen mit elektronenpräziser Blei-Bor-Bindung. Ein Vergleich der Blei-Bor-Bindungslänge kann daher nur mit der NHC-stabilisierten Verbindung  $\text{Si}(\text{Mes})\rightarrow\text{B}(\text{C}_4\{\text{Ph}\}_4)\text{PbMe}_3$  erfolgen.<sup>[13]</sup>

Diese weist einen Blei-Bor-Bindungsabstand von 240.5(7) pm auf. Die Tatsache, dass der Abstand zwischen Blei und Bor im Anion  $[\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$  um knapp 6 pm kürzer ist, lässt auf eine stabilere Bindung schließen. Erwartungsgemäß verlängern sich auch die Bindungslängen der Blei- $\text{C}_{\text{Ph}}$ -Bindungen. Im Mittel liegen sie bei 223.6(11) pm und reihen sich damit auch in den Trend der Bindungsverlängerungen mit ansteigendem Homologen ein. Sowohl das Bor-Atom, als auch das Blei-Atom sind verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die Winkel um das Blei-Atom einen idealen Tetraederwinkel unterschreiten.

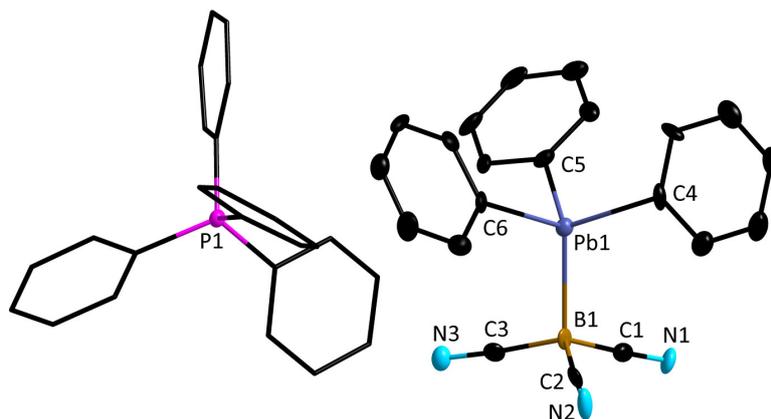


Abbildung 2.3.5.1: Darstellung der Molekülstruktur von  $[Ph_4P][Ph_3PbB(CN)_3]$  im Kristall (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [°]: Pb1–B1 234.1(14), Pb1–C4 224.9(11), Pb1–C5 221.0(11), Pb1–C6 225.0(11), B1–C1 159(2), B1–C2 154(2), B1–C3 158(2), C1–N1 115.1(14), C2–N2 117.6(15), C3–N3 116.4(14), C1–B1–Pb1 108.6(8), C2–B1–Pb1 107.4(8), C3–B1–Pb1 105.1(8), C4–Pb1–B1 111.6(4), C5–Pb1–B1 116.4(4), C6–Pb1–B1 111.3(4), C1–B1–C2 111(1), C1–B1–C3 112.4(10), C2–Pb1–C3 111.9(10), C4–Pb1–C5 108.3(4), C4–Pb1–C6 107.9(4), 100.5(4), C4–Pb1–B1–C1 61.4(9).

Um das Bor-Atom wird der ideale Tetraederwinkel überschritten, wie bei den leichteren Homologen auch. Die restlichen Bindungsparameter liegen in guter Übereinstimmung mit den analogen Verbindungen der leichteren Homologen.

Die Verbindung  $K[Et_3PbB(CN)_3]$  wurde unter nicht-inerten Bedingungen durch Abdampfen einer gesättigten Aceton-Lösung zur Kristallisation gebracht. Während der Kristallisation kommt es zur Bildung des ungewöhnlichen  $[C(OPbEt_3)_3]^+$ -Kations, dass sich formal aus einem Carbonat-Anion ( $CO_3^{2-}$ ) und drei Triethylplumbyl-Kationen ( $PbEt_3^+$ ) zusammensetzt und insgesamt einfach positiv geladen ist (Abbildung 2.3.5.2). Die Bildung dieses Kations verläuft unter Spaltung einer Blei–Bor-Bindung und vermutlich einer Umwandlung von  $CO_2$  aus der Luft in  $CO_3^{2-}$ . In der Literatur finden sich Beispiele für die  $CO_2$ -Aktivierung, bzw. Fixierung an den schwereren Tetrelementen allerdings nur in gemischten Verbindungen mit Übergangsmetallen.<sup>[137, 138]</sup> Dieses Salz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ . Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von  $[Fe(bipy)_3][Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]$  wurden durch Abdampfen einer gesättigten Acetonitril-Lösung erhalten. Das Übergangsmetall-Salz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit ebenfalls  $Z = 4$ . Für die Analyse der Struktur im Kristall von  $[Me_2-DABCO]_3[EtPb\{B(CN)_3\}_3]_2$  wurden geeignete Kristalle aus einer wässrigen Lösung des Salzes bei 6 °C erhalten. Die Trisboryl-Spezies kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $I2/c$  mit  $Z = 8$ . Kristalle des Salzes  $[Me_2-DABCO]_2[Pb\{B(CN)_3\}_4]$  wurden durch Erhitzen einer Suspension in DMSO auf 100 °C und

langsameres Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten. Das Tetraanion kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . In den Molekülstrukturen mit  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]^{2+}$ -Kationen sind die Ethylgruppen der quartären Ammoniumsalze jeweils über zwei Positionen fehlgeordnet. In Tabelle 2.3.5.1 sind die wichtigsten Bindungsparameter der Verbindungen angegeben, sofern sie bestimmt werden konnten.

**Tabelle 2.3.5.1:** Ausgewählte experimentelle und berechnete Parameter der Anionen  $[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$ ,  $[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ ,  $[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  und  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$ <sup>[a]</sup>

Parameter <sup>[b]</sup>	$[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$		$[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$		$[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$		$[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
$d(\text{B-Pb})$	231(3)	245.5	237.1 <sup>[c]</sup>	246.6	238.2(5)	247.9	238.3(15)	248.9
$d(\text{B-CN})$	157.6(4)	156.4	157.6(6)	156.4	156.3(7)	156.3	157.9(2)	156.3
$d(\text{Pb-C})$	221(2)	229.8	222.7 <sup>[c]</sup>	230.6	224.6(6)	231.0	/	/
$d(\text{C-N})$	117(3)	116.0	114.1(5)	116.0	114.6(6)	116.0	114.1(15)	116.0
$\angle(\text{C-Pb-B})$	108.5(11)	110.4	107.1 <sup>[c]</sup>	108.8	/	108.0	/	/
$\angle(\text{B-Pb-B})$	/	/	118.7 <sup>[c]</sup>	112.9	/	110.9	109.5(5)	109.5
$\angle(\text{NC-B-Pb})$	108.6(2)	-	106.4 <sup>[c]</sup>	-	/	-	107.6(8)	-
$\angle(\text{NC-B-CN})$	110.3(2)	-	112.4(4)	-	/	-	111.2(11)	-

[a]  $d$  in ppm,  $\angle$  in °, [b] Mittelwerte, [c] das Blei-Atom ist über drei Positionen fehlgeordnet. Die Werte können also nicht sinnvoll in eine Diskussion eingebracht werden.

Es ist eine Tendenz der Bindungsaufweitung der Blei-Bor-Bindung mit zunehmendem Borylierungsgrad festzustellen, was mit einer abnehmenden Bindungsstärke erklärt werden kann. Alle anderen Bindungsparameter liegen im Vergleich mit den leichteren Homologen im erwarteten Bereich.

In dem Salz  $[\text{C}(\text{OPbEt}_3)_3][\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  liegen die Blei-Sauerstoffabstände zwischen 228(2) pm ( $\text{Pb}2\text{-O}1$  und  $\text{Pb}2\text{-O}2$ ) und 227(1) pm ( $\text{Pb}3\text{-O}3$ ). Damit befinden sie sich zwischen kovalenten Blei-Sauerstoff-Einfachbindungen in vierfach koordinierten Bleiverbindungen (ca. 200 pm)<sup>[139]</sup> und ionischen Bindungen in fünffach koordinierten Bleiverbindungen (zwischen ca. 235 bis 260 pm).<sup>[140-143]</sup>

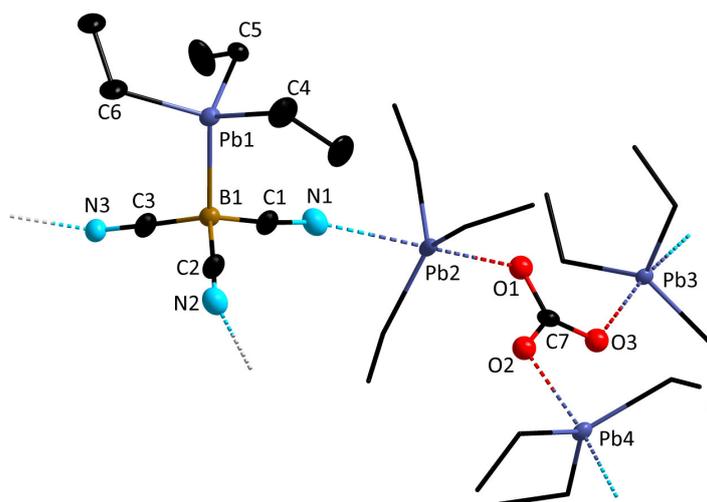


Abbildung 2.3.5.2: Molekülstruktur von  $[C(OPbEt_3)_3][Et_3PbB(CN)_3]$  im Kristall (Schwungungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Blei–Stickstoffabstände betragen  $Pb2-N1$  269(2) pm,  $Pb3-N3$  270(2) pm und  $Pb4-N2$  270(3) ppm. Sie sind damit gegenüber vergleichbaren Bindungen zwischen Cyanogruppen und Bleikationen um ca. 20 pm aufgeweitet.<sup>[144-147]</sup> Die Geometrien sowohl um das Bleiatom  $Pb1$  als auch das Borzentrum  $B1$  sind als verzerrt tetraedrisch zu beschreiben. Die Winkel um das Blei-Atom  $Pb1$  betragen  $108.6(11)^\circ$  ( $C4-Pb1-B1$ ),  $106.8(10)^\circ$  ( $C5-Pb1-B1$ ),  $110.2(10)^\circ$  ( $C6-Pb1-B1$ ),  $108.4(11)^\circ$  ( $C4-Pb1-C5$ ),  $115.9(11)^\circ$  ( $C4-Pb1-C6$ ) und  $106.6(10)^\circ$  ( $C5-Pb1-C6$ ). Die Winkel um das Borzentrum  $B1$  zeigen keine Auffälligkeiten im Vergleich zu den Winkeln der leichteren Homologen.  $[C(OPbEt_3)_3][Et_3PbB(CN)_3]$  liegt aufgrund der Koordination über das dreizählige Kation  $[C(OPbEt_3)_3]^+$  als zweidimensionales Koordinationspolymer der Form  $\infty\{[C(OPbEt_3)_3][Et_3PbB(CN)_3]\}$  vor. In Abbildung 2.3.5.3 ist ein solcher polymerer Strang abgebildet.

Die Molekülstruktur im Kristall des Eisen-Salzes  $[Fe(bipy)_3][Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]$  ist in Abbildung 2.3.5.4 dargestellt. Aufgrund der Fehlordnung des Bleizentrums  $Pb1$  über drei Positionen kann eine genaue Bestimmung der Winkel und Atomabstände in diesem Molekül nicht erfolgen. Die in Tabelle 2.3.5.1 angegebenen Werte sind über diese Positionen gemittelt und können nur als grobe Abschätzung von Tendenzen angesehen werden. So zeigt sich eine Aufweitung der Blei–Bor-Bindungen in diesem Molekül, verglichen zum einfach borylierten Anion  $[Et_3PbB(CN)_3]^-$ , die aber qualitativ nicht eingeordnet werden kann.

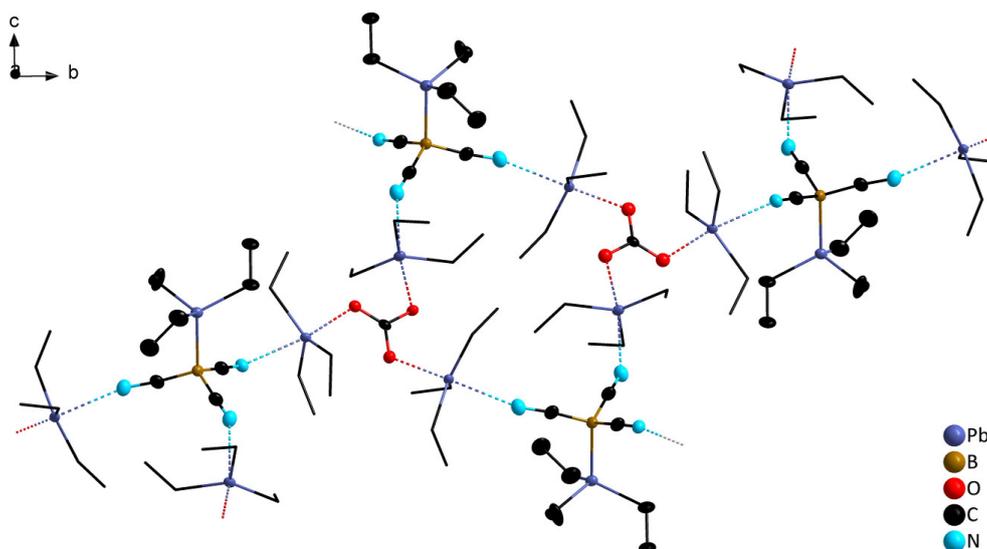


Abbildung 2.3.5.3: Ausschnitt aus der zweidimensionalen Netzwerkstruktur der Verbindung  $\infty\{[C(OPbEt_3)_3]\{Et_3PbB(CN)_3\}\}$ . (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

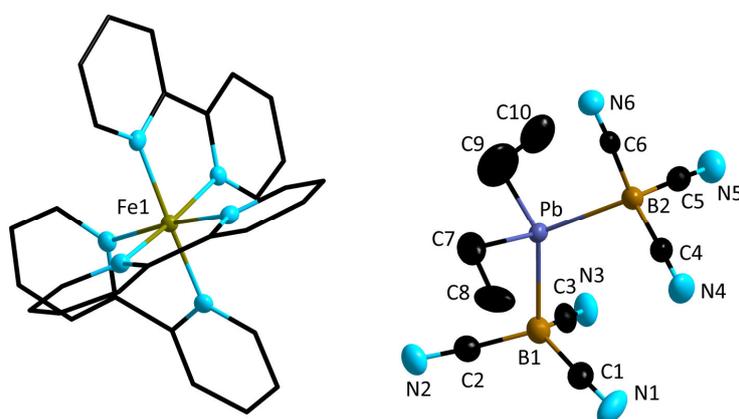


Abbildung 2.3.5.4: Molekülstruktur von  $[Fe(bipy)_3][Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]$  im Kristall (Schwungungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Abbildung 2.3.5.5 zeigt einen Ausschnitt aus der Molekülstruktur der Verbindung  $[Me_2\text{-DABCO}]_3[EtPb\{B(CN)_3\}_3]_2$  im Kristall. Aus Gründen der Übersicht ist nur ein dreifach negativ geladenes Anion der Form  $[EtPb\{B(CN)_3\}_3]^{3-}$  mit einem  $[Me_2\text{-DABCO}]^{2+}$ -Kation abgebildet.

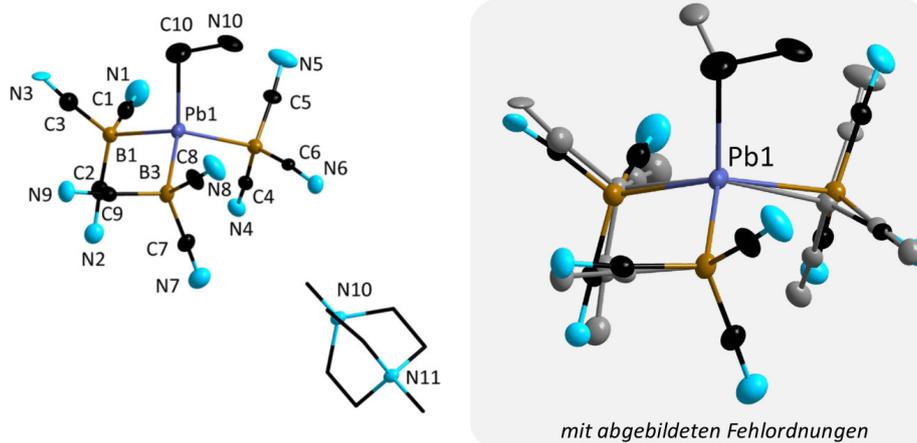


Abbildung 2.3.5.5: Ausschnitt aus der Molekülstruktur der Verbindung  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]_2$  im Kristall. Aus Gründen der Übersicht wurde ein  $[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$ -Anion und zwei  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]^{2+}$ -Kationen nicht abgebildet. In der Abbildung rechts sind die Fehlordnungen dargestellt. (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Das Kohlenstoff-Atom C11 ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Zudem sind die beiden  $\text{B}(\text{CN})_3$ -Gruppen um die Bor-Atome B1 und B2 über jeweils zwei Positionen fehlgeordnet, wie auch die Cyanogruppe C9N9. Für die Bestimmung des Blei–Bor-Atomabstandes verbleibt die Bindung Pb1–B3 mit 238.2(5) pm. Dies zeigt deutlich die Aufweitung dieser Bindung im Vergleich zu der Blei–Bor-Bindung der einfach borylierten Verbindung. Aufgrund der Fehlordnungen kann eine sinnvolle Auswertung der Winkel nicht erfolgen.

Das Tetraanion  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$  ist mit den beiden  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]^{2+}$ -Kationen in Abbildung 2.3.5.6 dargestellt. Die Bindungslängen der Blei–Bor-Bindungen betragen 238.5(14) (Pb1–B1), 238.6(14) (Pb1–B2), 237.7(15) (Pb1–B3) und 238.0(14) pm (Pb1–B4) und liegen damit in einem ähnlichen Bereich wie die Bindungslängen des dreifach borylierten Trianions  $[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$ . Die Winkel um das Blei-Atom Pb1 betragen 106.0(4)° (B1–Pb1–B2), 105.8(5)° (B1–Pb1–B3), 114.0(5)° (B1–Pb1–B4), 116.9(5)° (B2–Pb1–B3), 107.1(5)° (B2–Pb1–B4) und 107.4(5)° (B3–Pb1–B4) und zeigen somit eine ebenfalls verzerrt tetraedrische Struktur.

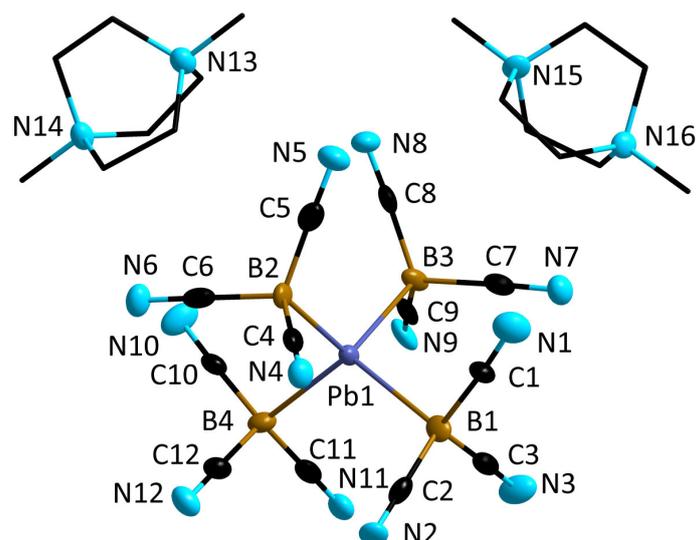


Abbildung 2.3.5.6: Molekülstruktur der Verbindung  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]$  im Kristall. (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

### 2.3.6 NMR-Spektroskopie

Wie die leichteren Tetrel-Elemente auch, besitzt Blei mehrere Isotope (vgl. Tabelle 2.1.4.1), von denen  $^{208}\text{Pb}$ , mit einer natürlichen Häufigkeit von 52%, das häufigste ist. NMR-spektroskopisch ist das Isotop  $^{207}\text{Pb}$ , mit einem Kernspin von  $I = 0.5$ , einer natürlichen Häufigkeit von 22.1% und der relativen Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoff von  $E_r(^1\text{H}) = 9.13 \cdot 10^{-3}$  zugänglich.<sup>[148]</sup>

Die Resonanzsignale von Pb(IV)-Organylen decken einen Verschiebungsbereich von ca. 2500 ppm ab<sup>[149]</sup> und sind in starkem Maße abhängig von verschiedenen Faktoren, wie beispielsweise der Koordinationszahl und dem Lösemittel.<sup>[150-152]</sup> Geringfügige strukturelle Änderung in Pb(IV)-Organylen bedingen eine teilweise sehr große Verschiebung von Signalen.<sup>[153]</sup> Die beobachteten Aufspaltungsmuster, die sich durch die Wechselwirkungen mit den Kernspins der  $^{11}\text{B}$ - und  $^{10}\text{B}$ -Kerne bilden, sind in Analogie zu den NMR-aktiven Isotopen der leichteren Homologen mit einem Kernspin von  $I = 0.5$ .

Aufgrund der unterschiedlichen, verwendeten Lösemittel kann ein Vergleich direkter Trends der isolierten Salze mit zunehmendem Borylgruppen-Anteil nicht erfolgen. Zudem konnte das Doppelsalz  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_4\}_4] \cdot 2\text{KI}$  aufgrund der extrem schlechten Löslichkeit in polar protischen und aprotischen sowie unpolaren Lösemitteln, nur mittels Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen charakterisiert werden. Von den Umlagerungsreaktionen der Anionen  $[\text{Et}_{4-x}\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_x]^{x-}$  ( $x = 1-4$ ) wurden charakteristische NMR-spektroskopische

Daten in Wasser erhalten, die Aussagen zu Trends ermöglichen. Ausgewählte Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen mit elektronenpräzisen Blei–Bor-Bindungen sind in Tabelle 2.3.6.1 zusammengefasst. Nicht aufgeführte Daten werden im Fließtext diskutiert.

**Tabelle 2.3.6.1:** Ausgewählte experimentelle NMR-spektroskopische Daten der Anionen in den Salzen  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ,  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{NEt}_4][\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ ,  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]_2 \cdot 4\text{KI}$  und  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4] \cdot 2\text{KI}$ . Zusätzlich sind NMR-spektroskopische Daten der Umlagerungen der Anionen  $[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$  und  $[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$  in Lösung gelistet. Verschiebung in ppm, Kopplungen in Hz.

Anion	Kation	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{207}\text{Pb})$	$^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B})$	$^1J(^{207}\text{Pb}, ^{10}\text{B})$	$\delta(^{13}\text{CN})$	$^1J(^{13}\text{CN}, ^{11}\text{B})$
$[\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^{-[\text{a}]}$	$[\text{Ph}_4\text{P}]^+$	-36.9	-218.6	685.1	229.6	127.9	77.5
$[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^{-[\text{b}]}$	$\text{K}^+$	-39.9	-91.5	591.6	198.2	130.3	77.0
$[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^{-[\text{c}]}$	$\text{K}^+$	-42.1	-66.7	433.9	n.b.	/	/
$[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-[\text{b}]}$	$\text{K}^+$	-40.5	-203.2	420.7	141.2	131.4	78.2
$[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-[\text{c}]}$	$\text{K}^+$	-41.5	-142.8	369.6	n.b.	131.5	79.0
$[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-[\text{c}]}$	$\text{K}^+$	-40.9	-241.3	298.7	n.b.	/	/
$[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^{-[\text{d}]}$	$\text{K}^+$	-40.7	-34.5	453.0	151.8	130.2	76.3
$[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^{-[\text{d}]}$	$[\text{NEt}_4]^+$	-40.6	-35.9	461.8	155.0	130.2	76.2
$[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-[\text{c}]}$	$\text{K}^+$	-41.5	-106.7	299.6	n.b.	/	/
$[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-[\text{d}]}$	$[\text{NEt}_4]^+$	-40.5	-157.4	383.0	n.b.	130.6	77.2
$[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-[\text{e}]}$	$[\text{Me}_2\text{-DABCO}]^{2+}$	-40.0	-281.5	313.6	n.b.	130.7	76.9
$[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-[\text{c}]}$	$\text{K}^+$	-40.6	-227.2	268.0	n.b.	131.4	79.1
$[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-[\text{f}]}$	$[\text{Me}_2\text{-DABCO}]^{2+}$	-39.4	-187.4	n.b.	n.b.	131.1	n.b.
$[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-[\text{c}]}$	$\text{K}^+$	-40.0	-290.9	234.1	n.b.	131.3	79.2
$[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-[\text{f}]}$	$[\text{Me}_2\text{-DABCO}]^{2+}$	-39.2	-230.4	n.b.	n.b.	132.5	n.b.

[c]  $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ ; [b] THF; [c]  $\text{D}_2\text{O}$ ; [d]  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; [e]  $\text{C}_3\text{D}_7\text{NO}$ ; [f] MAS NMR.

Das Signal des  $^{11}\text{B}$ -Kerns von  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  resoniert, von allen hier beschriebenen Derivaten mit elektronenpräziser Blei–Bor-Bindung, am weitesten zu hohen Frequenzen verschoben. Dieser Trend ist bereits bei der NMR-Diskussion zu den Salzen mit Zinn–Bor-Bindung beschrieben worden. In Abbildung 2.3.6.1 ist das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  dargestellt.

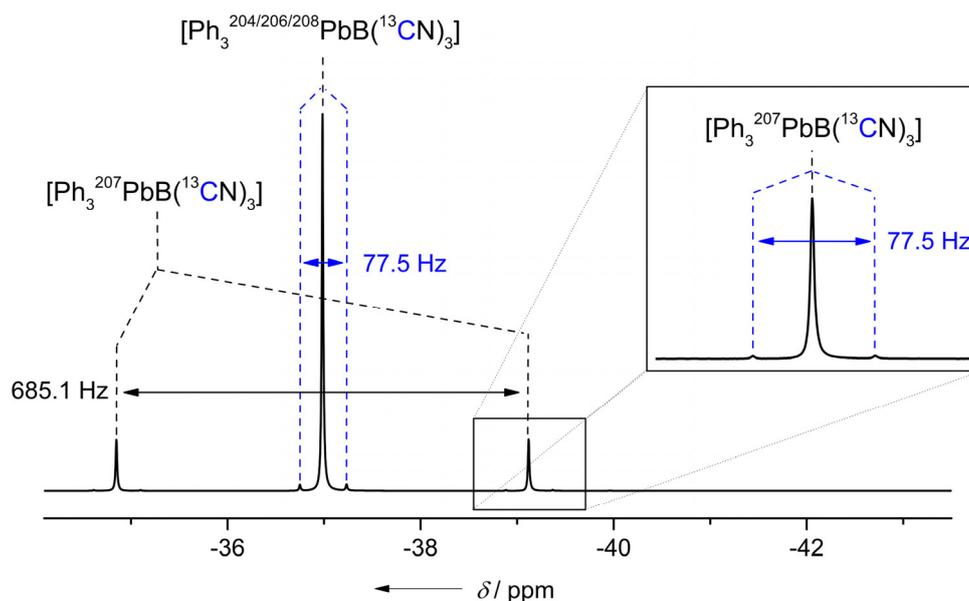


Abbildung 2.3.6.1:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ . Die  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B})$ -Kopplung ist in schwarz eingezeichnet, die  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungen in blau.

Das Singulett-Signal bei  $-36.9$  ppm entsteht durch Überlagerung der Signale der Salze  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3^{204}\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3^{206}\text{PbB}(\text{CN})_3]$  und  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3^{208}\text{PbB}(\text{CN})_3]$ , aufgrund des jeweiligen Kernspins der Bleiisotope von  $I = 0$ . Die Dublett-Aufspaltung ergibt sich aus der Verbindung  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3^{207}\text{PbB}(\text{CN})_3]$ , mit einer  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstante von 685.1 Hz. Die  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstanten betragen jeweils 75.5 Hz. Ein derartiges Aufspaltungsmuster wird bei allen Blei–Bor-Derivaten beobachtet. Mit zunehmender Anzahl von Borylgruppen am zentralen Blei-Atom wird eine Abnahme der Blei–Bor-Kopplungskonstanten beobachtet.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der alkylsubstituierten Blei-Derivate überlagern die Resonanzen der Protonen der Methylgruppen und der Methylengruppen der Ethylreste zu Multipletts. In Abbildung 2.3.6.2 sind die Protonenspektren exemplarischer Verbindungen dargestellt. Nur das Protonenspektrum des Trianions  $[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$ , das in  $\text{D}_2\text{O}$  gemessen wurde und durch Umlagerung in Salzsäure hergestellt wurde, zeigt die erwartete Aufspaltung einer Ethylgruppe. Die Signale der Methylengruppe werden bei einer chemischen Verschiebung von 2.13 ppm als Quartett mit einer  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 7.9 Hz detektiert. Die Wasserstoffatome der Methylgruppe resonieren bei 1.83 ppm als Triplett, ebenfalls mit einer  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 7.9 Hz. Zusätzlich ist das Signal in ein Dublett aufgespalten, aufgrund der Wechselwirkung der Kernspins der Protonen mit dem Kernspin des  $^{207}\text{Pb}$ -Atoms. Die  $^3J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante beträgt 119.9 Hz.

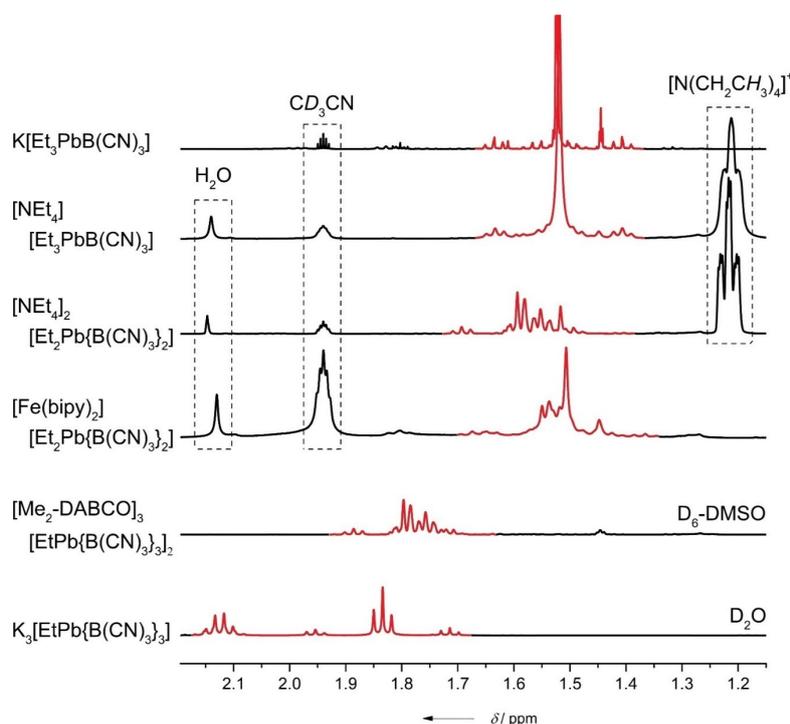


Abbildung 2.3.6.2:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ausgewählter Verteter mit elektronpräziser Blei–Bor-Bindung. In Rot sind die Signale der Protonen der Ethylliganden gekennzeichnet.

Der Vergleich der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale der alkylsubstituierten Anionen in wässriger Lösung zeigt eine kontinuierliche Verschiebung zu niedrigen Frequenzen mit ansteigender Anzahl von Borylgruppen am Bleiatom. Damit einher geht eine Abnahme der  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstanten (vgl. Tabelle 2.3.6.1). In Abbildung 2.3.6.3 sind  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Salze  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{NEt}_4][\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  und  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]_2 \cdot 4\text{KI}$  dargestellt. Zusätzlich ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Gemisches der Anionen  $[\text{Et}_3\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$ ,  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$  und  $[\text{HOB}(\text{CN})_3]^-$  abgebildet, aus dem die chemischen Verschiebungen und  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstanten der  $\text{B}(\text{CN})_3$ -Gruppen des Tri- und Tetraanions ermittelt wurden. Die Zuweisung der Signale der Cyanogruppen zu den jeweiligen Anionen erfolgte über die Aufnahme von  $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ ,  $^{11}\text{B}$ -HMQC-NMR-Spektren (vgl. Abbildung 2.3.6.4). Die chemische Verschiebung der Signale der Cyanogruppen wird nicht signifikant durch mehrfache  $\text{B}(\text{CN})_3$ -Gruppen am Blei beeinflusst. Die Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Anionen  $[\text{Et}_{4-x}\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_x]^{x-}$  ( $x = 1-3$ ) resonieren in einem ähnlichen Bereich. Beide Signalsätze scheinen jedoch einer leichten Verschiebung zu höheren Frequenzen zu unterliegen, mit ansteigender Anzahl von Borylgruppen am zentralen Pb-Atom. Besonders auffällig ist dieser Trend bei den Signalen der Kohlenstoff-Atome der Methylgruppen. Aufgrund unterschiedlicher Lösemittel kann dieser Effekt aber nicht verifiziert werden.

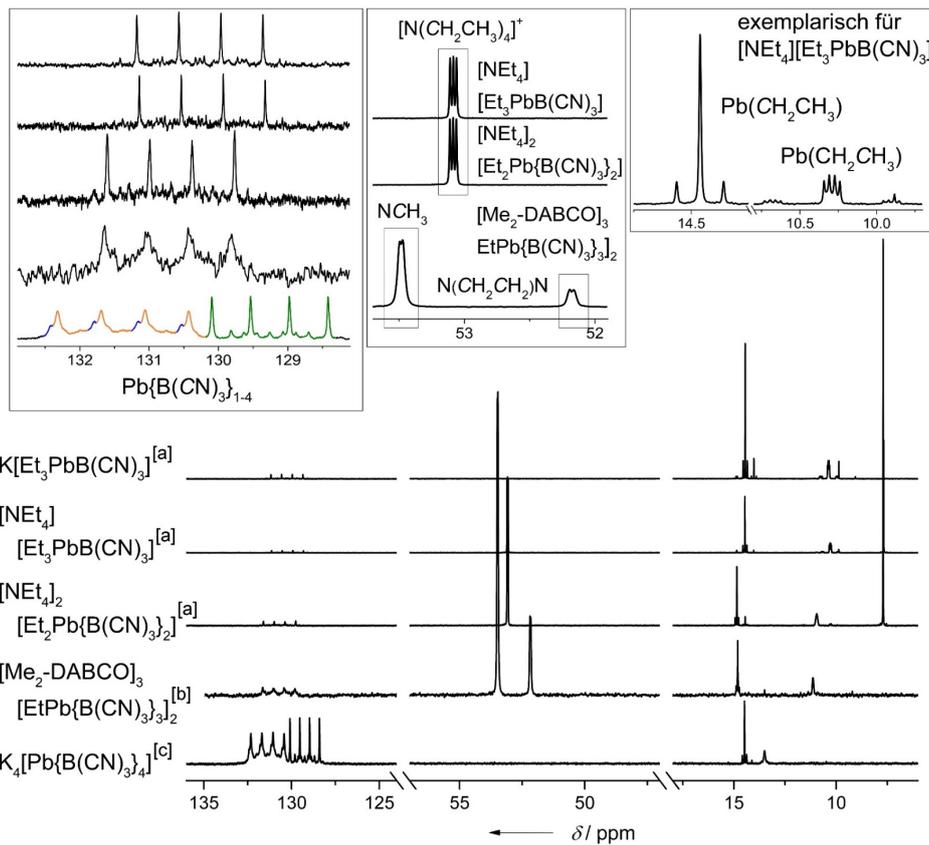


Abbildung 2.3.6.3:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{NEt}_4][\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  und  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]_2 \cdot 4\text{KI}$ .  $\text{K}_4[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]$  bezeichnet das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Gemisches von  $[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  (blau),  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$  (orange) und  $[\text{HOB}(\text{CN})_3]^-$  (grün) in wässriger Lösung. [a] =  $\text{CD}_3\text{CN}$ , [b] =  $\text{D}_6\text{-DMF}$ , [c] =  $\text{D}_2\text{O}$ .

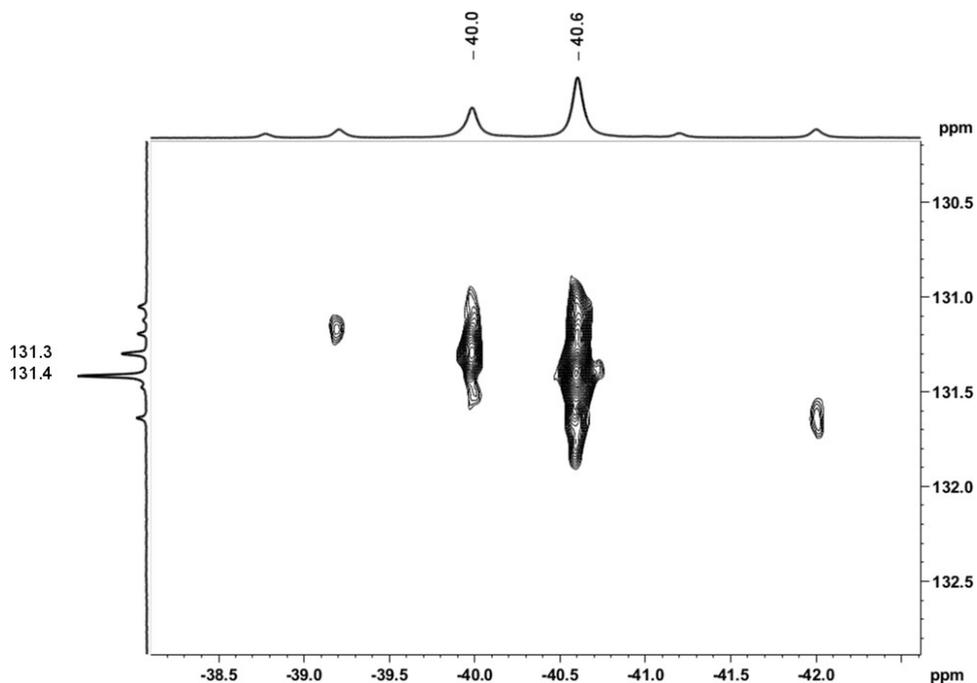


Abbildung 2.3.6.4:  $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ ,  $^{11}\text{B}$ -HMQC-NMR-Spektren eines Gemisches der Anionen  $[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  und  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$ .

Die Multiplizität der Resonanzsignale der  $^{207}\text{Pb}$ -Kerne in den Molekülen bedingt sich durch die Anzahl der Borylgruppen im Molekül. Bei den einfach borylierten Verbindungen werden im  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum ein Quartett und ein Septett beobachtet. Exemplarisch ist dies in Abbildung 2.3.6.5 an dem  $^{207}\text{Pb}$ -Spektrum des phenylierten Salzes  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3\text{PB}(\text{CN})_3]$  gezeigt.

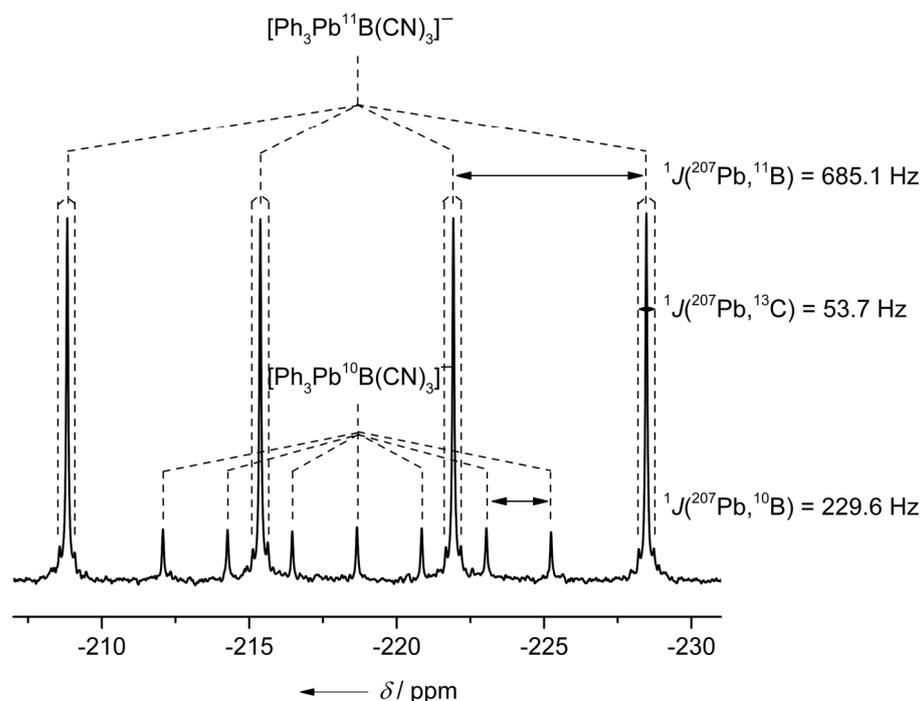


Abbildung 2.3.6.5:  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3\text{Pb}^{11,10}\text{B}(\text{CN})_3]$ .

Die Substitution von Phenylgruppen durch Ethylgruppen bewirkt eine starke Verschiebung der Signale zu höheren Frequenzen, wie der Vergleich mit den Salzen  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  und  $[\text{NEt}_4][\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  zeigt. Der Einfluss der Kationen  $\text{K}^+$  und  $[\text{NEt}_4]^+$  auf die Verschiebung der ethylierten Verbindungen ist mit einer Differenz der chemischen Verschiebung der Signale der  $^{207}\text{Pb}$ -Kerne von 1.4 ppm sehr gering.

Das zweifach borylierte Tetraethylammonium-Salz  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  zeigt mit einer Resonanz des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns bei  $-157.4 \text{ ppm}$  eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen um 121.5 ppm. Das Signal des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns von  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  ist in Abbildung 2.3.6.6 gezeigt.

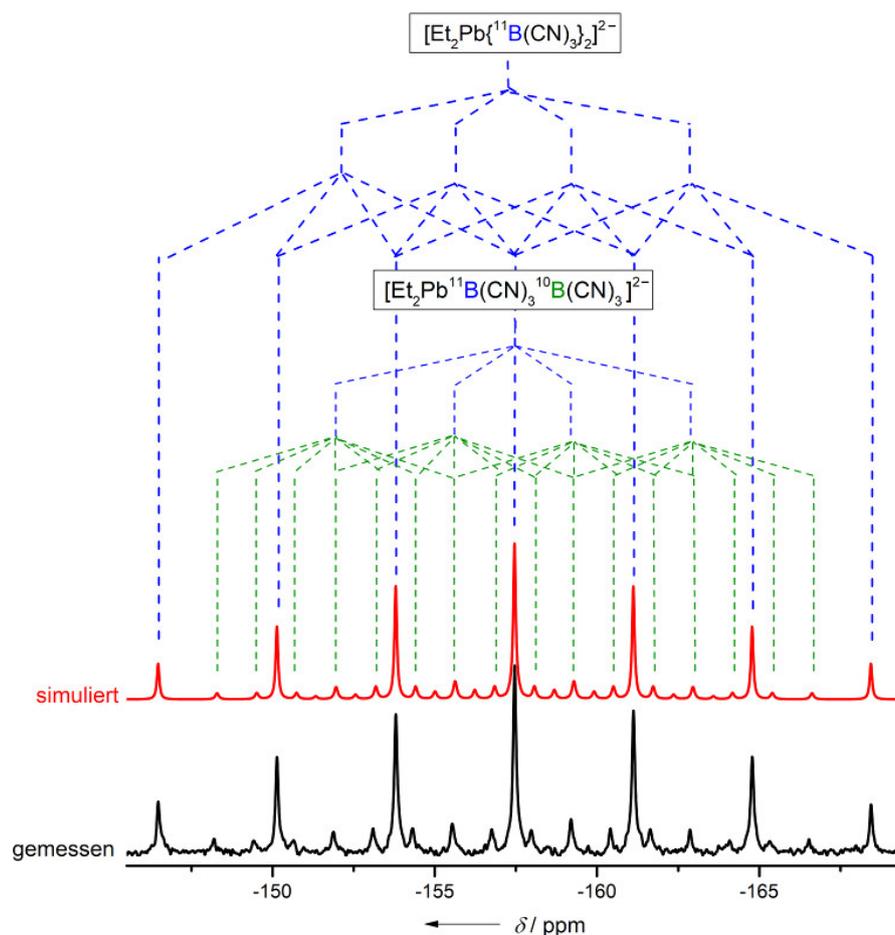


Abbildung 2.3.6.6: Gemessenes (schwarz) und simuliertes (rot)  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ . Die blau gestrichelten Linien beschreiben die Multiplizität des Anions  $[\text{Et}_2\text{Pb}\{^{11}\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ , die grün gestrichelten Linien die Multiplizität des isotopologen Anions  $[\text{Et}_2\text{Pb}\{^{11}\text{B}(\text{CN})_3\}^{10}\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$ .

Für die Simulation des NMR-Spektrums der Verbindung  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  wurde die  $^1J(^{207}\text{Pb},^{10}\text{B})$ -Kopplungskonstante, aus der  $^1J(^{207}\text{Pb},^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstante, unter Berücksichtigung des magnetogyrischen Verhältnisses berechnet.

Das Hauptsignal, das mit den blauen Linien versehen ist, entsteht durch die Wechselwirkung des Kernspins des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns mit den Kernspins der  $^{11}\text{B}$ -Kerne. Die Multiplizität entsteht durch die Aufspaltung des Signals in ein Quartett vom Quartett. Die  $^1J(^{207}\text{Pb},^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstante beträgt 383.0 Hz. Das Signal des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns des isotopologen Salzes  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{^{11}\text{B}(\text{CN})_3\}^{10}\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$  wird in Septetts von einem Quartett aufgespalten und ist in der Abbildung 2.3.6.6 mit den grünen Linien gezeigt.

Das verbleibende isotopologe  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{^{10}\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  liegt lediglich in einem Anteil von ca. 4% vor. Die Aufspaltung der Resonanz des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns wird in ein Septett von Septetts aufgespalten. In Abbildung 2.3.6.7 ist diese Aufspaltung eingezeichnet. Aufgrund der geringen Intensität geht das Signal im Grundrauschen unter.

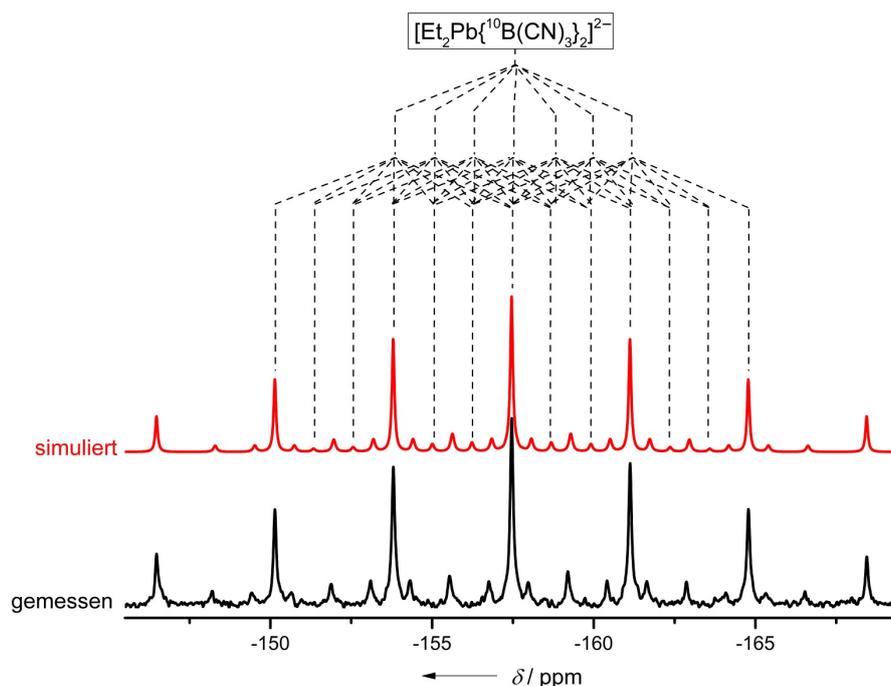


Abbildung 2.3.6.7: Gemessenes (schwarz) und simuliertes (rot)  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  (schwarz). Die schwarz gestichelten Linien beschreiben die Multiplizität des Anions  $[\text{Et}_2\text{Pb}\{^{10}\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ .

Die dreifach borylierte Verbindung  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]_2$  wurde in DMF gemessen. Das Signal des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns wird bei ca.  $-281.5$  ppm detektiert. Aufgrund der drei Bor-Kerne liegen vier verschiedene isotopolge Trianionen vor:  $[\text{EtPb}\{^{11}\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  (51.4%),  $[\text{EtPb}\{^{11}\text{B}(\text{CN})_3\}_2\{^{10}\text{B}(\text{CN})_3\}]^{3-}$  (38.3%),  $[\text{EtPb}\{^{11}\text{B}(\text{CN})_3\}\{^{10}\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{3-}$  (9.5%) und  $[\text{EtPb}\{^{10}\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  (0.8%). Für die häufigste Zusammensetzung mit drei  $^{11}\text{B}$ -Isotopen in der Verbindung  $[\text{EtPb}\{^{11}\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  ergibt sich eine Dezett-Aufspaltung für die Resonanz des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns, die sich formal aus Quartetts von Quartetts von einem Quartett zusammensetzt. In Abbildung 2.3.6.8 ist diese Aufspaltung eingezeichnet.

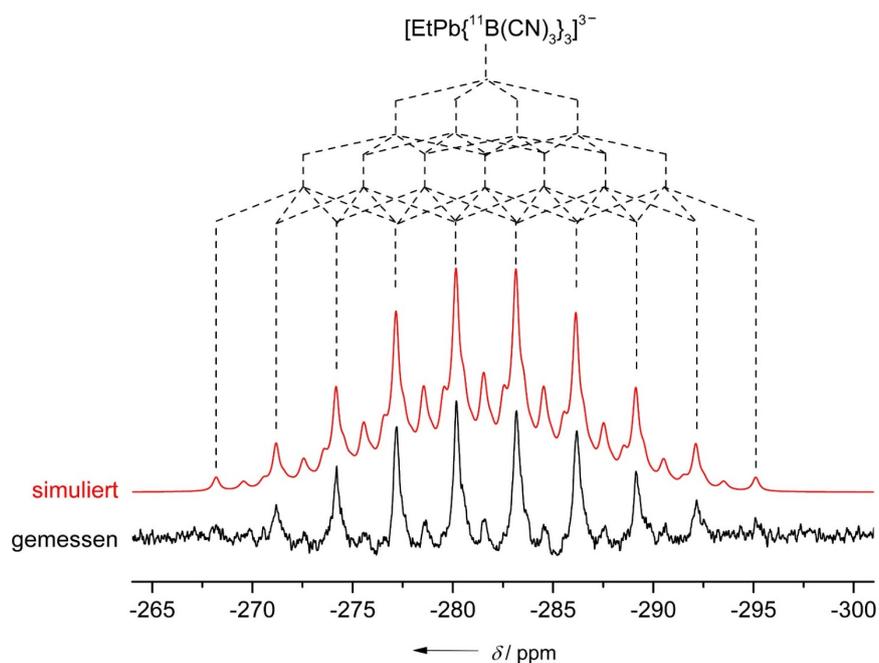


Abbildung 2.3.6.8: Gemessenes (schwarz) und simuliertes (rot)  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{3-}$ . Die schwarz gestichelten Linien beschreiben die Multiplizität des Anions  $[\text{EtPb}\{^{11}\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$ .

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die weiteren Aufspaltungen nicht in der Abbildung dargestellt. Das Trianion  $[\text{EtPb}\{^{11}\text{B}(\text{CN})_3\}_2\{^{10}\text{B}(\text{CN})_3\}]^{3-}$  spaltet jedoch in ein Septett von einem Quartett von einem Quartett auf. Entsprechend spaltet das isotopologe Trianion  $[\text{EtPb}\{^{11}\text{B}(\text{CN})_3\}\{^{10}\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{3-}$  in ein Septett von einem Septett von einem Quartett auf. Das letzte Isotopolog, bei dem nur  $^{10}\text{B}$ -Atome enthalten sind, spaltet in ein Septett von einem Septett von einem Septett auf.

Der große Einfluss verwendeter Lösemittel auf die Verschiebung des Signals des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns kann am Beispiel dieses Trianions verdeutlicht werden. Im Festkörper-NMR wird das breite Resonanzsignal des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns bei einer Verschiebung von  $-187.4$  ppm detektiert (Abbildung 2.3.6.6, oben). Messungen des Anions in  $\text{D}_2\text{O}$  zeigen hingegen eine Resonanz des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns bei  $-229.0$  ppm ( $^{207}\text{Pb}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ ; 62.8 MHz).

Aufgrund der Unlöslichkeit des Salzes  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]$  in den bereits angesprochenen Lösemitteln, wurde die Verbindung mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 2.3.6.9, unten). Das Resonanzsignal des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns wird stark verbreitert, bei einer Verschiebung von ca.  $-230.4$  ppm beobachtet. Die Substitution einer Ethylgruppe gegen eine Borylgruppe verschiebt das Signal des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns um ca. 40 ppm zu niedrigeren Frequenzen.

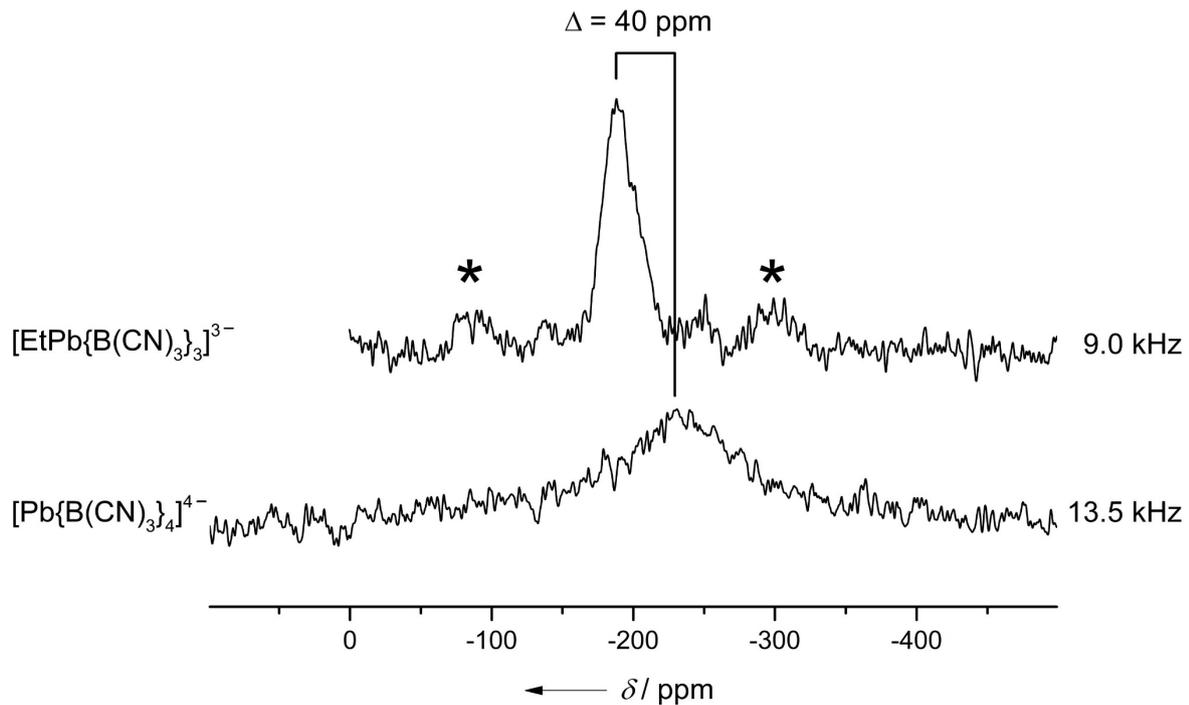


Abbildung 2.3.6.9:  $^{207}\text{Pb}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum der Verbindung  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]_2$  (Rotationsfrequenz:  $\nu_{\text{rot}} = 9 \text{ kHz}$ ; oben) und  $^{207}\text{Pb}$ -MAS-NMR-Spektrum der Verbindung  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]$  (Rotationsfrequenz:  $\nu_{\text{rot}} = 13.5 \text{ kHz}$ ; unten). (\* Rotationsseitenbanden).

Wie auch beim dreifach borlierten Bleiderviat, konnte die Verschiebung des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns des Tetraanions  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$ , vor der Fällung mit  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2$ , in  $\text{D}_2\text{O}$  bestimmt werden. Die Resonanz des  $^{207}\text{Pb}$ -Kerns konnte bei einer Verschiebung von  $-292.7 \text{ ppm}$  als Tridezzett beobachtet werden, mit einer  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstanten von  $267.0 \text{ Hz}$ .

### 2.3.7 Schwingungsspektroskopie

Die Salze der synthetisierten Anionen  $[\text{Et}_{4-x}\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_x]^{x-}$  ( $x = 1-4$ ) wurden schwingungsspektroskopisch untersucht. In Tabelle 2.3.7.1 sind ausgewählte experimentelle und berechnete Daten zusammengefasst.

**Tabelle 2.3.7.1:** Übersicht experimenteller und berechneter Werte ausgewählter Schwingungen einiger elektronenpräziser Blei–Bor-Bindungen.

Verbindung	IR		Raman		Berechnet
	$\tilde{\nu}(\text{CN})$	$\tilde{\nu}(\text{CH})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$	$\tilde{\nu}(\text{CH})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})^{[a]}$
$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$	2188	3072–2862	2189	3198–2928	-
$\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$	2184	3000–2800 666 457	2185	3009–2805 1157 442	2262
$[\text{NEt}_4][\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$	2180	3057–2745 664 453	2183	3035–2769 1155 444	-
$[\text{NEt}_4]_2[\text{PbEt}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$	2182	3032–2798 657 443	2185	3038–2824 1152 444	2262
$[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_3[\text{PbEt}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]_2$	2174	3051–2842 649 450	2185	3063–2828 1146 450	2263
$[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]$	2174	3063–2927	2185	3065–2831	2264

[a] Mittelwerte

In den Abbildungen 2.3.7.1 und 2.3.7.2 sind die IR- und Raman-Spektren der Verbindungen  $[\text{NEt}_4][\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ ,  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]_2$  und  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]$  dargestellt. Die experimentell bestimmten Wellenzahlen der Banden der Cyanogruppen liegen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, verglichen mit den berechneten Werten. Innerhalb der homologen Reihe der Tetrele mit Tricyanoborat-Gruppen zeigen sich bei den Blei-Derivaten die niedrigsten Wellenzahlen der Cyanoschwingung.

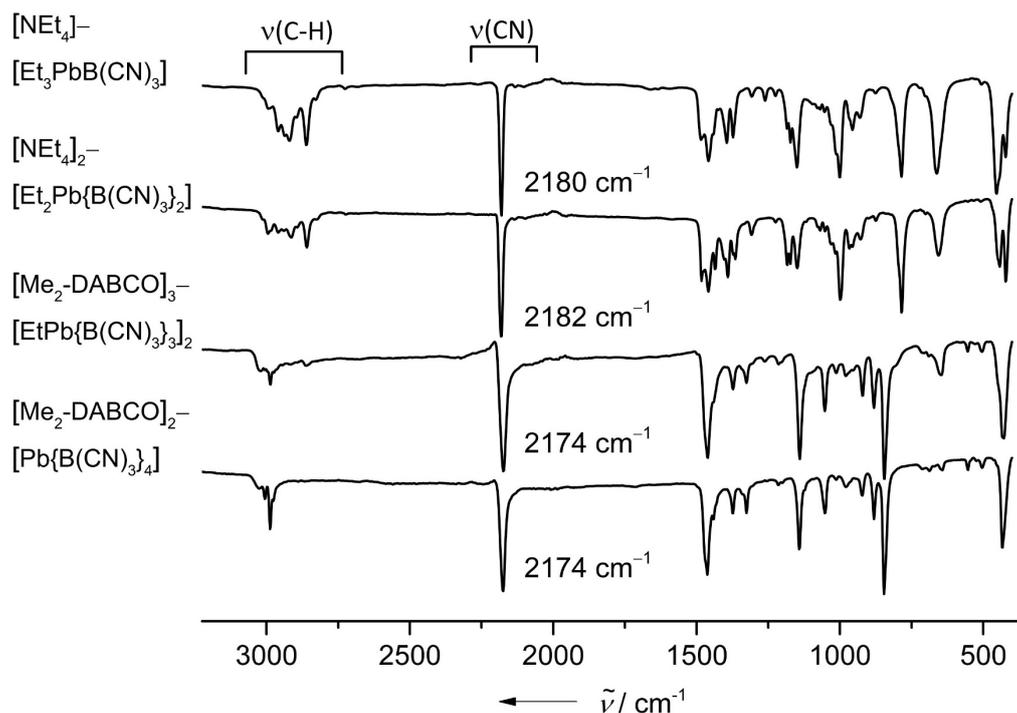


Abbildung 2.3.7.1: IR-Spektren der Salze  $[\text{NEt}_4][\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ ,  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]_2$  und  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]$ .

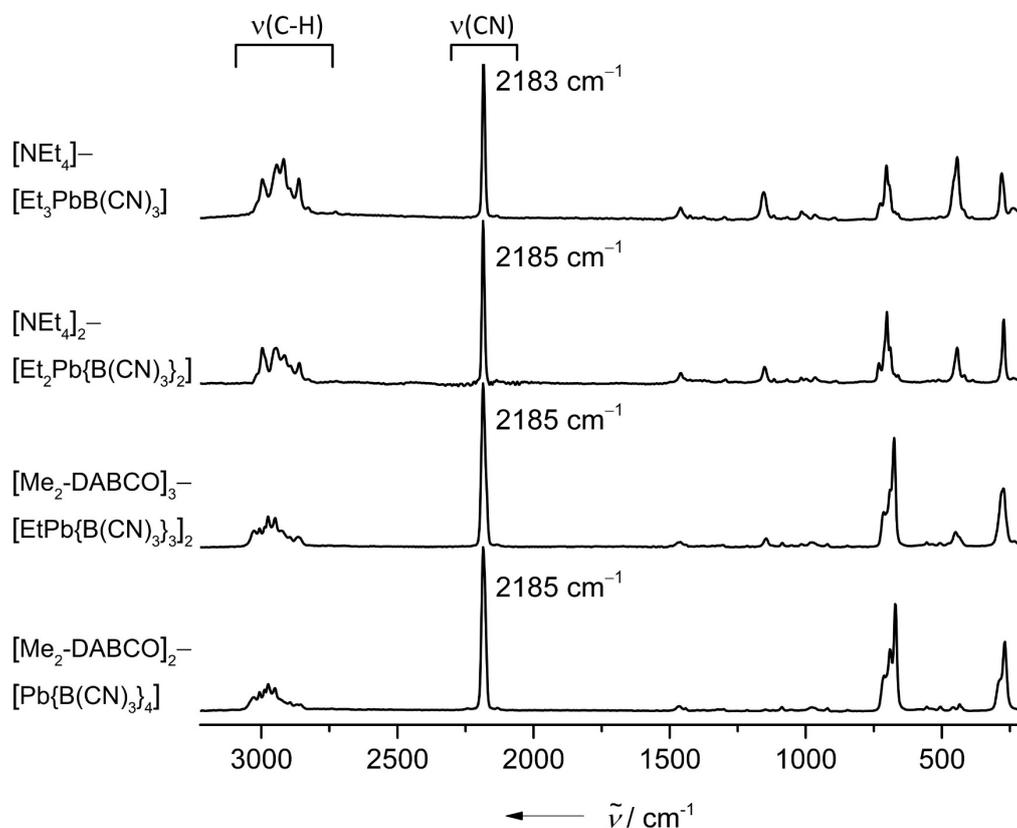


Abbildung 2.3.7.2: Raman-Spektren der Salze  $[\text{NEt}_4][\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ ,  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]_2$  und  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]$ .

Diese Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen setzt sich in der Reihe mit zunehmender Anzahl von Borylgruppen am zentralen Blei-Atom fort.

Da Blei von allen Homologen der Tetrel-Gruppe die geringste Elektronegativität hat, ist dieser Trend nicht verwunderlich. Aufgrund des, mit der geringen Elektronegativität zusammenhängenden, schwächeren negativen induktiven Effekts, wird weniger Elektronendichte aus der C≡N-Bindung abgezogen und die Kraftkonstante  $k$  nicht so stark erhöht, wie bei den leichteren Homologen.

Die sukzessive Substitution der Ethylreste durch Boryl-Gruppen zeigt im Raman-Spektrum keine signifikante Verschiebung der Wellenzahl der Cyanoschwingung. Die leichte Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen im IR-Spektrum ist wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Kationen zurückzuführen.

### 2.3.8 Thermische Eigenschaften

Die Untersuchung der thermischen Stabilität verschiedener Salze mit Anionen mit elektronenpräziser Blei–Bor-Bindung wurden mittels DSC-Messungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.3.8.1 zusammengefasst.

**Tabelle 2.3.8.1:** Übersicht über Schmelz- und Zersetzungstemperaturen ausgewählter Verbindungen mit elektronenpräziser Blei–Bor-Bindung. Die Temperaturen beziehen sich auf die Onset-Temperaturen.

Verbindung	Schmelzpunkt [°C]	Zersetzung [°C]
$K[Ph_3PbB(CN)_3]$	176	182
$K[Et_3PbB(CN)_3]$	/	177
$[NEt_4]_2[Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]$	/	140
$[Me_2-DABCO]_3[EtPb\{B(CN)_3\}_3]_2 \cdot 4KI$	/	197
$[Me_2-DABCO]_2[Pb\{B(CN)_3\}_4]_2 \cdot 2KI$	/	209

Die phenylsubstituierte Bleiverbindung  $[Ph_4P][Ph_3PbB(CN)_3]$  schmilzt bei einer Temperatur von 176 °C und zersetzt sich bei 182 °C. Die Substitution der Phenylringe durch Ethylgruppen senkt die Zersetzungstemperatur um 5 °C auf 177 °C ab. Die starke Absenkung der Zersetzungstemperatur von  $[NEt_4][Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]$  auf 140 °C ist wahrscheinlich auf den Wechsel der Kationen zurückzuführen, da innerhalb der Reihe der Ammoniumsalze die Zersetzungstemperaturen mit zunehmender Substitution von Ethylgruppen gegen Borylgruppen stetig ansteigen.

### 2.3.9 Elektrochemische Eigenschaften

Das elektrochemische Verhalten der Verbindungen  $[Ph_4P][Ph_3PbB(CN)_3]$ ,  $K[Et_3PbB(CN)_3]$  und  $[NEt_4]_2[Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]$  wurde mittels cyclovoltammetrischer Messungen in Acetonitril untersucht. Die elektrochemischen Eigenschaften der Salze  $[Me_2-DABCO]_3[EtPb\{B(CN)_3\}_3]_2 \cdot 4KI$  und  $[Me_2-DABCO]_2[Pb\{B(CN)_3\}_4]_2 \cdot 2KI$  wurden in verschiedenen Lösemitteln (DMSO, DMF) untersucht. Aufgrund der Kaliumiodid-Anhaftung können die Oxidationsereignisse aber nicht eindeutig zugewiesen werden, sodass eine Diskussion dieser Ergebnisse nicht erfolgt.

In Abbildung 2.3.9.1 sind die Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchungen graphisch aufgetragen. Wie auch bei den leichteren Homologen werden für die angegebenen Verbindungen irreversible Oxidationen an einer GC-Elektrode (glassy carbon) mit den, in Abbildung 2.3.9.1 angegebenen, anodischen Peakpotentialen beobachtet.

Der Vergleich mit den cyclovoltammetrischen Daten der leichteren Homologen (vgl. Abbildung 2.1.7.1) zeigt zum einen, dass sich der Trend abnehmender Oxidationspotentiale innerhalb der vierten Hauptgruppe von oben nach unten fortsetzt und das sich phenylsubstituierte Blei–Bor-Anionen als stabiler erweisen als die Alkylsubstituierten.  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  erweist sich mit einem Oxidationspotential von 0.60 V als stabil gegenüber der Oxidation durch Sauerstoff. Damit stellt sie die bisher stabilste Verbindung mit elektronenpräziser Blei–Bor-Bindung dar.

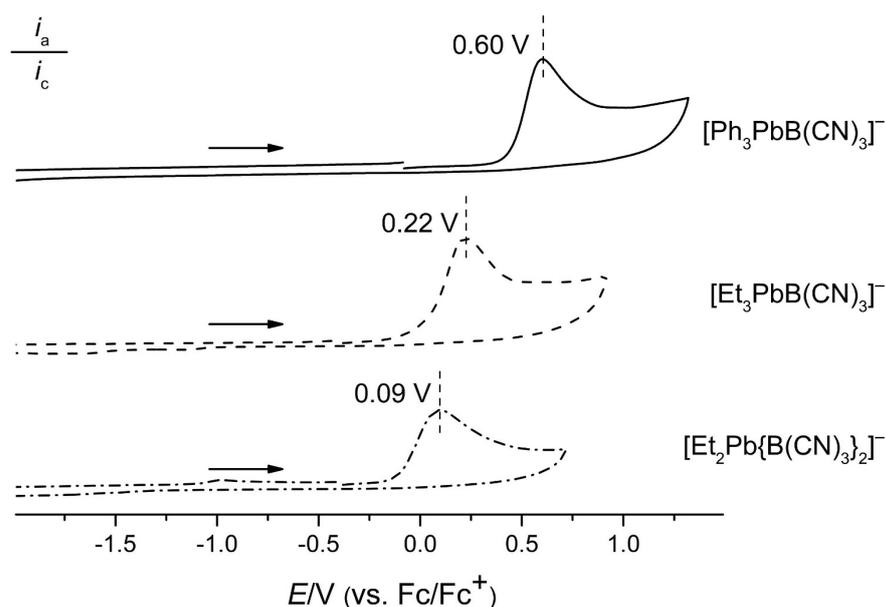


Abbildung 2.3.9.1: Cyclovoltammogramme der Salze  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ ,  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  und  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ . (GC-Elektrode,  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ -Referenzelektrode, Vorschubgeschwindigkeit  $25 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $c = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  Acetonitril/ $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung)

Die ethylierte Verbindung  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  zeigt eine Oxidation bei 0.22 V und erweist sich damit als instabil gegenüber der Oxidation mit Luftsauerstoff. Dies untermauert die in Kapitel 2.3.2 beschriebene Beobachtung der Graufärbung des Feststoffs unter nicht inerten Bedingungen.

Eine zweite Boryl-Gruppe führt zu einem starken Abfall des Oxidationspotentials von 0.13 V. So weist  $[\text{NEt}_4][\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  ein Oxidationspotential von 0.09 V auf.

## 2.4 Ionomere mit Tricyanoborylgruppen

### 2.4.1 Einleitung zu Poly- und Ionomeren

Das Prinzip von Polymeren und Polymerisationen gehört mit zu den herausragendsten chemischen Ideen und Konzepten des 20. Jahrhunderts.<sup>[154]</sup> Seit der Entwicklung von Bakelit<sup>[155, 156]</sup> im Jahr 1909, dem ersten komplett synthetisch hergestellten Polymer, wurde eine Vielzahl von Kunststoffen entwickelt, die im heutigen Leben ubiquitär sind und einen integralen Bestandteil des modernen Alltags bilden. Prominente Beispiele solcher Materialien sind Polystyrole<sup>[157]</sup> in der Verpackungsindustrie, Polyester<sup>[158]</sup> für Textilien oder Silikone<sup>[159]</sup>, die je nach Verarbeitung u.a. als Schmiermittel, Dichtmassen, elastische Formen oder Dielektrika verwendet werden (Abbildung 2.4.1.1).

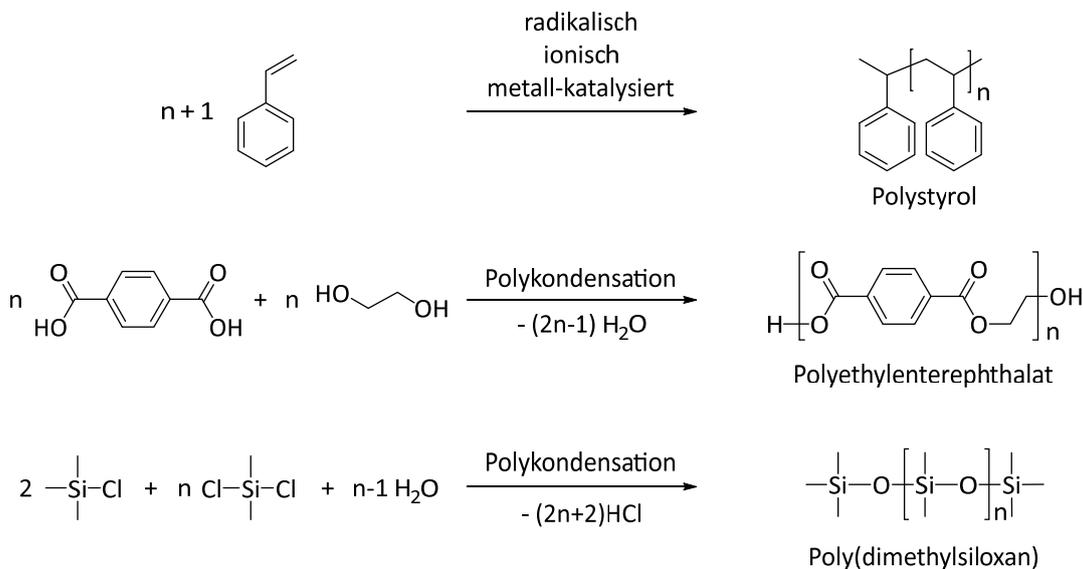


Abbildung 2.4.1.1: Beispiele technisch bedeutender Polymere mit möglichen Polymerisationsverfahren.

Polymere oder Makromoleküle, die neben den neutralen Komponenten noch ionische Gruppen beinhalten, werden als Ionomere bezeichnet.<sup>[160]</sup> Eines der Paradebeispiele für Ionomere ist das von der Firma DuPont entwickelte Nafion<sup>®</sup><sup>[161-163]</sup> (Abbildung 2.4.1.2).<sup>[164]</sup>

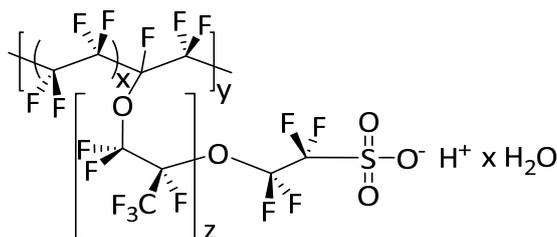


Abbildung 2.4.1.2: Strukturausschnitt von Nafion<sup>®</sup>.<sup>[164]</sup>

Die Anwendungsgebiete solcher Ionomere liegen hauptsächlich im Bereich der Membrantechnologie, z. B. der Chloralkali-Elektrolyse, Protonen-leitenden Membranen in Brennstoffzellen, Ionen-Austausch-Membranen und Separatoren in Batteriezellen.<sup>[165]</sup>

Ionomere finden weiterhin Anwendung als Säulenmaterial für die Ionenaustausch-chromatographie. Mit dieser chromatographischen Methode können Gemische von Verbindungen wie beispielsweise Proteine,<sup>[166]</sup> Nukleotide<sup>[167]</sup> und Aminosäuren<sup>[168]</sup> aufgrund ihrer Ladung und der Wechselwirkung mit der stationären Phase effizient getrennt werden.

### 2.4.2 Aufgabenstellungen und Konzepte Tricyanoborat-haltiger Ionomere

Die Einbindung des Elements Bor in Polymere dient oft dem Zweck,  $\pi$ -konjugierten Systemen ein freies Orbital zur Verfügung zu stellen und damit eine Anwendung im Bereich der Sensorik, bildgebenden Verfahren und der (Opto)-Elektronik zu ermöglichen.<sup>[169-179]</sup>

Bei Tricyanoborat-Resten liegen keine freien Orbitale vor. Vielmehr basieren die geplanten Eigenschaften der Materialien auf dem anionischen Charakter des Borat-Zentrums und möglichen ionischen Wechselwirkungen. Ein verfolgtes Ziel dieser Arbeit waren Beiträge zur Entwicklung Protonen-leitender Membranen. In diesem Bereich ist Nafion<sup>®</sup> (Abbildung 2.4.1.2) aufgrund der hohen Protonenleitfähigkeit und der elektrochemischen und chemischen Stabilität immer noch der Maßstab. Dennoch weisen Nafion<sup>®</sup>-Membranen einige Nachteile auf. So ist beispielsweise der Protonentransport in Nafion<sup>®</sup> stark vom Wassergehalt abhängig, was eine effiziente Arbeitstemperatur nur im Bereich zwischen 0–100 °C ermöglicht.<sup>[180, 181]</sup> Weitere Nachteile sind, neben dem herstellungsbedingten hohen Preis, katalysierte Kettenzersetzungen<sup>[182, 183]</sup> und absinkende Leitfähigkeiten durch Fremdionen,<sup>[184, 185]</sup> sowie eine unzureichende Widerstandsfähigkeit gegenüber Methanoldiffusion.<sup>[164]</sup>

Das Konzept basiert auf den Arbeiten von Willner *et al.*, die 2007 von der Herstellung der Protonen-Salze des homoleptischen Boratanions  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  der Form  $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 0,1,2$ ) berichteten (Abbildung 2.4.2.1).<sup>[186]</sup> Da dieses Boratanion nach Entwässerung als Protonensalz vorliegt, wäre ein Protonentransport auch über dem Siedepunkt von Wasser theoretisch möglich. Um dieses Konzept auf eine Membran zu übertragen, sollte eine Cyanogruppe durch einen potentiell polymerisierbaren Rest substituiert und über diesen Rest die Borate zu einem Polymer zusammengefügt werden.

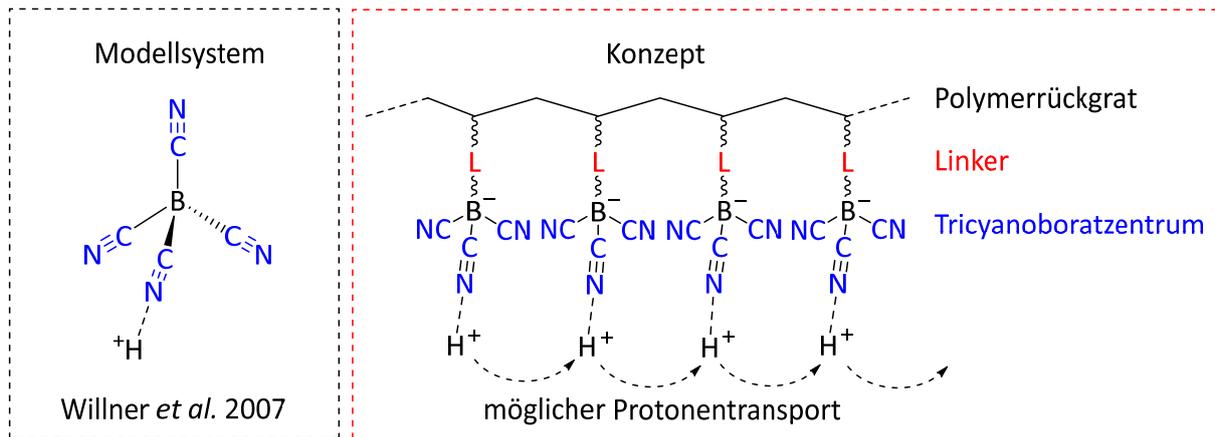


Abbildung 2.4.2.1: Konzept der Einbindung von Protonensalzen mit Tricyanoborat-Resten in polymere Netzwerke, um Protonenleitung zu ermöglichen. Als Modellsystem dient das von Willner et al. hergestellte  $H[B(CN)_4]$ .<sup>[186]</sup>

Ein weiteres Konzept bezieht sich auf den potentiellen Einsatz solcher Tricyanoborat-Salze in ionenchromatographische Säulenmaterialien. Bei genügend hoher Konzentration von Quervernetzern könnte eine Bildung von Partikeln erreicht werden, wie sie in Abbildung 2.4.2.2 schematisch dargestellt ist.

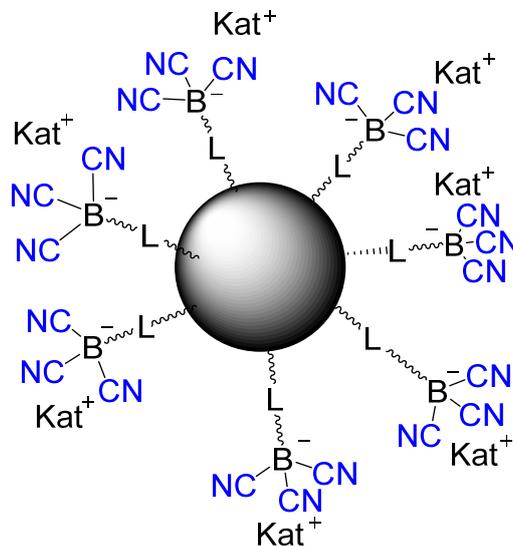


Abbildung 2.4.2.2: Schematische Darstellung eines mit Tricyanoborylgruppen beladenen Partikels für den Einsatz als Packungsmaterial in der Ionenaustauschchromatographie ( $L$  = Linker;  $Kat^+$  = Kation).

Aufgrund der negativen Ladung der Borat-Zentren wäre eine Anwendung in der Säulenchromatographie von Kationen denkbar. Da Tricyanoborate chemisch robuste Salze darstellen, wäre ein möglicher Vorteil eine Trennung auch bei niedrigem pH-Wert durchführen zu können.

### 2.4.3 Synthesen und Polymerisationen

#### Synthese potentiell polymerisierbarer Borat-Anionen

Für die Synthesen potentiell polymerisierbarer Tricyanoborat-Anionen wurden als Grundlage Vinylgruppen bzw. Styrol-Derivat-Gerüste gewählt, da Styrol sich vielfach als leicht polymerisierbares Monomer erwiesen hat.

Ausgehend vom kommerziell erhältlichen Kalium-4-vinylphenyltrifluoroborat wurde mit Trimethylsilylcyanid und katalytischen Mengen Trimethylsilylchlorid das Bor-Atom cyaniert (Abbildung 2.4.3.1).

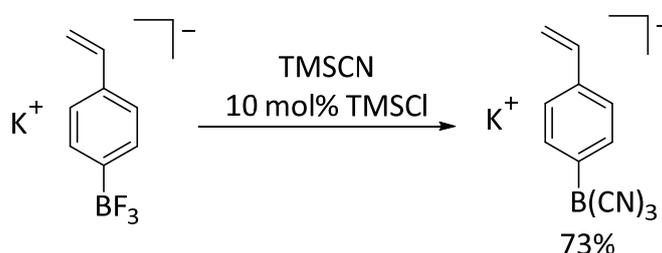


Abbildung 2.4.3.1: Cyanierung von Kalium-4-vinylphenyltrifluoroborat zu Kalium-4-vinylphenyltricyanoborat.

Für die Synthese eines potentiell polymerisierbaren Borat-Anions mit größerem  $\pi$ -System und größerem Abstand zwischen dem negativ geladenen Borat-Zentrum und der Vineleinheit wurde die literaturbekannte Verbindung  $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ <sup>[18]</sup> mit 4-Vinylphenyllithium bei tiefen Temperaturen umgesetzt (Abbildung 2.4.3.2). Nach Abtrennen der gebildeten Salze und Fällung des Borat-Salzes aus THF mit unpolaren Lösemitteln wurde das Rohprodukt in einem  $\text{H}_2\text{O}/\text{Diethylether}$ -Gemisch umkristallisiert.

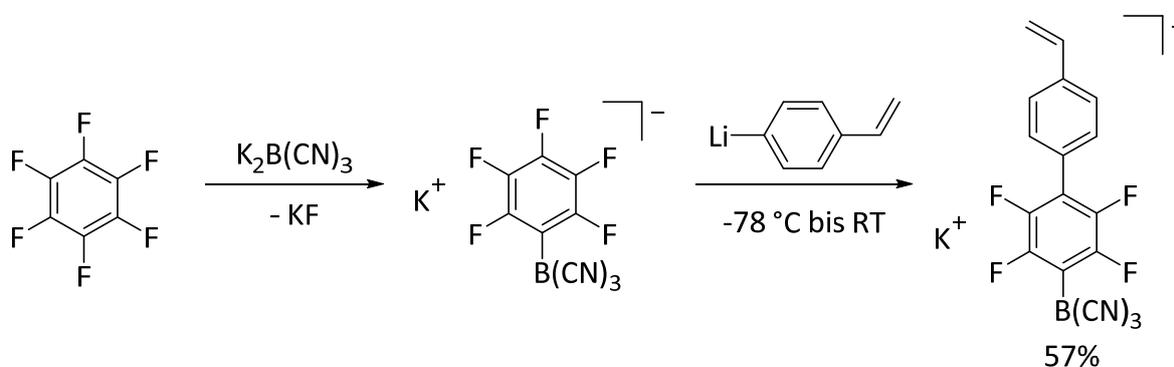


Abbildung 2.4.3.2: Borylierung von Hexafluorbenzol mit  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  zu  $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$  und anschließender Umsetzung mit 4-Vinylphenyllithium zu  $\text{K}[\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$ .

## Polymerisationsreaktionen

Die Polymerisationsreaktionen wurden zu Beginn mit 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) in THF bzw. 2-Methyl-THF durchgeführt. Die Reaktionskontrollen erfolgten mittels MALDI-Massenspektrometrie oder Gel-Permeations-Chromatographie (GPC).

Die Analyse der Umsetzung von  $K[CH_2CHB(CN)_3]$  mit AIBN in THF zeigt massenspektrometrisch keine Anzeichen für eine erfolgreiche Polymerisation (Abbildung 2.4.3.3).

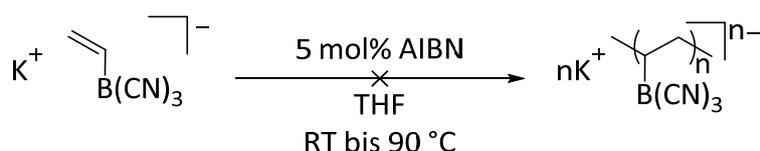


Abbildung 2.4.3.3: Umsetzung von  $K[CH_2CHB(CN)_3]$  mit 0.5 mol% AIBN.

Eine Vermutung, warum dieses Borat-Anion nicht polymerisiert, ist die geringe Distanz zwischen der polymerisierbaren Gruppe und dem negativ geladenen Borat-Zentrum. In Lösung könnten sich die Borat-Zentren abstoßen und somit verhindern, dass die Vinyl-Gruppen in räumliche Nähe kommen.

Für eine Verlängerung des Abstandes zwischen negativ geladenem Borat-Zentrum und polymerisierbarer Gruppe wurde das Anion  $[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]^-$  gewählt.

Die Umsetzung mit dem Styrol-Derivat wurden wegen des höheren Siedepunktes in 2-Methyl-THF durchgeführt (Abbildung 2.4.3.4)

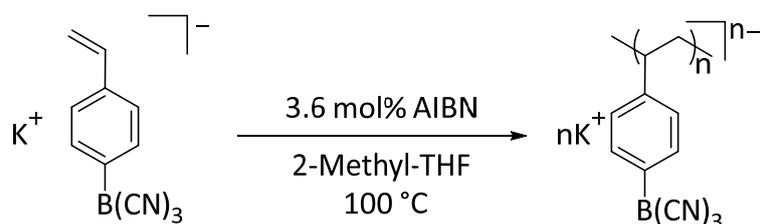


Abbildung 2.4.3.4: Umsetzung von  $K[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]$  mit 3.6 mol% AIBN.

Während der Reaktion fällt ein schwach gelber Feststoff aus. Die Analyse mittels MALDI-MS ergab eine Verteilung von molaren Massen bis zu 2485 g/mol, was etwa 9 Wiederholungseinheiten des Monomers entspricht. Bei Durchführung der Reaktion in THF, unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen, wird ein Feststoff mit einer molaren Masse bis 1590 g/mol isoliert. Dies entspricht ca. 6 Wiederholungseinheiten. Die Polymerisation durch

Mikrowellen (2 min, 200 W, 140 °C) in 2-Methyl-THF führt zu molaren Massen bis ca. 870 g/mol, was der Bildung eines Trimers entspricht. Es zeigt sich eine Unlöslichkeit der Salze, bzw. Oligomere in THF und 2-Methyl-THF bereits nach wenigen Wiederholungseinheiten. Dadurch werden sich bildende Polymere dem System entzogen und können nicht mehr mit weiteren Monomeren reagieren.

Um eine bessere Löslichkeit des Monomers bzw. der entstehenden Ionomere in THF zu ermöglichen, wurde in Metathesen das Kalium-Kation ausgetauscht. Da für die angestrebte Leitfähigkeit Protonen nötig sind, wurde eine direkte Umsalzung zum entsprechenden Protonensalz durchgeführt. Hierfür wurde das Kalium-Salz  $K[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]$  in 10%iger Salzsäure gelöst, mit Diethylether extrahiert und anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt. Beim Entfernen des Lösemittels zeigte sich eine kationisch eingeleitete Polymerisation von  $[H_3O^+][CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]$  (Abbildung 2.4.3.5).

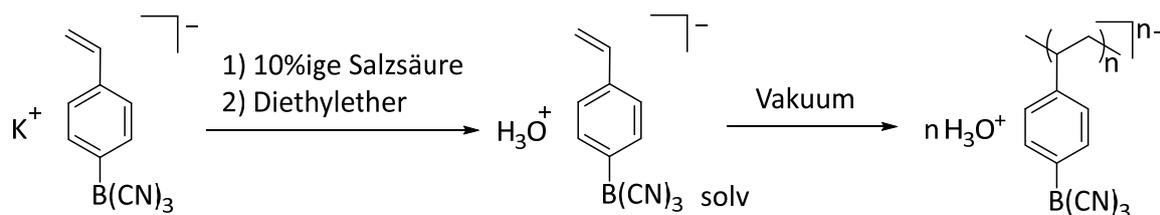


Abbildung 2.4.3.5: Kationisch eingeleitete Polymerisation von  $[H_3O^+][CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]$

Auf diese Weise wurde in Ausbeuten von über 90% ein roter Feststoff isoliert. Mittels GPC-Untersuchungen wurde ein Molgewicht von 4800 g/mol ( $\bar{M}_w$ ) mit einer Polydispersität von 1.5 ermittelt. Dies entspricht etwa 22 Wiederholungseinheiten der Monomere. Das Ionomer bildet Filme aus, die jedoch unflexibel und brüchig sind. Zudem zeigt das Ionomer eine gute Löslichkeit in Wasser, was Impedanzmessungen erschwert.

Ein weiteres Problem ist die Instabilität des Systems. In Lösung ist eine Zersetzung unter Bildung von Borsäure zu beobachten, die durch Temperaturerhöhung massiv beschleunigt wird. Grund hierfür ist vermutlich die Bor–Kohlenstoff-Bindung, die unter den aziden Bedingungen gespalten wird.

Um diese Probleme zu umgehen, wurde das Borat-Anion  $[(CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3)]^-$  getestet. Das größere Arylsystem des Borat-Anions sollte die Hydrophilie reduzieren und der fluorierte Ring die Stabilität der Bor–Kohlenstoff-Bindung erhöhen. Die radikalische Polymerisation des Borat-Anions wurde in 2-Methyl-THF bei 100 °C durchgeführt (Abbildung 2.4.3.6).

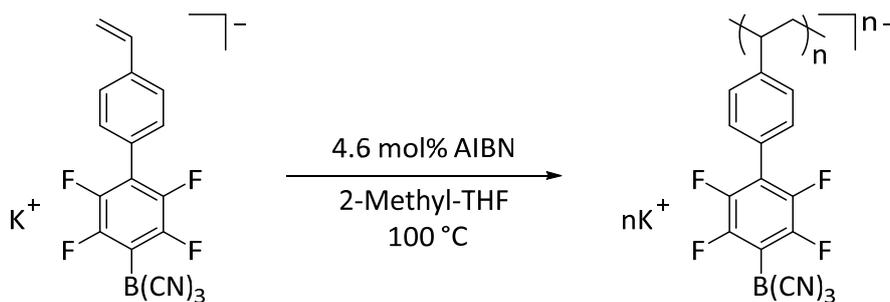


Abbildung 2.4.3.6: Radikalische Polymerisation von  $K[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]$ .

Bei dieser Reaktion fällt erst wesentlich später ein Feststoff aus der Reaktionslösung aus, als es beim Styrol-Derivat  $K[(CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3)]$  der Fall ist. Eine Ermittlung der Molmassen mittels GPC-Messungen ergibt eine Masse des Ionomers von 18400 g/mol ( $\bar{M}_w$ ) und eine Polydispersität von 1.5. Dies entspricht ca. 44 Wiederholungseinheiten. Grund für die besser ablaufende Polymerisation ist die höhere Löslichkeit der niedermolekularen Ionomerstränge in 2-Methyl-THF sein, wodurch diese mit den gelösten Monomeren reagieren können.

Problematisch ist bei diesem Ionomer jedoch immer noch die gute Wasserlöslichkeit, weswegen von Umsalzungen zum Protonensalz abgesehen wurde.

In Kooperation mit der Firma Merck KGaA wurden die polymerisierbaren Borat-Anion in einen Suspensionspolymerisationsprozess mit dem Quervernetzer Divinylbenzol eingebracht. Hierfür war jedoch eine Löslichkeit der Salze in Toluol notwendig, was eine Salzmetathese des Kaliumsalzes erforderte. Die Wahl fiel auf Trioctylammoniumsalze, da diese aufgrund der langen Alkylketten die Löslichkeit in Toluol ermöglichen (Abbildung 2.4.3.7; Dargestellt am Beispiel von  $K[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]$ ). Die Kaliumsalze der Borat-Anionen wurden in 10%iger Salzsäure gelöst, mit 0.9 Äquivalenten Trioctylamin versetzt und die entstehende Emulsion mit Dichlormethan extrahiert.

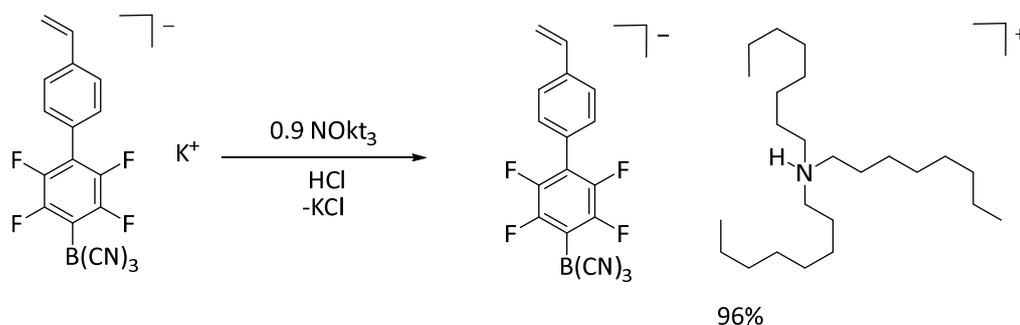


Abbildung 2.3.4.7: Salzmetathese von  $K[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]$  in salzsaurer Lösung mit Trioctylamin zu  $[HNOct_3][CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]$ .

## Ergebnisse und Diskussion

Nach Entfernen des Lösemittels wurden die Borate als zähflüssige Öle erhalten, die eine Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln zeigen. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen im Fall des Borat-Anions  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{CN})_3]^-$  ein Überschuss von ca. 18% von Trioctylammoniumchlorid im isolierten Öl, was aber keinen Einfluss auf die Polymerisation hat.

Die bei diesem Prozess gebildeten farblosen Partikel wurden aufgrund ihrer Unlöslichkeit in allen gängigen Lösemitteln Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht. Diese Untersuchungen zeigen für beide Partikel eine erfolgreiche Einbindung der Borat-Anionen. In Abbildung 2.3.4.8 ist ein Partikel schematisch dargestellt. In extern angefertigten Elementaranalysen wurde der Borgehalt der Ionomere auf 0.31% (Polymer mit dem Anion  $[\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]^-$ ) und 0.38% (Polymer mit dem Anion  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{CN})_3]^-$ ) bestimmt.

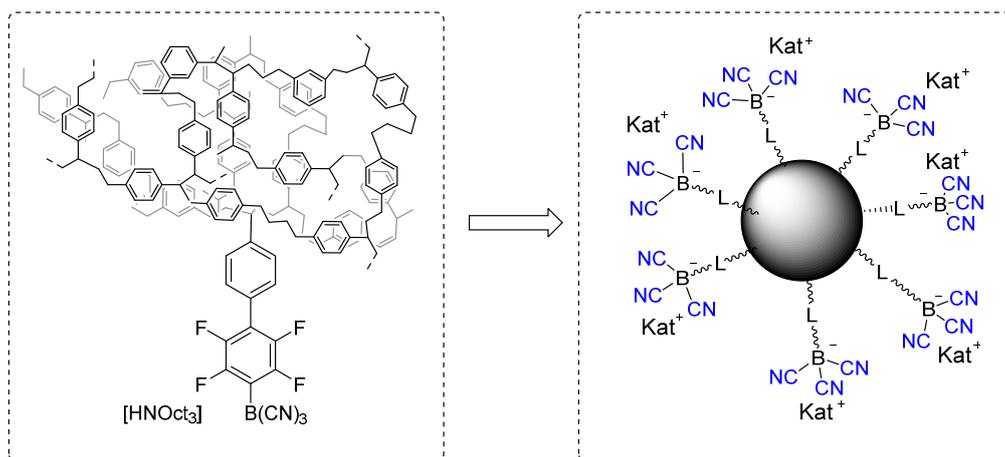


Abbildung 2.3.4.8: Schematische Abbildung des  $\{\text{DVB}/[\text{HNOct}_3][\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$ -Partikels und der Bezug zur Modellverbindung.

Auf diese Weise wurden die hergestellten Borat-Salze in eine Polymermatrix eingebunden und können als Säulenmaterial im Bereich der Ionochromatographie Anwendung finden. Affinitätsstudien zur möglichen Trennleistungen des Funktionsstoffes stehen noch aus.

Ein Nachteil dieses Prozesses ist die mehrstufige Synthese der Monomere, insbesondere des teilfluorierten Biphenyl-Derivats. Diese umfasst, neben der Lithierung von *para*-Bromstyrol, das Arbeiten bei tiefen Temperaturen, was sie industriell gesehen, unattraktiv macht. Aus diesem Grund wurde das Konzept des Aufbaus von Ionomeren verändert. In ersten Schritten wurden neutrale Polymere synthetisiert, die fluorierte Aromaten beinhalten. Hierbei kann

über die Wahl der Monomere die Eigenschaften des späteren Materials in Bezug auf Flexibilität, Löslichkeit oder Partikelgrößen bereits angepasst werden.

In einem zweiten Schritt wurden die fluorierten Aromaten im Polymer durch Reaktion mit  $K_2B(CN)_3$  boryliert (Abbildung 2.3.4.9). Die hohe Reaktivität des Dianions gegenüber fluorierten Aromaten wurden bereits in Kapitel 1.2 beschrieben.<sup>[27]</sup>

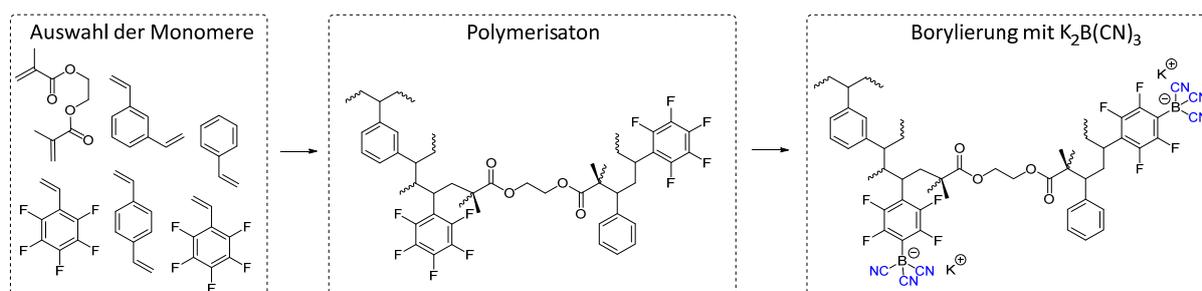


Abbildung 2.3.4.9: Konzept des Aufbaus von Ionomen mit Tricyanoborat-Gruppen aus neutralen Polymeren mit fluorierten Aromaten.

Für die Synthesen der Homopolymere von Polypentafluorstyrol wurden zwei verschiedene, radikalisch induzierte Routen gewählt. Ein Syntheseweg verläuft über die Zugabe von AIBN („NRP“ = Normal Radical Polymerization), der andere über eine besondere Form radikalischer Polymerisationsreaktionen, der sogenannten „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP). Die bei der ATRP zugesetzten Übergangsmetallkomplexe halten die Konzentration freier Radikale gering und bedingen dadurch geringe Polydispersitäten.

Bei der ATRP bilden sich stetig Oligo- bzw. Polymere mit einer terminalen Kohlenstoff-Halogenid-Bindung. Diese Bindungen werden in fortlaufenden Reaktionsschritten reduziert und erzeugen somit die aktiven Radikalzentren. Da dies ein kontinuierlicher Prozess ist, fällt die ATRP in den Bereich der „lebenden“-Polymerisationen. Zudem erlaubt die Methode die Synthese definierter Blockpolymere, da gebildete Polymerstränge als Makroinitiatoren für weitere Polymerisationen benutzt werden können (Abbildung 2.3.4.10).

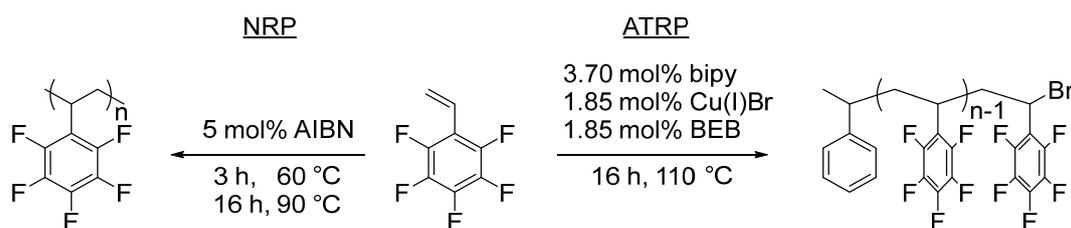


Abbildung 2.3.4.10: Übersicht über die NRP- und ATRP-Polymerisationsbedingungen für Polypentafluorstyrol (bipy = 2,2'-Bipyridin, BEB = (1-Bromethyl)benzol).

Die Polymerisation mit der NRP-Technik führt nach den angegebenen Reaktionszeiten zu einem Glas-artigen Feststoff. Dieser wird in THF gelöst, in Methanol gefällt und filtriert. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt um Verunreinigungen und niedermolekulare Oligomere abzutrennen. Die Analyse mittels GPC-Messungen ergibt ein Molekulargewicht von 44000 g/mol ( $\bar{M}_n$ ) bzw. 142750 g/mol ( $\bar{M}_w$ ) mit einem Polydispersitätsindex von 3.2. Dies entspricht etwa 230 bzw. 735 monomeren Wiederholungseinheiten, je nach berechnetem Wert.

Die Polymerisation nach der ATRP-Technik führt nach beendeter Reaktion zu einem grünen, ebenfalls Glas-artigen Feststoff. Dieser wird in THF gelöst und über Celite® oder Aluminiumoxid filtriert, um unlösliche Metallreste zu entfernen. Das in THF gelöste Polypentafluorstyrol wird ebenfalls in Methanol gefällt, filtriert und erneut in THF gelöst. Auch dieser Vorgang wird insgesamt dreimal wiederholt. Die GPC-Messungen ergeben hierbei eine molare Masse von 12600 g/mol ( $\bar{M}_n$ ) bzw. 20000 g/mol ( $\bar{M}_w$ ) und einer Polydispersität von 1.6. Dies entspricht in etwa 65 bzw. 100 monomeren Wiederholungseinheiten. Im nachfolgenden werden diese Polymere als Oligomere bezeichnet

Die Ausbeuten der Polymerisationen liegen zwischen 85 und 95% und können im 20 bis 30 g Maßstab durchgeführt werden.

Der Umsatz der synthetisierten Polypentafluorstyrol-Verbindungen mit dem Dianion  $B(CN)_3^{2-}$  in THF führt nicht zu der Bildung der borylierten Ionomere. Auch bei erhöhten Temperaturen erweisen sich die Pentafluorphenylringe gegenüber der Substitution als resistent. Aufgrund der bereits untersuchten Reaktivität des Dianions gegenüber einer Vielzahl poly- und perfluorierter Aromaten, u.a. dem Modellsystem 2,3,4,5,6-Pentafluortoluol, die unter identischen Reaktionsbedingungen reagieren, erweist sich dieses Verhalten als sehr ungewöhnlich. Um eine Reaktion zu ermöglichen, wurde der Einfluss von Salzen wie  $ZnCl_2$  und  $LiCl$  untersucht, mit dem Ziel, die Kohlenstoff-Fluor-Bindung zu schwächen und die Substitution zu erleichtern. Im Fall von  $ZnCl_2$  konnte kein positiver Effekt auf die Reaktion beobachtet werden. Die Verwendung von  $LiCl$  begünstigt die Substitution und die Bildung des borylierten Ionomers. Für optimierte Synthesen wurde der Einfluss der Stöchiometrie des Salzes und der Temperatur genauer untersucht. Bei der Reaktion bildet sich ein Feststoff, der in THF unlöslich ist. Dieser Feststoff besteht aus vollständig boryliertem Polytetrafluorstyrol. In der Reaktionslösung befinden sich Ionomere, die teilweise boryliert sind, bzw. nicht boryliertes Polypentafluorstyrol. Für die Untersuchungen wurden Probe der flüssigen Phase

und Proben des Feststoffs entnommen und in Wasser gelöst. Nicht reagiertes  $K_2B(CN)_3$  wird in den  $^{11}B$ -NMR-Spektren als  $[BH(CN)_3]^-$  detektiert und gegen das vollständig borylierte Ionomer ins Verhältnis gesetzt. In Tabelle 2.3.4.1 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst.

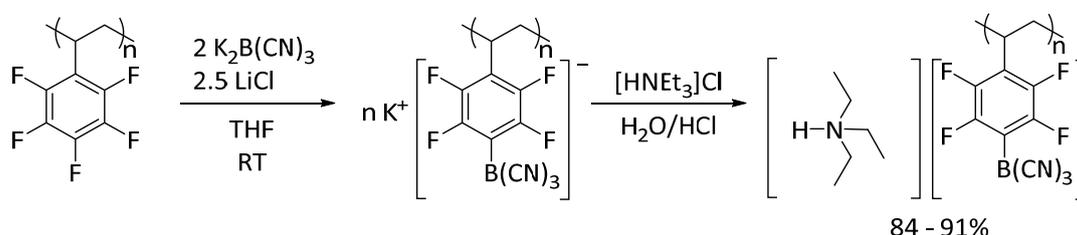
**Tabelle 2.3.4.1:** Übersicht der Salz- und Temperatureinflüsse auf die Produktzusammensetzung

Polymer	LiCl [eq.]	Temperatur [°C]	[BH(CN) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> :Ionomer	
			Lsg.	FS
PPFS	1.5	RT	1:0.7	1:1
	1.5	50	1:0.6	1:7
	2.5	RT	1:0.4	1:30
	2.5	50	1:0.3	1:10

Es zeigt sich, dass für ein optimales Produktverhältnis hohe Temperaturen nachteilig sind und eine Salzkonzentration von 2.5 Äquivalenten von Vorteil ist.

Bei Reaktionen mit einem Äquivalent  $K_2B(CN)_3$  werden in der überstehenden Lösung  $^{19}F$ -NMR-spektroskopisch Resonanzen detektiert, die auf das Edukt bzw. nur teilweise reagiertes Material schließen lassen. Bei zwei Äquivalenten des Dianions  $B(CN)_3^{2-}$  wird eine vollständige Substitution erreicht und in der überstehenden Lösung werden keine Anzeichen von teilweise, oder unsubstituierten Polymeren beobachtet.

Mit diesen Bedingungen erfolgte die Funktionalisierung gemäß Abbildung 2.3.4.11. Polypentafluorstyrol und LiCl werden unter Rühren in THF gelöst und mit einer Suspension des Dianions  $B(CN)_3^{2-}$  in THF versetzt.



*Abbildung 2.3.4.11: Umsetzung von Polypentafluorstyrol mit  $K_2B(CN)_3$  und anschließender Fällung als Triethylammonium-Salz.*

In der exothermen Reaktion bildet sich innerhalb von einer Stunde ein Feststoff, der sich am Boden absetzt. Zur Vervollständigung wird das Gemisch 16 h gerührt. Überstehendes THF wird

dekantiert, da das Produkt sich quantitativ aus der Lösung abscheidet.

Der braune Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. In Lösung befinden sich das borylierte Ionomer und  $K[BH(CN)_3]$ . Die Zugabe der Triethylammoniumchlorid-Lösung führt zur Ausbildung eines zähflüssigen Rückstandes, der nach Dekantieren der überstehenden Lösung in Aceton aufgenommen wird. Diese Lösung wird mit Wasser versetzt und das Aceton unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wird das Wasser eingeeengt, bis sich ein Feststoff bildet, der filtriert wird. Auf diese Weise wird selektiv das Produkt isoliert, da  $[HNEt_3][BH(CN)_3]$  in Lösung bleibt und entfernt wird. Das Produkt wird als beige-brauner Feststoff isoliert.

Die Fällung kann in gleicher Weise mit Tetraethylammoniumchlorid erfolgen. Aufgrund der hohen Affinität der Ammoniumionen gegenüber den negativ geladenen Ionomeren ist eine quantitative Umsalzung aber nicht mehr möglich. Die Verwendung des längerkettigen Tetrabutylammoniumchlorides führt dazu, dass gebildetes  $[NBu_4][BH(CN)_3]$  nicht effektiv abgetrennt werden kann.

Das Triethylammonium-Kation kann durch Deprotonierung zu Triethylamin reagieren, was unter vermindertem Druck entfernt werden kann (Abbildung 2.3.4.12).

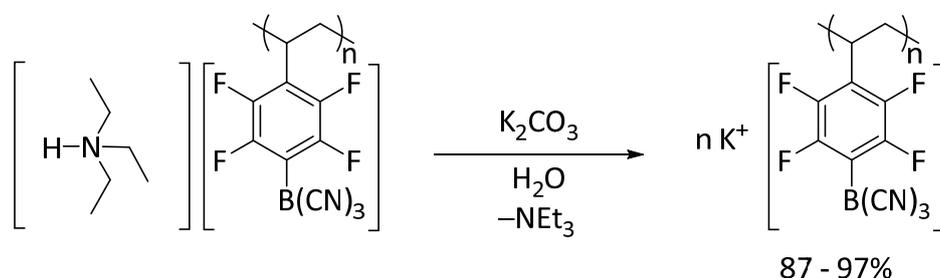


Abbildung 2.3.4.12: Deprotonierung von  $\text{Poly}\{[\text{HNEt}_3][\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$  zu  $\text{Poly}\{\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$ .

Das Ionomer mit dem Ammonium-Kation als Gegenion wird in Wasser suspendiert und bis zur vollständigen Lösung portionsweise mit 2 Äquivalenten  $\text{K}_2\text{CO}_3$  versetzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck wird der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und feste Bestandteile filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck entfernt und das Kaliumsalz als beige-brauner Feststoff erhalten.

Die Verwendung von Trimethylammonium-Kationen führt nach Deprotonierung des Kations zur Bildung von Trimethylamin, das mit einem Siedepunkt von ca.  $3^\circ\text{C}$  leichter zu entfernen ist als Triethylamin. Das Ionomer  $\text{Poly}\{[\text{HMe}_3][\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$  ist jedoch zu hydrophil und

erschwert dadurch die Fällung.

Die weitere Umsalzung des Kalium-Salzes zum Protonen-Salz ist durch Rühren des Kaliumsalzes in Salzsäure und Extraktion mit Diethylether aufgrund der Unlöslichkeit des Salzes  $\text{Poly}\{[\text{H}_3\text{O}][\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$  in dem organischen Lösemittel nicht möglich.

Eine weitere Möglichkeit ist die bereits von Willner *et al.* beschriebene Verwendung eines Ionentauschers (Abbildung 2.3.4.13).<sup>[186]</sup> Bei der Elution des Kaliumsalzes des Ionomers in Wasser über eine Säule mit dem stark saurem Ionentauscherharz DOWEX™ HCR-W2 (Säule: 300 x 22 mm) zeigt sich teilweise Zersetzung des Ionomers unter Bildung von Borsäure.

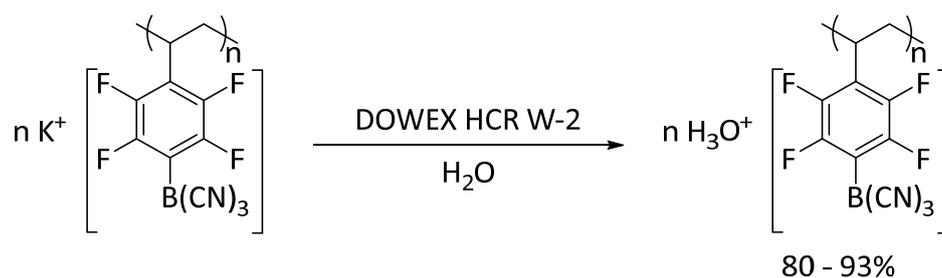


Abbildung 2.3.4.13: Synthese von  $\text{Poly}\{[\text{H}_3\text{O}][\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$  mittels Ionentauscher.

Dies ist auf die stark saure Umgebung zurückzuführen. Um dieses Problem zu umgehen, wurde das Kaliumsalz des Ionomers in Wasser gelöst und über definierten Mengen des Ionentauschers gerührt. Die Bildung von Borsäure wurde hierbei nicht beobachtet. Nach erfolgter Salzmetathese wurde gegen eine KOH-Maßlösung titriert, um die Vollständigkeit des Austausches zu überprüfen. In Tabelle 2.3.4.2 sind die Ergebnisse der Titration gegen die Mengen des eingesetzten Ionentauscherharzes verzeichnet.

**Tabelle 2.3.4.2:** Übersicht der Vollständigkeit der Umsalzung von Poly{K[CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B(CN)<sub>3</sub>]} zu Poly{[H<sub>3</sub>O][CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B(CN)<sub>3</sub>]}, in Abhängigkeit des Äquivalente des zugesetzten Ionenaustauscherharzes.

Äquivalente Ionenaustauscher	Austausch [%]
5.0	85
7.5	82
10.0	97
12.5	98

Bei Verwendung von 12.5 Äquivalenten des Ionenaustauschers wird eine quantitative Umsetzung zum H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Salz erzielt. Nach 30 min Rühren der klaren Lösung des Kaliumsalzes über dem Ionenaustauscher, Filtration und Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck, wird das Ionomer als roter, filmartiger Feststoff in 80 bis 93% Ausbeute erhalten.

Die beschriebenen Synthesen der Triethylammonium-Salze des Ionomers bis zu den H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Salzen wurden für beide Polymerstränge durchgeführt; also für Polypentafluorstyrol, das mit AIBN polymerisiert wurde und für Oligopentafluorstyrol, das mit der ATRP-Methode polymerisiert wurde. Synthetisch zeigen sich zwischen den Polymeren keine Unterschiede; die isolierten Ausbeuten sind beim leichteren Oligomer aber stets höher.

Um die filmbildenden Eigenschaften der Ionomere zu überprüfen, wurden Lösungen der Salze auf eine Polypropylen-Folie aufgebracht und das Lösemittel verdampft. In Abbildung 2.3.4.14 sind Photographien der gebildeten Filme dargestellt.



*Abbildung 2.3.4.14: Photographien der gebildeten Filme aus den Ionomeren Poly{[HNEt<sub>3</sub>][CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B(CN)<sub>3</sub>]} (links) Poly{K[CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B(CN)<sub>3</sub>]} (Mitte) und Poly{[H<sub>3</sub>O][CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B(CN)<sub>3</sub>]} (rechts).*

Das in der Abbildung 2.3.4.14 dargestellte Poly{[HNEt<sub>3</sub>][CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B(CN)<sub>3</sub>]} bildet als einziges Polymer flexible Filme, die über eine gewisse Reißfestigkeit verfügen. Die Filme der Kalium- bzw. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Salze sind rigider Natur und brechen leicht unter Druck.

Mit dem Ionomer Poly{[H<sub>3</sub>O][CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B(CN)<sub>3</sub>]} besteht ein synthetischer Zugang zu Borat-haltigen Polymeren, die sich prinzipiell für protonenleitende Membrane eignen. Aufgrund der

Rigidität und der Wasserlöslichkeit besteht aber noch weiterer Entwicklungsbedarf die Filme flexibler und hydrophober zu gestalten, bevor Impedanz-Messungen angefertigt werden können. Dennoch demonstrieren diese Synthesen die Eignung des Konzeptes der nachträglichen Funktionalisierung bereits bestehender Polymere, die fluorhaltige Aromaten beinhalten.

In Kooperation mit der Firma Merck KGaA wurden Polymere synthetisiert, die bereits gewünschte Eigenschaften, wie Partikelgröße und Form, für ionochromatographische Anwendungen erfüllen. Die Synthesen dieser Polymerpartikel erfolgt durch Suspensionspolymerisation der Monomere Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA), Divinylbenzol (DVB), *para*-Ethylenstyrol (EST) und Pentafluorstyrol (PFS). Die zur Verfügung gestellten Polymere bzw. Partikel unterscheiden sich in den prozentualen Zusammensetzungen (Tabelle 2.3.4.3).

**Tabelle 2.3.4.3:** Angabe der prozentualen Zusammensetzung der von der Firma Merck KGaA synthetisieren Partikel (Durchmesser: 10  $\mu\text{m}$ ).

Partikel	EGDMA[%]	DVB/EST[%]	PFS[%]
1	19	71	10
2	20	62	18

Für die Synthese werden die Polymere im Vakuum getrocknet und unter inerten Bedingungen mit mindestens zwei Äquivalenten  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  und mindestens zwei Äquivalenten LiCl umgesetzt. Die Reaktionsmischungen werden in THF gerührt, filtriert und mit Wasser und Aceton gewaschen, um Reste von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  als  $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$  zu entfernen. Die Schwierigkeit dieser Synthese besteht in der praktischen Unlöslichkeit beider Komponenten in THF.

Aufgrund der Unlöslichkeit wurden Reaktionskontrollen mittels IR- und Raman-Spektroskopie durchgeführt. In Abbildung 2.3.4.15 sind die Spektren der funktionalisierten Polymerpartikel gezeigt.

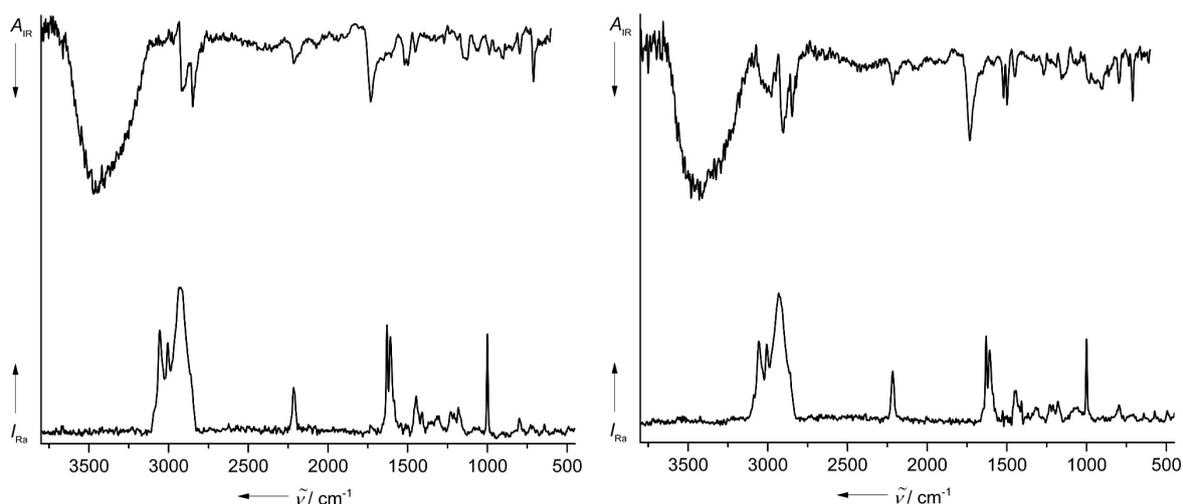


Abbildung 2.3.4.15: IR- und Raman-Spektren der funktionalisierten Partikel 1 (Links) und Partikel 2 (Rechts).

Deutlich zu erkennen sind die Banden der Cyanogruppen bei ca.  $2200 \text{ cm}^{-1}$  in den IR- und Raman-Spektren. Dies ist ein Indiz für eine erfolgreiche Borylierung der Polymerpartikel. Zur weiteren Verifizierung wurden Fluor- und Bor-Elementaranalysen extern angefertigt. (Tabelle 2.3.4.4). Die theoretischen Werte der Partikel, ergeben sich aus der ungefähren Zusammensetzung der verwendeten Monomere und sind aber nur als Richtwerte anzusehen, da beispielsweise nicht zwischen Divinylbenzol und Ethylstyrol, aufgrund fehlender Angaben, unterschieden wurde.

**Tabelle 2.3.4.4:** Übersicht der theoretischen und experimentell bestimmten Werte der elementaranalytischen Zusammensetzung der Partikel und der funktionalisierten Partikel.

Partikel		C	H	N	F	B
1	theo.	78.37	6.78	/	6.78	/
	gef.	78.78	7.21	0.20	n.b.	/
1-boryliert	theo.	75.31	6.32	2.61	4.72	0.67
	gef.	71.54	6.49	2.77	4.89	1.04
2	theo.	74.20	6.19	/	11.28	/
	gef.	74.67	6.39	/	n.b.	/
2-boryliert	theo.	69.48	5.45	4.42	7.99	1.14
	gef.	67.47	5.77	3.11	9.62	0.93

Die theoretischen Werte der borylierten Partikel beziehen sich auf eine vollständige Substitution der *para*-ständigen Fluor-Atome der Aromaten und zeigen eine recht gute Übereinstimmung.

Somit ist es gelungen neutrale Polymere, die fluoridierte Aromaten enthalten, in einem „Ein-Stufen-Prozess“ zu funktionalisieren. Damit wurde eine wesentlich effizientere Synthesemethode etabliert, die das Konzept der mehrstufigen Monomersynthese und deren anschließende Polymerisation stark vereinfacht. Weiterhin von Vorteil ist die einfache Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und die problemlose Durchführbarkeit dieser Synthesen im Multigramm-Maßstab.

### 2.4.4 Einkristallstrukturanalysen

Geeignete Kristalle für Strukturanalysen der Salze  $K[(CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3)]$  und  $K[(CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3)]$  wurden durch Abdampfen von Aceton aus den Lösungen der jeweiligen Borate erhalten (Abbildung 2.4.4.1).

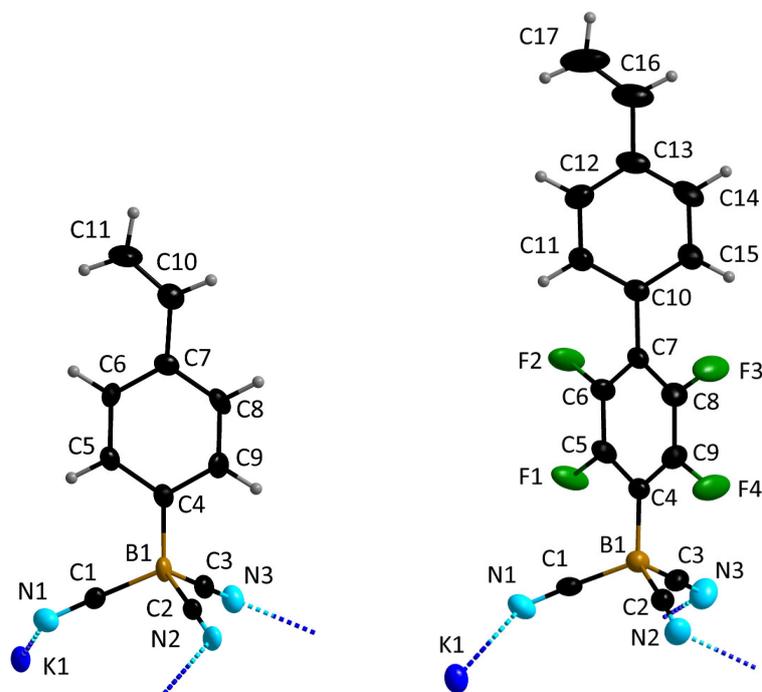


Abbildung 2.4.4.1: Darstellung der Verbindungen  $K[(CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3)]$  und  $K[(CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3)]$  im Festkörper (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Strukturparameter von  $K[(CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3)]$ : C4–C5 140.0(7), C5–C6 137.6(7), C6–C7 139.6(7), C7–C8 138.8(7), C8–C9 138.1(7), C9–C4 139.2(7) pm. Von  $K[(CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3)]$ : C4–C5 138.4(3), C5–C6 136.8(3), C6–C7 138.3(3), C7–C8 138.9(3), C8–C9 137.5(3), C9–C4 138.4(4), C7–C10 148.6(3), C10–C11 139.5(3), C11–C12 137.3(3), C12–C13 139.0(3), C13–C14 138.6(3), C14–C15 137.9(3), C15–C10 138.9(3) pm.

$K[(CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3)]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $K[(CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3)]$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $Z = 8$ . Ausgewählte Strukturparameter der Anionen sind in Tabelle 2.4.4.1 zusammengefasst.

Die Bindungslängen der B–C<sub>arom</sub>-Bindung liegen mit 159.6(9)–161.0(3) pm dabei in einem zu erwartenden Bereich, der von ähnlichen Verbindungen bekannt ist.<sup>[27, 57, 187]</sup> Auch die Atomabstände und Winkel der B(CN)<sub>3</sub>-Gruppe liegen im Bereich literaturbekannter Aryltricyanoborate.<sup>[27]</sup> Die Umgebung um das Bor-Zentrum ist als verzerrt tetraedrisch zu beschreiben. Die aufgespannten Winkel zwischen den Cyanogruppen und dem Bor-Atom unterschreiten den idealen Tetraederwinkel. Die Winkel zwischen den *ipso*-Kohlenstoff-Atomen der Aromaten und der B(CN)<sub>3</sub>-Gruppe überschreiten den Tetraederwinkel, was auf den sterischen Anspruch der Phenylringe zurückzuführen ist.

**Tabelle 2.4.4.1:** Ausgewählte experimentelle Parameter von  $K[(CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3)]$  und  $K[(CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3)]$  im Festkörper.

Parameter	$K[(CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3)]$	$K[(CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3)]$
$d(B-C_{arom})$	159.6(9)	161.0(3)
$d(B-CN)$	161.1(11)	159.8(3)
$d(C-N)$	114.9(8)	113.9(3)
$d(C_{vinyl}-C_{arom})$	145.8(9)	147.2(3)
$d(C_{vinyl}-C_{vinyl})$	130.9(10)	129.5(4)
$d(C_{arom}-F)$	/	134.6(2)
$\angle(C-B-CN)$	112.8(6)	112.6(2)
$\angle(CN-B-CN)$	105.9(5)	106.3(2)
$\theta(C15-C10-C7-C8)$	/	44.6(3)

Die Atomabstände der Kohlenstoffatome der Vinylgruppen liegen mit 130.9(10) und 129.5(4) pm im Bereich vinylischer Doppelbindungen ähnlicher Verbindungen.<sup>[188-190]</sup>  $K[(CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3)]$  zeigt mit einem Diederwinkel von ca. 44° zwischen den aromatischen Ringen eine Abweichung der Planarität, die dem sterischen Anspruch der Fluor-Atome geschuldet ist. Eine solche Verdrillung wird bei vielen solcher Derivate beobachtet. Die Koordination der Kalium-Kationen erfolgt über die Stickstoffatome der Cyanogruppen, wobei jedes Stickstoffatom zu einem Kaliumkation koordiniert. Die Atomabstände liegen in einem Bereich von 279 bis 284 pm. Ähnliche Atomabstände werden auch bei fluorierten Aryltricyanoboraten gefunden.<sup>[27]</sup> Über die Koordination der Kalium-Kationen bilden sich Schichtstrukturen aus. In Abbildung 2.4.4.2 ist ein solches Strukturmotiv am Beispiel von  $K[(CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3)]$  dargestellt.

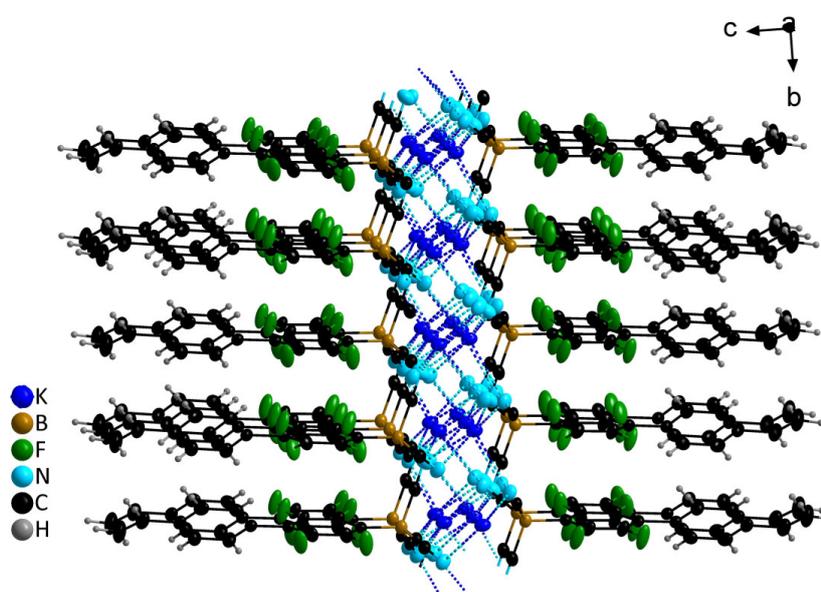


Abbildung 2.4.4.2: Schichtstrukturen des Kalium-Salzes  $K[(CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3)]$  im Festkörper (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

### 2.4.5 NMR-Spektroskopie

Die monomeren Kaliumsalze  $K[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]$  und  $K[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]$  wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Die  $^{11}B$ -NMR-Spektren der Verbindungen sind in Abbildung 2.4.5.1 abgebildet.

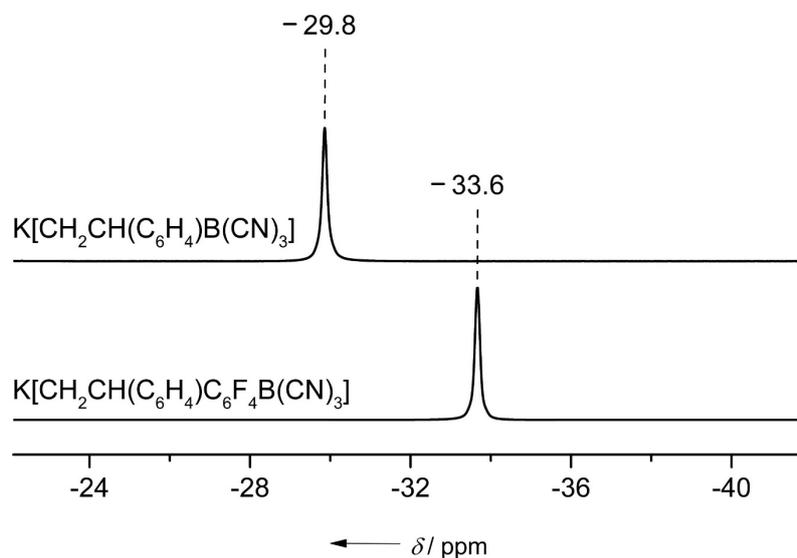


Abbildung 2.4.5.1:  $^{11}B$ -NMR-Spektren von  $K[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]$  (oben) und  $K[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]$  (unten).

Das Signal des  $^{11}B$ -Kerns von  $K[CH_2CHC_6H_4B(CN)_3]$  resoniert bei einer Verschiebung von  $-29.8$  ppm. Das Signal von  $K[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]$  ist um  $3.8$  ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Da der  $-I$ -Effekt des fluorierten Phenylrings größer ist als der des Phenylrings, wäre durch die damit verbundene bessere Abschirmung eine Verschiebung des Signals zu höheren Frequenzen zu erwarten. Da dies nicht der Fall ist, muss die Verschiebung der Resonanz zu niedrigeren Frequenzen einem stärkeren  $+M$ -Effekt des fluorierten Ringes geschuldet sein.

Bei der Betrachtung der Verschiebung der Protonen des Phenylrings und des Vinylrestes in der Verbindung  $K[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]$  scheint jedoch der  $-I$ -Effekt des fluorierten Aromaten zu überwiegen. So sind die Signale der Kernspins der Protonen zu höheren Frequenzen verschoben, verglichen mit  $K[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]$  (Abbildung 2.4.5.2).

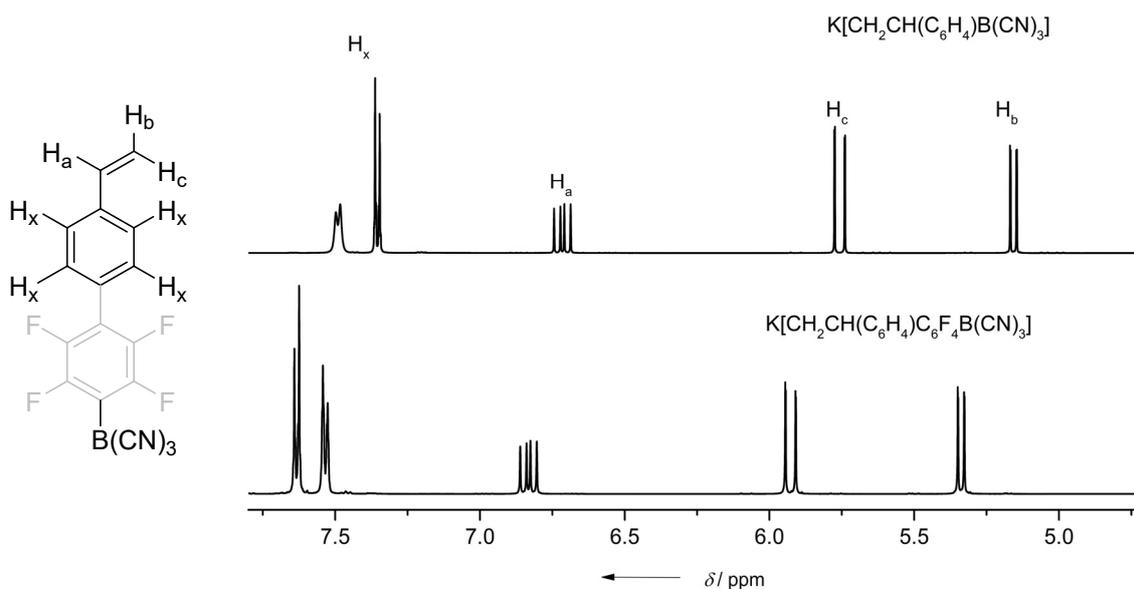


Abbildung 2.4.5.2:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen  $\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$  (oben) und  $\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$  (unten).

In Tabelle 2.4.5.1 sind charakteristische NMR-spektroskopische Daten der von  $\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$  aufgelistet. Besondere Auffälligkeiten zwischen den beiden Boraten, oder zu strukturell ähnlichen Molekülen, bestehen in den Protonen-NMR-Spektren nicht.<sup>[191]</sup>

**Tabelle 2.4.5.1:** Übersicht über wichtige  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Parameter der Verbindungen  $\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$  ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hertz).

NMR-Parameter	$\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$	$\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$
$\delta(^1\text{H}_x)$	7.49; 7.35	7.63; 7.53
$\delta(^1\text{H}_a)$	6.71	6.83
$\delta(^1\text{H}_c)$	5.75	5.92
$\delta(^1\text{H}_b)$	5.15	5.33
$^3J(\text{H}_x, \text{H}_x)$	7.5; 7.8	8.1; 8.2
$^3J(\text{H}_a, \text{H}_c)$	17.6	17.7
$^3J(\text{H}_a, \text{H}_b)$	10.9	10.9
$^2J(\text{H}_b, \text{H}_c)$	1.1	0.8

Die Ausschnitte aus den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von  $\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$  sind in den Abbildungen 2.4.5.3 und 2.4.5.4 gezeigt. Die Resonanz des quartären Kohlenstoff-Atoms in *ipso*-Stellung zur Borylgruppe von  $\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$  wird bei 141.3 ppm als stark verbreiteres Multiplett detektiert. Die Kohlenstoff-Atome der Cyanogruppen werden bei 129.7 ppm als Quartett mit einer Kopplungskonstanten von 64.8 Hz detektiert.

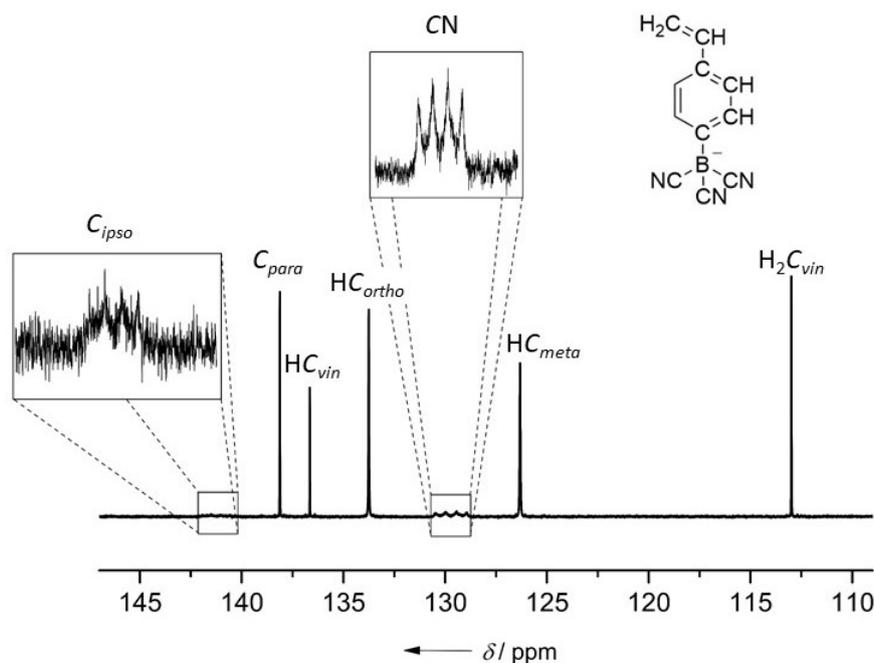


Abbildung 2.4.5.3:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$

Im  $\text{K}[\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$  spalten die Resonanzen der Kohlenstoff-Atome der CF-Gruppen aufgrund der Wechselwirkung mit dem Kernspin der  $^{19}\text{F}$ -Kerne ( $I = 0.5$ ) in Multipletts von Dubletts auf. Diese Signale werden um 144.3 und 148.7 ppm beobachtet. Das Signal des quartären Kohlenstoff-Atoms in *ipso*-Stellung zur Borylgruppe resoniert bei 117.0 ppm als Multiplett und ist, im Vergleich zu  $\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$ , deutlich zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Dies ist auf den +M-Effekt der Fluorid-Substituenten zurückzuführen. Das Signal der Cyanogruppen wird bei 127.1 ppm detektiert und erscheint damit im Vergleich zu  $\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$  um ca. 2.6 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Die Resonanz des quartären Kohlenstoff-Atoms  $\text{C}_4$  wird als Tripletts bei 120.3 ppm detektiert. Die restlichen Signale werden als Singulets beobachtet.

Die Signale der  $^{19}\text{F}$ -Atome werden im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Multiplett bei  $-132.8$  ppm und als Dublett vom Dublett, mit einer  $^5J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante von 13.6 Hz und einer  $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante von 22.1 Hz bei  $-146.7$  ppm detektiert.

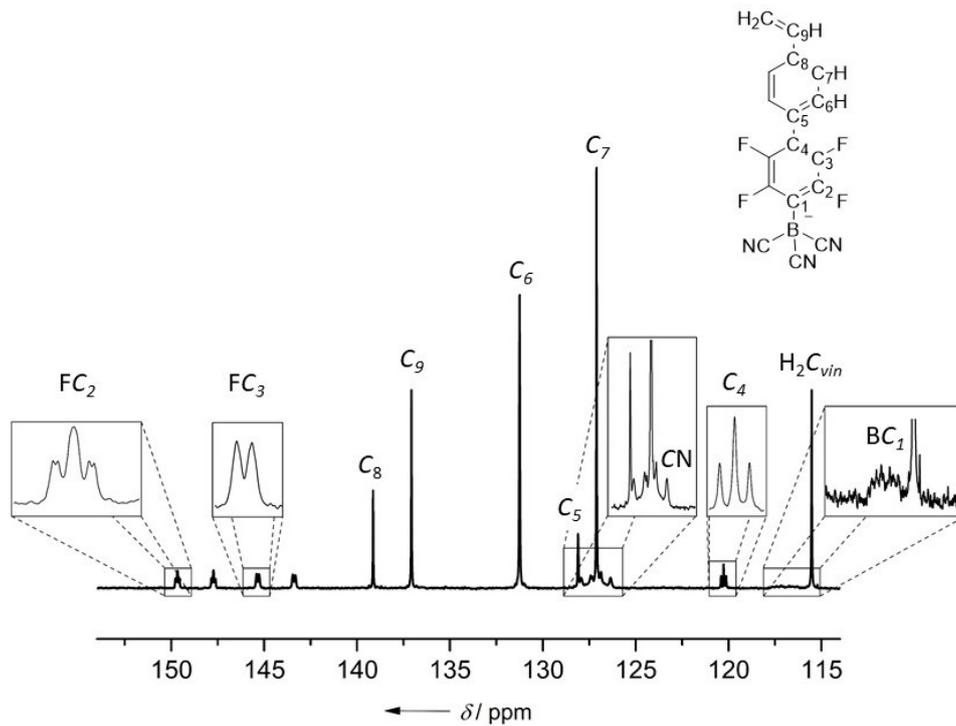


Abbildung 2.4.5.4:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{K}[\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$ .

Die Signale der Trioctylammoniumsalze im  $^{11}\text{B}$ -NMR- erscheinen bei leicht höheren Frequenzen. Dies hängt wahrscheinlich aber mit dem Wechsel des Lösemittels von Aceton zu Benzol zusammen. In Abbildung 2.4.5.5 ist exemplarisch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Ammonium-Salzes  $[\text{HNOct}_3][\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$  abgebildet.

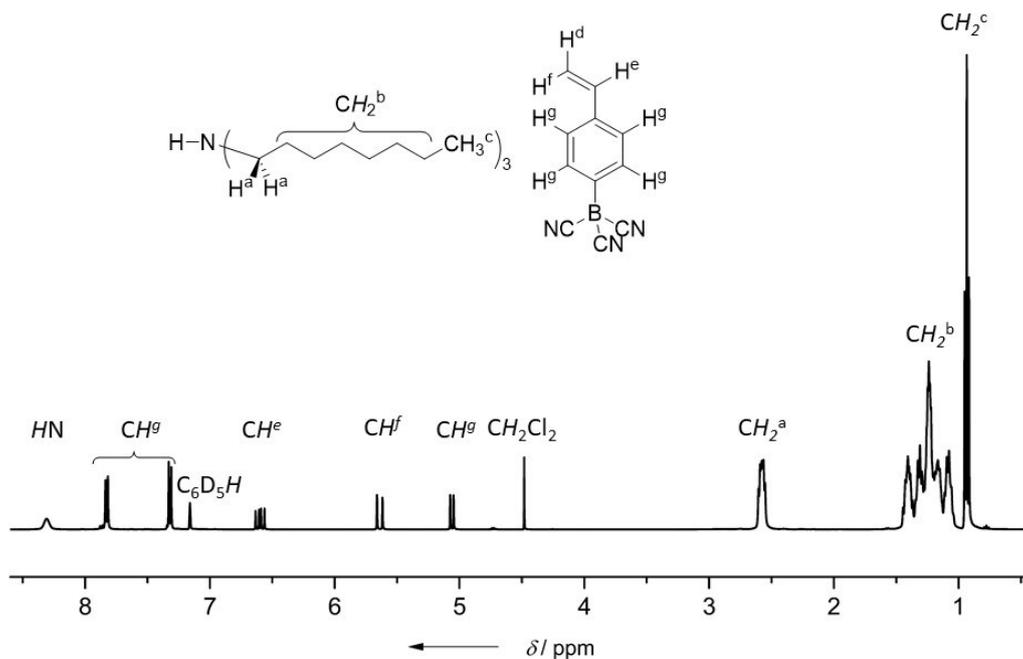


Abbildung 2.4.5.5:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $[\text{HNOct}_3][\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{CN})_3]$ .

Die Resonanz des aziden Protons des Octylammoniumkations erscheint als verbreitertes Singulett bei 8.30 ppm. Die Signale des aromatischen Styrol-Gerüsts entsprechen denen von Abbildung 2.4.5.2, sind jedoch um ca. 0.1 ppm zu höheren Frequenzen verschoben. Die Protonen der Methylengruppe  $CH_2^a$  werden als Multipllett bei einer Verschiebung von 2.57 ppm detektiert. Die Signale der Protonen der Alkylkette  $CH_2^b$  überlagern sich und erscheinen als breites Multipllett bei einer Verschiebung von 1.24 ppm. Die Protonen der endständigen Methylgruppen werden als Tripllett bei 0.93 ppm mit einer  $^3J(^1H,^1H)$ -Kopplungskonstanten von 7.1 Hz beobachtet.

Die Partikel aus diesen Boraten konnten aufgrund ihrer Unlöslichkeit nur Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht werden. In Abbildung 2.4.5.6 sind die  $^{11}B\{^1H\}$ -RSHE/MAS-NMR-Spektren der Verbindungen gezeigt.

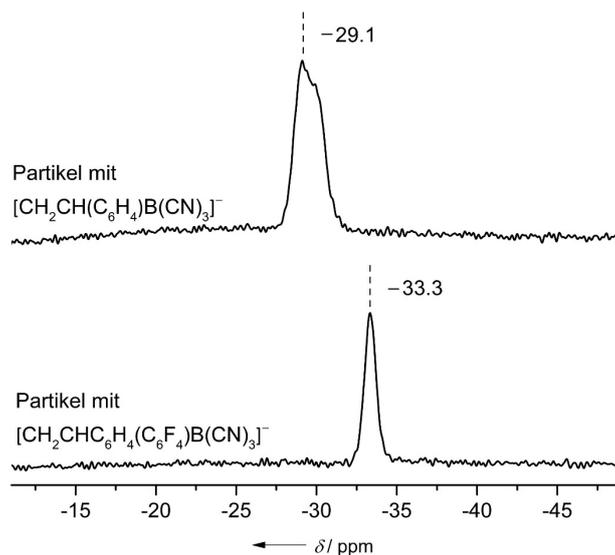


Abbildung 2.4.5.6:  $^{11}B\{^1H\}$ -RSHE/MAS-NMR-Spektren der Partikel mit den Anionen  $[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]^-$  (oben) und  $[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]^-$  (unten).

Die Festkörper-NMR-Spektren der Verbindungen beweisen die erfolgreiche Einbindung der polymerisierbaren Borate in die Partikel und zeigen auch die sehr gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen der  $^{11}B$ -Kerne in den Festkörper-NMR-Experimenten mit den NMR-Experimenten der Edukte in Lösung. Die  $^{13}C$ -Festkörper-NMR-Spektren der Partikel sind aufgrund der Hauptkomponente Divinylbenzol sehr ähnlich. Die Signale der Kohlenstoffatome des Rückgrates liegen zwischen ca. 19 und 60 ppm. Im Bereich zwischen 105 und 153 ppm resonieren die Signale der aromatischen Kohlenstoff-Atome. Eine eindeutigere Zuweisung kann nicht erfolgen. In Abbildung 2.4.5.7 ist das  $^{19}F$ -Festkörper-NMR des Partikels gezeigt, in dem das Anion  $[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]^-$  enthalten ist.

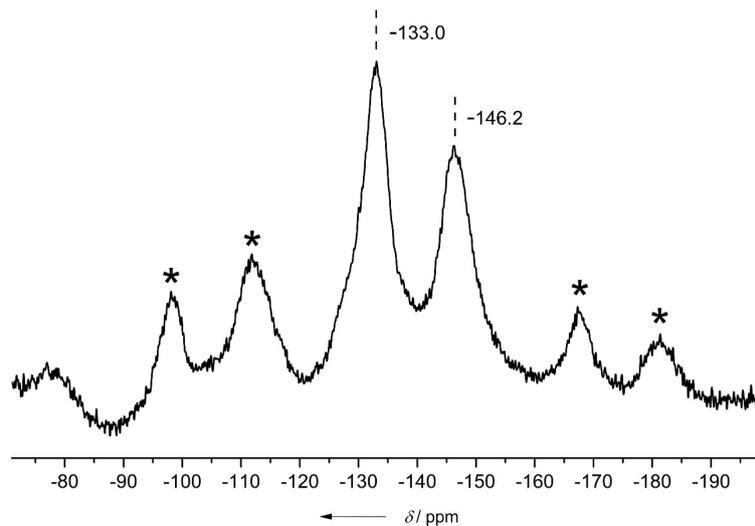


Abbildung 2.4.5.7:  $^{19}\text{F}$ -Festkörper-NMR-Spektrum der Partikel mit den Anionen  $[\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]^-$ .  $\nu_{\text{rot}} = 13000$  Hz. Die schwarzen Sternchen kennzeichnen die Rotationsseitenbanden).

Deutlich zu erkennen sind die stark verbreiterten Signale der Fluoratome in *ortho*-Stellung bei einer chemischen Verschiebung von  $-133.0$  ppm und die Signale der Fluoratome in *meta*-Stellung bei  $-146.2$  ppm. Die schwarzen Sternchen kennzeichnen die Rotationsseitenbanden.

Die Polymere wurden ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei ist generell zu erwähnen, dass NMR-Spektren von Polymeren in Lösung einer Linienverbreiterung unterliegen, die aufgrund der vielen chemisch und magnetisch ähnlichen Gruppen hervorgerufen wird. Dies ist besonders deutlich an den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zu sehen. Abbildung 2.4.5.8 zeigt das Protonen-Spektrum von Oligopentafluorstyrol, das über die ATRP-Methode polymerisiert wurde.

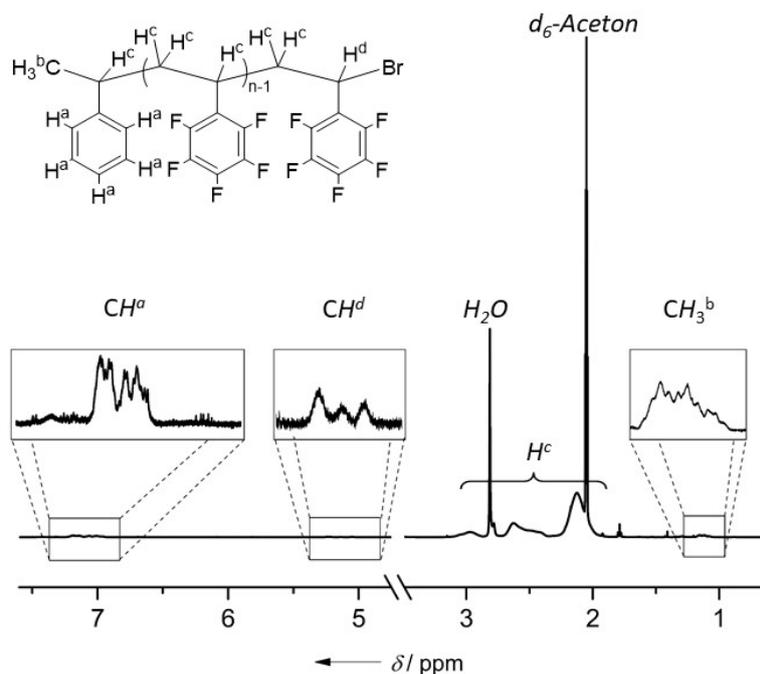


Abbildung 2.4.5.8:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Oligopentafluorostyrol.

Die Protonen des Alkylrückgrates  $H^c$  erscheinen stark verbreitert um 2.50 ppm. Bei genauer Betrachtung fallen die Signale der aromatischen Protonen  $H^a$  des Initiators bei 7.12 ppm und die Resonanzen der endständigen Protonen  $H^b$ , in direkter Nachbarschaft zum Brom-Atom bei 5.15 ppm, ins Auge. Die Protonensignale der Methylgruppe des Initiators werden bei einer chemischen Verschiebung von 1.13 ppm detektiert.<sup>[192]</sup>

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der *ortho*-, *meta*- und *para*-ständigen Fluoratome ebenfalls stark verbreitert (Abbildung 2.4.5.9).

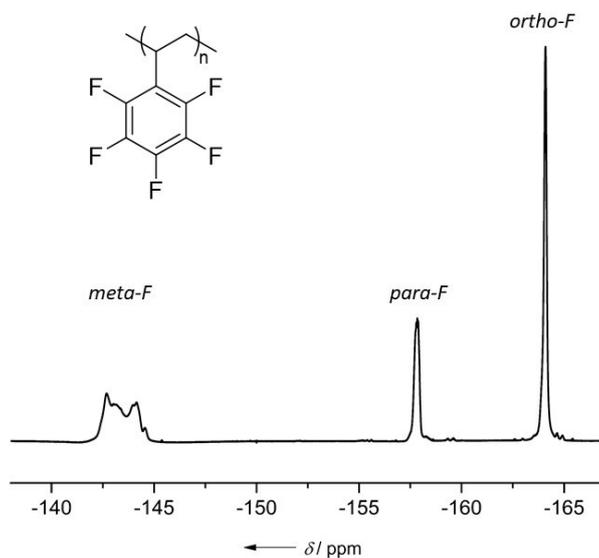


Abbildung 2.4.5.9:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von Oligopentafluorostyrol.

Die Signale der *meta*-ständigen Fluoratome erscheinen als Multipllett bei einer chemischen Verschiebung von  $-143.4$  ppm. Die *para*-ständigen Fluoratome werden ebenfalls als Multipllett bei  $-157.8$  ppm detektiert, die *ortho*-ständigen Fluoratome bei  $-164.0$  ppm.

Die unterschiedlich langen Ketten der funktionalisierten Ionomere haben keinen signifikanten Einfluss auf die chemische Verschiebung der betrachteten Kerne. Aufgrund dessen werden im Folgenden nur die Vertreter von den borylierten Vertreter besprochen, die aus Oligopentafluorstyrol synthetisiert wurden, welches mit der ATPR-Methode hergestellt wurde.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $\text{Oligo}\{[\text{HNEt}_3][\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$  wird bei einer chemischen Verschiebung von  $7.63$  ppm das Signal des aziden Protons des Triethylammonium-Kations als verbreitertes Singulett beobachtet. Die Protonen der Methylen-Gruppe des Kations resonieren bei einer Verschiebung von  $3.36$  ppm als Multipllett. Die Resonanzen der Protonen der Methylgruppe werden bei einer chemischen Verschiebung von  $1.36$  ppm als Tripllett beobachtet (Abbildung 2.4.5.10). Die Signale der Rückgrat-Protonen liegen als sehr stark verbreiterte Signale in einem Bereich zwischen  $1.70$  und  $3.14$  ppm.

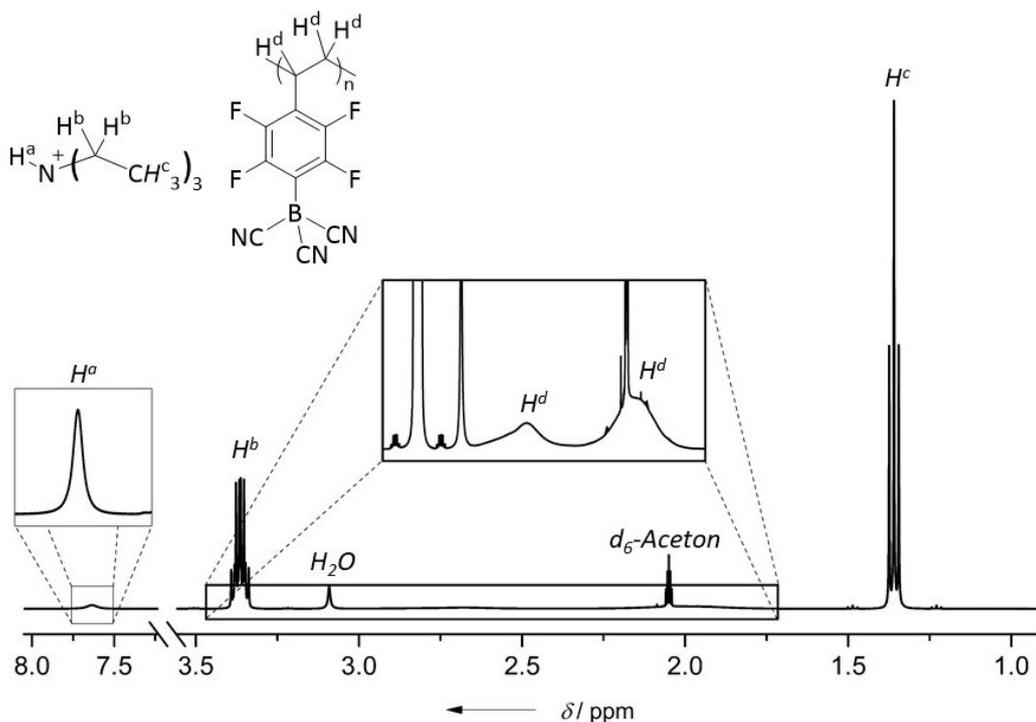


Abbildung 2.4.5.10:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Oligo}\{[\text{HNEt}_3][\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$ .

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum erscheint das Signal des Bor-Atoms der  $\text{B}(\text{CN})_3$ -Gruppe als verbreitertes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $-33.8$  ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Oligo}\{[\text{HNEt}_3][\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$  resonieren die Signale der Kernspins der Kohlenstoffatome mit Fluor-Substituenten als Dubletts. Bei einer chemischen Verschiebung von  $148.3$  ppm werden die *meta*-ständigen, bei einer Verschiebung von  $145.6$  ppm die *ortho*-ständigen Kohlenstoffatome beobachtet (Abbildung 2.4.5.11). Die Kohlenstoff-Atome der Cyanogruppen erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von  $127.4$  ppm als Multipllett. Das Signal des quartären Kohlenstoff-Atoms in direkter Nachbarschaft zur Borylgruppe ist bei  $121.0$  ppm zu beobachten. Das zweite quartäre Kohlenstoff  $\text{C}^e$  erscheint bei  $115.1$  ppm. Die Resonanzsignale der  $\text{CH}_2$ -Kohlenstoff-Atome des Rückgrats erscheinen stark verbreitert bei einer chemischen Verschiebung von  $38.2$  ppm. Die Signale der Kohlenstoff-Atome der  $\text{CH}$ -Gruppen resonieren bei einer chemischen Verschiebung von  $33.2$  ppm. Die Resonanzsignale der Kohlenstoff-Atome der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Triethylammonium-Kations erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von  $47.9$  ppm als Singulett. Ebenfalls als Singulett erscheinen die Signale der Kohlenstoffatome der Methylgruppen des Kations, bei einer chemischen Verschiebung von  $9.2$  ppm.

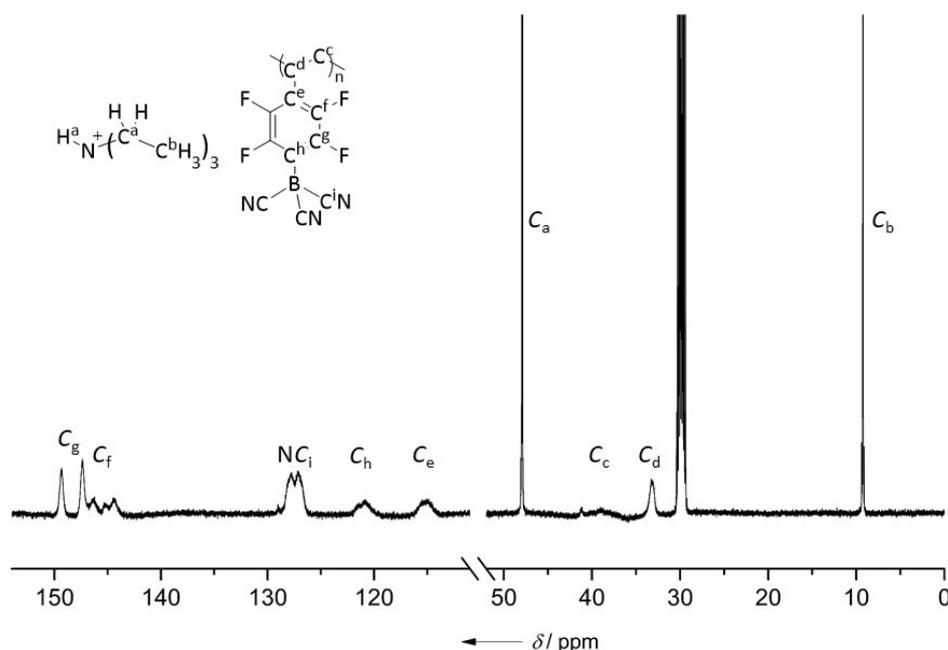


Abbildung 2.4.5.11:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Oligo}\{[\text{HNEt}_3][\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$ .

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Ionomers  $\text{Oligo}\{[\text{HNEt}_3][\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$  werden die Signale der Fluoratome in *ortho*-Stellung bei einer chemischen Verschiebung von  $-132.6$  ppm als

Multipllett detektiert (Abbildung 2.4.5.12). Die *meta*-ständigen Fluor-Atome resonieren, ebenfalls als Multipllett, bei einer chemischen Verschiebung von  $-145.6$  ppm.

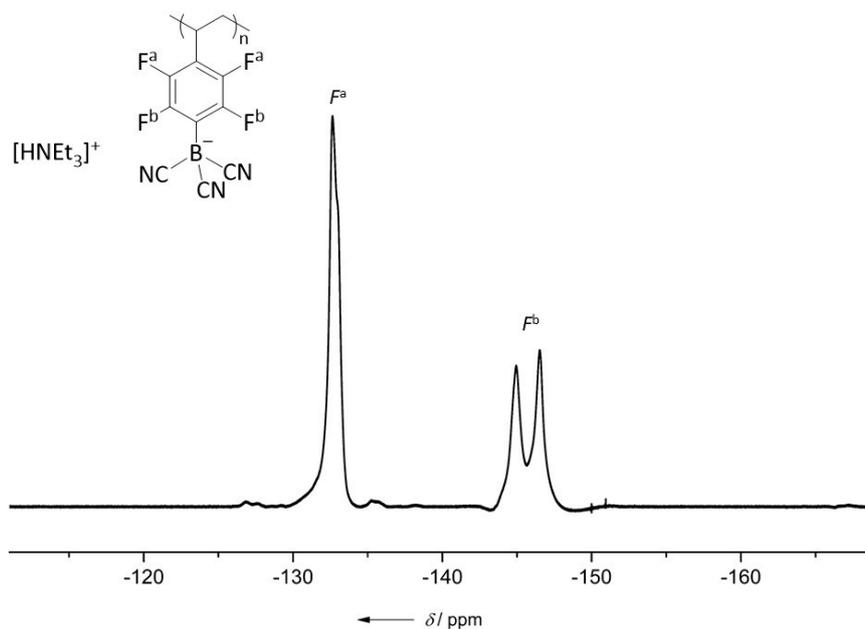


Abbildung 2.4.5.12:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Oligo}\{[\text{HNEt}_3][\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$ .

Die Umsalzung von  $\text{Oligo}\{[\text{HNEt}_3][\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$  zu  $\text{Oligo}\{\text{K}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$  führt zu keiner signifikanten Veränderung der chemischen oder magnetischen Umgebung der Rückgrat-Protonen. Die Signale der Protonen werden auch bei diesem Salz zwischen 1.70 und 3.14 ppm detektiert. Ebenso werden in den  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren keine Unterschiede zur Ammoniumverbindung beobachtet. Der Einfluss der Kationen auf die chemische Verschiebung der Anionen in  $d_6$ -Aceton ist somit als sehr gering zu bewerten.

Die NMR-Untersuchungen des Oxonium-Salzes  $\text{Oligo}\{[\text{H}_3\text{O}][\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$  erfolgte in  $d_3$ -Acetonitril. In Abbildung 2.4.5.13 ist das Protonenspektrum dieses Ionomers angegeben.

Das Resonanzsignal der Protonen des  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Kations wird bei einer chemischen Verschiebung von 9.01 ppm detektiert. Die relative Intensität des Säuresignals zu den Rückgratprotonen beträgt bei einem idealen  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Salz 1:1. Bei beiden Verbindungen wird allerdings ein Verhältnis von 3.7:3 gefunden. Das bedeutet, dass es sich formal um eine Mischung der Kationen  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  und  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$  handeln könnte, die durch eine nicht vollständige Entwässerung vorliegt.

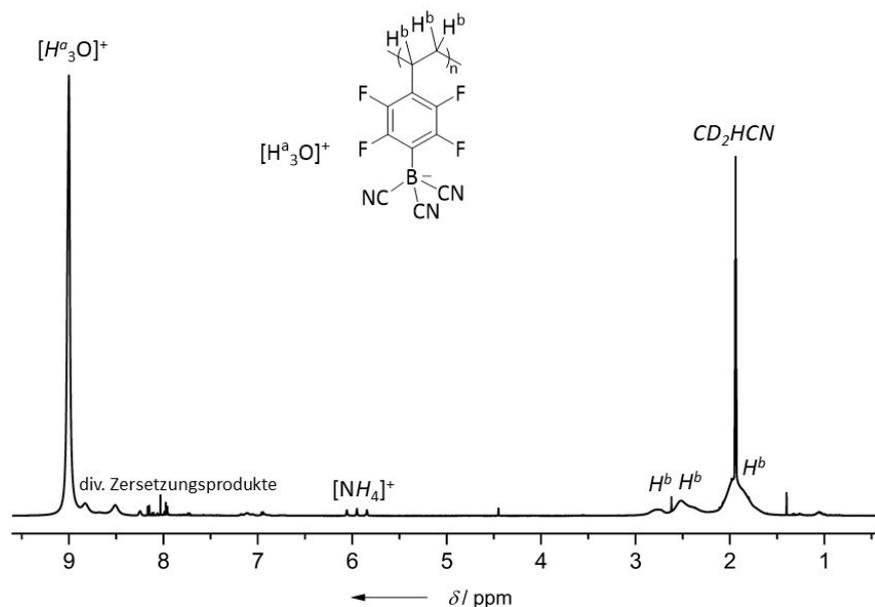


Abbildung 2.4.5.13:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Oligo}\{[\text{H}_3\text{O}][\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]\}$ .

Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen deuten auch auf eine solche Zusammensetzung hin.

Die Signale der Rückgrat-Protonen werden im Bereich von 1.60 bis 2.96 ppm stark verbreitert beobachtet. Weiterhin sind Zersetzungsprodukte zu erkennen, wie beispielsweise die Bildung von Ammonium-Kationen, die sich säurekatalysiert aus den Cyanogruppen bilden können. Die Resonanzen der zugehörigen Protonen werden als Triplet mit einer  $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von 53.2 Hz bei einer chemischen Verschiebung von 5.95 ppm detektiert. Die meisten, nicht näher zuordnenbaren Signale der Zersetzungsprodukte befinden sich im aromatischen Bereich des Protonen-Spektrums.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist das Signal des Bor-Atoms bei einer chemischen Verschiebung von  $-33.9$  ppm als verbreitertes Singulett zu beobachten.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden die Signale der Kohlenstoff-Atome in direkter Nachbarschaft zu den Fluoratomen als stark verbreiterte Dubletts bei den chemischen Verschiebungen von  $148.3$  ppm ( $\text{FC}_{ortho}$ ) und  $145.7$  ppm ( $\text{FC}_{meta}$ ) beobachtet. Die Resonanzen der Kohlenstoffe der Cyanogruppen werden als Multiplett bei  $126.6$  ppm detektiert. Die quartären Kohlenstoffe resonieren bei chemischen Verschiebungen von  $121.1$  ppm ( $\text{BC}_{quar}$ ) und  $113.8$  ppm. Die Kohlenstoff-Atome des Rückgrates werden bei  $39.2$  ppm ( $\text{CH}_2$ ) und  $33.3$  ppm ( $\text{CH}$ ) beobachtet.

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum resonieren die Signale der *ortho*-ständigen Fluor-Atome als Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von  $-133.6$  ppm. Die *meta*-ständigen Fluoratome werden ebenfalls als Multiplett bei  $-114.9$  ppm detektiert.

## 2.4.6 Schwingungsspektroskopie

Die monomeren Salze  $K[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]$  und  $K[CH_2CH(C_6H_4)C_6F_4B(CN)_3]$ , sowie Folgeprodukte dieser Anionen und ausgewählte polymere Verbindungen wurden schwingungsspektroskopisch untersucht.<sup>[193]</sup>

Die IR- und Raman-Spektren der Verbindungen  $K[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]$  und  $K[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]$  sind in der Übersicht in Abbildung 2.4.6.1 dargestellt. Ausgewählte schwingungsspektroskopische Daten sind in Tabelle 2.4.6.1 zusammengefasst.

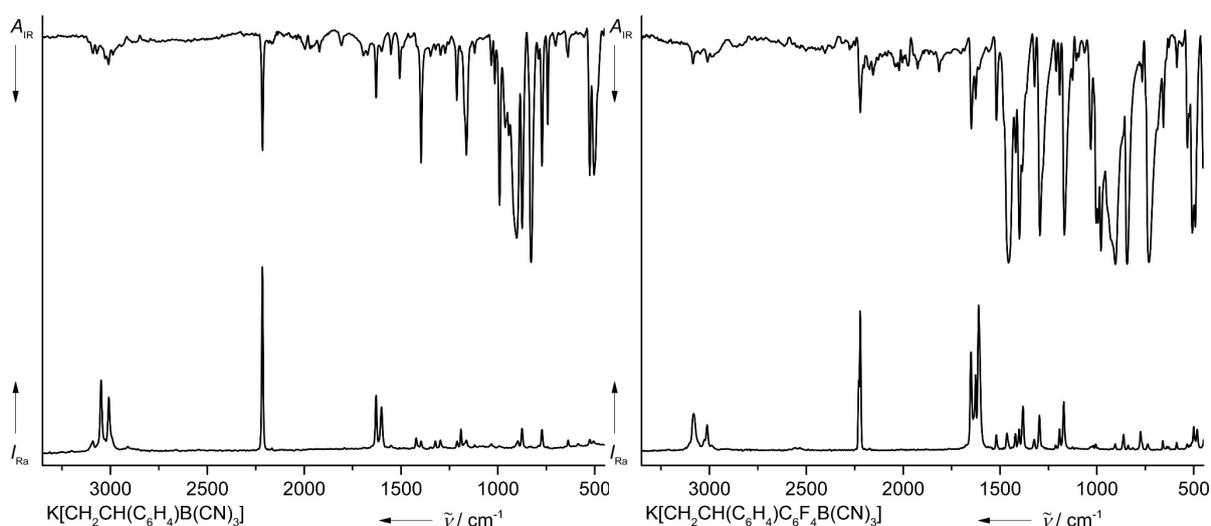


Abbildung 2.4.6.1: Übersicht der IR- und Raman-Spektren von  $K[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]$  (links) und  $K[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]$  (rechts).

**Tabelle 2.4.6.1:** Ausgewählte schwingungsspektroskopische Daten der Anionen  $[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]^-$  (1) und  $[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]^-$  (2) in ihren Kalium- und Trioctylammonium-Salzen.

Anion	Kation	IR			Raman		
		$\tilde{\nu}(CN)$	$\tilde{\nu}(CH)$	$\tilde{\nu}(CC)$	$\tilde{\nu}(CN)$	$\tilde{\nu}(CH)$	$\tilde{\nu}(CC)$
1	K	2214	3091	1629	2216	3091	1628
			2985			3008	1601
2	K	2221	3085	1647	2222	3082	1649
			3010	1625		3012	1626
1	[HNOct <sub>3</sub> ]	2212	3065	1629	n.g.	n.g.	n.g.
			2855			n.g.	n.g.
2	[HNOct <sub>3</sub> ]	2223	3058	1645	n.g.	n.g.	n.g.
			2859	1625		n.g.	

n.g. = nicht gemessen

Die Banden der Cyanoschwingung liegen beim  $[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]^-$ -Anion bei  $2214\text{ cm}^{-1}$  (IR) bzw. bei  $2216\text{ cm}^{-1}$  (Raman). Beim Anion  $[CH_2CH(C_6H_4)C_6F_4B(CN)_3]^-$  liegen diese zu höheren

## Ergebnisse und Diskussion

Wellenzahlen verschoben bei  $2221\text{ cm}^{-1}$  (IR) bzw. bei  $2222\text{ cm}^{-1}$  (Raman). Ein Einfluss der Kationen wird auf die Verschiebung dieser Bande nicht beobachtet. Die CH-Schwingungen der Anionen im Kaliumsalz, wie sie aus Tabelle 2.4.6.1 zu entnehmen sind, liegen im typischen Bereich. In ihren Trioctylammonium-Salzen sind die aromatischen CH-Schwingungen durch die Überlagerung mit den CH-Schwingungen der Octylketten schwer zu identifizieren. Die Umsalzung bewirkt in beiden Fällen eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen. Die C=C-Streckschwingungen der Vinylgruppen liegen zwischen  $1625\text{ cm}^{-1}$  und  $1647\text{ cm}^{-1}$  im erwarteten Bereich.

Die Untersuchungen der Partikel, die aus diesen Boraten bei der Firma Merck KGaA hergestellt wurden, zeigen in IR-Schwingungsspektren keine Banden, die auf Cyanogruppen hindeuten. Dies liegt an dem geringen Anteil der Borat-Anionen in der Zusammensetzung. In den Raman-Spektren sind diese Schwingungen schwach zu erkennen (Abbildung 2.4.6.2).

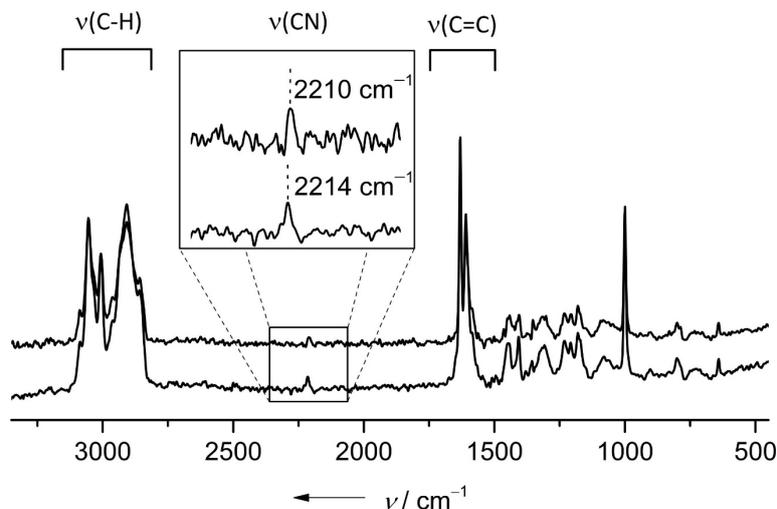


Abbildung 2.4.6.2: Übersicht der Raman-Spektren der Divinylbenzol-Partikel, in denen die Borate  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{CN})_3]^-$  (oben) und  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]^-$  (unten) enthalten sind.

In den Raman-Spektren ist eine leichte Verschiebung der Bande der Cyanoschwingungen der Boratgruppen in den Partikeln zu niedrigeren Wellenzahlen zu erkennen, verglichen mit den monomeren Salzen. Die Wellenzahlen der CH-Schwingungen liegen in einem Bereich von  $2820$  bis  $3130\text{ cm}^{-1}$ . Die C=C-Streckschwingungen der Phenylringe werden bei  $1649\text{ cm}^{-1}$  und  $1608\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Die intensive Bande bei  $999\text{ cm}^{-1}$  kann der aromatischen C-H-Deformationsschwingung zugeordnet werden.

Für die Diskussion der borylierten Ionomere werden exemplarisch die Derivate besprochen, bei denen das Oligopentafluorstyrol mittels ATRP-Methode hergestellt wurde.

In den Abbildungen 2.4.6.3 und 2.4.6.4 sind die IR- und Raman Spektren der Ionomere  $\text{Oligo}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]^-$  mit den Triethylammonium-, Kalium- und Oxonium-Kationen abgebildet.

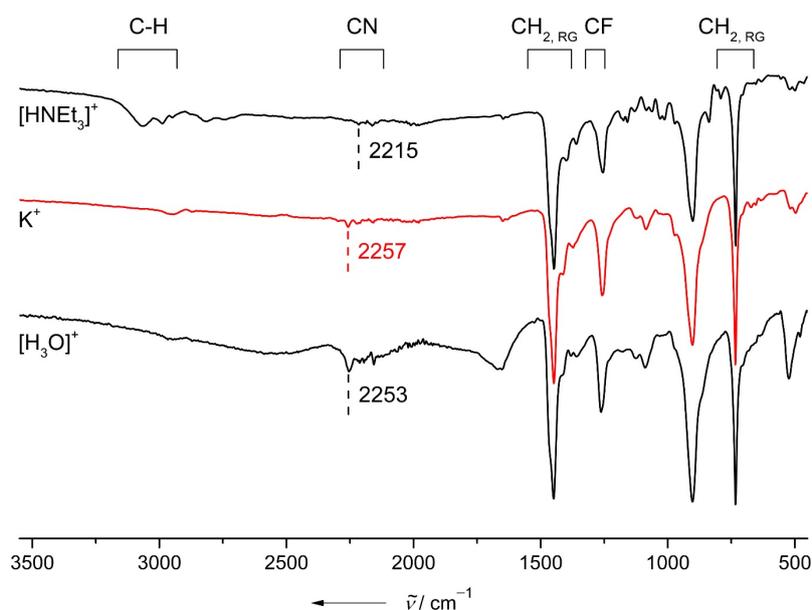


Abbildung 2.4.6.3: Übersicht über die IR-Spektren von  $\text{Oligo}\{[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]^-$  in den Triethylammonium-, Kalium- und Oxonium-Salzen.

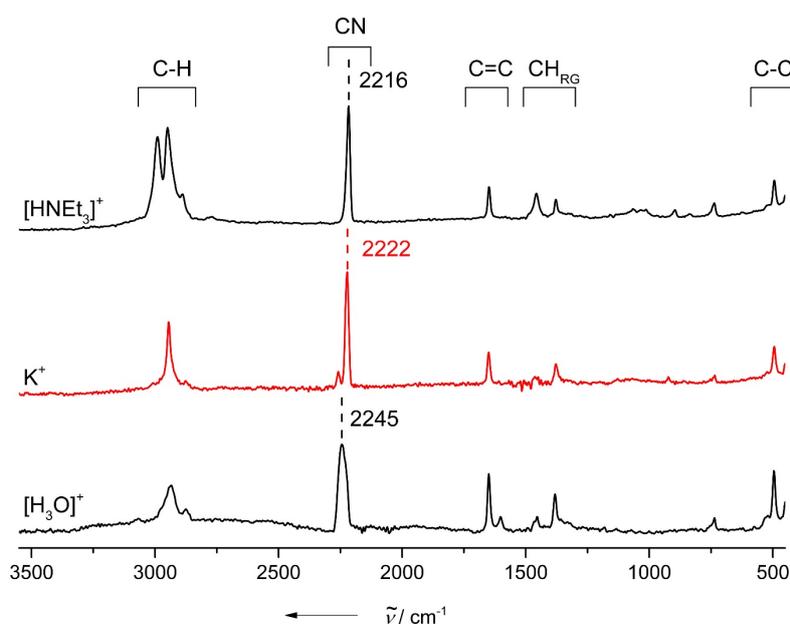


Abbildung 2.4.6.4: Übersicht über die Raman-Spektren von  $\text{Oligo}\{[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{CN})_3]^-$  in den Triethylammonium-, Kalium- und Oxonium-Salzen.

Der Vergleich der IR-Spektren zeigt eine Verschiebung der Bande der schwach ausgeprägten Cyanoschwingung zu höheren Wellenzahlen; ausgehend vom Triethylammonium-Salz über Kalium-, zum Oxonium-Salz. Der Trend wird auch in den Raman-Spektren beobachtet. Willner *et al.* beschreiben eine Verschiebung der Banden der Cyanoschwingung von ca.  $20\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen von Tetracyanoborat-Säuren, verglichen mit dem entsprechenden Kaliumsalz des  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions.<sup>[186]</sup> Diese Beobachtung wird an den ionomeren Systemen bestätigt. Die Bande der Cyanoschwingung im Raman-Spektrum des  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Salzes liegt mit  $2245\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu  $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$  ( $2253\text{ cm}^{-1}$ ,  $2250\text{ cm}^{-1}$ ) und  $[\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4]$  ( $2270\text{ cm}^{-1}$ ) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben vor. Dies ist wahrscheinlich durch geringere interionische Wechselwirkungen des polymeren Systems im Vergleich zu monomeren Tetracyanoboraten zu begründen. Die Verschiebungen der Banden des Rückgrats und der fluorierten Phenylringe liegen im erwarteten Bereich und werden durch die Kationenwechsel nicht beeinflusst.

Die von der Firma Merck KGaA zur Verfügung gestellten Partikel, die in Suspensionsreaktionen nachträglich boryliert wurden, zeigen nur schwach ausgeprägte Banden der Cyanoschwingungen in den IR-Spektren. In den Raman-Spektren sind diese Banden naturgemäß stärker ausgeprägt und liegen bei  $2216\text{ cm}^{-1}$ , was mit den anderen Partikeln und Polymeren in guter Übereinstimmung ist.

### 2.4.7 Gel-Permeations-Chromatographie

Die Gel-Permeations-Chromatographie ist eine relative Methode, um Makromoleküle oder Polymere aufgrund ihrer Kettenlänge, bzw. ihres hydrodynamischen Radius zu trennen. Eine Lösung der betrachteten Moleküle wird über eine stationäre Phase mit porösen Strukturen geleitet und mit verschiedenen Detektoren die Laufzeit der Fraktionen gemessen. Die Detektoren können die Laufzeit beispielsweise aufgrund der Lichtstreuung, des Brechungsindex, mittels UV-Vis Spektroskopie oder per Viskosimetrie bestimmen. Das Messprinzip der Gel-Permeations-Chromatographie basiert auf der Grundlage schlechterer Wechselwirkungen von länger-kettigen Polymeren oder Makromolekülen mit größerem hydrodynamischen Radius mit dem porösen Säulenmaterial, im Gegensatz zu kurz-kettigen Polymeren oder Makromolekülen mit kleinerem hydrodynamischen Radius. Je schlechter die Wechselwirkung ist, desto schneller laufen die Fraktionen über die Säule. Die gemessene Laufzeit wird mit der Laufzeit von standardisierten Polymerlösungen verglichen und darüber die Molmassenverteilung der untersuchten Probe bestimmt.

Die Untersuchung der ungeladenen Oligo- und Polypentafluorstyrol-Verbindungen erfolgte in THF, ohne Zugabe einer Salzlaster. Aufgrund der Unlöslichkeit der geladenen, ionomeren Verbindungen in THF, wurden diese in DMF gemessen, mit einer Zugabe von 5 mol% LiBr. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2.4.7.1 zusammengefasst.

**Tabelle 2.4.7.1:** Übersicht über die Molmassenverteilungen der Verbindungen Polypentafluorstyrol (1), Poly{[HNEt<sub>3</sub>][CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B(CN)<sub>3</sub>]} (2), Poly{K[CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B(CN)<sub>3</sub>]} (3) und Poly{[H<sub>3</sub>O][CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B(CN)<sub>3</sub>]} (4).

Polymerisationsmethode	Verbindung	$M_n$	$M_w$	$M_z$	D
Radikalisch mit AIBN	1a	44000	142750	9154600	3.2
	2a	139200	193100	374000	1.4
	3a	105600	165100	330800	1.6
	4a	66000	84500	106200	1.3
ATRP	1b	12600	20000	45000	1.6
	2b	63900	72700	70000	1.1
	3b	63600	72100	82000	1.1
	4b	64400	76700	93400	1.2

Die Angabe der Massen  $M_n$ ,  $M_w$  und  $M_z$  erfolgt in [g/mol]. Der Polydispersitätsindex D ist dimensionslos und ergibt sich aus dem Quotient des Massenmittels der Molmasse  $M_w$  und des Zahlenmittels  $M_n$ . Die Angabe „a“ bezieht sich auf die radikalische Herstellung des verwendeten Polypentafluorstyrols mittels AIBN, die Angabe „b“ auf die Herstellung mittels ATRP-Methode.

Das mittels AIBN polymerisierte Polypentafluorstyrol weist eine molare Masse im Zahlenmittel von 44000 g/mol und im Massenmittel von 142750 g/mol auf, mit einem daraus resultierenden Polydispersitätsindex D von 3.2.

Die Borylierung zum Ionomer mit  $[\text{HNEt}_3]^+$  als Kation (2a) führt zu einem Molmassenzuwachs. Die bestimmten Massen liegen im Bereich des Zahlenmittels von 139200 g/mol bzw. 193100 g/mol im Massenmittel. Diese enge Verteilung der Masse spiegelt sich in einem kleineren Polydispersitätsindex von 1.4 wider. Unter Betrachtung des prozentualen Massenzuwachses von Polypentafluorstyrol zum borylierten Ionomer mit dem Triethylammonium-Kation von ca. 188% sind geringere Molmassen zu erwarten. Da die Messungen in unterschiedlichen Lösemitteln und unterschiedlichen Salzkonzentrationen durchgeführt wurden, was Auswirkungen auf das Knäuelverhalten der Polymere hat, ist die Aussagekraft eines Vergleichs dieser Werte gering bzw. die Verlässlichkeit dieser Aussage unklar.

Die Umsalzung zum Kalium-Salz (3a) führt zu geringen Molmassen und einem leicht höheren Polydispersitätsindex D von 1.6, wie aus Tabelle 2.4.7.1 zu entnehmen ist. Die durch die Umsalzung entstehende Gewichtsabnahme von ca. 17% spiegelt sich bei der Betrachtung der molaren Massen des Massenmittels recht gut wider. Das leichteste Derivat der hergestellten Ionomere bildet das  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Salz (4a). Erwartungsgemäß sind die ermittelten Massen am kleinsten. Die starke prozentuale Abnahme ist allein durch den Kationenwechsel aber nicht zu erklären. Wahrscheinlich bilden sich durch unterschiedlich starke Wechselwirkungen der Cyanogruppen mit den Kationen verschiedene Knäuelstrukturen aus, die eine Abweichung der gemessenen Massen von den realen Massen bedingen.

Im Falle des kürzerkettigen Oligopentafluorstyrols wird ein Molekulargewicht von 12600 g/mol für das Zahlenmittel  $M_n$  detektiert und ein Molekulargewicht von 20000 g/mol für das Gewichtsmittel. Der niedrige Polydispersitätsindex von 1.6 liegt in etwa in einem Bereich, der für diese Polymerisationsmethoden bekannt ist.<sup>[192]</sup> Der Vergleich der gemessenen molaren Massen der Folgeprodukte zeigt einen eigentlich viel zu hohen Massenzuwachs an, der wahrscheinlich auf Knäueleffekte zurückzuführen ist. Bei den weiteren Umsalzungen zeigt sich bei den molaren Massen im Zahlen- und Gewichtsmittel keine signifikante Änderung. Die räumliche Struktur, die den hydrodynamischen Radius bedingt, scheint durch die Umsalzungen nicht beeinflusst zu werden, was das kurzkettige Polymer vom langkettigen Polymer deutlich abgrenzt.

### 2.4.8 Thermische Eigenschaften

Die hergestellten Poly- und Ionomere wurden hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften mittels DSC-Messungen untersucht und diese Messungen mit einem Schmelzpunktmessgerät optisch verifiziert. Wichtige thermische Daten sind in Tabelle 2.4.8.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.4.8.1: Übersicht über die thermischen Kenndaten der Verbindungen Polypentafluorstyrol (1), Poly{[HNEt<sub>3</sub>][CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B(CN)<sub>3</sub>]} (2), Poly{K[CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B(CN)<sub>3</sub>]} (3) und Poly{[H<sub>3</sub>O][CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B(CN)<sub>3</sub>]} (4).

Verbindung	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>zer</sub> [°C]
1a	106	416
2a	138	295
3a	n.b.	270
4a	n.b.	129
1b	88	429
2b	122	278
3b	n.b.	260
4b	n.b.	128

Die Angabe „a“ bezieht sich auf die radikalische Herstellung des verwendeten Polypentafluorstyrols mittels AIBN (grau hinterlegt), die Angabe „b“ auf die Herstellung mittels ATRP-Methode (nicht hinterlegt). Die Daten beziehen sich auf die Onset-Temperaturen. Die Heizraten betragen 10 K/min.

Die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere von Pentafluorstyrol liegen bei 88 °C bzw. bei 106 °C und unterscheiden sich damit um 18 °C, je nach Polymerisationsmethode. Dies ist nicht ungewöhnlich, da die Glasübergangstemperatur mit zunehmender Molekülgröße ansteigt.<sup>[192, 194]</sup> Die Zersetzungstemperaturen der neutralen Polymere liegen bei 416 bzw. 429 °C, wobei das leichtere Polymer hier die höhere Zersetzungstemperatur zeigt.

Die Funktionalisierung mit B(CN)<sub>3</sub>-Gruppen und der [HNEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Kationen als Gegenionen führt bei beiden Polymeren zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur um 32 °C (längeres Polymer) bzw. 34 °C (kürzeres Polymer) und zeigt somit in beiden Fällen einen recht klaren Trend. Die Zersetzungstemperaturen sind bei beiden Verbindungen stark erniedrigt und liegen bei 295 °C (2a), bzw. 278 °C (2b). Hier erweist sich das längere Polymer erwartungsgemäß als stabiler, verglichen mit dem kürzeren Polymer.

Im Falle der Kalium-Derivate wird kein Glasübergangspunkt bis zur Zersetzung beobachtet. Die Zersetzungspunkte der Kalium-Salze liegen bei 270 °C (3a) und 260 °C (3b). Auch hier erweist sich das schwerere Polymer stabiler, verglichen mit dem leichteren Ionomer. Die Zersetzungstemperaturen der Protonensalze liegen bei 128 bzw. 129 °C und zeigen keine Abhängigkeit von der Kettenlänge.

### 3 ZUSAMMENFASSUNG

Seit der Isolierung des ersten borzentrierten Nucleophils von Yamashita *et al.* wurden einige weitere borzentrierte Nucleophile synthetisiert (Abbildung 3.1) und Arbeiten zu deren Folgechemie veröffentlicht.<sup>[3-5, 7, 9, 11, 12, 15, 16, 18, 19, 22, 23]</sup>

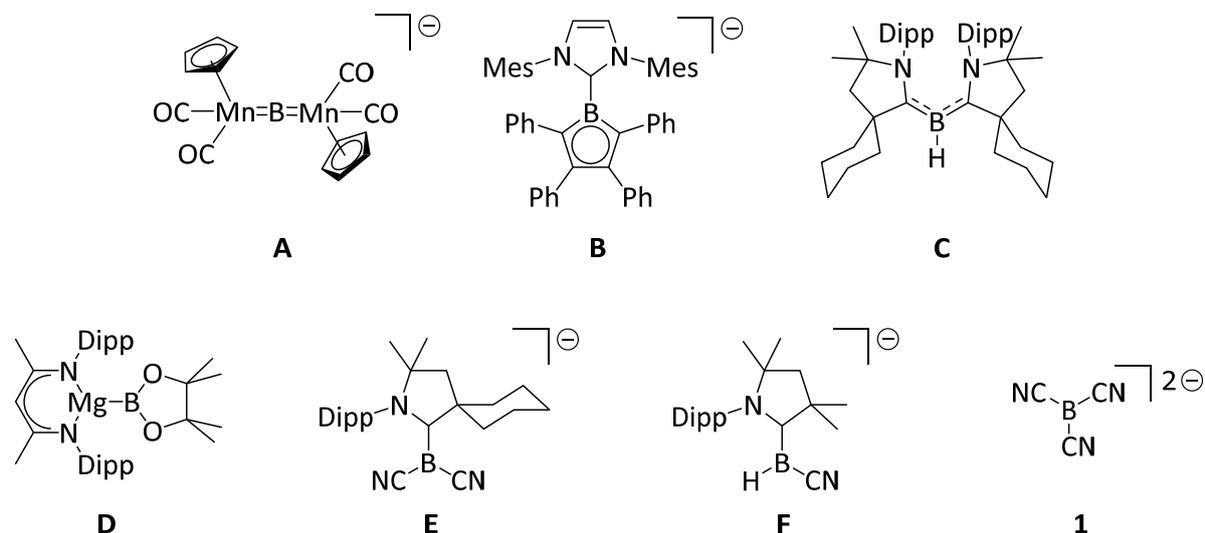


Abbildung 3.1: Auswahl verschiedener anionischer und neutraler nucleophiler Borverbindungen.

Das von Willner *et al.* erstmals hergestellte Dianion  $B(CN)_3^{2-}$  nimmt aufgrund der zweifach negativen Ladung eine einzigartige Stellung ein. Die ungewöhnlich hohe Nucleophilie dieser Verbindung wurde durch vielfältige Arbeiten eindrucksvoll demonstriert.<sup>[18, 23, 27]</sup>

Das Reaktionsverhalten borzentrierter Nucleophile gegenüber Hauptgruppenelementen wurde in einigen Arbeiten untersucht, beschränkt sich aber immer noch auf wenige Beispiele.<sup>[14, 40-42, 44, 45]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktivität des borzentrierten Nucleophils  $B(CN)_3^{2-}$  gegenüber Elementen der vierten Hauptgruppe und die Folgechemie dieser neuartigen Tetreltricyanoborate untersucht. Ein Hauptaugenmerk ist hierbei die Synthese und Charakterisierung neuartiger, elektronenpräziser Blei-Bor-Verbindungen, die ungewöhnlich hohe chemische, elektrochemische und thermische Stabilitäten aufweisen.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Synthesen polymerisierbarer Tricyanoborate und deren Einbindung in Polymere. Weiterhin wird die Borylierung von Polymeren, die perfluorierte Arylgruppen tragen, untersucht und deren Metathesen mit organischen und anorganischen Kationen.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Umsetzungen des Dianions  $B(CN)_3^{2-}$  mit den Elementverbindungen der Gruppe 14 lassen sich in verschiedene Gruppen unterteilen, die in Schema 3.1 dargestellt sind.

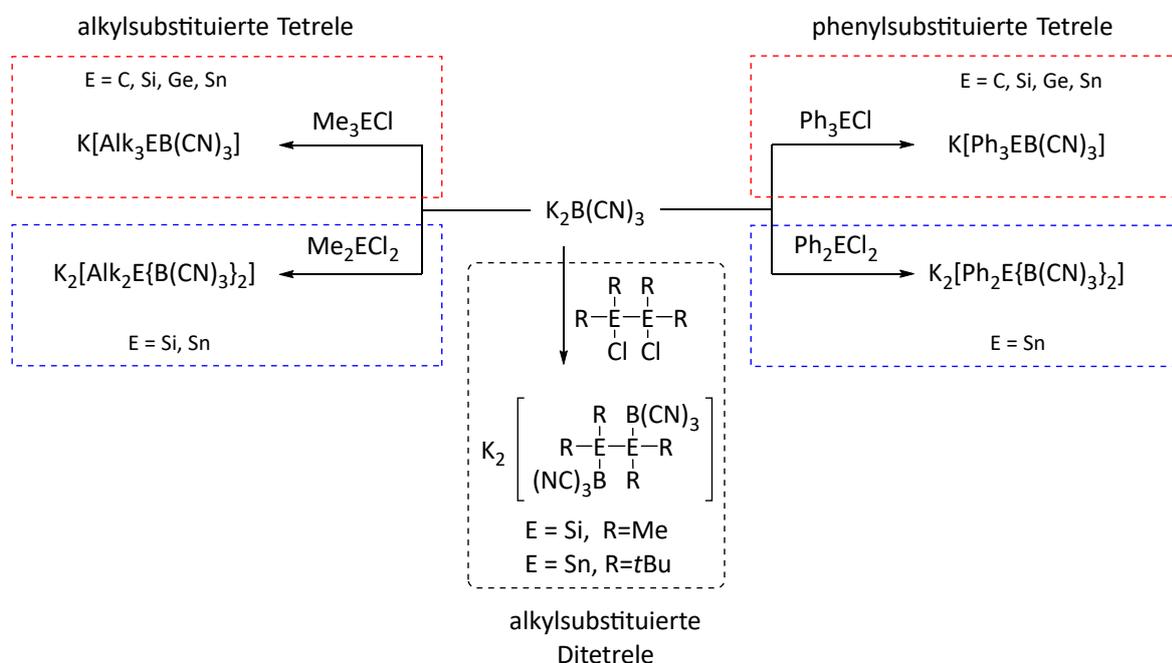


Abbildung 3.2: Übersicht der Umsetzungen des borzentrierten Nucleophils  $K_2B(CN)_3$  mit verschiedenen alkyl- und phenylsubstituierten Hauptgruppe-4-Elementen.

Die Umsetzungen von Triaryl- und Trialkyltetrelhalogeniden mit  $K_2B(CN)_3$  führen in selektiven Reaktionen zu den entsprechenden Monoboryl-Anionen der Form  $[R_3EB(CN)_3]^-$  (E = Si, Ge, Sn). Die Kohlenstoffanaloga sind auf diesem Wege nicht zugänglich. Bei der Umsetzung des Dianions  $B(CN)_3^{2-}$  mit  $tBuCl$  fungiert das Nucleophil als Base und bildet selektiv das Monohydridotricyanoborat-Anion und 2-Methyl-1-propen. Über einen Umweg von  $tBuLi$  über  $[Me_3CBF_3]^-$ , hin zu  $[Me_3CB(CN)_3]^-$  konnte das Anion für weitere Untersuchungen dennoch zugänglich gemacht werden. Die Umsetzung mit Tritylchlorid führt zu einem Produktgemisch verschiedener borhaltiger Spezies, wobei die Bildung des Anions  $[Ph_3CB(CN)_3]^-$  massenspektrometrisch nachgewiesen wurde. Eine selektive Isolierung des Reinstoffes vom Produktgemisch gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht.

Durch die Wahl geeigneter Edukte gelang es, Bisborylspezies ausgewählter Tetrel-Elemente herzustellen. So führten die Umsetzung von  $R_2SnCl_2$  (R = Ph, Me) und  $Me_2SiCl_2$  zu den entsprechenden Bisborylanionen  $[R_2Sn\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$  und  $[Me_2Si\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$ . Disilandichlorid- oder Distannandichloridverbindungen können mit dem Dianion zu entsprechenden Anionen

der Form  $[R_4E_2\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$  ( $R = \text{Me}$ ,  $E = \text{Si}$ ;  $R = {}^t\text{Bu}$ ,  $E = \text{Sn}$ ) umgesetzt werden. In Abbildung 3.3 sind exemplarisch Ausschnitte aus den Molekülstrukturen im Festkörper verschiedener Borat-Anionen dieser Verbindungsklassen dargestellt.

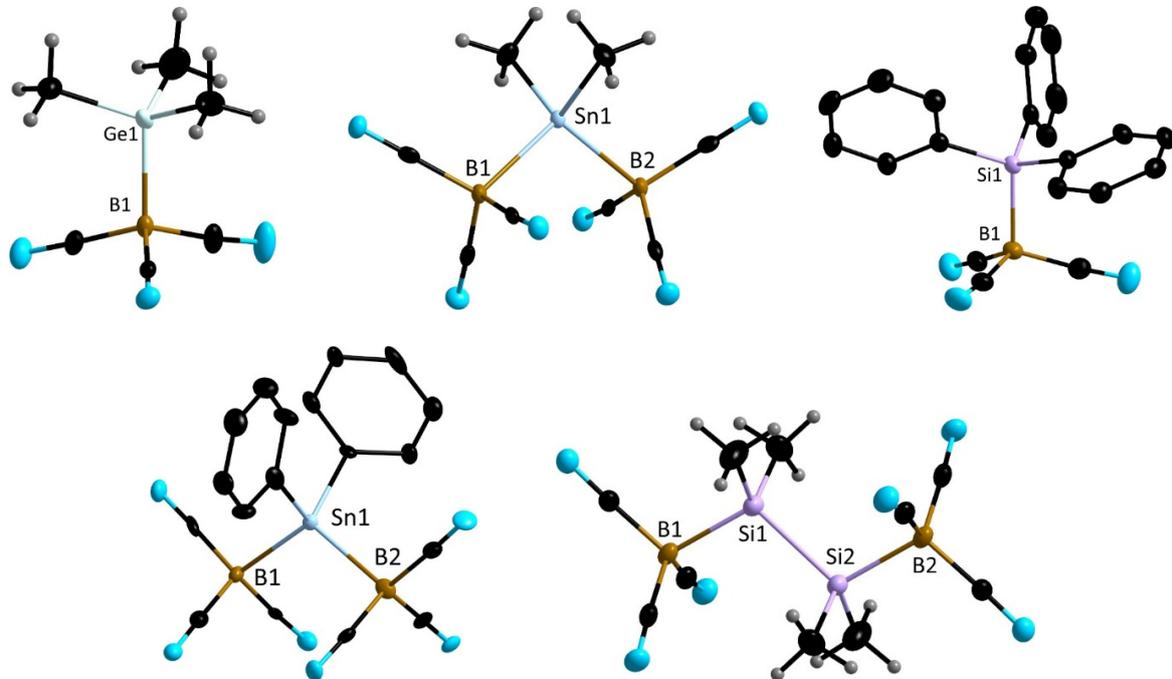


Abbildung 3.3: Übersicht von Molekülstrukturen der Anionen  $[\text{Me}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]^-$ ,  $[\text{Me}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ ,  $[\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]^-$ ,  $[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ ,  $[\text{Me}_4\text{Si}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  im Festkörper.

In Folgeaktionen ist es gelungen, ionische Flüssigkeiten mit den Anionen der Tetreltricyanoborate  $[\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^-$  ( $E = \text{C-Sn}$ ) herzustellen. Diese  $[\text{EMIm}]^+$ -Salze wurden hinsichtlich ihrer Viskositätseigenschaften untersucht und zeigen einen ungewöhnlichen Trend von tendenziell sinkender Viskosität mit ansteigender molarer Masse (Abbildung 3.4).

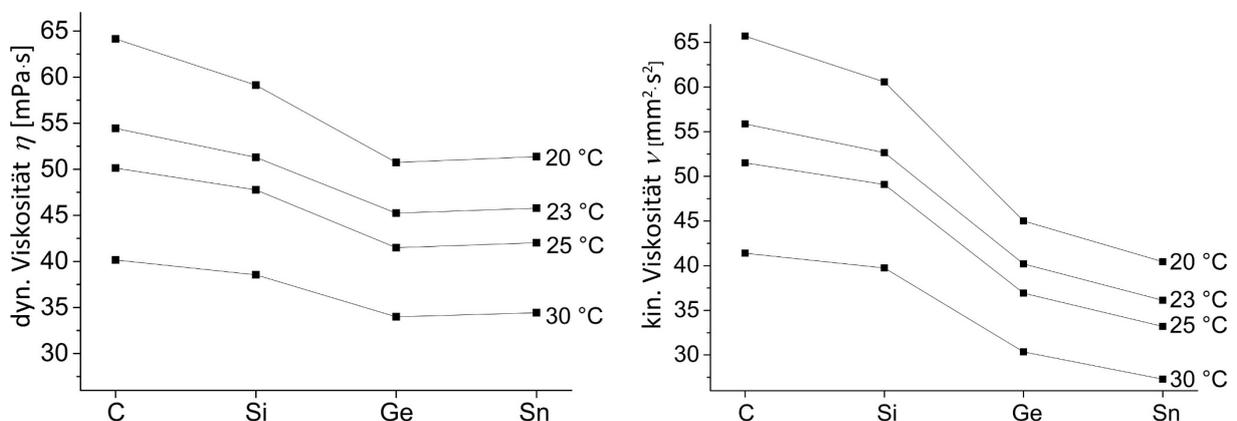


Abbildung 3.4: Darstellung der temperaturabhängigen dynamischen und kinematischen Viskosität gegen die Elemente E ( $E = \text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$  und  $\text{Sn}$ ) in den Anionen der Form  $[\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^-$ .

Am Beispiel des sterisch anspruchsvolleren Triphenyl-Derivates des Zinns wurde die Bildung eines, bei Raumtemperatur festen,  $[\text{EMIm}]^+$ -Salzes erzielt. Dieses Salz schmilzt erst bei Temperaturen von über  $100\text{ °C}$  und wird deswegen nicht zu den klassischen ionischen Flüssigkeiten gezählt.

Die Umsetzung von Triphenylbleihalogeniden mit dem Dianion  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  führt zu dem chemisch und thermisch sehr stabilen Anion  $[\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$  mit elektronenpräziser Blei–Bor-Bindung (Abbildung 3.5).

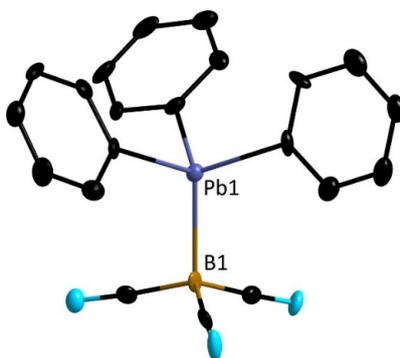
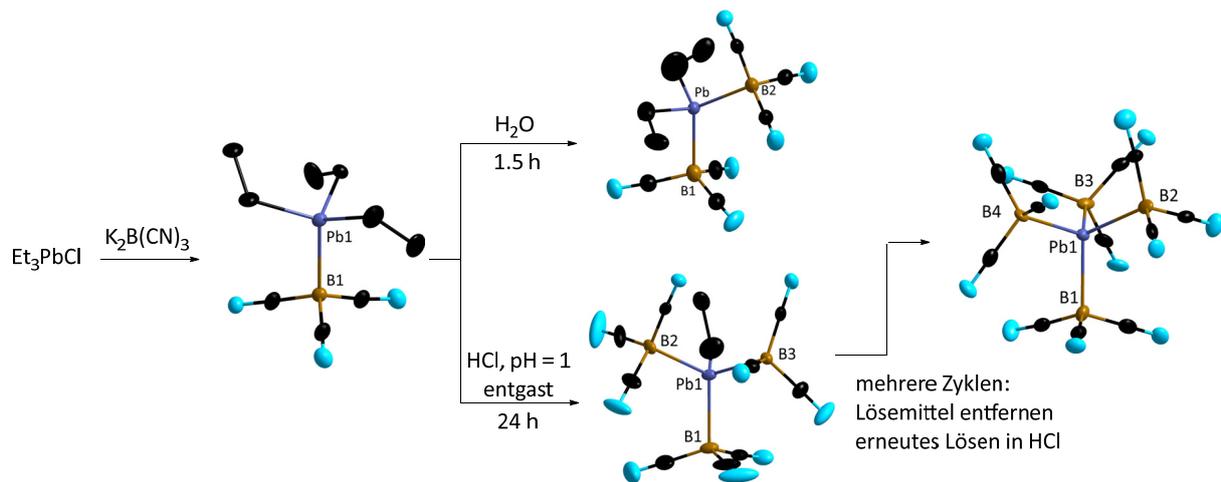


Abbildung 3.5: Das Anion  $[\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$  im Kristall von  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ .

Bei Umsetzungen von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit Trimethylbleihalogeniden wurden Umlagerungsreaktionen bzw. Borylgruppenübertragungen zwischen den Bleiverbindungen zu den Anionen der Formen  $[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$  bzw.  $[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  beobachtet. Aufgrund der hohen Reaktivität, bzw. geringen Stabilität, konnten diese Verbindungen jedoch nicht isoliert werden. Das Derivat  $[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$  erweist sich als chemisch stabiler und kann als Reinstoff isoliert werden. Beobachtete Umlagerungsreaktionen zu den höher borylierten Verbindungen in wässrigen Medien führten zur Untersuchung des Einflusses von Wasser, Sauerstoff und pH-Wert, um optimierte Synthesebedingungen zu entwickeln. Durch diese Studien gelang es die Anionen  $[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ ,  $[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$  und  $[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$  selektiv herzustellen und diese in verschiedenen Salzen zu isolieren. In Schema 3.1 ist dies grafisch zusammengefasst. Diese Verbindungen stellen ungewöhnlich stabile Vertreter mit elektronenpräziser Blei–Bor-Bindung dar, von denen es in der Literatur nur wenige Beispiele gibt.<sup>[13, 22, 48, 53, 115, 116]</sup>



Schema 3.1: Übersicht der Reaktionsbedingungen zu den borylierten Blei-Verbindungen mit den erhaltenen Molekülstrukturen im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Anionen der Molekülstrukturen abgebildet.

Der letzte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese polymerisierbarer Borat-Anionen, bzw. der nachträglichen Borylierung fluorierte Homo- und Heteropolymere. In Abbildung 3.6 ist die Synthese der hergestellten polymerisierbaren Borat-Anionen skizziert und die Molekülstrukturen der Borat-Anionen im Festkörper abgebildet.

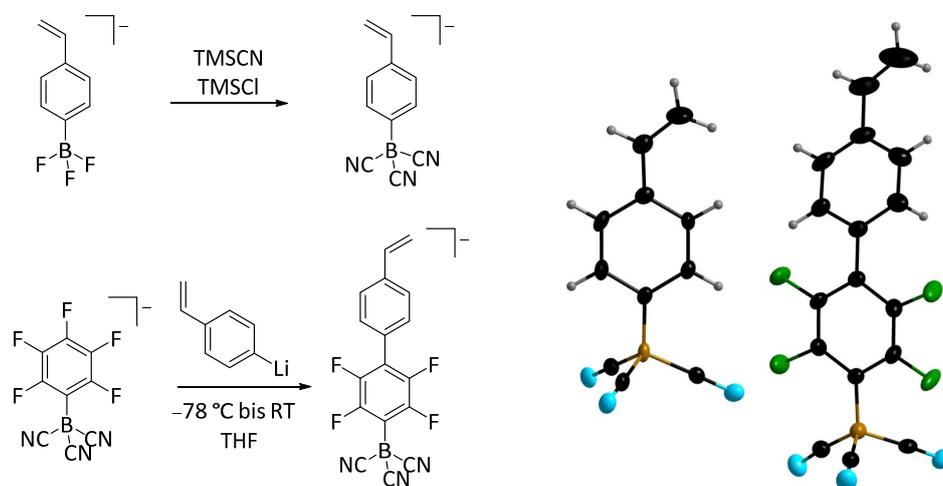
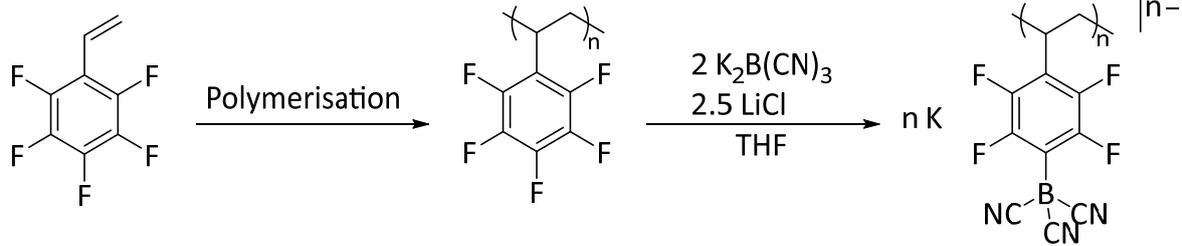


Abbildung 3.6: Skizzierte Synthesen der polymerisierbaren Borat-Anionen und die Anionen in den Kristallen  $K[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]$  (links) und  $K[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]$  (rechts) im Festkörper.

Über Suspensionspolymerisationen mit dem Quervernetzer Divinylbenzol in Kooperation mit der Firma Merck KGaA ist es gelungen, diese Borat-Anionen in polymere Strukturen einzubinden und Partikel zu bilden, die für den Einsatz als ionenchromatographisches Säulenmaterial geeignet scheinen. Weiterhin wurde ein Prozess entwickelt, in dem Polymere mit fluorierten Aromaten hergestellt und nachträglich in einem „Ein-Stufen-Prozess“ mit  $B(CN)_3$ -Gruppen funktionalisiert werden (Schema 3.2).



Schema 3.2: Polymerisierung von Pentafluorstyrol und nachträgliche Borylierung des polymeren Materials.

Mittels ausgewählten Polymerisationstechniken konnten Pentafluorstyrole mit unterschiedlich langen Ketten hergestellt und diese mit dem Dianion  $B(CN)_3^{2-}$  boryliert werden. Von diesen Ionomeren ist es gelungen, verschiedene organische und anorganische Salze zu isolieren. Unter anderem gelang es, Protonen-Salze der Ionomere herzustellen, die einen potentiellen Einsatz in protonenleitenden Membranen ermöglichen könnten.

## 4 SUMMARY

Since the isolation of the first boryl anion by Yamashita *et al.* a number of other boron-centered nucleophiles have been synthesized (Figure 4.1) and their reactivity investigated.<sup>[3-5, 7, 9, 11, 12, 15, 16, 18, 19, 22, 23]</sup>

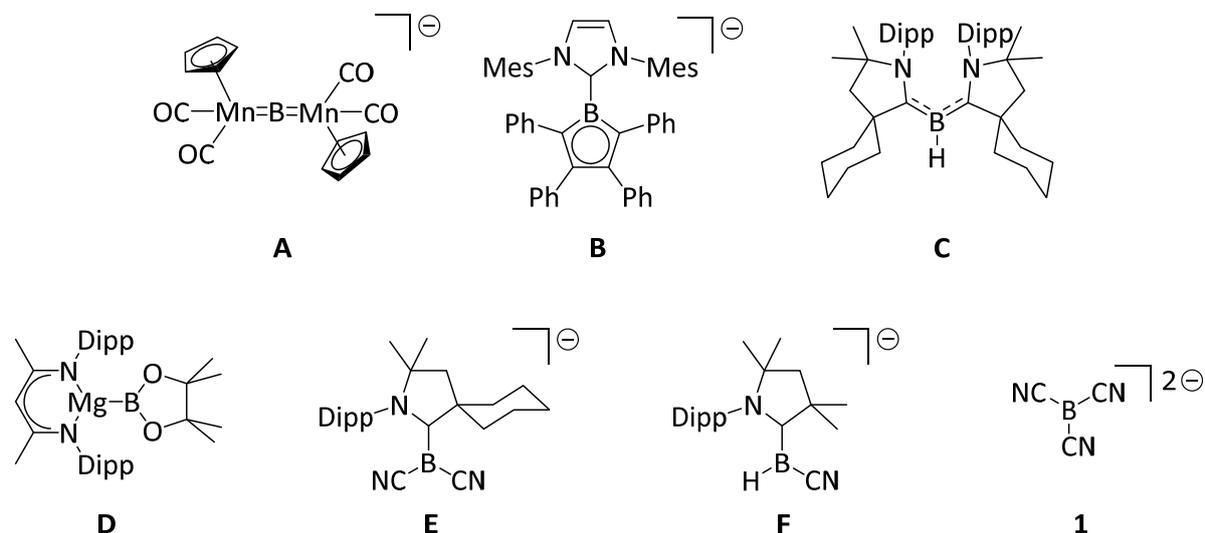


Figure 4.1: Selection of known anionic and neutral nucleophilic boron species.

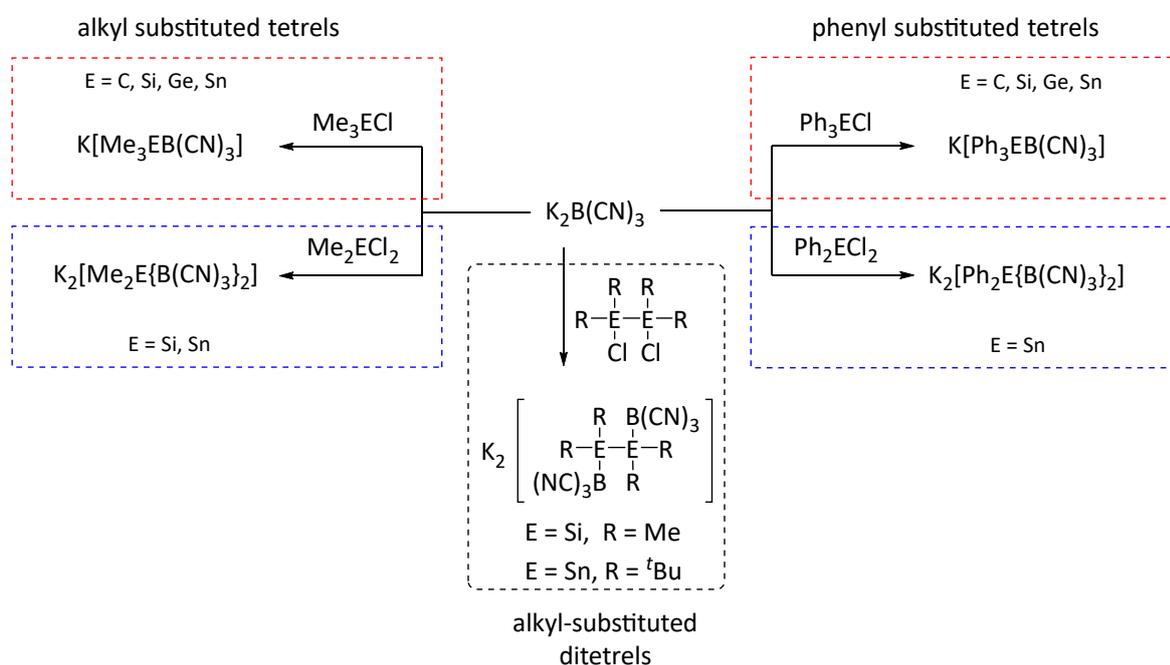
The dianionic compound  $B(CN)_3^{2-}$ , reported by Willner *et al.*, is unique given its twofold negative charge. The unusually high nucleophilicity of the compound was demonstrated in a number of studies.<sup>[18, 23, 27]</sup>

The reactivity of boron-centered nucleophiles towards main group elements has been examined numerous times but is still limited to a few examples.<sup>[14, 40-42, 44, 45]</sup>

The present work is concerned with the reactivity of the boron-centered nucleophile  $B(CN)_3^{2-}$  towards the Group 14 elements and the further chemistry of these novel tetrel tricyanoborate anions. A particular focus is placed on the synthesis and characterization of new compounds with electron-precise lead-boron bonds, which exhibit unexpectedly high chemical, electrochemical and thermal stabilities.

Furthermore, the synthesis of polymerizable tricyanoborate anions and their incorporation into polymers is presented. The last part of the work is concerned with the borylation of polymers that possess perfluorinated aryl groups and further metathesis reactions with organic and inorganic cations.

The reactions of the dianionic  $B(CN)_3^{2-}$  with the compounds of Group 14 can be divided into different categories, as depicted in Scheme 4.1.



Scheme 4.1: Overview of the reactions of the boron-centered nucleophile  $B(CN)_3^{2-}$  with different alkyl- and phenyl-substituted main group 4 elements.

The reactions of triaryl and trialkyl tetrel halides with  $K_2B(CN)_3$  leads selectively to the corresponding monoboryl anions  $[R_3EB(CN)_3]^-$  ( $E = Si, Ge, Sn$ ). The carbon analogues are not accessible with this route. In the reaction with  ${}^tBuCl$ ,  $B(CN)_3^{2-}$  acts as a base and  $[BH(CN)_3]^-$  and 2-methyl-1-propene are the only products. The anion  $[Me_3CB(CN)_3]^-$  is accessible via the reaction of  ${}^tBuLi$  with trimethyl borate and the subsequent fluorination and cyanation of the formed  $[Me_3CB(OMe)_3]^-$ . The reaction of  $K_2B(CN)_3$  with triphenylmethyl chloride leads to a mixture of various boron-containing species whereby the formation of  $[Ph_3CB(CN)_3]^-$  was proven via mass spectrometry. A selective isolation of the pure compound was not achieved. The reactions of  $K_2B(CN)_3$  with  $R_2SnCl_2$  ( $R = Ph, Me$ ) and  $Me_2SiCl_2$  led to the corresponding anions  $[R_2Sn\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$  and  $[Me_2Si\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$ . Reactions using derivatives of disilane dichlorides and distannane dichlorides provides the anions  $[R_4E_2\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$  ( $R = Me, E = Si; R = {}^tBu, E = Sn$ ). Figure 4.2 depicts the crystal structures of various borate anions of these categories.

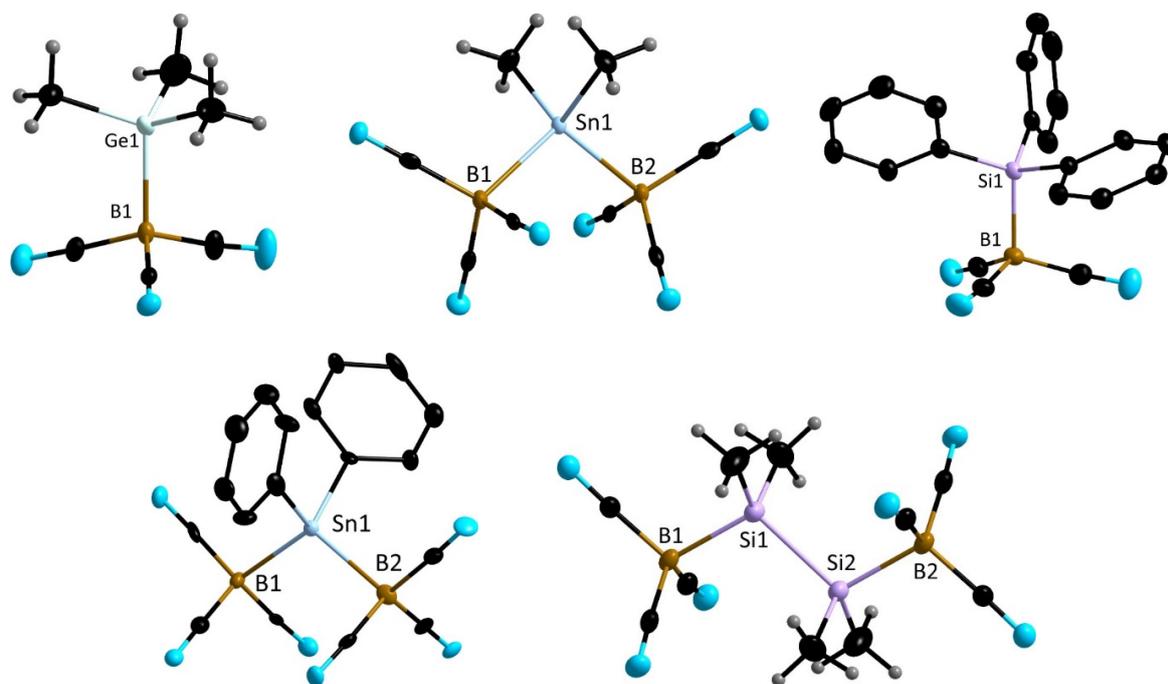


Figure 4.2: Crystal structures of the anions  $[\text{Me}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]^-$ ,  $[\text{Me}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ ,  $[\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]^-$ ,  $[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ ,  $[\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ .

The preparation of ionic liquids with the anions  $[\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^-$  ( $\text{E} = \text{C-Sn}$ ) was achieved in subsequent reactions. The physical properties of these  $[\text{EMIm}]^+$  salts were examined and showed an unusual trend of decreasing viscosity with increasing mass (Figure 4.3).

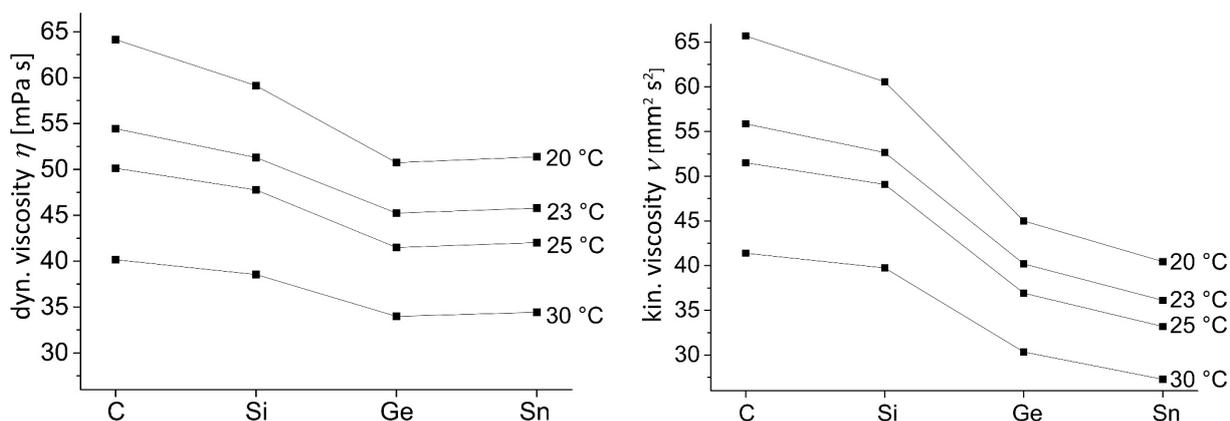


Figure 4.3: Temperature dependent dynamic and kinematic viscosity of ionic liquids of the form  $[\text{Me}_3\text{EB}(\text{CN})_3]^-$  ( $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ).

Using the example of the sterically more demanding triphenyl derivative  $[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]^-$  the isolation of a solid  $[\text{EMIm}]^+$  salt (at room temperature) was achieved. This salt melts at temperatures above 100 °C and is therefore classified as a non-classical ionic liquid.

The reaction of triphenyl lead halides with the dianion  $B(CN)_3^{2-}$  leads to the chemically and thermally very robust anion  $[Ph_3PbB(CN)_3]^-$  with an electron precise lead-boron bond (Figure 4.4).

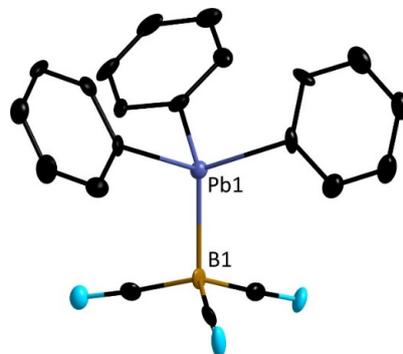
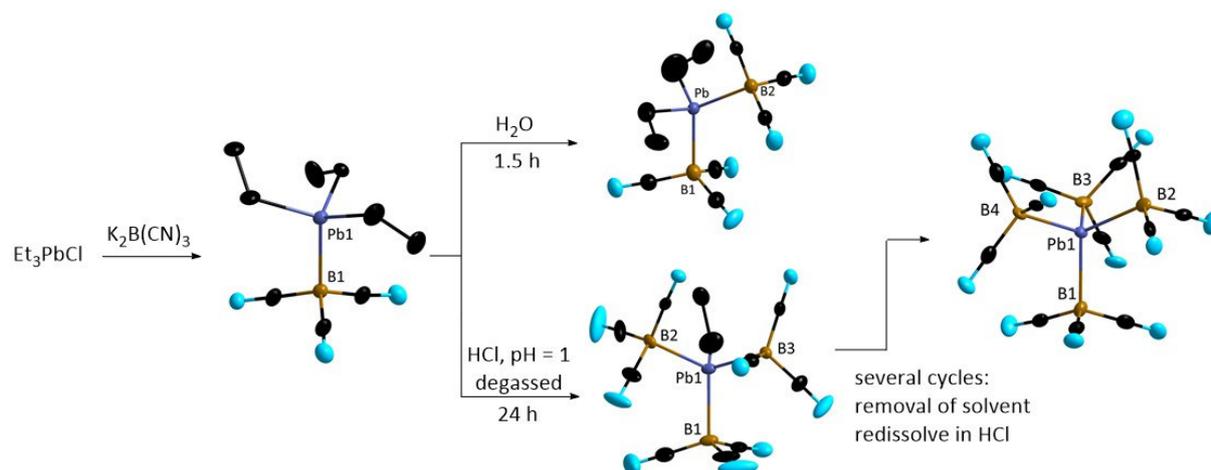


Figure 4.4: Crystal structure of  $[Ph_3PbB(CN)_3]^-$  in the salt  $[Ph_4P][Ph_3PbB(CN)_3]$ .

In the context of the reactions of  $K_2B(CN)_3$  with trimethyl lead halides, redistribution reactions as well as boryl group transfer reactions between the lead compounds were observed, forming the anions  $[Me_2Pb\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$  and  $[MePb\{B(CN)_3\}_3]^{3-}$ . The isolation of compounds with these anions was unsuccessful due to their high reactivity.

The derivative  $[Et_3PbB(CN)_3]^-$  proved to be more stable and could be isolated. Observation of the redistribution reaction in aqueous media led to an investigation of the influence of water, oxygen and the pH value, leading to optimized reaction conditions. These studies enabled the selective formation of  $[Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$ ,  $[EtPb\{B(CN)_3\}_3]^{3-}$ ,  $[Pb\{B(CN)_3\}_4]^{4-}$  and the isolation of various salts with these anions. The conditions are summarized in scheme 4.2.

These anions represent unusually stable compounds with electron-precise lead-boron bonds, which are very rare.<sup>[13, 22, 48, 53, 115, 116]</sup>



Scheme 4.2: Overview of the reaction conditions of the borylated lead compounds. Depicted are the crystal structures of the anions.

The last part of the present work is concerned with the synthesis of polymerizable borate anions, and the subsequent borylation of fluorinated homo- and heteropolymers. The synthesis and the crystal structures of the isolated polymerizable borate anions are depicted in Figure 4.5.

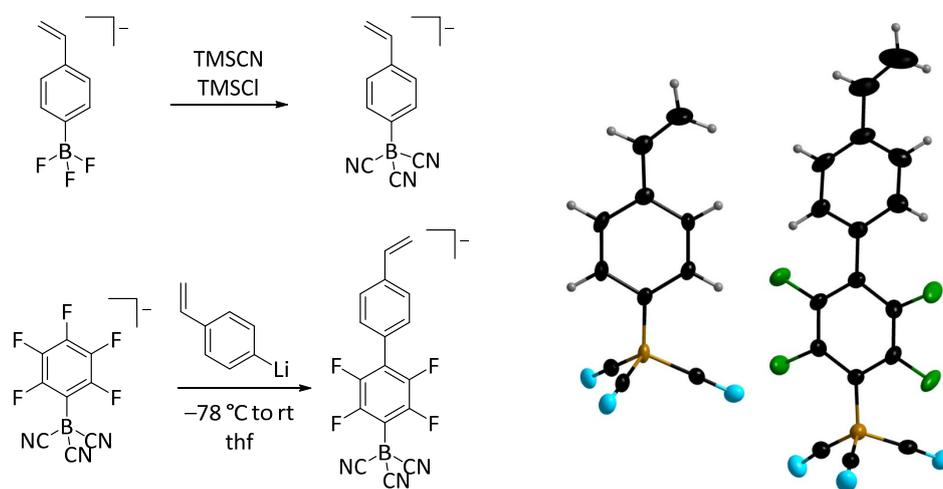
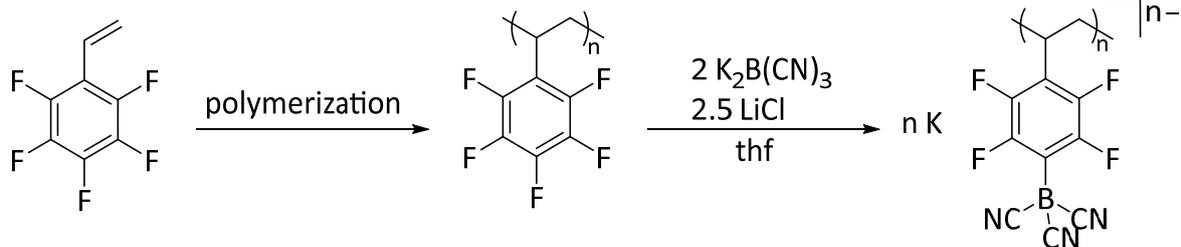


Figure 4.5: Synthesis and crystal structures of the anions of the polymerizable borate anions  $K[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]$  and  $K[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]$ .

In cooperation with Merck KGaA, the implementation of these anions was accomplished via suspension polymerization with the crosslinker divinylbenzene to form particles, that have potential for use as solid absorbents for ionochromatography.

Furthermore, a one-step process was developed for the post-functionalization of “ready-made” fluorinated polymers with B(CN)<sub>3</sub> groups (scheme 4.3).



*Scheme 4.3: Polymerization of pentafluorostyrene and subsequent borylation.*

Polymers of poly(pentafluorostyrene) differing in length and mass were made with the use of various polymerization techniques and were subsequently borylated with the dianion  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ . The isolation of several organic and inorganic salts of these ionomers was successful, including a protonated derivative which could potentially be used as a proton conductor.

### 5 EXPERIMENTELLER TEIL

#### 5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

##### Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern nicht gesondert in den Versuchsdurchführungen aufgeführt, wurden alle Arbeitsschritte bei Raumtemperatur durchgeführt. Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit von einigen eingesetzten und dargestellten Substanzen wurden alle Arbeitsvorgänge mit diesen Substanzen unter Luftausschluss durchgeführt. Hierfür wurden die Experimente mit diesen Substanzen in getrockneten Lösemitteln unter Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0, Firma Linde) mit Hilfe der Schlenk-Technik an einer modifizierten Stockschen Vakuumappartur mit Glasventilen mit PTFE-Spindeln (Young, London und Rettberg, Göttingen) durchgeführt.<sup>[195-197]</sup> Die verwendeten Glasgeräte wurden bis zur Verwendung in einem Trockenschrank bei 90°C gelagert. Das verwendete Argon wurde ohne weitere Trocknung eingesetzt. Die Einwaage luft- und hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgte in Inertgasboxen der Firma Innovative Technology.

##### Lösemittel

Die für Synthesen von hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Substanzen verwendeten Lösemittel wurden nach den gängigen Verfahren getrocknet, destilliert und unter Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0, Linde) in geeigneten Rundkolben mit Glasventilen und PTFE-Spindeln (Young, London und Rettberg, Göttingen) aufbewahrt.<sup>[198]</sup> Lösemittel für physikalische Messungen wurde in handelsüblichen Glasgefäßen erworben, nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter Schutzgasatmosphäre gelagert. Der Restwassergehalt der getrockneten Lösemittel wurde durch Titration nach Karl-Fischer mit einem 831 KF COULOMETER der Firma Metrohm ermittelt.

##### Startmaterialien

Die für die Synthesen eingesetzten Chemikalien wurden von kommerziellen Anbietern erworben und in der Regel ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Die verwendeten Chemikalien Styrol, 4-Chlorstyrol, 2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol und 1,4-Divinylbenzol wurden vor Polymerisations-Reaktionen destilliert und unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss gelagert. Azobis(isobutyronitril) wurde vor Verwendung aus Methanol umkristallisiert und

unter Lichtausschluss bei 6 °C gelagert.  $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ <sup>[25]</sup> und  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$ <sup>[23]</sup> wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

### 5.2 Analytik

#### Kernresonanzspektroskopie

##### *Kernresonanzspektroskopie in Lösung:*

Die  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 500 ( $^1\text{H}$ , 500.1 MHz,  $^{11}\text{B}$ , 160.4 MHz,  $^{13}\text{C}$ , 125.7 MHz,  $^{19}\text{F}$ , 470.5 MHz,  $^{29}\text{Si}$ , 99.3 MHz,  $^{119}\text{Sn}$ , 186.5 MHz,  $^{207}\text{Pb}$ , 104.6 MHz), Bruker Avance 400 ( $^1\text{H}$ , 400.4 MHz,  $^{11}\text{B}$ , 128.5 MHz,  $^{13}\text{C}$  100.7 MHz,  $^{19}\text{F}$ , 376.8 MHz) und Bruker DRX-300 ( $^1\text{H}$ , 300.1 MHz,  $^{11}\text{B}$ , 99.8 MHz,  $^{13}\text{C}$ , 75.4,  $^{29}\text{Si}$ , 59.6 MHz,  $^{207}\text{Pb}$  62.7 MHz) aufgenommen. Spektren von oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden unter inerten Bedingungen in NMR-Rohren mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young, London) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in „parts per million“ (ppm) angegeben. Die Restprotonensignale der deuterierten Lösemittel beziehungsweise ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale dienten als interne Referenz wie folgt<sup>[199]</sup>:

$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ :	$\delta(^1\text{H})$ : 2.05 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ : 29.84 ppm.
$\text{CD}_3\text{CN}$ :	$\delta(^1\text{H})$ : 1.94 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ : 1.32 ppm.
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ :	$\delta(^1\text{H})$ : 2.50 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ : 39.52 ppm.
$\text{THF-D}_8$ :	$\delta(^1\text{H})$ : 1.72 und 3.58 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ : 25.31 ppm.
$\text{D}_2\text{O}$ :	$\delta(^1\text{H})$ : 4.79 ppm.

Die Referenzierung der Spektren von Heterokernen beziehen sich auf externe Standards wie folgt<sup>[200]</sup>:

$^1\text{H}$ -NMR:	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
$^{13}\text{C}$ -NMR:	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
$^{11}\text{B}$ -NMR:	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$
$^{19}\text{F}$ -NMR:	$\text{CFCl}_3$
$^{29}\text{Si}$ -NMR:	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
$^{119}\text{Sn}$ -NMR:	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$
$^{207}\text{Pb}$ -NMR:	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$

Für die Angabe der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen getroffen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, okt = Oktett, non = Nonett, dez = Dezett, qdez = Quartett von Dezetts, m = Multiplett, br = breit, quar = quartär.

### *Kernresonanzspektroskopie am Festkörper:*

Die MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen (MAS = magic angle spinning) im Festkörper wurden bei 22 °C mit einem DSX 400 ( $^1\text{H}$ : 400.1 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 128.4 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 376.5 MHz) der Firma Bruker durchgeführt. Chemische Verschiebungen der Resonanzen werden in ppm (parts per million) angegeben und sind auf Adamantan als externen Standard bezogen (Tiefeld-Signal  $\delta(^{13}\text{C})$ : 38.48 ppm)

### **Schwingungsspektroskopie**

Die Aufnahmen von IR-Spektren erfolgte mit einem Bruker Alpha Spektrometer mit der ATR-Technik (Diamant- oder Germanium-Kristall) mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$ , bzw.  $1\text{ cm}^{-1}$  und einem Messbereich von 500 bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte mit einem Bruker IFS-120 mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  und einer Anregungswellenlänge von 1064 nm (Nd/YAG Laser) in einem Messbereich von 200 bis  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Einteilung der Signalintensitäten wird unterteilt in: vs (very strong; sehr stark), s (strong; stark) m (medium; mittel), w (weak; schwach), vw (very weak; sehr schwach).

### **Massenspektrometrie**

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden mit einem Thermo Scientific Extractive Plus Massenspektrometer mit einem Orbitrap Mass Analyzer und Ionisation durch ESI-Verfahren (Elektronensprayionisation) durchgeführt. Massenspektrometrische Untersuchungen durch Ionisation mittels MALDI-Verfahren (Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung) wurden mit einem Bruker Daltonics Autoflex II Spektrometer durchgeführt.

### **Elementaranalyse**

Die C,H,N,S,-Elementaranalysen wurden mit einem Elementar Varion Micro Cube durch Verbrennungsanalyse durchgeführt. Bor- und Fluor-Elementaranalysen wurden in einem externen Labor (Firma Kolbe, Mühlheim an der Ruhr) durchgeführt. Die Analyseergebnisse sind in Gewichtsprozent angegeben.

### Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit einem Potentiostaten Autolab PGSTAT30 der Firma Metrohm durchgeführt. Als Zelle wurde eine Standard-Drei-Elektroden-Anordnung verwendet mit einer Platin-Gegen-Elektrode (Länge: 5 cm, Drahtdurchmesser: 0.5 mm, Fläche: 89.5 mm<sup>2</sup>) und einer Referenzelektrode RE-7 *non aqueous reference electrode* (Ag/Ag<sup>+</sup>), Junction: Vycor glass und Silberdraht in einer 0.1 molaren [TBA][PF<sub>6</sub>], 0.01 molaren AgNO<sub>3</sub> Acetonitril-Lösung. Als Arbeitselektroden wurde eine ESA EE047 GC-Elektrode (GC = glassy carbon) in Glas mit 6 mm Außen- und 3 mm Innendurchmesser und einer Fläche von 7.07 mm<sup>2</sup> benutzt. Die Probenkonzentration in einer 0.1 molare [TBA][PF<sub>6</sub>]-Acetonitril betrug 1·10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Die Messungen wurden gegen den internen Standard Ferrocen referenziert. Die Auswertung der Cyclovoltogramme erfolgte mit den Programmen Nova 1.10 und Nova 1.11.

### Viskosität

Viskositätsmessungen und Dichtebestimmungen wurden mit einem Kugelroll-Viskosimeter Lovis und DMA 4100 M der Firma Anton Paar durchgeführt mit einem Kapillardurchmesser von 1.8 mm.

### Thermische Analysen

DTA/TG-Messungen (Differentialthermoanalyse/Thermogravimetrie) und DSC-Messungen (Differenz-Scanning-Kalorimetrie) wurden mit den Differenzkalorimetern DSC214 Polyma, DSC 204 F1 Phoenix und STA 409 der Firma Netzsch mit Heizraten von 5 bzw. 10 K·min<sup>-1</sup> durchgeführt.

### GPC-Messungen:

Die GPC-Messungen der ungeladenen Polymere wurden mit einem SECcurity GPC System (1260 Infinity) der Firma Agilent, mit zwei Detektoren (Lichtbrechung und Refraktometer) durchgeführt. Als Lösemittel wurde THF mit einer Fließrate von 1.0 mL·min<sup>-1</sup> ohne zusätzliche Salze verwendet. Die GPC-Messungen der neutralen Polymere und der borylierten Ionomere wurden mit einer GPC Anlage der Firma *Polymer Standard Service SECurity* (PSS, Mainz) gemessen, mit einem MDS RI Detektor (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) mit einer vorgeschalteten 50 mm GRAM Säule (Porengröße 30 Å) und einer 300 mm GRAM Säule (Porengröße 1000 Å). Das DMF wurde mit Lithiumbromid versetzt (Konzentration 1.0 g L<sup>-1</sup>)

und die Säulen auf 40 °C erwärmt. Die Kalibrierung erfolgt gegen einen Polyethylenglykol-Standard mit einer Molmassenverteilung von 106 g mol<sup>-1</sup> bis 1015 kg mol<sup>-1</sup>.

### **Einkristallstrukturanalysen**

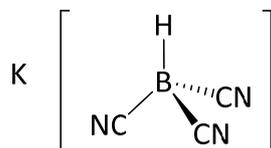
Die Strukturanalyse an Einkristallen erfolgte mit einem Bruker X8-Apex II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor oder einem Bruker SMART Diffraktometer mit APEX-Detektor. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre mit feststehender Anode oder Drehanode mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) und nachgeschaltetem Graphit- beziehungsweise Multilayer-Monochromator. Die Kristallstrukturanalyse an Einkristallen der Verbindungen K[Ph<sub>3</sub>SiB(CN)<sub>3</sub>] erfolgte bei einer Temperatur von 300 K mit einem Bruker D8 Quest Kappa Diffraktometer mit einem Photon100 CMOS-Detektor mit Mehrschichtspiegeln monochromatisierter 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 F2 (SHELXL).<sup>[201-203]</sup> Alle Atome mit der Ausnahme von Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Für CH- und BH-Bindungslängen und -winkel wurden idealisierte Werte verwendet.

### 5.3 Synthesen

#### 5.3.1 Synthese der Edukt-Borate

##### Synthese von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ <sup>[25]</sup>



In einem 2 L Dreihalskolben mit KPG-Rührer, 250 mL Tropftrichter und einem Rückflusskühler wurde Natriumborhydrid (40.0 g, 1.06 mol) in THF (350 mL) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Suspension wurde innerhalb von drei Stunden Propionsäure (237.0 g, 239.5 mL, 3.20 mol, 3.02 Äq.) getropft und der entstehende Wasserstoff abgeleitet. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurden Trimethylsilylcyanid (358.1 g, 451.6 mL, 3.61 mol, 3.40 Äq.) und Trimethylsilylchlorid (8.54 g, 10.0 mL, 78.6 mmol, 0.07 Äq.) zugesetzt und die Reaktionsmischung unter Rühren 20 h auf 65 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Dichlormethan (300 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff in Salzsäure (800 mL, 15%ig) gelöst, eine Stunde bei 50 °C gerührt und die Reaktionslösung mit Diethylether (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden portionsweise mit Kaliumcarbonat (200 g) versetzt und der Diethylether dekantiert. Der Rückstand wurde mit THF (3 x 300 mL) extrahiert und die vereinigten THF-Phasen anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Aceton (300 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile durch Filtration entfernt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum auf ca. 150 mL eingeeengt und mit Dichlormethan (600 mL) versetzt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

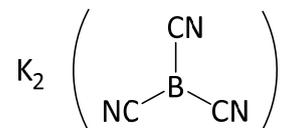
Ausbeute: 109 g (0.84 mol, 79%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (400.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 1.99$  ppm (q,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 100$  Hz, 1H).

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.0$  ppm (d,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 100$  Hz, 1B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.0$  ppm (s, 1B).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 128.8$  ppm (q,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65$  Hz, 3C, CN).

**Synthese von  $K_2B(CN)_3$** <sup>[23]</sup>

Zu einer Lösung von  $K[BH(CN)_3]$  (30.0 g, 0.23 mol) in THF (150 mL) wurde eine Lösung von Kaliumhexamethyldisilazid (51.0 g, 0.26 mol, 1.1 Äq.) in THF (150 mL) gegeben und die Reaktionsmischung in einem geschlossenen Gefäß 16 Stunden bei 85 °C gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit THF (100 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 38.5 g (0.22 mol, 97%) eines gelben Feststoffs.

Für eine Analyse wurde  $K_2B(CN)_3$  mit  $D_2O$  zum entsprechenden  $K[BD(CN)_3]$  umgesetzt und anschließend NMR-spektroskopisch vermessen.

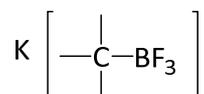
**$^{11}B$ -NMR** (128.4 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = -40.0$  ppm (t,  $^1J(^{11}B, ^2D) = 15$  Hz, 1B),  $-40.0$  (d,  $^1J(^{11}B, ^1H) = 99$  Hz, 1B)

**$^{11}B\{^1H\}$ -NMR** (128.4 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = -40.0$  ppm (t,  $^1J(^{11}B, ^2D) = 15$  Hz, 1B).

**$^{13}C$ -NMR** (100.6 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = 128.8$  ppm (q,  $^1J(^{13}C, ^{11}B) = 64$  Hz, 3C, CN).

### 5.3.2 Synthesen alkylsubstituierter Tetrel-Borate

#### Synthese von $\text{K}[\text{Me}_3\text{CBF}_3]$ <sup>[204]</sup>



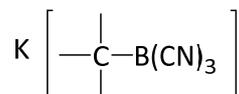
$\text{B}(\text{OMe})_3$  (9.00 g, 86.6 mmol, 9.75 mL) wurde in Diethylether (75 mL) gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurde *tert*-Butyllithium (40 mL, 68.0 mmol,  $1.7\text{ mol L}^{-1}$  in Pentan) innerhalb von 20 Minuten zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, der zurückgebliebene Feststoff mit Kaliumhydrogendifluorid (101.5 g, 1.29 mol, 15 Äq.) versetzt und in wasserfreiem Fluorwasserstoff über Nacht gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in Acetonitril (30 mL) gelöst, mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet und alle nicht löslichen Bestandteile abfiltriert. Anschließend wurde das Filtrat auf 10 mL eingengt und mit Dichlormethan (100 mL) versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Dichlormethan (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.58 g (9.63 mmol, 14%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (400.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 0.69\text{ ppm}$  (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 5.8\text{ ppm}$  (q,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 65\text{ Hz}$ , 1B).

$^{19}\text{F-NMR}$  (376.7 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = -153.4\text{ ppm}$  (m, 3F,  $\text{BF}_3$ ).

Synthese von  $K[Me_3CB(CN)_3]$ 

$K[Me_3CBF_3]$  (1.58 g, 9.63 mmol) wurde in einer Mischung aus Trimethylsilylcyanid (11.9 g, 15.0 mL, 0.12 mol) und Trimethylsilylchlorid (1.28 g, 1.50 mL, 11.8 mmol) gelöst und vier Tage bei 100 °C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Wasser (15 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde mit Wasserstoffperoxid (1 mL, 35%) und Kaliumcarbonat (1.00 g, 7.23 mmol) versetzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde bis zur Bildung eines farblosen Niederschlages eingeeengt und mit THF (5 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt und mit Dichlormethan (75 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Dichlormethan (2 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.21 g (6.54 mmol, 68%) eines farblosen Feststoffs.

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = 0.84 ppm (s, 9H,  $CH_3$ ).

$^{11}B$ -NMR (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -25.6 ppm (s, 1B).

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -25.6 ppm (s, 1B).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = 130.0 (q,  $^1J(^{13}C, ^{11}B) = 63.1$  Hz, 3C, CN), 28.6 (s, 3C,  $CH_3$ ), 19.8 ppm (q,  $^1J(^{13}C, ^{11}B) = 44.7$  Hz, 1C,  $C_{quar}B$ ).

$^{13}C\{^{11}B, ^1H\}$ -NMR (75.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = 130.2 (s, 3C, CN), 28.8 (s, 3C,  $CH_3$ ), 20.0 ppm (s, 1C,  $C(CH_3)_3$ ).

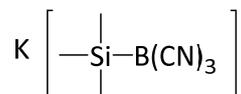
IR (ATR): 2189 (vs,  $\nu(C\equiv N)$ ), 1190  $cm^{-1}$  (vw,  $\nu(C-C)$ ).

Raman: 2212 (vs,  $\nu(C\equiv N)$ ), 1210  $cm^{-1}$  (vw,  $\nu(C-C)$ ).

Elementaranalyse berechnet für  $C_7H_9BKN_3$  [185.07 g  $mol^{-1}$ ]: C 45.43, H 4.90, N 22.70%;

gefunden: C 45.22, H 5.05, N 22.75%.

### Synthese von $K[Me_3SiB(CN)_3]$



Zu einer Suspension von  $K_2B(CN)_3$  (306 mg, 1.83 mmol) in THF (10 mL) wurde Trimethylsilylchlorid (300 mg, 351  $\mu$ L, 1.83 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene orangene Rückstand in THF (10 mL) aufgenommen. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration über Celite® entfernt, das Filtrat auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt und mit Dichlormethan (50 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Dichlormethan (2 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 250 mg (1.24 mmol, 86%) eines farblosen Feststoffs.

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = 0.03 ppm (s,  $^2J(^{29}Si, ^1H)$  = 6.5 Hz, 9H,  $CH_3$ ).

$^{11}B$ -NMR (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -39.9 ppm (s, 1B).

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -39.9 ppm (s, 1B).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = 129.1 (q,  $^1J(^{13}C, ^{11}B)$  = 64.4 Hz, 3C, CN), -2.5 ppm (s,  $^1J(^{29}Si, ^{13}C)$  = 45.6 Hz, 3C,  $CH_3$ ).

$^{13}C\{^{11}B, ^1H\}$ -NMR (75.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = 129.1 (s, 3C, CN), -2.6 ppm (s,  $^1J(^{29}Si, ^{13}C)$  = 46.2 Hz, 3C,  $CH_3$ ).

$^{29}Si$ -NMR (99.3 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -6.5 ppm (q,  $^1J(^{29}Si, ^{11}B)$  = 53.2 Hz, 1Si).

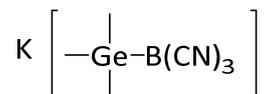
$^{29}Si\{^{11}B, ^1H\}$ -NMR (59.6 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -6.3 ppm (s, 1Si).

IR (ATR): 2198 (vs,  $\nu(C\equiv N)$ ), 856  $cm^{-1}$  (vs,  $\nu(Si-C)$ ).

Raman: 2198 (vs,  $\nu(C\equiv N)$ ), 620 (vw,  $\nu(Si-C)$ ), 392  $cm^{-1}$  (vw,  $\nu(Si-C)$ ).

Elementaranalyse berechnet für  $C_6H_9BKN_3Si$  [ $201.15 g mol^{-1}$ ]: C 35.83, H 4.51, N 20.89%;

gefunden: C 35.00, H 4.63, N 21.45%.

**Synthese von  $K[Me_3GeB(CN)_3]$** 

Zu einer Suspension von  $K_2B(CN)_3$  (300 mg, 1.80 mmol) in THF (15 mL) wurde Trimethylgermylchlorid (300 mg, 242  $\mu$ L, 1.96 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration über Celite® entfernt, das Filtrat auf ein Volumen von 3 mL eingeeengt und mit Dichlormethan (50 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Dichlormethan (2 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 280 mg (1.14 mmol, 63%) eines farblosen Feststoffs.

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = 0.13 ppm (s, 9H,  $CH_3$ ).

$^{11}B$ -NMR (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -39.9 ppm (s, 1B).

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -39.9 ppm (s, 1B).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = 128.9 (q,  $^1J(^{13}C, ^{11}B)$  = 69 Hz, 3C, CN), -3.0 ppm (s, 3C,  $CH_3$ ).

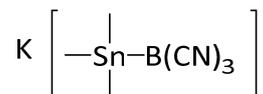
$^{13}C\{^{11}B, ^1H\}$ -NMR (75.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = 128.9 (s, 3C, CN), -3.0 ppm (s, 3C,  $CH_3$ ).

IR (ATR): 2198 (vs,  $\nu(C\equiv N)$ ), 595 (vs,  $\nu(Ge-C)$ ) 562  $cm^{-1}$  (vs,  $\nu(Ge-C)$ )

Raman: 2198 (vs,  $\nu(C\equiv N)$ ), 596 (w,  $\nu(Ge-C)$ ), 564  $cm^{-1}$  (w,  $\nu(Ge-C)$ ).

Elementaranalyse berechnet für  $C_6H_9BKN_3Ge$  [245.69 g  $mol^{-1}$ ]: C 29.33, H 3.69, N 17.10%;  
gefunden: C 29.15, H 3.79, N 17.23%.

### Synthese von $K[Me_3SnB(CN)_3]$



Zu einer Suspension von  $K_2B(CN)_3$  (300 mg, 1.80 mmol) in THF (15 mL) wurde Trimethylzinnchlorid (394 mg, 1.98 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration über Celite® entfernt, das Filtrat auf ein Volumen von 3 mL eingeeengt und mit Dichlormethan (75 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Dichlormethan (2 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 350 mg (1.20 mmol, 75%) eines farblosen Feststoffs.

**$^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = -0.06$  ppm (s,  $^2J(^{119}Sn, ^1H) = 48.5$  Hz,  $^2J(^{117}Sn, ^1H) = 46.6$  Hz, 9H,  $CH_3$ ).

**$^{11}B$ -NMR** (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = -43.2$  ppm (s,  $^1J(^{119}Sn, ^{11}B) = 448.8$  Hz,  $^1J(^{117}Sn, ^{11}B) = 429.0$  Hz,  $^1J(^{115}Sn, ^{11}B) = 393.5$  Hz,  $^1J(^{13}C, ^{11}B) = 72.3$  Hz, 1B)

**$^{11}B\{^1H\}$ -NMR** (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = -43.2$  ppm (s,  $^1J(^{119}Sn, ^{11}B) = 448.8$  Hz,  $^1J(^{117}Sn, ^{11}B) = 429.0$  Hz,  $^1J(^{115}Sn, ^{11}B) = 393.5$  Hz,  $^1J(^{13}C, ^{11}B) = 72.3$  Hz, 1B)

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.7 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 129.1$  (q,  $^1J(^{13}C, ^{11}B) = 72$  Hz, 3C, CN),  $-11.1$  ppm (s,  $^1J(^{119/117}Sn, ^{11}B) = 251.2$  Hz, 3C,  $CH_3$ ).

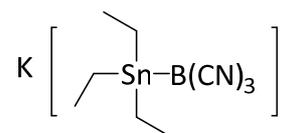
**$^{13}C\{^{11}B, ^1H\}$ -NMR** (75.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 129.2$  (s, 3C, CN),  $-11.2$  ppm (s,  $^1J(^{119}Sn, ^{13}C) = 263.4$  Hz,  $^1J(^{117}Sn, ^{13}C) = 251.9$  Hz, 3C,  $CH_3$ ).

**$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR** (186.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = -54.3$  ppm (q,  $^1J(^{119}Sn, ^{11}B) = 448.5$  Hz, sept,  $^1J(^{119}Sn, ^{10}B) = 150.1$  Hz).

**IR** (ATR): 2189 (vs,  $\nu(C\equiv N)$ ), 522 (vs,  $\nu(Sn-C)$ ), 503  $cm^{-1}$  (vs,  $\nu(Sn-C)$ ).

**Raman**: 2193 (vs,  $\nu(C\equiv N)$ ), 523 (w,  $\nu(Sn-C)$ ), 506  $cm^{-1}$  (m,  $\nu(Sn-C)$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_6H_9BKN_3Sn$  [291.77 g  $mol^{-1}$ ]: C 24.70, H 3.11, N 14.67%;  
gefunden: C 23.93, H 3.16, N 14.67%.

Synthese von  $\text{K}[\text{Et}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$ 

Zu einer Suspension von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  (500 mg, 2.99 mmol) in THF (20 mL) wurde Triethylzinnchlorid (758 mg, 3.14 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration über Celite® entfernt, das Filtrat auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt und mit Dichlormethan (75 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Dichlormethan (2 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 750 mg (2.25 mmol, 75%) eines farblosen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 1.25$  (t,  $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8.0$  Hz,  $^2J(^{119}\text{Sn},^1\text{H}) = 65.8$  Hz,  $^2J(^{117}\text{Sn},^1\text{H}) = 63.0$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 0.89 (q,  $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8.0$  Hz,  $^2J(^{119/117}\text{Sn},^1\text{H}) = \text{n.a.}$ , 6H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = -44.2$  ppm (s,  $^1J(^{119}\text{Sn},^{11}\text{B}) = 416.4$  Hz,  $^1J(^{117}\text{Sn},^{11}\text{B}) = 398.4$  Hz,  $^1J(^{115}\text{Sn},^{11}\text{B}) = 366.4$  Hz, 1B)

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (160.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = -44.2$  ppm (s,  $^1J(^{119}\text{Sn},^{11}\text{B}) = 416.4$  Hz,  $^1J(^{117}\text{Sn},^{11}\text{B}) = 398.4$  Hz,  $^1J(^{115}\text{Sn},^{11}\text{B}) = 366.4$  Hz, 1B)

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.7 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 129.4$  (q,  $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 72$  Hz, 3C, CN), 11.1 (s,  $^2J(^{119/117}\text{Sn},^{13}\text{C}) = 22.2$  Hz, 3C,  $\text{CH}_3$ ), 0.6 ppm (s,  $^1J(^{119/117}\text{Sn},^{13}\text{C}) = 255.7$  Hz, 3C,  $\text{CH}_2$ ).

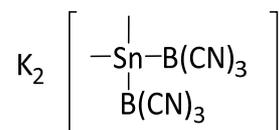
**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (186.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = -49.5$  ppm (q,  $^1J(^{119}\text{Sn},^{11}\text{B}) = 416.6$  Hz, sept,  $^1J(^{119}\text{Sn},^{10}\text{B}) = 139.1$  Hz, 1Sn).

**IR** (ATR): 2188 (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 503  $\text{cm}^{-1}$  (vs,  $\nu(\text{Sn}-\text{C})$ ).

**Raman**: 2191  $\text{cm}^{-1}$  (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 503 (w,  $\nu(\text{Sn}-\text{C})$ ), 486  $\text{cm}^{-1}$  (vw,  $\nu(\text{Sn}-\text{C})$ ).

### 5.3.3 Synthese alkylsubstituierter Tetrel-Bisborate

#### Synthese von $K_2[Me_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$



$K_2B(CN)_3$  (456 mg, 2.73 mmol) und Dichlordimethylstannan (300 mg, 1.36 mmol) wurden in THF (15 mL) bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration über Celite® entfernt und das Filtrat unter vermindertem Druck getrocknet. Der Rückstand wurde in Aceton (20 mL) aufgenommen und erneut über Celite® filtriert. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 160 mg (0.39 mmol, 29%) eines farblosen Feststoffs.

**$^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = -0.12$  ppm (s,  $^2J(^{119}Sn, ^1H) = 42.9$  Hz,  $^2J(^{117}Sn, ^1H) = 41.3$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

**$^{11}B$ -NMR** (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = -43.4$  ppm (s,  $^1J(^{119}Sn, ^{11}B) = 388.3$  Hz,  $^1J(^{117}Sn, ^{11}B) = 375.5$  Hz, 2B).

**$^{11}B\{^1H\}$ -NMR** (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = -43.4$  ppm (s,  $^1J(^{119}Sn, ^{11}B) = 388.3$  Hz,  $^1J(^{117}Sn, ^{11}B) = 375.5$  Hz, 2B).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.7 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 130.0$  (q,  $^1J(^{13}C, ^{11}B) = 72$  Hz, 6C, CN),  $-12.1$  ppm (s,  $^1J(^{119/117}Sn, ^{13}C) = 189.4$  Hz, 2C,  $CH_3$ ).

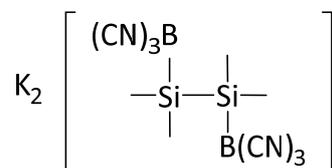
**$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR** (186.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = -120.4$  ppm (sept,  $^1J(^{119}Sn, ^{11}B) = 391$  Hz, 1Sn).

**IR** (ATR): 2189 (vs,  $\nu(C\equiv N)$ ), 538 (vs,  $\nu(Sn-C)$ ), 525  $cm^{-1}$  (vs,  $\nu(Sn-C)$ ).

**Raman**: 2200 (vs,  $\nu(C\equiv N)$ ), 524 (w,  $\nu(Sn-C)$ ), 525  $cm^{-1}$  (w,  $\nu(Sn-C)$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_8H_6B_2K_2N_6Sn$  [ $404.70$  g  $mol^{-1}$ ]: C 23.74, H 1.49, N 20.77%; gefunden: C 24.19, H 1.40, N 20.02%.

## 5.3.4 Synthese alkylsubstituierter Tetrel-Tetrel-Borate

**Synthese von  $K_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$** 

Zu einer Suspension von  $K_2B(CN)_3$  (3.59 g, 21.5 mmol) und LiCl (150 mg, 3.53 mmol) in THF (100 mL) wurde 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan (2.01 g, 1.83 mL, 10.7 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Feststoff wurde filtriert und mit THF (2 x 5 mL) gewaschen. Der verbleibende farblose Feststoff wurde in Aceton (30 mL) gelöst, über Celite® filtriert und das Filtrat trockengezogen. Der farblose Rückstand wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.83 g (7.62 mmol, 71%) eines farblosen Feststoffs.

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = 0.31$  ppm (s,  $^2J(^{29}Si, ^1H) = 6.3$  Hz, 12H,  $CH_3$ ).

$^{11}B$ -NMR (160.5 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = -39.9$  ppm (s, br, 1B).

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = -39.9$  ppm (s, br, 1B).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = 131.0$  (m, 6C, CN),  $-5.5$  ppm (s,  $^1J(^{29}Si, ^{13}C) = 43.2$  Hz, 4C,  $CH_3$ ).

$^{13}C\{^{11}B, ^1H\}$ -NMR (75.5 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = 131.1$  (s, 6C, CN),  $-5.4$  ppm (s,  $^1J(^{29}Si, ^{13}C) = 40.5$  Hz, 4C,  $CH_3$ ).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (99.3 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = -26.4$  ppm (m, 2Si).

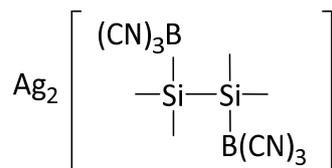
$^{29}Si\{^{11}B, ^1H\}$ -NMR (59.6 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = -26.3$  ppm (s, 2Si).

IR (ATR): 2194 (s,  $\nu(C\equiv N)$ ), 832  $cm^{-1}$  (vs,  $\nu(Si-C)$ ).

Raman: 2195 (vs,  $\nu(C\equiv N)$ ), 775  $cm^{-1}$  (vs,  $\nu(Si-C)$ ).

Elementaranalyse berechnet für  $C_{10}H_{12}B_2K_2N_6Si_2$  [ $372.23$  g  $mol^{-1}$ ]: C 32.27, H 3.25, N 22.58%; gefunden: C 32.24, H 3.26, N 20.82%.

**Synthese von  $Ag_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$**



$\text{K}_2[\text{Me}_4\text{Si}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  (300 mg, 0.80 mmol) wurden in Wasser (10 mL) gelöst, mit einer Lösung von  $\text{AgNO}_3$  (410.7 mg, 2.42 mmol) in Wasser (5 mL) versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 350 mg (0.68 mmol, 85%) eines beigen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 0.14$  ppm (s,  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 6.4$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = -39.9$  ppm (s, br, 1B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = -39.9$  ppm (s, br, 1B).

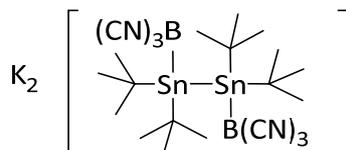
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 128.6$  (m, 6C, CN),  $-4.5$  ppm (s,  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 39.5$  Hz, 4C,  $\text{CH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (99.3 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = -26.9$  ppm (m, 2Si).

**IR** (ATR): 2194 (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2201 (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2176 (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ),  $836\text{ cm}^{-1}$  (vs,  $\nu(\text{Si-C})$ ).

**Raman**: 2221 (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2208 (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2197 (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ),  $751\text{ cm}^{-1}$  (w,  $\nu(\text{Si-C})$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Ag}_2\text{B}_2\text{N}_6\text{Si}_2$  [ $509.77\text{ g mol}^{-1}$ ]: C 23.56, H 2.37, N 16.49%;  
gefunden: C 23.66, H 2.34, N 16.19%.

Synthese von  $K_2[{}^t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ 

$K_2\text{B}(\text{CN})_3$  (123 mg, 0.73 mmol), 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyldistannan (198 mg, 0.36 mmol) und LiCl (25 mg, 0.59 mmol) wurden in THF (20 mL) 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration über Celite® entfernt, das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt und mit Dichlormethan (40 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 117 mg (0.18 mmol, 50%) eines farblosen Feststoffs.

${}^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 1.49$  ppm (s,  ${}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^1\text{H}) = 63.6$  Hz,  ${}^2J({}^{117}\text{Sn}, {}^1\text{H}) = 61.0$  Hz, 36H,  $\text{CH}_3$ ).

${}^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -42.8$  ppm (s, br, 1B).

${}^{11}\text{B}\{{}^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -42.8$  ppm (s, br, 1B).

${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 130.5$  (m, br, 6C, CN), 31.3 (s, 12C,  $\text{CH}_3$ ), 28.8 ppm (s,  ${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C}) = 238.9$ ,  ${}^1J({}^{117}\text{Sn}, {}^{13}\text{C}) = 227.4$ ,  ${}^2J({}^{119/117}\text{Sn}, {}^{13}\text{C}) = 21.5$  Hz, 4C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

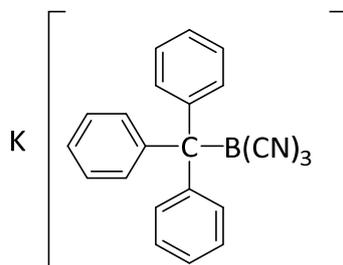
${}^{119}\text{Sn}\{{}^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (99.3 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -53.5$  ppm (m, 2Sn).

**IR** (ATR): 2217 (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 473  $\text{cm}^{-1}$  (vs,  $\nu(\text{Sn}-\text{C})$ ).

**Raman**: 2210  $\text{cm}^{-1}$  (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ).

### 5.3.5 Synthesen phenylsubstituierter Tetrel-Borate

#### Synthese von $K[Ph_3CB(CN)_3]$

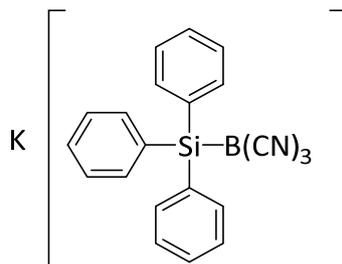


$K_2B(CN)_3$  (24.0 mg, 0.14 mmol), Triphenylchlormethan (40.0 mg, 0.14 mmol) und LiCl (2.00 mg, 47.1  $\mu\text{mol}$ ) wurden in THF- $D_8$  (0.60 mL) in einem Young-NMR Rohr suspendiert. Nach 15 Minuten wechselte die Farbe der Suspension von Gelb nach tief Rot. Während weiteren 16 Stunden bei Raumtemperatur wechselte die Farbe der Suspension von Rot zu Gelb.

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz, (THF- $D_8$ )):  $\delta = -27.4$  ppm

(-)-ESI-MS berechnet für  $[(C_6H_5)_3CB(CN)_3]^-$ : 322.1354(100), 331.1390(25), 333.1387(25),  
gefunden: 332.1368(100), 331.1404(25), 333.1401(25).

Mittels ESI-Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie konnte ein Gemisch mehrerer Borat-Anionen identifiziert und zugewiesen werden. Die Mischung enthält weiter die Borat-Anionen:  $[BH(CN)_3]^-$ ,  $[B(CN)_4]^-$ ,  $[BCl(CN)_3]^-$  sowie verschiedene, nicht Bor-Spezies.

Synthese von  $K[Ph_3SiB(CN)_3]$ 

$K_2B(CN)_3$  (300 mg, 1.79 mmol), Triphenylchlorsilan (555 mg, 1.88 mmol) und LiCl (50.0 mg, 1.18 mmol) wurden in THF (10 mL) 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration über Celite® entfernt, das Filtrat auf ein Volumen von 5 mL eingengt und mit Dichlormethan (60 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Dichlormethan (2 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 365 mg (0.94 mmol, 52%) eines farblosen Feststoffs

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = 7.68–7.65 (m, 6H, Aryl-CH), 7.38–7.30 (m, 9H, Aryl-CH)

$^{11}B$ -NMR (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -39.9 ppm (s, br, 1B).

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -39.9 ppm (s, br, 1B).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = 137.5 (s, 3C, Aryl-C), 136.8 (s, 6C, Aryl-C), 129.5 (s, 3C, Aryl-C), 128.6 (m, 3C, CN), 128.2 ppm (s, 6C, Aryl-C).

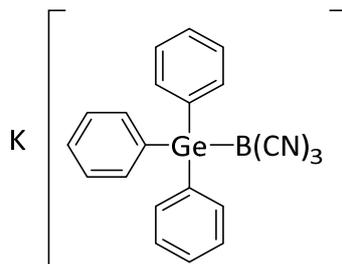
$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (99.3 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -15.5 ppm (m, 1Si).

IR (ATR): 2219 (w,  $\nu(C\equiv N)$ ), 1105  $cm^{-1}$  (s,  $\nu(Si-C)$ ).

Raman: 2222 (s,  $\nu(C\equiv N)$ ), 1098  $cm^{-1}$  (vs,  $\nu(Si-C)$ ).

Elementaranalyse berechnet für  $C_{21}H_{15}BKN_3Si$  [387.36 g mol $^{-1}$ ]: C 65.11, H 3.90, N 10.85%;  
gefunden: C 65.17, H 4.24, N 11.04%.

### Synthese von $K[Ph_3GeB(CN)_3]$



$K_2B(CN)_3$  (200 mg, 1.19 mmol) und Triphenylchlorgerman (426 mg, 1.26 mmol) wurden in THF (10 mL) 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration über Celite® entfernt, das Filtrat auf ein Volumen von 5 mL eingengt und mit Dichlormethan (75 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Dichlormethan (2 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 455 mg (1.05 mmol, 88%) eines farblosen Feststoffs.

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = 7.63 (m, 6H, Aryl-CH), 7.33–7.29 (m, 9H, Aryl-CH)

$^{11}B$ -NMR (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -39.9 ppm (s, br, 1B).

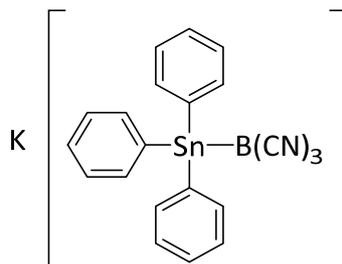
$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -39.9 ppm (s, br, 1B).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = 140.3 (s, 3C, Aryl-C), 136.2 (s, 6C, Aryl-C), 128.8 (s, 3C, Aryl-C), 128.5 (s, 6C, Aryl-C), 128.5 ppm (q,  $^1J(^{13}C, ^{11}B) = 68$  Hz, 3C, CN).

IR (ATR): 2206 (s,  $\nu(C\equiv N)$ ), 1088  $cm^{-1}$  (m,  $\nu(Ge-C)$ ).

Raman: 2206 (s,  $\nu(C\equiv N)$ ), 1090  $cm^{-1}$  (vs,  $\nu(Ge-C)$ ).

Elementaranalyse berechnet für  $C_{21}H_{15}BKN_3Ge \cdot H_2O$  [449.92 g  $mol^{-1}$ ]: C 56.04, H 3.81, N 9.34%; gefunden: C 56.24, H 3.66, N 9.83%.

Synthese von  $K[\text{Ph}_3\text{SnB}(\text{CN})_3]$ 

$\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  (300 mg, 1.79 mmol) und Triphenylzinnchlorid (691 mg, 1.79 mmol) wurden in THF (15 mL) 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration über Celite® entfernt, das Filtrat auf ein Volumen von 5 mL eingengt und mit Dichlormethan (75 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Dichlormethan (2 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 460 mg (0.96 mmol, 53%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 7.72\text{--}7.60$  (m, 6H, Aryl-CH),  $7.36\text{--}7.28$  (m, 9H, Aryl-CH)

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = -42.4$  ppm (s,  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{11}\text{B}) = 505.0$  Hz,  $^1J(^{117}\text{Sn}, ^{11}\text{B}) = 482.6$  Hz,  $^1J(^{115}\text{Sn}, ^{11}\text{B}) = 443.1$  Hz, 1B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = -42.4$  ppm (s,  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{11}\text{B}) = 505.0$  Hz,  $^1J(^{117}\text{Sn}, ^{11}\text{B}) = 482.6$  Hz,  $^1J(^{115}\text{Sn}, ^{11}\text{B}) = 443.1$  Hz, 1B).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 141.7$  (s,  $^1J(^{119/117}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 383.6$  Hz, 3C, Aryl-C),  $138.1$  (s,  $^4J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 33.0$  Hz,  $^4J(^{117}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 31.9$  Hz, 6C, Aryl-C),  $129.0$  (s,  $^5J(^{119/117}\text{Sn}, ^{11}\text{B}) = 10.2$  Hz, 3C, Aryl-C),  $128.9$  (s,  $^4J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 43.5$  Hz,  $^4J(^{117}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 41.6$  Hz, 6C, Aryl-C),  $128.1$  ppm (q,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 73$  Hz, 3C, CN).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (99.3 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = -53.7$  ppm (q,  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{11}\text{B}) = 505$  Hz; sept  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{10}\text{B}) = 169$  Hz, 1Sn).

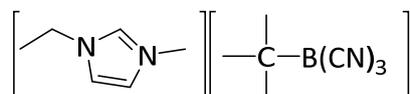
**IR** (ATR):  $2200$  (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ),  $2185$  (m,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ),  $1072$   $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{Sn-C})$ ).

**Raman**:  $2206$  (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ),  $1071$   $\text{cm}^{-1}$  (vs,  $\nu(\text{Sn-C})$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{BKN}_3\text{Sn}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [ $496.00$  g  $\text{mol}^{-1}$ ]: C 50.85, H 3.45, N 8.47%; gefunden: C 50.69, H 3.23, N 8.69%.

5.3.6 Synthesen ionischer Flüssigkeiten mit alkylsubstituierten Tetrel-Boraten

**Synthese von [EMIm][Me<sub>3</sub>CB(CN)<sub>3</sub>]**



K[Me<sub>3</sub>CB(CN)<sub>3</sub>] (1.55 g, 8.37 mmol) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (1.20 g, 8.20 mmol, 0.98 Äq.) wurden in Wasser (10 mL) gelöst, 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionslösung anschließend mit Dichlormethan (5 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (5 x 10 mL) gewaschen und über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und die zurückgebliebene Flüssigkeit im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.51 g (5.85 mmol, 71%) einer leicht gelblichen Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 8.88 (dd, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.8 Hz, 1H, NCHN), 7.67 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.8 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 7.60 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.8 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 4.34 (q, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.00 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 1.55 (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.83 ppm (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -25.6 ppm (s, 1B).

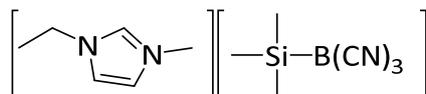
<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -25.6 ppm (s, 1B).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 136.5 (s, 1C, NCHN), 130.1 (q, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>11</sup>B) = 63 Hz, 3C, BCN), 124.3 (s, 1C, CH), 122.7 (s, 1C, CH), 45.4 (s, 1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 36.4 (s, 1C, CH<sub>3</sub>), 28.6 (s, 3C, CH<sub>3</sub>), 19.7 (q, 1C, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>11</sup>B) = 46 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 15.3 ppm (s, 1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

IR (ATR): 2203 (w, ν(C≡N)), 1170 cm<sup>-1</sup> (vs, ν(C-C)).

Raman: 2202 (vs, ν(C≡N)), 1209 cm<sup>-1</sup> (w, ν(C-C)).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>BN<sub>5</sub> [257.14 g mol<sup>-1</sup>]: C 60.72, H 7.84, N 27.24%;  
gefunden: C 60.50, H 7.86, N 27.61%.

Synthese von [EMIm][Me<sub>3</sub>SiB(CN)<sub>3</sub>]

K[Me<sub>3</sub>SiB(CN)<sub>3</sub>] (4.14 g, 20.6 mmol) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (2.96 g, 20.2 mmol, 0.98 Äq.) wurden in Wasser (20 mL) gelöst, 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionslösung anschließend mit Dichlormethan (5 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (5 x 20 mL) gewaschen und über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und die zurückgebliebene Flüssigkeit im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.16 g (11.5 mmol, 57%) einer leicht gelblichen Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 8.94 (dd, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.8 Hz, 1H, NCHN), 7.71 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.8 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 7.64 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.8 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 4.37 (q, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.02 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 1.55 (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.02 ppm (s, <sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si,<sup>1</sup>H) = 6.3 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -39.9 ppm (s, 1B).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -39.9 ppm (s, 1B).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 136.7 (s, 1C, NCHN), 129.1 (q, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>11</sup>B) = 65 Hz, 3C, BCN), 124.5 (s, 1C, CH), 122.8 (s, 1C, CH), 45.5 (s, 1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 36.4 (s, 1C, CH<sub>3</sub>), 15.3 ppm (s, 1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -2.5 ppm (s, <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si,<sup>13</sup>C) = 45.6 Hz, 3C, CH<sub>3</sub>).

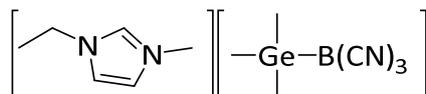
<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (99.3 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -6.5 ppm (q, <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si,<sup>11</sup>B) = 54 Hz, 1Si).

IR (ATR): 2189 (m, ν(C≡N)), 852 cm<sup>-1</sup> (vs, ν(Si-C)).

Raman: 2191 (vs, ν(C≡N)), 855 (w, ν(Si-C)), 744 cm<sup>-1</sup> (w, ν(Si-C)).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>BN<sub>5</sub>Si [273.22 g mol<sup>-1</sup>]: C 52.75, H 7.38, N 25.63%;  
gefunden: C 52.38, H 7.22, N 26.11%.

Synthese von [EMIm][Me<sub>3</sub>GeB(CN)<sub>3</sub>]



K[Me<sub>3</sub>GeB(CN)<sub>3</sub>] (4.00 g, 16.3 mmol) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (2.34 g, 15.9 mmol, 0.98 Äq.) wurden in Wasser (20 mL) gelöst, 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionslösung anschließend mit Dichlormethan (5 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (5 x 20 mL) gewaschen und über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und die zurückgebliebene Flüssigkeit im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.98 g (12.5 mmol, 77%) einer leicht gelblichen Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 8.90 (dd, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.8 Hz, 1H, NCHN), 7.68 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.8 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 7.61 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.8 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 4.34 (q, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.00 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 1.55 (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.12 ppm (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -39.9 ppm (s, 1B).

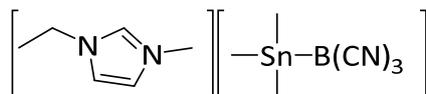
<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -39.9 ppm (s, 1B).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 136.5 (s, 1C, NCHN), 128.8 (q, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>11</sup>B) = 69 Hz, 3C, BCN), 124.3 (s, 1C, CH), 122.7 (s, 1C, CH), 45.3 (s, 1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 36.3 (s, 1C, CH<sub>3</sub>), 15.3 ppm (s, 1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -3.1 ppm (s, 3C, CH<sub>3</sub>).

IR (ATR): 2190 (s, ν(C≡N)), 591 (vs, ν(Ge-C)), 562 cm<sup>-1</sup> (vs, ν(Ge-C)).

Raman: 2193 (vs, ν(C≡N)), 728 (w, ν(Ge-C)), 503 cm<sup>-1</sup> (w, ν(Ge-C)).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>BGeN<sub>5</sub> [317.76 g mol<sup>-1</sup>]: C 45.36, H 6.34, N 22.04%;  
gefunden: C 44.89, H 6.38, N 22.26%.

Synthese von [EMIm][Me<sub>3</sub>SnB(CN)<sub>3</sub>]

K[Me<sub>3</sub>SiB(CN)<sub>3</sub>] (4.00 g, 13.7 mmol) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (1.97 g, 13.4 mmol, 0.98 Äq.) wurden in Wasser (20 mL) gelöst, 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionslösung anschließend mit Dichlormethan (5 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (5 x 20 mL) gewaschen und über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und die zurückgebliebene Flüssigkeit im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.34 g (9.17 mmol, 67%) einer leicht gelblichen Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  = 8.92 (dd,  $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$  Hz, 1H, NCHN), 7.69 (dd,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$  Hz,  $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$  Hz, 1H, NCHCHN), 7.62 (dd,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$  Hz,  $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$  Hz, 1H, NCHCHN), 4.35 (q,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.01 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 1.55 (t,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$  Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.05 ppm (s,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 48.8$  Hz,  $^2J(^{117}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 46.6$  Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  = -43.2 ppm (s,  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{11}\text{B}) = 442.5$  Hz,  $^1J(^{117}\text{Sn}, ^{11}\text{B}) = 423.9$  Hz,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.5$  Hz), 1B).

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (160.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  = -43.2 ppm (s,  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{11}\text{B}) = 442.5$  Hz,  $^1J(^{117}\text{Sn}, ^{11}\text{B}) = 423.9$  Hz,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.5$  Hz), 1B).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  = 136.6 (s, 1C, NCHN), 129.1 (q,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 71$  Hz, 3C, BCN), 124.3 (s, 1C, CH), 122.7 (s, 1C, CH), 45.4 (s, 1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 36.4 (s, 1C, CH<sub>3</sub>), 15.3 ppm (s, 1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -11.1 ppm (s,  $^1J(^{119/117}\text{Sn}, ^{11}\text{B}) = 253.2$  Hz, 3C, CH<sub>3</sub>).

**<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR** (99.3 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  = -53.7 ppm (q,  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{11}\text{B}) = 442.6$  Hz; sept,  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{10}\text{B}) = 148.2$  Hz, 1Sn).

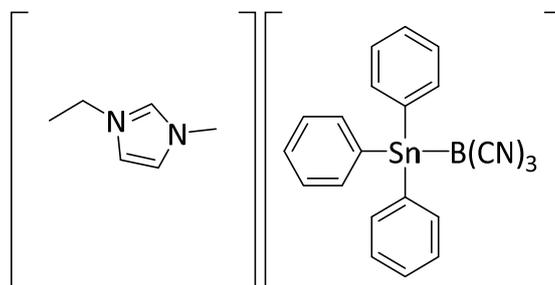
**IR** (ATR): 2185 (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 523 (s,  $\nu(\text{Sn}-\text{C})$ ), 496 cm<sup>-1</sup> (s,  $\nu(\text{Sn}-\text{C})$ ).

**Raman**: 2187 (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 524 (m,  $\nu(\text{Sn}-\text{C})$ ), 495 cm<sup>-1</sup> (m,  $\nu(\text{Sn}-\text{C})$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>BN<sub>5</sub>Sn [363.84 g mol<sup>-1</sup>]: C 39.61, H 5.54, N 19.25%; gefunden: C 39.16, H 5.56, N 19.67%.

## 5.3.7 Synthesen ionischer Flüssigkeiten mit arylsubstituierten Tetrel-Boraten

### Synthese von [EMIm][Ph<sub>3</sub>SnB(CN)<sub>3</sub>]



K[Ph<sub>3</sub>SnB(CN)<sub>3</sub>] (441 mg, 0.924 mmol) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (133 mg, 0.907 mmol, 0.98 Äq.) wurden in Wasser (15 mL) gelöst, 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionslösung anschließend mit Dichlormethan (5 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (5 x 20 mL) gewaschen und über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der zurückgebliebene Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 460 mg (0.836 mmol, 90%) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 8.96 (s, 1H, NCHN), 7.70 (m, 1H, NCHCHN), 7.67 (m, 6H, Aryl-CH), 7.63 (m, 1H, NCHCHN), 7.33 (m, 9H, Aryl-CH), 4.34 (q, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.99 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 1.52 ppm (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -43.2 ppm (s, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>11</sup>B) = 504.3 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>117</sup>Sn, <sup>11</sup>B) = 482.4 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>115</sup>Sn, <sup>11</sup>B) = 443.1 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B) = 72.4 Hz, 1B).

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (160.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -43.2 ppm (s, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>11</sup>B) = 504.3 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>117</sup>Sn, <sup>11</sup>B) = 482.4 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>115</sup>Sn, <sup>11</sup>B) = 443.1 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B) = 72.4 Hz, 1B).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 141.7 (s, <sup>1</sup>J(<sup>119/117</sup>Sn, <sup>13</sup>C) = 378.6.3 Hz, 3C, Aryl-C), 138.1 (s, <sup>4</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>13</sup>C) = 32.9 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>117</sup>Sn, <sup>13</sup>C) = 31.8 Hz, 6C, Aryl-C), 137.0 (s, 1C, NCHN), 129.1 (s, <sup>5</sup>J(<sup>119/117</sup>Sn, <sup>11</sup>B) = 10.2 Hz, 3C, Aryl-C), 128.9 (s, <sup>4</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>13</sup>C) = 43.4 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>117</sup>Sn, <sup>13</sup>C) = 41.4 Hz, 6C, Aryl-C), 128.2 (q, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B) = 73.1 Hz, 3C, CN), 124.7 (s, 1C, CH), 123.1 (s, 1C, CH), 45.7 (s, 1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 36.6 (s, 1C, CH<sub>3</sub>), 15.6 ppm (s, 1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

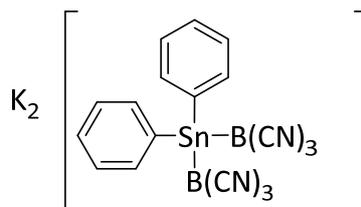
**<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR** (99.3 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -53.7 ppm (q, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>11</sup>B) = 442.6 Hz; sept, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>10</sup>B) = 148.2 Hz, 1Sn).

**IR** (ATR): 2192 (s, ν(C≡N)), 1072 cm<sup>-1</sup> (s, ν(Sn-C)).

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_{27}H_{26}BKN_5Sn \cdot H_2O$  [ $550.06 \text{ g mol}^{-1}$ ]: C 58.96, H 4.76, N 12.73%; gefunden: C 58.84, H 4.70, N 13.09%.

### 5.3.8 Synthesen phenylsubstituierter Tetrel-Bisborate

#### Synthese von $K_2[Ph_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$



$K_2B(CN)_3$  (388 mg, 2.32 mmol) und Dichlorodiphenylstannan (400 mg, 1.16 mmol) wurden in THF (15 mL) 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Bestandteile wurde mittels Filtration über Celite® entfernt, das Filtrat eingeeengt und mit Dichlormethan (50 mL) fraktionierend gefällt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Dichlormethan (2 x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 243 mg (0.45 mmol, 40%) eines farblosen Feststoffs.

**$^1H$ -NMR** (500.1 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 7.81$  (m, 4H, Aryl-CH), 7.20 ppm (m, 6H, Aryl-CH).

**$^{11}B$ -NMR** (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = -42.7$  ppm (s,  $^1J(^{119}Sn, ^{11}B) = 418.8$  Hz,  $^1J(^{117}Sn, ^{11}B) = 405.2$  Hz, 1B).

**$^{11}B\{^1H\}$ -NMR** (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = -42.7$  ppm (s,  $^1J(^{119}Sn, ^{11}B) = 418.8$  Hz,  $^1J(^{117}Sn, ^{11}B) = 405.2$  Hz, 1B).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.7 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 143.7$  (s,  $^1J(^{119/117}Sn, ^{13}C) = 283.1$  Hz, 2C, Aryl-C), 138.6 (s,  $^4J(^{119}Sn, ^{13}C) = 33.0$  Hz,  $^4J(^{117}Sn, ^{13}C) = 31.7$  Hz, 4C, Aryl-C), 129.3 (q,  $^1J(^{13}C, ^{11}B) = 72$  Hz, 3C, CN), 128.1 (s,  $^5J(^{119/117}Sn, ^{11}B) = 10.4$  Hz, 4C, Aryl-C), 127.9 ppm (s,  $^4J(^{119}Sn, ^{13}C) = 43.5$  Hz,  $^4J(^{117}Sn, ^{13}C) = 41.7$  Hz, 2C, Aryl-C).

**$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR** (99.3 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = -179.4$  ppm (sept,  $^1J(^{119}Sn, ^{13}C) = 422$  Hz, 1Sn).

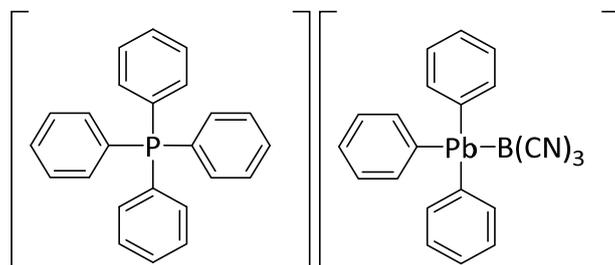
**IR** (ATR): 2194 (vs,  $\nu(C\equiv N)$ ), 1070  $cm^{-1}$  (m,  $\nu(Sn-C)$ ).

**Raman**: 2197 (vs,  $\nu(C\equiv N)$ ), 1071  $cm^{-1}$  (m,  $\nu(Sn-C)$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_{18}H_{10}B_2K_2N_6Sn$  [ $528.84 \text{ g mol}^{-1}$ ]: C 40.88, H 1.91, N 15.89%; gefunden: C 38.18, H 2.06, N 15.50%.

## 5.3.9 Synthese von Blei-Boryl-Verbindungen

### Synthese von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ph}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$



$\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  (200 mg, 1.19 mmol) und Triphenylbleibromid (620 mg, 1.19 mmol) wurden in THF (15 mL) vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Suspension wurde über Celite® filtriert und das Lösemittel des Filtrats anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wurde in Wasser (25 mL) suspendiert und tropfenweise mit Aceton versetzt bis der gesamte Feststoff gelöst war. Zu dieser Lösung wurde eine wässrige Tetraphenylphosphoniumbromid-Lösung (1.25 g; 2.98 mmol; 5 mL) zugegeben, der entstandene Feststoff filtriert, mit Wasser (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 160 mg (0.18 mmol, 15%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = 8.01–7.94 (m, 4H, Aryl-CH), 7.86–7.79 (m, 16H, Aryl-CH), 7.74–7.59 (m, 6H, Aryl-CH), 7.35–7.18 ppm (m, 9H, Aryl-CH).

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = -36.9 ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 684.8$  Hz,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 77.4$ , 1B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = -36.9 ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 684.8$  Hz,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 77.4$ , 1B).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = 153.7 (q,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 124.6$  Hz,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 5.6$  Hz, 3C, Aryl-*Cipso*), 138.7 (s,  $^4J(^{207}\text{Pb}, ^{13}\text{C}) = 54.6$  Hz, 6C, Aryl-C), 136.3 (d,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2.9$  Hz, 4C, Aryl-*Cpara*), 135.6 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10.4$ , 8C, Aryl-*Cmeta*), 131.3 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12.9$  Hz, 8C, Aryl-*Cortho*), 129.6 (s,  $^3J(^{207}\text{Pb}, ^{13}\text{C}) = 53.3$  Hz, 6C, Aryl-*Cortho*), 128.3 (s,  $^5J(^{207}\text{Pb}, ^{13}\text{C}) = 13.3$  Hz, 3C, Aryl-*Cpara*), 127.9 (q,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 78$  Hz, 3C, CN), 118.9 ppm (d,  $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 89.5$  Hz, 4C, Aryl-*Cipso*).

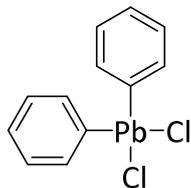
$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (104.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = -218.6 ppm (q,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 685$  Hz; sept,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{10}\text{B}) = 230$  Hz, 1Pb).

**IR** (ATR): 3072–2862 (vw,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2188  $\text{cm}^{-1}$  (w,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ).

**Raman:** 3198–2928 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2189  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{BKN}_3\text{PPb}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [866.78  $\text{g mol}^{-1}$ ]: C 62.36, H 4.07, N 4.85%; gefunden: C 61.80, H 3.99, N 4.64%.

### Synthese von Dichlorodiphenylplumban<sup>[117]</sup>



Tetraphenylplumban (10.0 g, 19.4 mmol) wurde in Benzol (100 mL) unter Rühren auf 60 °C erhitzt. In die Lösung wurde gasförmiger Chlorwasserstoff mit einem Gaseinleitungsrohr in einem Zeitraum von einer Stunde eingeleitet. Anschließend wurde der gebildete farblose Feststoff filtriert, mit heißem Benzol (2 x 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.80 g (18.0 mmol, 93%) eines farblosen Feststoffs

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$  [ $432.31 \text{ g mol}^{-1}$ ]: C 33.33, H 2.33%;

gefunden: C 33.49, H 2.58%

### Umsetzung von $Ph_2PbCl_2$ mit $K_2B(CN)_3$

Dichlorodiphenylplumban (300 mg, 0.69 mmol),  $K_2B(CN)_3$  (232 mg, 1.39 mmol) und LiCl (30 mg,  $0.71 \mu\text{mol}$ ) wurden in THF (20 mL) bei Raumtemperatur 16 Stunden gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden mittels Filtration über Celite® entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (5 mL) suspendiert und solange tropfenweise mit Aceton versetzt bis der gesamte Feststoff gelöst war. Zu dieser Lösung wurde eine wässrige Tetraphenylphosphoniumbromid-Lösung (1.45 g, 3.48 mmol, 6 mL) getropft, der entstandene Feststoff filtriert, mit Wasser (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in Aceton gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

Es konnte einzig das Produkt  $[Ph_3PbB(CN)_3]^-$  detektiert werden.

**$^{11}B$ -NMR** (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = -36.9 \text{ ppm}$  (s, 1B).

**$^{11}B\{^1H\}$ -NMR** (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = -36.9 \text{ ppm}$  (s, 1B).

**$^{207}Pb\{^1H\}$ -NMR** (104.6 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = -218.6 \text{ ppm}$  (q,  $^1J(^{207}Pb, ^{11}B) = 685 \text{ Hz}$ ; sept,  $^1J(^{207}Pb, ^{10}B) = 230 \text{ Hz}$ , 1Pb).

**Umsetzung von  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  mit Trimethylbleichlorid**

Trimethylbleichlorid (517 mg, 1.79 mmol),  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  (300 mg, 1.79 mmol) und LiCl (25 mg, 0.59 mmol) wurden in THF (20 mL) 16 Stunden gerührt. Eine Probe der Reaktionslösung wurde für NMR-spektroskopische Studien entnommen. Es konnte ein Verhältnis von 1: 0.3 von  $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  zu  $\text{K}_2[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$  ermittelt werden.

$[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$ :

**$^1\text{H}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = 0.89$  ppm (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 41.7$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (160.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = -39.9$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 591.6$  Hz,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 77.3$  Hz, 1B).

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (160.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = -39.9$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 591.6$  Hz,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 77.3$  Hz, 1B).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.7 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = 130.3$  (q,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 77.0$  Hz, 3C, CN),  $-4.4$  ppm (q,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 4.4$  Hz,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{13}\text{C}) = 61.4$  Hz, 3C,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{207}\text{Pb}$ -NMR** (104.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = -91.5$  ppm (qdez,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 591.6$  Hz,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 41.6$  Hz, 1Pb).

**$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (104.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = -91.5$  ppm (q,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 591.6$  Hz, sept,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{10}\text{B}) = 198.2$  Hz, 1Pb).

**$^{207}\text{Pb}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR** (62.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = -91.5$  ppm (dez,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 41.6$  Hz, 1Pb).

**$^{207}\text{Pb}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ -NMR** (62.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = -91.5$  ppm (s, 1Pb).

$[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ :

**$^1\text{H}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = 0.92$  ppm (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 28.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (160.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = -40.5$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 421.1$  Hz, 2B).

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (160.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = -40.5$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 421.1$  Hz, 2B).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.7 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = 131.4$  (q,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 78.2$  Hz, 6C, CN),  $-4.9$  ppm (m, 2C,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{207}\text{Pb}$ -NMR** (104.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = -203.2$  ppm (sept,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 420.7$  Hz,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 29$  Hz, 1Pb).

**$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (104.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = -203.2$  ppm (sept,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 420.7$  Hz, dez,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{10}\text{B}) = 141.2$  Hz, 1Pb).

**$^{207}\text{Pb}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR** (62.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = -203.2$  ppm (sept,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 28.7$  Hz, 1Pb).

$^{207}\text{Pb}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ -NMR (62.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Kapillare):  $\delta = -203.2$  ppm (s, 1Pb).

### Experimente zur Umlagerung von $\text{K}[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ in wässrigen Medien

#### Umlagerung in entgastem Wasser

In einem Young-NMR-Rohr wurden Trimethylbleibromid (28.5 mg, 85.8  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  (14.3 mg, 85.8  $\mu\text{mol}$ ) und LiCl (1.30 mg, 30.7  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{D}_8$ -THF (0.60 mL) versetzt. Nach 10 Minuten färbte sich die Reaktionsmischung gelblich. Unlösliche Bestandteile wurden filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde in entgastem  $\text{D}_2\text{O}$  (0.60 mL) gelöst und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt (Tabelle 5.3.9.1). Angegeben sind charakteristische NMR-Verschiebungen der Verbindungen.

Tabelle 5.3.9.1: Zusammensetzung der Anionen mit elektronenpräziser Blei-Bor-Bindung zu den angegebenen Zeiten in entgastem Wasser.

Zeit	$[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$ [%]	$[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ [%]	$[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$ [%]
5 Minuten	90.3	5.2	0.3
12 Stunden	72.7	23.5	0.6
3 Tage	10.9	81.2	5.3
9 Tage	7.8	63.2	21.0
14 Tage	5.4	23.6	60.0

$[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$ :

$^1\text{H}$ -NMR (400.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.88$  ppm (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 51.8$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.87$  ppm (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 51.6$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -42.1$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 435.4$  Hz, 1B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -42.1$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 435.4$  Hz, 1B).

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -42.1$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 433.5$  Hz, 1B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -42.1$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 433.5$  Hz, 1B).

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR (104.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -66.7$  ppm (q,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 433.9$  Hz, 1Pb).

$[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$

$^1\text{H}$ -NMR (400.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.97$  ppm (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 38.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.96$  ppm (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 38.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.5$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 370.9$  Hz, 2B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.5$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 370.9$  Hz, 2B).

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.5$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 369.6$  Hz, 2B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.5$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 369.6$  Hz, 2B).

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR (104.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -142.8$  ppm (sept,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 369.6$  Hz, 1Pb).

$[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$

$^1\text{H}$ -NMR (400.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 1.04$  ppm (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 24.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 1.02$  ppm (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 24.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.9$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 299.9$  Hz, 3B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.9$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 299.9$  Hz, 3B).

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.9$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 298.7$  Hz, 3B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.9$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 298.7$  Hz, 3B).

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR (104.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -241.3$  ppm (dez,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 298.7$  Hz, 1Pb).

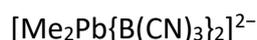
### Umlagerung in nicht-entgastem Wasser

In einem Young-NMR-Rohr wurden Trimethylbleibromid (28.5 mg, 85.8  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  (14.3 mg, 85.8  $\mu\text{mol}$ ) und LiCl (1.30 mg, 30.7  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{D}_8$ -THF (0.60 mL) versetzt. Nach 10 Minuten färbte sich die Reaktionsmischung gelblich. Unlösliche Bestandteile wurden filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der verblieben Rückstand wurde in nicht-entgastem  $\text{D}_2\text{O}$  (0.60 mL) gelöst und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt (Tabelle 5.3.9.2). Angegeben sind charakteristische NMR-Verschiebungen der Verbindungen.

Tabelle 5.3.9.2: Zusammensetzung der Anionen mit elektronenpräziser Blei–Bor-Bindung zu den angegebenen Zeiten in nicht-entgastem Wasser.

Zeit	$[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$ [%]	$[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ [%]	$[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$ [%]
5 Minuten <sup>[a]</sup>	89.9	6.4	/
5 Minuten	/	65.8	3.4
30 Minuten	/	60.1	8.0
120 Minuten	/	56.1	13.4
180 Minuten	/	54.9	16.9
3 Tage	/	46.7	25.5
7 Tage	/	31.4	23.6
8 Tage	/	30.5	22.0

[a] THF



$^1\text{H-NMR}$  (400.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.74$  ppm (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 61.3$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.96$  ppm (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 38.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

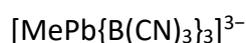
$^{11}\text{B-NMR}$  (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.5$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 369.1$  Hz, 2B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.5$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 369.1$  Hz, 2B).

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.5$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 368.6$  Hz, 2B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.5$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 368.6$  Hz, 2B).

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (104.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -142.4$  ppm (sept,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 366.8$  Hz, 1Pb).



$^1\text{H-NMR}$  (400.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.96$  ppm (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 38.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 1.02$  ppm (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 24.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.9$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 299.5$  Hz, 3B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.9$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 299.5$  Hz, 3B).

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.9$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 300.0$  Hz, 3B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.9$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 300.0$  Hz, 3B).

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (104.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = \text{n.a.}$

### Umlagerung durch Einleiten von elementarem Sauerstoff in die Reaktionsmischung

Trimethylbleibromid (100 mg, 0.30 mmol),  $\text{K}_2\text{B}(\text{CN})_3$  (50.3 mg, 0.30 mmol) und LiCl (5.00 mg, 0.12 mmol) wurden mit THF (10 mL) versetzt. Nach 10 Minuten färbte sich die Reaktionsmischung gelblich. Unlösliche Bestandteile wurden filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der verbliebenen Rückstand wurde in nicht-entgastem  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL) gelöst und über ein Gaseinleitungsrohr elementarer Sauerstoff durch die Reaktionslösung geleitet. Der Sauerstoff wurde vor NMR-spektroskopischen Messungen (nach 10, 30 und 120 Minuten) im Vakuum entfernt. Angegeben sind charakteristische NMR-Verschiebungen der Verbindungen.

Tabelle 5.3.9.3: Zusammensetzung der Anionen mit elektronenpräziser Blei-Bor-Bindung zu den angegebenen Zeiten in Wasser durch das Sauerstoff geleitet wurde.

Zeit	$[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$ [%]	$[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ [%]	$[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$ [%]
5 Minuten	/	34.0	9.1
10 Minuten	/	11.2	10.4
30 Minuten	/	5.0	8.9%
120 Minuten	/	1.7	6.3



$^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.5$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 368.8$  Hz, 2B).

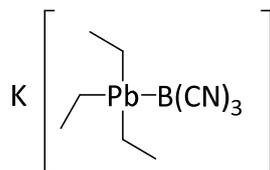
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.3$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 368.8$  Hz, 2B).



$^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.9$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 299.7$  Hz, 3B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.9$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 299.7$  Hz, 3B).

## Synthese von $K[Et_3PbB(CN)_3]$



$K_2B(CN)_3$  (2.03 g, 12.1 mmol), Triethylbleichlorid (4.00 g, 12.1 mmol) und LiCl (100 mg, 2.35 mmol) wurden in THF (50 mL) bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Die farblose Suspension wurde über Celite® filtriert, das Filtrat eingengt und mit Pentan (50 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Pentan (2 x 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.09 g (9.70 mmol, 80%) eines farblosen Feststoffs.

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta$  = 1.52 ppm (m, 5H,  $CH_2CH_3$ ).

$^{11}B$ -NMR (160.5 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta$  = -40.7 ppm (s,  $^1J(^{207}Pb, ^{11}B)$  = 453.0 Hz,  $^2J(^{13}C, ^{11}B)$  = 76.4 Hz, 1B).

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta$  = -40.7 ppm (s,  $^1J(^{207}Pb, ^{11}B)$  = 453.0 Hz,  $^2J(^{13}C, ^{11}B)$  = 76.4 Hz, 1B).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta$  = 130.3 (q,  $^1J(^{13}C, ^{11}B)$  = 76 Hz, 3C, CN), 14.4 (s,  $^2J(^{207}Pb, ^{13}C)$  = 25.9 Hz, 3C,  $CH_3$ ), 10.3 ppm (q,  $^2J(^{13}C, ^{11}B)$  = 4 Hz,  $^1J(^{207}Pb, ^{13}C)$  = 101.8 Hz, 3C,  $CH_2$ ).

$^{207}Pb\{^1H\}$ -NMR (104.6 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta$  = -34.4 ppm (q,  $^1J(^{207}Pb, ^{11}B)$  = 453 Hz, sept,  $^1J(^{207}Pb, ^{10}B)$  = 151 Hz, 1Pb).

IR (ATR): 3000–2800 (s,  $\nu(C-H)$ ), 2184 (vs,  $\nu(C\equiv N)$ ), 666  $cm^{-1}$  (s,  $\nu(C-H)$ )

Raman: 3009–2805 (m,  $\nu(C-H)$ ), 2185 (vs,  $\nu(C\equiv N)$ ), 1157  $cm^{-1}$  (m,  $\nu(C-H)$ ).

Elementaranalyse berechnet für  $C_9H_{15}BKN_3Pb$  [422.34  $g\ mol^{-1}$ ]: C 25.59, H 3.58, N 9.95%;  
gefunden: C 26.87, H 3.94, N 10.31%.

**Experimente zur Umlagerung von  $K[Et_3PbB(CN)_3]$  in wässrigen Medien**
**Umlagerung in entgastem und nicht-entgastem Wasser**

$K[Et_3PbB(CN)_3]$  (25.0 mg, 59.2  $\mu\text{mol}$ ) wurden in einem Young-NMR-Rohr in entgastem Wasser (0.60 mL) gelöst und der Verlauf NMR-spektroskopisch verfolgt (Tabelle 5.3.9.4). Das gleiche Experiment wurde in nicht-entgastem Wasser wiederholt (Tabelle 5.3.9.5). Die NMR-spektroskopischen Daten sind konsistent, weswegen nur jeweils ein Datensatz angegeben ist.

Tabelle 5.3.9.4: Zusammensetzung der Anionen mit elektronenpräziser Blei–Bor-Bindung zu den angegebenen Zeiten in entgastem Wasser.

Zeit	$[Me_3PbB(CN)_3]^-$ [%]	$[Me_2Pb\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$ [%]	$[MePb\{B(CN)_3\}_3]^{3-}$ [%]
Start	93.0	2.6	/
1 Tag	2.3	92.0	2.5
2 Tage	/	90.7	4.3
3 Tage	/	86.6	7.1
4 Tage	/	83.3	10.1
7 Tage	/	68.6	24.3
8 Tage	/	63.3	28.2
9 Tage	/	59.3	32.5
10 Tage	/	54.2	36.6
15 Tage	/	33.6	53.6

Tabelle 5.3.9.5: Zusammensetzung der Anionen mit elektronenpräziser Blei–Bor-Bindung zu den angegebenen Zeiten in nicht-entgastem Wasser.

Zeit	$[Me_3PbB(CN)_3]^-$ [%]	$[Me_2Pb\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$ [%]	$[MePb\{B(CN)_3\}_3]^{3-}$ [%]
Start	93.0	2.6	/
1 Tag	2.3	92.0	2.5
2 Tage	/	90.7	4.3
3 Tage	/	86.6	7.1

 **$[Et_3PbB(CN)_3]^-$** 

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -42.3$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 312.8$  Hz, 1B).

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -42.3$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 312.8$  Hz, 1B).

 **$[Et_2Pb\{B(CN)_3\}_2]^{2-}$** 

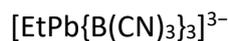
**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.3$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 298.5$  Hz, 2B).

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.3$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 298.5$  Hz, 2B).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (160.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.3$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 298.0$  Hz, 2B).

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (160.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.5$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 298.0$  Hz, 2B).

**$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (104.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -106.7$  ppm (sept,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 299.6$  Hz, 1Pb).



$^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.7$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 268.9$  Hz, 3B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.7$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 268.9$  Hz, 3B).

### Umlagerung von $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ unter sauren Bedingungen

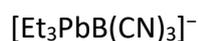
$\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  (je 25.0 mg, 59.2  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Young-NMR-Rohren in Salzsäure (je 0.60 mL) mit den pH-Werten 3 und 1 gelöst und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt (Tabellen 5.3.9.6 und 5.3.9.7). Die NMR-spektroskopischen Daten sind konsistent, weswegen nur jeweils ein Datensatz angegeben ist.

Tabelle 5.3.9.6: Zusammensetzung der Anionen mit elektronenpräziser Blei–Bor-Bindung zu den angegebenen Zeiten in entgastem Wasser mit einem pH-Wert von 3.

Zeit	$[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$ [%]	$[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ [%]	$[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$ [%]
Start	76.7	18.2	/
30 Minuten	24.7	68.1	/
50 Minuten	8.3	85.0	0.7
80 Minuten	4.6	76.1	1.6
110 Minuten	2.7	83.1	2.5
140 Minuten	4.0	83.9	2.2
6 Stunden	/	84.6	8.9
12 Stunden		79.6	12.8

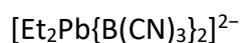
Tabelle 5.3.9.7: Zusammensetzung der Anionen mit elektronenpräziser Blei–Bor-Bindung zu den angegebenen Zeiten in entgastem Wasser mit einem pH-Wert von 1.

Zeit	$[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$ [%]	$[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ [%]	$[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$ [%]
Start	/	91.9	/
40 Minuten	/	49.1	20.6
60 Minuten	/	39.7	46.7
85 Minuten	/	33.2	34.4
110 Minuten	/	20.9	46.4
3.5 Stunden	/	7.3	61.7
1 Tag	/	2.8	63.8
2 Tage	/	1.3	62.1



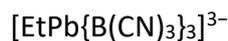
$^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -42.3$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 312.4$  Hz, 1B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -42.3$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 312.4$  Hz, 1B).



$^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.3$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 298.4$  Hz, 2B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -41.3$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 298.4$  Hz, 2B).



$^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.7$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 269.5$  Hz, 3B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.7$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 269.5$  Hz, 3B).

### Umlagerungen durch Entfernen des Lösemittels

$\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  (200 mg, 0.48 mmol) wurde in entgaster Salzsäure (10 mL) gelöst und 16 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand in  $\text{D}_2\text{O}$  gelöst. Der Rückstand wurde erneute in entgaster Salzsäure gelöst, das Lösemittel erneut entfernt und der Verlauf NMR-spektroskopisch verfolgt (Tabelle 5.3.9.8).



$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.13$  (q,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.83 ppm (tt,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.9$  Hz,  $^3J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 119.9$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.6$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 269.2$  Hz, 3B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.6$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 269.5$  Hz, 3B).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 131.4$  (q,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 79.1$  Hz, 9C, CN), 14.4 (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^{13}\text{C}) = 26.6$  Hz, 1C,  $\text{CH}_3$ ), 13.4 (m, 1C,  $\text{CH}_2$ ).

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR (104.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -227.2$  ppm (dez,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 268.0$  Hz, 1Pb).



$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.0$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 232.2$  Hz, 4B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -40.0$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 232.2$  Hz, 4B).

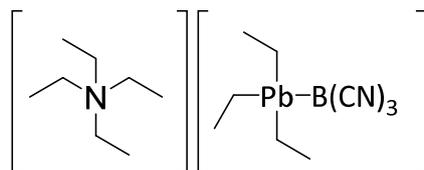
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 131.3$  (q,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 79.2$  Hz, 12C, CN),

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR (104.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -290.9$  ppm (Tridezett,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 234.1$  Hz, 1Pb).

Tabelle 5.3.9.8: Zusammensetzung der Anionen mit elektronenpräziser Blei-Bor-Bindung nach den angegebenen Zyklen, die aus Entfernen der Salzsäure und Lösen in entgastem Wasser.

Zyklen	$[\text{Me}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]^-$ [%]	$[\text{Me}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]^{2-}$ [%]	$[\text{MePb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_3]^{3-}$ [%]	$[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]^{4-}$ [%]
0	/	2.3	76.7	/
1	/	/	31.1	12.1
2	/	/	9.0	7.3
3	/	/	3.5	12.4
4	/	/	1.7	14.9

## Synthese von $[\text{NEt}_4][\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$



$\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  (100 mg, 0.24 mmol) wurde in einer Mischung aus entgastem Wasser (5 mL) und Aceton (3 mL) gelöst und mit einer Lösung von Tetraethylammoniumchlorid (39 mg, 0.24 mmol) in entgastem Wasser (3 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Aceton unter vermindertem Druck entfernt. Die farblose Suspension wurde mit entgastem Dichlormethan (3 x 5 mL) extrahiert und die organischen Phasen vereinigt. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 66 mg (0.128 mmol, 54%) eines farblosen Feststoffs.

Der isolierte Feststoff enthielt ca. 6% der zweifach borylierten Bleispezies  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.16$  (q,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.2$  Hz, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.74–1.37 (m, 12H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Pb}$ ), 1.21 (tt, 12H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.2$  Hz,  $^3J(^{14}\text{N}, ^1\text{H}) = 1.9$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -40.6$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 461.8$  Hz,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 76.2$  Hz, 1B).

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (160.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -40.6$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 461.8$  Hz,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 76.2$  Hz, 1B).

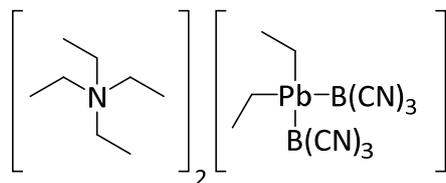
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.7 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 130.2$  (q,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 76$  Hz, 3C, CN), 55.1 (t,  $^1J(^{14}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3$  Hz, 4C,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 14.5 (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^{13}\text{C}) = 25.6$  Hz, 3C,  $\text{CH}_3$ ), 10.3 (q,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 4$  Hz,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^{13}\text{C}) = 97.6$  Hz, 3C,  $\text{CH}_2$ ), 7.6 ppm (s, 4C,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ).

**IR** (ATR): 2180  $\text{cm}^{-1}$  (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 3057–2745 (vs,  $\nu(\text{C-H})$ ), 664 (vs,  $\nu(\text{C-H})$ ), 453  $\text{cm}^{-1}$  (vs,  $\nu(\text{Pb-B})$ ).

**Raman**: 2183 (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 3035–2769 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1155 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 280  $\text{cm}^{-1}$  (w,  $\nu(\text{Pb-B})$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für 94%  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{BN}_4\text{Pb}$  [ $515.50 \text{ g mol}^{-1}$ ] and 6%  $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_8\text{Pb}$  [ $703.56 \text{ g mol}^{-1}$ ]: C 40.14, H 6.89, N 11.31%; gefunden: C 41.05, H 6.94, N 11.63%.

### Synthese von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$



$\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  (160 mg, 0.38 mmol) wurde in nicht-entgastem Wasser (5 mL) unter einer Argonatmosphäre 75 Minuten gerührt. Unlösliche Bestandteile wurde mittels Filtration entfernt und das Filtrat mit einer Lösung von Tetraethylammoniumchlorid (63 mg, 0.38 mmol) in entgastem Wasser (2 mL) versetzt. Die gebildete farblose Suspension wurde mit entgastem Dichlormethan (3 x 5 mL) extrahiert und die organischen Phasen vereinigt. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 75 mg (0.11 mmol, 56%) eines farblosen Feststoffs.

Der isolierte Feststoff enthält ca. 5% der einfach borylierten Bleispezies  $[\text{NEt}_4][\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$ .

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.17$  (q,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.2$  Hz, 16H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.59 (m, 10H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Pb}$ ), 1.21 (tt, 12H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.0$  Hz,  $^3J(^{14}\text{N}, ^1\text{H}) = 1.8$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -40.6$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 383.0$  Hz,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 72.3$  Hz, 1B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -40.6$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 383.0$  Hz,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 72.3$  Hz, 1B).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 130.7$  (q,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 77$  Hz, 6C, CN), 53.1 (t,  $^1J(^{14}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3$  Hz, 8C,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 14.8 (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^{13}\text{C}) = 21.8$  Hz, 2C,  $\text{CH}_3$ ), 10.9 (m, 2C,  $\text{CH}_2$ ), 7.7 ppm (s, 8C,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ).

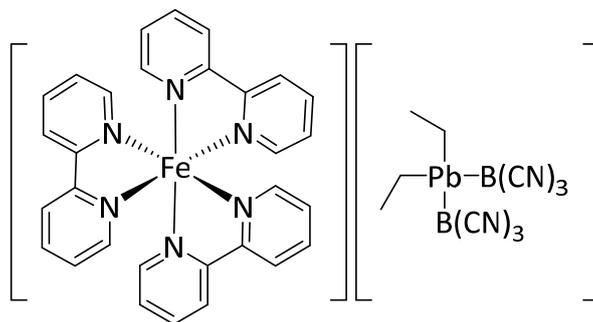
$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (104.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -157.4$  ppm (sept,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 382$  Hz; Tridezett,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{10}\text{B}) = 127$  Hz, 1Pb).

**IR** (ATR): 3032–2798 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2182  $\text{cm}^{-1}$  (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 657  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{C-H})$ ).

**Raman**: 3038–2824 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2185 (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 1152  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\nu(\text{C-H})$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für 95 mol%  $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_8\text{Pb}$  [703.56 g  $\text{mol}^{-1}$ ] und 5 mol%  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{BN}_4\text{Pb}$  [513.31 g  $\text{mol}^{-1}$ ]: C 44.22, H 7.15, N 15.74%; gefunden: C 43.93, H 6.91, N 15.61%.

Synthese von  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3][\text{Et}_2\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$



Eisen(II)-chlorid·4H<sub>2</sub>O (141 mg, 0.71 mmol) und 2,2'-Bipyridin (332 mg, 2.13 mmol) wurden in entgastem Wasser (5 mL) eine Stunde gerührt, bis eine tiefrote Lösung entstanden war.  $\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  (100 mg, 0.27 mmol) wurde in Wasser (10 mL) suspendiert und elementarer Sauerstoff fünf Minuten durch die Reaktionsmischung geleitet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung entgast und feste Bestandteile filtriert. Die klare Reaktionslösung wurde mit der wässrigen  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ -Lösung versetzt, der entstandene Feststoff filtriert, mit entgastem Wasser (2 x 5 mL) und Diethylether (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 50 mg (51.6  $\mu\text{mol}$ , 22%) eines roten Feststoffs.

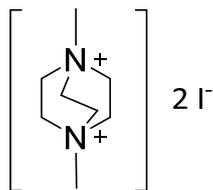
Der isolierte Feststoff enthält ca. 10% Verunreinigungen von  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -Salzen mit den Anionen  $[\text{HOB}(\text{CN})_3]^-$  (ca. 6%),  $[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$  (1%), sowie weitere, nicht zugeordnete Bor-Spezies (3%).

$^1\text{H-NMR}$  (400.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.52$  (m, 6H, Aryl-CH), 8.11 (m, 6H, Aryl-CH), 7.40 (m, 12H, Aryl-CH), 1.54 ppm (m, 10H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -40.5$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 382.7$  Hz, 1B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -40.5$  ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 382.7$  Hz, 1B).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{FeN}_{12}\text{Pb}$  [ $967.46 \text{ g mol}^{-1}$ ]: C 49.66, H 3.54, N 17.37%; gefunden: C 48.59, H 3.73, N 16.84%.

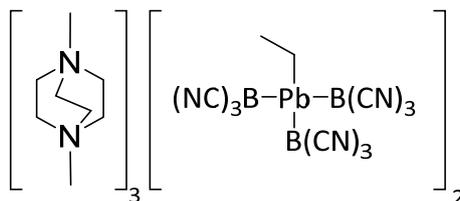
**Synthese von 1,4-Dimethyl-1,4-diazoniumbicyclo[2,2,2]octandiiodid<sup>[121]</sup> [Me<sub>2</sub>-DABCO]I<sub>2</sub>**

1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan (4.00 g, 35.6 mmol) wurde in Methanol (40 mL) gelöst, unter Rühren mit Methyljodid (23.9 g, 168 mmol) versetzt und vier Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit heißem Ethylacetat gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 12.7 g (32.1 mmol, 90%) eines beigen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (400.4 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 4.16 (s, 12C, CH<sub>2</sub>), 3.49 ppm (s, 6C, CH<sub>3</sub>).

Synthese von  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_3[\text{EtPb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]\cdot 4\text{KI}$



$\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  (420 mg, 0.99 mmol) wurde 16 Stunden in entgaster Salzsäure (15 mL) mit einem pH-Wert von 1 gerührt. Zu der Reaktionslösung wurde eine Lösung von  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2$  (400 mg, 1.01 mmol) in entgastem Wasser (5 mL) gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit entgastem Wasser (5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 123 mg (58.6  $\mu\text{mol}$ , 18%) eines gelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_3\text{D}_7\text{NO}$ ):  $\delta$  = 4.25 (s, 36H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.54 (s, 16H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.79 ppm (m, 10H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_3\text{D}_7\text{NO}$ ):  $\delta$  = -40.0 ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 313.6$  Hz, 1B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_3\text{D}_7\text{NO}$ ):  $\delta$  = -40.0 ppm (s,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 313.6$  Hz, 1B).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{C}_3\text{D}_7\text{NO}$ ):  $\delta$  = 130.7 (q,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 77$  Hz, 9C, CN), 53.5 (d,  $^1J(^{14}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3$  Hz, 18C,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 52.1 (d,  $^1J(^{14}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3$  Hz, 6C,  $\text{NCH}_3$ ), 14.8 (s,  $^2J(^{207}\text{Pb}, ^{13}\text{C}) = 18.3$  Hz, 1C,  $\text{CH}_2$ ), 11.1 ppm (s, 1C,  $\text{CH}_3$ ).

$^{207}\text{Pb-NMR}$  (104.6 MHz,  $\text{C}_3\text{D}_7\text{NO}$ ):  $\delta$  = -281.6 ppm (dez,  $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{11}\text{B}) = 313$  Hz, 2Pb).

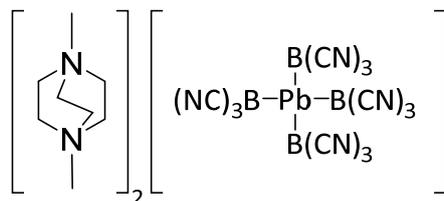
$^{13}\text{C-MAS-NMR}$  (100.15 MHz):  $\delta_{\text{iso}} = 131.4$  (CN), 54.1 ( $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NCH}_3$ ), 16.3 ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{207}\text{Pb-MAS-NMR}$  (100.61 MHz):  $\delta_{\text{iso}} = -188.0$  ppm.

**IR** (ATR): 3051–2842 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2174  $\text{cm}^{-1}$  (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 649  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\nu(\text{C-H})$ ),

**Raman**: 3063–2828 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2185 (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 1146  $\text{cm}^{-1}$  (vw,  $\nu(\text{C-H})$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{B}_6\text{I}_4\text{K}_4\text{N}_{24}\text{Pb}_2$  [ $2096.45 \text{ g mol}^{-1}$ ]: C 26.35, H 3.08, N 16.04%; gefunden: C 26.31, H 3.41, N 14.48%.

Synthese von  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2[\text{Pb}\{\text{B}(\text{CN})_3\}_4]\cdot 2\text{KI}$ 

$\text{K}[\text{Et}_3\text{PbB}(\text{CN})_3]$  (2.00 g, 4.73 mmol) wurde 16 Stunden in entgaster Salzsäure (15 mL) mit einem pH-Wert von 1 gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Rückstand für NMR-spektroskopische Untersuchungen in entgastem  $\text{D}_2\text{O}$  gelöst. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt, in entgaster Salzsäure gelöst und das Lösemittel wieder entfernt. Diese Prozedur wurde viermal wiederholt. Unlösliche Bestandteile wurden filtriert und das Filtrat mit einer Lösung von  $[\text{Me}_2\text{-DABCO}]_2$  (1.87 g, 4.73 mmol) in entgastem Wasser (5 mL) versetzt. Der gebildete Feststoff wurde filtriert, mit entgastem Wasser (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 320 mg (0.27 mmol, 17%) eines hellgelben Feststoffs.

$^{11}\text{B}$ -MAS-NMR (128.4 MHz):  $\delta_{\text{iso}} = -39.2$  ppm

$^{13}\text{C}$ -MAS-NMR (100.2 MHz):  $\delta_{\text{iso}} = 132.7$  (CN), 53.4 ppm ( $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NCH}_3$ ).

$^{207}\text{Pb}$ -MAS-NMR (100.6 MHz):  $\delta_{\text{iso}} = -230.5$  ppm.

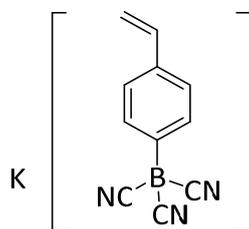
IR (ATR): 3063–2927 (vs,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2174  $\text{cm}^{-1}$   $\text{cm}^{-1}$  (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ).

Raman: 3065–2831 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2185  $\text{cm}^{-1}$  (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{B}_4\text{I}_2\text{K}_2\text{N}_{16}\text{Pb}$  [1179.15 g  $\text{mol}^{-1}$ ]: C 28.52, H 3.08, N 19.01%; gefunden: C 28.25, H 3.42, N 17.27%.

### 5.3.10 Synthese vinylfunktionalisierter Borate

#### Synthese von K[(4-Vinylphenyl)tricyanoborat]



K[(4-Vinylphenyl)trifluoroborat] (4.50 g, 21.4 mmol) wurde in Trimethylsilylcyanid (59.9 g, 75.0 mL, 0.60 mol) und Trimethylsilylchlorid (5.97 g, 7.00 mL, 55.0 mmol) gelöst. Die Reaktionslösung wurde zwei Tage bei 40°C gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in THF (50 mL) aufgenommen, 16 Stunden über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gerührt und filtriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und mit Dichlormethan versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.62 g (15.7 mmol, 73%) eines farblosen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 7.49 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7.5 Hz, 2H, Aryl-CH), 7.35 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7.8 Hz, 2H, Aryl-CH), 6.71 (dd, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub>(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 17.6 Hz, 1H, <sup>3</sup>J<sub>cis</sub>(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 10.9 Hz, 1H, CH<sub>vinyl</sub>), 5.75 (dd, <sup>3</sup>J<sub>cis</sub>(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 17.6 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.1 Hz, 1H, CH<sub>2,vinyl</sub>), 5.15 ppm (dd, <sup>3</sup>J<sub>cis</sub>(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 10.9 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 1.1 Hz, 1H, CH<sub>2,vinyl</sub>).

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -29.8 ppm (s, 1B).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -29.8 ppm (s, 1B)

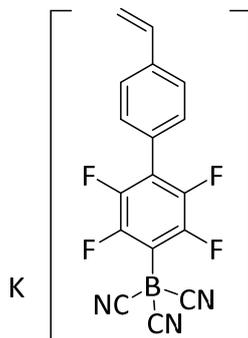
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 141.3 (m, 1C, Aryl-CB), 138.1 (s, 1C, Aryl-C<sub>para</sub>), 136.6 (s, 1C, HC<sub>ipso</sub>), 133.7 (s, 2C, Aryl-C<sub>ortho</sub>), 129.7 (q, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>11</sup>B) = 65 Hz, 3C, CN), 126.3 (s, 2C, Aryl-C<sub>meta</sub>), 113.0 ppm (s, 1C, H<sub>2</sub>C).

IR (ATR): 2214 cm<sup>-1</sup> (w, ν(C≡N)).

Raman: 2216 cm<sup>-1</sup> (vs, ν(C≡N))

Elementaranalyse berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>BKN<sub>3</sub> [231.10 g mol<sup>-1</sup>]: C 57.17, H 3.05, N 18.18%; gefunden: C 57.05, H 3.42, N 18.18%.

## Synthese von K[2,3,5,6-Tetrafluor-4'-vinyl-1,1'-biphenyl-4-tricyanoborat]



Eine Lösung aus 4-Bromstyrol (5.45 g, 3.89 mL, 37.4 mmol) in THF (150 mL) wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und innerhalb von 30 Minuten tropfenweise mit einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten  $n\text{BuLi}$ -Lösung (1.83 g, 10.8 mL, 1.7 M in Pentan, 34.0 mmol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung weitere 30 Minuten gerührt und anschließend zu einer Lösung von  $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$  (8.00 g, 27.1 mmol) in THF (150 ml) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  getropft. Die intensiv rot gefärbte Lösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und 16 Stunden gerührt. Feste Bestandteile wurden mittels Filtration über Celite® entfernt. Das Filtrat wurde mittels eines Rotationsverdampfers eingeeengt und mit Dichlormethan (100 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in einem Wasser/Diethylether-Gemisch gelöst und für 16 Stunden bei  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.87 g (15.5 mmol, 57%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 7.63$  (m d,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$  Hz, 2H, Aryl-CH), 7.53 (d,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$  Hz, 2H, Aryl-CH), 6.83 (dd,  $^3J_{\text{trans}}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 17.6$  Hz, 1H,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10.9$  Hz, 1H, CH), 5.92 (dd,  $^3J_{\text{cis}}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 17.7$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 0.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.33 ppm (dd,  $^3J_{\text{cis}}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10.9$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 0.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = -33.6$  ppm (s, 1B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = -33.6$  ppm (s, 1B)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 148.7$  (m, 2C, CF), 144.4 (m, 2C, CF), 139.1 (s, 1C, Aryl- $\text{C}_{\text{quar}}$ ), 137.1 (s, 1C, HC), 131.2 (s, 1C, CH), 128.1 (s, 1C, Aryl- $\text{C}_{\text{quar}}$ ), 127.1 (s, 2C, CH), 127.1 (q,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 66$  Hz, 3C, CN), 120.2 (t, 1C,  $^xJ(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 17.0$  Hz, Aryl- $\text{C}_{\text{quar}}$ ), 117.0 (m, 1C, Aryl-CB), 115.5 ppm (s, 1C,  $\text{H}_2\text{C}$ ).

## Experimenteller Teil

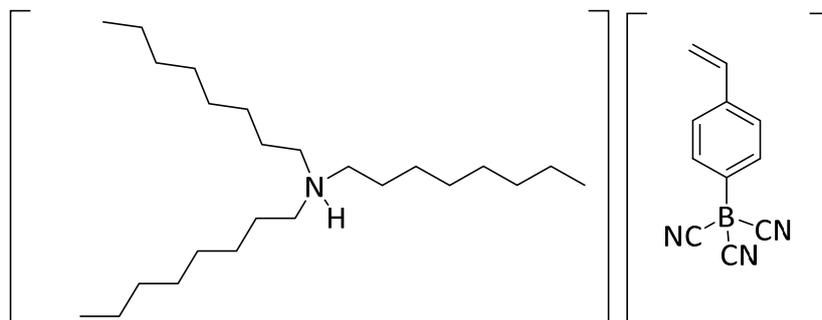
---

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (470.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = -132.7$  ppm (m, 2F,  $\text{CF}_{ortho}$ ),  $-146.7$  (dd,  $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 22.1$  Hz,  $^4J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 13.6$  Hz, 2F,  $\text{CF}_{meta}$ ).

**IR** (ATR):  $2221\text{ cm}^{-1}$  (w,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ).

**Raman**:  $2222\text{ cm}^{-1}$  (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ )

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_7\text{BF}_4\text{KN}_3$  [ $379.16\text{ g mol}^{-1}$ ]: C 53.85, H 1.86, N 11.08%;  
gefunden: C 53.60, H 1.76, N 11.09%.

Synthese von  $[\text{HNOct}_3][\text{(4-Vinylphenyl)tricyanoborat}]$ 

$\text{K}[(4\text{-Vinylphenyl)tricyanoborat}]$  (2.90 g, 12.6 mmol) wurde in Salzsäure (125 mL, 7% v/v) gelöst und unter Rühren mit Trioctylamin (4.22 g, 5.21 mL, 11.9 mmol) versetzt und zwei Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Dichlormethan (5 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der zähflüssige Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.59 g (12.1 mmol) eines dunkelgelben Öls.

Laut Integration des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums befindet sich ein Überschuss von ca. 18% Trioctylammoniumchlorid ( $\text{HNOct}_3$ -Proton gegen im  $\text{CH}_{\text{vinyl}}$ -Proton) im Produkt.

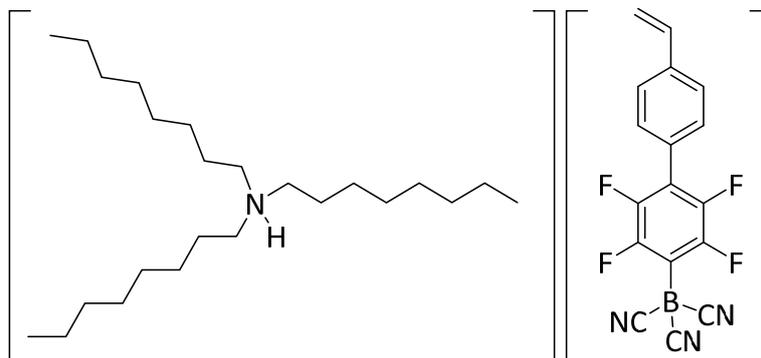
$^1\text{H-NMR}$  quant (400.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.30$  (s, br, 1H,  $\text{HNOct}_3$ ), 7.91 (d,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.6$  Hz, 2H, Aryl-CH), 7.36 (d,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.6$  Hz, 2H, Aryl-CH), 6.63 (dd,  $^3J_{\text{trans}}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 17.4$  Hz, 1H,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10.9$  Hz, 1H, CH), 5.67 (dd,  $^3J_{\text{cis}}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 17.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.09 ppm (dd,  $^3J_{\text{cis}}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.62 (m, 6H,  $\text{HNCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.28 (m, 36H,  $\text{HNCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ ), 0.98 (t,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.9$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -28.2$  ppm (s, 1B).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -28.2$  ppm (s, 1B)

IR (ATR):  $2212\text{ cm}^{-1}$  (w,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{35}\text{H}_{59}\text{BKN}_4$  [ $546.49\text{ g mol}^{-1}$ ]: C 76.90, H 10.88, N 10.25%; gefunden: C 75.32, H 11.65, N 9.38%.

Synthese von [HNOct<sub>3</sub>][2,3,5,6-Tetrafluor-4'-vinyl-1,1'-biphenyl-4-tricyanoborat]



K[2,3,5,6-Tetrafluor-4'-vinyl-1,1'-biphenyl-4-tricyanoborat] (5.69 g, 15.0 mmol) wurde in Salzsäure (250 mL, 7% v/v) gelöst und unter Rühren mit Trioctylamin (5.04 g, 6.22 mL, 14.2 mmol) versetzt und zwei Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Dichlormethan (5 x 100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der zähflüssige Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 10.3 g (14.8 mmol, 99%) eines dunkelgelben Öls.

<sup>1</sup>H-NMR (400.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  = 7.31 (s, br, 1H, HNOct<sub>3</sub>), 7.24 (m, 4H, Aryl-CH), 6.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub>(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 17.6 Hz, 1H, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 10.9 Hz, 1H, CH), 5.58 (dd, <sup>3</sup>J<sub>cis</sub>(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 17.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 5.09 ppm (dd, <sup>3</sup>J<sub>cis</sub>(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 10.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>). 2.71 (m, 6H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30 (m, 36H, HNCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 0.95 (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6.9 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  = -32.9 ppm (s, 1B).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  = -32.9 ppm (s, 1B)

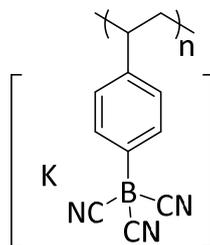
<sup>19</sup>F-NMR (470.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  = -131.9 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>19</sup>F,<sup>19</sup>F) = 22.6 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>19</sup>F,<sup>19</sup>F) = 13.5 Hz, 2F, CF<sub>ortho</sub>), -146.7 ppm (dd, <sup>3</sup>J(<sup>19</sup>F,<sup>19</sup>F) = 22.9 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>19</sup>F,<sup>19</sup>F) = 13.5 Hz, 2F, CF<sub>meta</sub>).

IR (ATR): 2223 cm<sup>-1</sup> (w,  $\nu$ (C $\equiv$ N)).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>7</sub>BF<sub>4</sub>KN<sub>3</sub> [379.16 g mol<sup>-1</sup>]: C 70.88, H 8.56, N 8.06%; gefunden: C 70.60, H 8.53, N 8.49%.

### 5.3.11 Polymerisationsexperimente an vinylfunktionalisierten Boraten

#### Radikalische Polymerisation von K[(4-Vinylphenyl)tricyanoborat]



##### In THF

K[(4-Vinylphenyl)tricyanoborat] (50.0 mg, 0.22 mmol) und AIBN (2.0 mg, 10.8  $\mu$ mol) wurden in einem Young-NMR-Röhrchen in THF-D<sub>8</sub> (0.6 mL) gelöst und auf 100 °C erhitzt. Nach drei Stunden wurde die überstehende Flüssigkeit dekantiert und der gebildete Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 34 mg eines gelben Feststoffs.

Höchste detektierte Masse im MALDI-MS [m/z] (negativer Modus): 1590.

##### In 2-Methyl-THF

K[(4-Vinylphenyl)tricyanoborat] (70.0 mg, 0.30 mmol) und AIBN (2.0 mg, 10.8  $\mu$ mol) wurden in einem Young-NMR-Röhrchen in 2-Methyl-THF (0.6 mL) gelöst und auf 100 °C erhitzt. Nach zwei Stunden wurde die überstehende Flüssigkeit dekantiert und der gebildete Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 66 mg eines schwach gelblichen Feststoffs.

Höchste detektierte Masse im MALDI-MS [m/z] (positiver Modus): 2485.

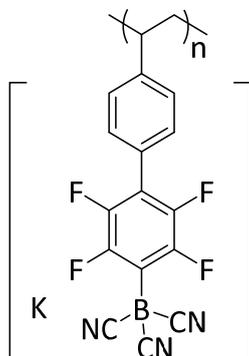
##### In 2-Methyl-THF mit Mikrowellenbestrahlung

K[(4-Vinylphenyl)tricyanoborat] (70.0 mg, 0.30 mmol) und AIBN (2.0 mg, 10.8  $\mu$ mol) wurden in 2-Methyl-THF (2 mL) gelöst und auf 2 Minuten mit 200 W auf 140 °C erhitzt. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und der ölige Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 65 mg eines braunen Feststoffs.

Höchste detektierte Masse im MALDI-MS [m/z] (positiver Modus): 868.

### Radikalische Polymerisation von K[2,3,5,6-Tetrafluor-4'-vinyl-1,1'-biphenyl-4-tricyanoborat]

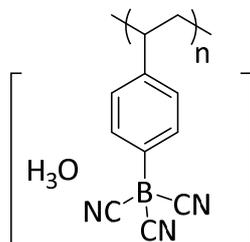


K[2,3,5,6-Tetrafluor-4'-vinyl-biphenyl-4-tricyanoborat] (100 mg, 0.26 mmol) und AIBN (2.00 mg, 12.1  $\mu$ mol) wurden in 2-Methyl-THF (20 mL) gelöst und 16 Stunden auf 100 °C erhitzt. Die überstehende Lösung wird dekantiert und verbleibende Feststoff in Aceton gelöst. Unlösliche Bestandteile wurden filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 65 mg eines farblosen Feststoffs.

**MALDI-MS [m/z]** (negativer Modus): 1257 g/mol

**GPC (DMF):**  $\bar{M}_n$  = 12300 g/mol,  $\bar{M}_w$  = 18400 g/mol,  $\bar{M}_z$  = 26000 g/mol, PDI: 1.5.

**Kationische Polymerisation von K[(4-Vinylphenyl)tricyanoborat]**

K[(4-Vinylphenyl)tricyanoborat] (6.73 g, 29.1 mmol) wurde in Salzsäure (100 mL, 10%ig) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Diethylether (6 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute. 5.40 g (25.6 mmol, 88%) eines roten Feststoffs.

Das Produkt enthält zu ca. 6% eine nicht näher zuzuweisende Bor-Spezies, sowie mehrere Zersetzungsprodukte entsprechend des Protonenspektrums.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 9.05$  (s, br, 3H,  $\text{H}_3\text{O}$ ), 7.35 (m, 4H, Aryl-CH), 1.79 ppm (m, br, 3H,  $\text{CHCH}_2$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -29.9$  ppm (s, br, 1B).

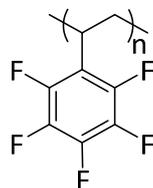
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -29.9$  ppm (s, br, 1B).

IR (ATR):  $2240\text{ cm}^{-1}$  (w,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ).

GPC (DMF):  $\bar{M}_n = 3200\text{ g/mol}$ ,  $\bar{M}_w = 4800\text{ g/mol}$ ,  $\bar{M}_z = 6200\text{ g/mol}$ , PDI: 1.5.

### 5.3.12 Synthese von Oligo- und Polypentafluorostyrol

#### Synthese von Polypentafluorostyrol mittels radikalischer Polymerisation<sup>[205]</sup>



Destilliertes 2,3,4,5,6-Pentafluorostyrol (30.0 g, 21.3 mL, 0.15 mol) wurde in einen Young-Kolben gefüllt und mit AIBN (126 mg, 0.77 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde entgast und mit Argon begast und die Prozedur dreimal wiederholt. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden bei 60 °C und anschließend 16 Stunden bei 90 °C gerührt. Der glasartige Feststoff wurde in THF (150 mL) gelöst, die organische Phase eingeeengt und in Methanol (600 mL) ausgefällt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit Methanol (100 mL) gewaschen, erneut in THF (100 mL) gelöst und die Prozedur wiederholt. Anschließend wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 24.7 g (0.127 mol, 85%) eines farblosen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 2.97 (m, CH<sub>x</sub>, Rückgrat), 2.54 (m, CH<sub>x</sub>, Rückgrat), 2.13 ppm (m, CH<sub>x</sub>, Rückgrat).

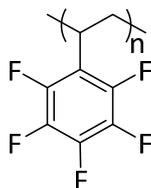
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 146.2 (m, 2C, FC<sub>ortho</sub>), 140.6 (m, 1C, FC<sub>para</sub>), 138.3 (m, 2C, FC<sub>meta</sub>), 116.2 (s, br, 1C, C<sub>ipso</sub>), 37.2 (m, 1C, CH<sub>2</sub>), 32.3 ppm (m, 1C, CH).

<sup>19</sup>F-NMR (470.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -143.4 (m, 2F, CF<sub>ortho</sub>), -157.8 (m, 1F, CF<sub>para</sub>), -164.1 (m, 2F, CF<sub>meta</sub>).

IR (ATR): 1130 cm<sup>-1</sup> (w, ν(C-F)).

GPC (THF):  $\bar{M}_n = 44000$  g/mol,  $\bar{M}_w = 140000$  g/mol,  $\bar{M}_z = 9200000$  g/mol, PDI = 3.2.

## Synthese von Oligopentafluorostyrol mittels Atom Transfer Radical Polymerization<sup>[192]</sup>



Destilliertes 2,3,4,5,6-Pentafluorostyrol (30.0 g, 21.3 mL, 0.15 mol) wurde in einen Young-Kolben gefüllt und mit CuBr (409 mg, 2.86 mmol), 2,2'-Bipyridin (892 mg, 5.71 mmol) und 1-Bromethylbenzol (528 mg, 389  $\mu$ L, 2.86 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde eingefroren, entgast und im verschlossenen Kolben wieder aufgetaut. Die Prozedur wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurde der Kolben mit Argon begast und die Reaktionsmischung 16 Stunden bei 110 °C gerührt. Der grün, braun gefärbte glasartige Rückstand wurde in THF (150 mL) gelöst und über Aluminiumoxid filtriert. Das farblose Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingengt und in Methanol (600 mL) gefällt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit Methanol (100 mL) gewaschen, erneut in THF (100 mL) gelöst und die Prozedur wiederholt. Anschließend wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 28.0 g (0.144 mol, 94%) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  = 7.11 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5,aryl,Initiator</sub>) 2.96 (m, CH<sub>x,Rückgrat</sub>), 2.54 (m, CH<sub>x,Rückgrat</sub>), 2.12 (m, CH<sub>x,Rückgrat</sub>), 1.14 ppm (m, CH<sub>3,Initiator</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  = 146.2 (m, 2C, FC<sub>ortho</sub>), 140.6 (m, 1C, FC<sub>para</sub>), 138.3 (m, 2C, FC<sub>meta</sub>), 116.2 (s, br, 1C, C<sub>ipso</sub>), 37.2 (m, 1C, CH<sub>2,Rückgrat</sub>), 32.3 ppm (m, 1C, CH<sub>Rückgrat</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  = -143.4 (m, 2F, CF<sub>ortho</sub>), -157.8 (m, 1F, CF<sub>para</sub>), -164.1 (m, 2F, CF<sub>meta</sub>).

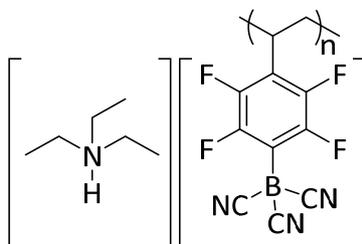
**IR** (ATR): 1131 cm<sup>-1</sup> (w,  $\nu$ (C-F)).

**GPC** (THF):  $\bar{M}_n$  = 12600 g/mol,  $\bar{M}_w$  = 20000 g/mol,  $\bar{M}$  = 32000 g/mol, PDI = 1.6.

### 5.3.13 Synthesen zur Funktionalisierung von Oligo- und Polypentafluorstyrol

#### Funktionalisierung von Oligopentafluorstyrol

##### Synthese von Oligo{[HNEt<sub>3</sub>][4-Vinyl-2,3,5,6-tetrafluorphenyl(Tricyanoborat)]}



Oligopentafluorostyrol (19.5 g, 0.10 mol) wurde in THF (200 mL) gelöst und in eine Suspension von K<sub>2</sub>B(CN)<sub>3</sub> (33.6 g, 0.20 mol) und LiCl (10.6 g, 0.25 mol) in THF (200 mL) überführt. Die Reaktionsmischung wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Überstehendes THF wurde dekantiert und der gebildete braune Rückstand in Wasser (300 mL) gelöst. Die Lösung wurde mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und mit einer Lösung von Triethylammoniumchlorid (20.5 g, 0.20 mol) in Wasser (100 mL) versetzt. Das überstehende Wasser wurde dekantiert und der verbleibende zähflüssige Rückstand in Aceton (250 mL) gelöst. Die Lösung wurde mit Wasser (500 mL) versetzt und das Aceton unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde die wässrige Phase unter vermindertem Druck eingeeengt, bis ein Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 33.5 g (91.4 mmol, 91%) eines leicht bräunlichen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 7.63 (s, br, 1H, HNEt<sub>3</sub>), 3.36 (m, 6H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.28 (m, br, 3H, CHCH<sub>2</sub>, Rückgrat), 1.35 ppm (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 7.3 Hz, 9H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -33.8 ppm (s, br, 1B).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -33.8 ppm (s, br, 1B).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 148.3 (m, 2C, FC<sub>ortho</sub>), 145.6 (m, 2C, FC<sub>meta</sub>), 127.4 (m, 3C, CN), 121.0 (m, 1C, BC<sub>para</sub>), 115.1 (m, 1C, C<sub>ipso</sub>), 47.9 (s, 3C, HNCH<sub>2</sub>), 38.9 (m, br, CH<sub>2</sub>, Rückgrat), 33.2 (m, br, CH<sub>Rückgrat</sub>), 9.2 ppm (s, 3C, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (470.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -132.6 (m, 2F, CF<sub>ortho</sub>), -145.6 ppm (m, 2F, CF<sub>meta</sub>).

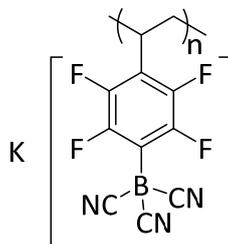
IR (ATR): 2215 cm<sup>-1</sup> (w, ν(C≡N)).

**Raman:** 2216  $\text{cm}^{-1}$  (vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ )

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{N}_4$  [366.17  $\text{g mol}^{-1}$ ]: C 55.76, H 5.23, N 15.30%;  
gefunden: C 55.23, H 5.29, N 16.46%.

**GPC (DMF):**  $\bar{M}_n = 63900 \text{ g/mol}$ ,  $\bar{M}_w = 72700 \text{ g/mol}$ ,  $\bar{M}_z = 70000 \text{ g/mol}$ , PDI = 1.1.

Synthese von Oligo{K [4-Vinyl-2,3,5,6-tetrafluorphenyl(tricyanoborat)]}



Oligo{[HNEt<sub>3</sub>][4-Vinyl-2,3,5,6-tetrafluorphenyl(tricyanoborat)]} (17.0 g, 46.4 mmol) wurde in Wasser (500 mL) suspendiert, portionsweise mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (12.8 g, 92.6 mmol) versetzt und 16 Stunden gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in Acetonitril (500 mL) gelöst, auf 0°C gekühlt und alle unlöslichen Bestandteile filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der zurückgebliebene Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 13.7 g (45.2 mmol, 97%) eines beigen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 7.06 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Initiator) 2.96 (m, CH<sub>x</sub>, Rückgrat), 2.68 (m, CH<sub>x</sub>, Rückgrat), 2.08 (m, CH<sub>x</sub>, Rückgrat), 1.10 ppm (m, CH<sub>3</sub>, Initiator).

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -33.9 ppm (s, br, 1B).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -33.9 ppm (s, br, 1B).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 147.6 (m, 2C, FC<sub>ortho</sub>), 144.5 (m, 2C, FC<sub>meta</sub>), 126.5 (m, 3C, CN), 119.9 (m, 1C, C(B(CN)<sub>3</sub>)), 114.3 (m, 1C, C<sub>ipso</sub>), 38.7 (m, br, 2C, CH<sub>2</sub>), 32.5 ppm (m, br, 1C, CH).

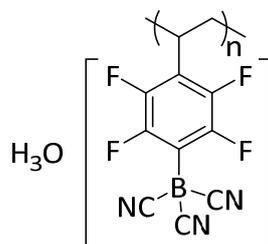
<sup>19</sup>F-NMR (470.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -132.5 (m, 2F, CF<sub>ortho</sub>), -145.0 ppm (m, 2F, CF<sub>meta</sub>).

IR (ATR): 2256 cm<sup>-1</sup> (w, ν(C≡N)).

Raman: 2222 cm<sup>-1</sup> (vs, ν(C≡N))

Elementaranalyse berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>KN<sub>3</sub>·0.5CH<sub>3</sub>CN [303.06 g mol<sup>-1</sup>]: C 44.54, H 1.40, N 15.15%; gefunden: C 44.13, H 1.72, N 15.16%.

GPC (DMF):  $\bar{M}_n$  = 63600 g/mol,  $\bar{M}_w$  = 72100 g/mol,  $\bar{M}_z$  = 82000 g/mol, PDI = 1.1.

**Synthese von Oligo{[H<sub>3</sub>O][4-Vinyl-2,3,5,6-tetrafluorphenyl(tricyanoborat)]}**


Oligo{K[4-Vinyl-2,3,5,6-tetrafluorphenyl(tricyanoborat)]} (7.80 g, 25.7 mmol) wurden in Wasser (100 mL) gelöst und mit stark saurem Ionentauscher (DOWEX HCR-W2, 92 g) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde gerührt und der Ionentauscher abfiltriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck entfernt und der zurückgebliebene Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.80 g (24.0 mmol, 93%) eines roten Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 9.01 (s, 3H, H<sub>3</sub>O), 7.11 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Initiator), 2.77 (m, CH<sub>x</sub>, Rückgrat), 2.52 (m, CH<sub>x</sub>, Rückgrat), 1.95 (m, CH<sub>x</sub>, Rückgrat), 1.04 ppm (m, CH<sub>3</sub>, Initiator).

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -33.9 ppm (s, br, 1B).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -33.9 ppm (s, br, 1B).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 148.3 (m, 2C, FC<sub>ortho</sub>), 145.7 (m, 2C, FC<sub>meta</sub>), 126.6 (m, 3C, CN), 121.2 (m, 1C, BC<sub>para</sub>), 113.8 (m, 1C, C<sub>ipso</sub>), 39.2 (m, br, 2C, CH<sub>2</sub>), 33.3 ppm (m, br, 1C, CH).

<sup>19</sup>F-NMR (470.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -133.6 (m, 2F, CF<sub>ortho</sub>), -144.9 ppm (m, 2F, CF<sub>meta</sub>).

IR (ATR): 2254 cm<sup>-1</sup> (w, ν(C≡N)).

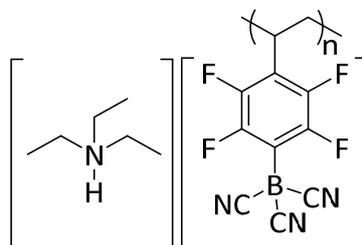
Raman: 2243 cm<sup>-1</sup> (vs, ν(C≡N))

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O [282.99 g mol<sup>-1</sup>]: C 46.69, H 2.14, N 14.85%;  
gefunden: C 45.19, H 2.53, N 13.88%.

GPC (DMF):  $\bar{M}_n$  = 64400 g/mol,  $\bar{M}_w$  = 76700 g/mol,  $\bar{M}_z$  = 93400 g/mol, PDI = 1.2.

## Funktionalisierung von Polypentafluorstyrol

### Synthese von Poly{[HNEt<sub>3</sub>][4-Vinyl-2,3,5,6-tetrafluorphenyl(tricyanoborat)]}



Polypentafluorstyrol (19.5 g, 0.10 mol) wurde in THF (200 mL) gelöst und in eine Suspension von  $K_2B(CN)_3$  (33.6 g, 0.20 mol) und LiCl (10.6 g, 0.25 mol) in THF (200 mL) überführt. Die Reaktionsmischung wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Überstehendes THF wurde dekantiert und der gebildete braune Rückstand in Wasser (300 mL) gelöst. Die Lösung wurde mit Salzsäure (10.5% v/v) auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und mit einer Lösung von Triethylammoniumchlorid (20.5 g, 0.20 mol) in Wasser (100 mL) versetzt. Das überstehende Wasser wurde dekantiert und der verbleibende zähflüssige Rückstand in Aceton (250 mL) gelöst. Die Lösung wurde mit Wasser (500 mL) versetzt und das Aceton unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde die wässrige Phase unter vermindertem Druck eingeeengt, bis ein Feststoff ausfällt. Der Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 30.7 g (83.9 mmol, 84%) eines beigen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = 7.58 (s, br, 1H, HNEt<sub>3</sub>), 3.36 (m, 6H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.67 (m, br, 3H, CHCH<sub>2</sub>Rückgrat), 2.00 (m, br, 3H, CHCH<sub>2</sub>Rückgrat), 1.35 ppm (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7.1 Hz, 9H, HNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -33.8 ppm (s, br, 1B).

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (160.5 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -33.8 ppm (s, br, 1B).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.7 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = 148.3 (m, 2C, FC<sub>ortho</sub>), 145.6 (m, 2C, FC<sub>meta</sub>), 127.4 (m, 3C, CN), 121.0 (m, 1C, BC<sub>para</sub>), 115.1 (m, 1C, C<sub>ipso</sub>), 47.9 (s, 3C, HNCH<sub>2</sub>), 38.9 (m, br, CH<sub>2</sub>Rückgrat), 33.2 (m, br, CHRückgrat), 9.2 ppm (s, 3C, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** (470.6 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  = -132.6 (m, 2F, CF<sub>ortho</sub>), -145.6 ppm (m, 2F, CF<sub>meta</sub>).

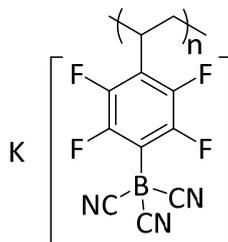
**IR** (ATR): 2213 cm<sup>-1</sup> (w,  $\nu(C\equiv N)$ ).

**Raman**: 2216 cm<sup>-1</sup> (vs,  $\nu(C\equiv N)$ )

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_{17}H_{19}BF_4N_4$  [ $366.17 \text{ g mol}^{-1}$ ]: C 55.76, H 5.23, N 15.30%;  
gefunden: C 54.13, H 5.33, N 15.01%.

**GPC (DMF):**  $\bar{M}_n = 139200 \text{ g/mol}$ ,  $\bar{M}_w = 193100 \text{ g/mol}$ ,  $\bar{M}_z = 374000 \text{ g/mol}$ , PDI = 1.4.

**Synthese von Poly{K}[4-Vinyl-2,3,5,6-tetrafluorphenyl(tricyanoborat)]**



Poly{[HNEt<sub>3</sub>][4-Vinyl-2,3,5,6-tetrafluorphenyl(tricyanoborat)]} (17.0 g, 46.4 mmol) wurde in Wasser (500 mL) suspendiert, portionsweise mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (12.8 g, 92.6 mmol) versetzt und 16 Stunden gerührt. Die entstandene Lösung wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in Acetonitril (500 mL) gelöst, auf 0°C gekühlt und alle unlöslichen Bestandteile filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 12.3 g (40.5 mmol, 87%) eines beigen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 2.68 (m, CH<sub>x</sub>, Rückgrat), 2.08 ppm (m, CH<sub>x</sub>, Rückgrat).

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -33.9 ppm (s, br, 1B).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -33.9 ppm (s, br, 1B).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 148.2 (m, 2C, FC<sub>ortho</sub>), 145.6 (m, 2C, FC<sub>meta</sub>), 127.5 (m, 3C, CN), 120.6 (m, 1C, BC<sub>para</sub>), 115.0 (m, 1C, C<sub>ipso</sub>), 39.8 (m, br, 2C, CH<sub>2</sub>), 33.5 ppm (m, br, 1C, CH).

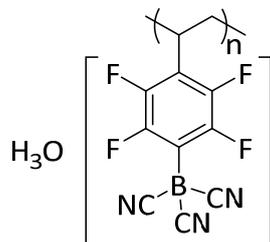
<sup>19</sup>F-NMR (470.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = -132.5 (m, 2F, CF<sub>ortho</sub>), -145.0 ppm (m, 2F, CF<sub>meta</sub>).

IR (ATR): 2256 cm<sup>-1</sup> (w, ν(C≡N)).

Raman: 2222 cm<sup>-1</sup> (vs, ν(C≡N))

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>KN<sub>3</sub> [303.06 g mol<sup>-1</sup>]: C 43.59, H 1.00, N 13.87%;  
gefunden: C 43.00, H 1.69, N 14.78%.

GPC (DMF):  $\bar{M}_n$  = 105600 g/mol,  $\bar{M}_w$  = 165100 g/mol,  $\bar{M}_z$  = 330800 g/mol, PDI = 1.6.

**Synthese von Poly[H<sub>3</sub>O][4-Vinyl-2,3,5,6-tetrafluorphenyl(tricyanoborat)]**


Poly{K[4-Vinyl-2,3,5,6-tetrafluorphenyl(tricyanoborat)]} (8.90 g, 29.4 mmol) wurde in Wasser (100 mL) und mit stark saurem Ionentauscher (DOWEX HCR-W2, 105 g) versetzt. Die Lösung wurde eine Stunde gerührt und der Ionentauscher abfiltriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck entfernt und der zurückgebliebene Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.60 g (23.3 mmol, 80%) eines roten Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 8.30 (s, 3H, H<sub>3</sub>O), 2.79 (m, CH<sub>x</sub>, Rückgrat), 2.54 (m, CH<sub>x</sub>, Rückgrat), 1.95 ppm (m, CH<sub>x</sub>, Rückgrat).

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -33.9 ppm (s, br, 1B).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -33.9 ppm (s, br, 1B).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 148.3 (m, 2C, FC<sub>ortho</sub>), 145.7 (m, 2C, FC<sub>meta</sub>), 126.6 (m, 3C, CN), 121.2 (m, 1C, BC<sub>para</sub>), 113.8 (m, 1C, C<sub>ipso</sub>), 39.2 (m, br, 2C, CH<sub>2</sub>), 33.3 ppm (m, br, 1C, CH).

<sup>19</sup>F-NMR (470.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -133.6 (m, 2F, CF<sub>ortho</sub>), -144.9 ppm (m, 2F, CF<sub>meta</sub>).

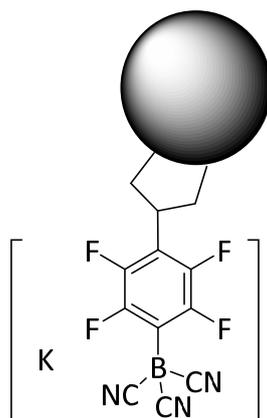
IR (ATR): 2253 cm<sup>-1</sup> (w,  $\nu$ (C≡N)).

Raman: 2234 cm<sup>-1</sup> (vs,  $\nu$ (C≡N))

Elementaranalyse berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O [282.99 g mol<sup>-1</sup>]: C 46.69, H 2.14, N 14.85%; gefunden: C 44.03, H 2.23, N 15.85%.

GPC (DMF):  $\bar{M}_n$  = 66000 g/mol,  $\bar{M}_w$  = 84500 g/mol,  $\bar{M}_z$  = 106200 g/mol, PDI = 1.3.

## 5.3.14 Borylierung von Pentafluorphenyl-Partikeln



### Voruntersuchung der Partikel

Für die Funktionalisierung bestehender Polymerpartikel standen zwei Ausgangsverbindungen zur Verfügung. Diese Materialien bestanden in unterschiedlichen Zusammensetzungen aus einem Gemisch von Divinylbenzol (DVB) und 4-Ethylstyrol, sowie Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) und Pentafluorstyrol.

Partikel	Angegebene Zusammensetzung [%]		
	DVB / Ethylstyrol	EGDMA	Pentafluorstyrol
AD30755	71.1	18.9	10
AD30758	61.9	19.7	18.4

Die Zusammensetzung der Partikel wurde vor Beginn der Synthese mittels Elementaranalyse quantitativ untersucht um die angegebene Zusammensetzung zu bestätigen.

### Elementaranalyse für AD30755

	C	H	N	F
theoretisch	78.73	6.78	/	6.35
gefunden	78.78	7.21	0.20	n.b.

### Elementaranalyse für AD30758

	C	H	N	F
theoretisch	74.85	6.22	/	10.38
gefunden	74.67	6.39	/	n.b.

**Borylierung der Partikel AD30755**

Die Partikel (7.00 g) wurden mit  $K_2B(CN)_3$  (4.20 g, 25.1 mmol) und LiCl (700 mg) in THF (250 ml) suspendiert und bei Raumtemperatur 16 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 Stunden auf 60 °C geheizt. Die Partikel wurden filtriert, mit Wasser (2 x 100 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.52 g eines farblosen Feststoffs.

$^{11}B\{^1H\}$ -RSHE/MAS-NMR (128.4 MHz,  $\nu_{rot} = 15$  kHz):  $\delta_{so} = -33.5$  ppm (br,  $B(CN)_3$ ).

IR (ATR): 2216  $cm^{-1}$  (w,  $\nu(C\equiv N)$ ).

Raman: 2216  $cm^{-1}$  (w,  $\nu(C\equiv N)$ )

**Elementaranalyse:**

Die theoretischen Werte der funktionalisierten Partikel wurden unter Annahme vollständiger Borylierung der Pentafluorstyrol-Komponenten der oben angegebenen Mischung ermittelt. Aufgrund der Hygroskopie der Partikel wurden die theoretischen Werte mit einem Anteil von 50 Molekülen Wasser angegeben. Sie sind deswegen als Richtwerte anzusehen.

Funktionalisierter AD30755	C	H	N	F	B
theoretisch	71.61	6.58	2.48	4.49	0.64
gefunden	71.54	6.49	2.77	4.89	1.04

**Borylierung der Partikel AD30758**

Die Partikel (7.00 g) wurden mit  $K_2B(CN)_3$  (4.20 g, 25.1 mmol) und LiCl (700 mg) in THF (250 ml) suspendiert und bei Raumtemperatur 16 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 Stunden auf 60 °C geheizt. Die Partikel wurden filtriert, mit Wasser (2x 100 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.85 g eines farblosen Feststoffs.

$^{11}B\{^1H\}$ -RSHE/MAS-NMR (128.4 MHz,  $\nu_{rot} = 15$  kHz):  $\delta_{so} = -33.4$  ppm (br,  $B(CN)_3$ ).

IR (ATR): 2216  $cm^{-1}$  (w,  $\nu(C\equiv N)$ ).

Raman: 2216  $cm^{-1}$  (vs,  $\nu(C\equiv N)$ )

### Elementaranalyse:

Die theoretischen Werte der funktionalisierten Partikel wurden unter Annahme vollständiger Borylierung der Pentafluorstyrol-Komponenten der oben angegebenen Mischung ermittelt. Aufgrund der Hygroskopie der Partikel wurden die theoretischen Werte mit einem Anteil von 15 Molekülen Wasser angegeben. Sie sind deswegen als Richtwerte anzusehen.

Funktionalisierter AD30758	C	H	N	F	B
theo.	67.56	5.61	4.30	7.77	1.11
gefunden	67.47	5.77	3.11	9.62	0.93

## 6 KRISTALLOGRAPHISCHER TEIL

**Tabelle 6.1:** Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [BzPh<sub>3</sub>P][Me<sub>3</sub>CB(CB)<sub>3</sub>], [BzPh<sub>3</sub>P][Me<sub>3</sub>SiB(CB)<sub>3</sub>] und [BzPh<sub>3</sub>P][Me<sub>3</sub>GeB(CB)<sub>3</sub>].

Verbindung	[BzPh <sub>3</sub> P][Me <sub>3</sub> CB(CN) <sub>3</sub> ]	[BzPh <sub>3</sub> P][Me <sub>3</sub> SiB(CN) <sub>3</sub> ]	[BzPh <sub>3</sub> P][Me <sub>3</sub> GeB(CN) <sub>3</sub> ]
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>31</sub> BN <sub>3</sub> P	C <sub>31</sub> H <sub>31</sub> BN <sub>3</sub> PSi	C <sub>31</sub> H <sub>31</sub> BGeN <sub>3</sub> P
Formelgewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	499.38	515.46	559.96
Messtemperatur [K]	100	100	100
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.0382(11)	9.9853(7)	9.9655(6)
<i>b</i> [Å]	12.0938(14)	12.2599(10)	12.3186(7)
<i>c</i> [Å]	12.6202(13)	12.9545(9)	12.9950(8)
$\alpha$ [°]	96.539(4)	95.849(2)	95.641(2)
$\beta$ [°]	111.295(3)	112.126(2)	112.141(2)
$\gamma$ [°]	90.224(4)	90.593(2)	90.479(2)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1416.5(3)	1459.39(19)	1468.70(15)
Z	2	2	2
$\rho_{\text{ber}}$ [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.171	1.173	1.266
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.122	0.159	1.121
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (SADABS)	Multi-Scan (SADABS)	Multi-Scan (SADABS)
<i>F</i> (000) [e]	528	544	580
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker X8-APEX II MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker X8-APEX II MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker X8-APEX II MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.180–26.791	2.205–26.796	1.663–26.740
Reflexe gemessen / unabhängig	9841 / 5904	13569 / 6171	20248 / 6226
Reflexe beobachtet [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	4473	4587	5164
<i>R</i> (int)	0.0252	0.0340	0.0349
Daten / Einschränkungen / var. Par.	5904 / 0 / 337	6171 / 0 / 337	6226 / 0 / 337
<i>R</i> 1 [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] <sup>[a]</sup>	0.0476	0.0458	0.0330
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.1090	0.1049	0.0714
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2[c]</sup>	1.015	1.021	1.038
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å <sup>-3</sup> ]	0.387 / -0.406	0.459 / -0.430	0.399 / -0.711

[a]  $R1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ , [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; (*m* = reflections, *n* = variables).

**Tabelle 6.2:** Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung  $K_2[Me_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$ ,  $K_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$  und  $Ag_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$ .

Verbindung	$K_2[Me_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$	$K_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$	$Ag_2[Me_4Si_2\{B(CN)_3\}_2]$
Summenformel	$C_8H_6B_2K_2N_6Sn$	$C_{26}H_{44}B_2K_2N_6O_4Si_2$	$C_{14}H_{24}Ag_2B_2N_6O_2S_2Si_2$
Formelgewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	404.70	660.6	666.05
Messtemperatur [K]	100	100	100
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	Tetragonal	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P4_12_12$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	7.6498(3)	11.3118(11)	8.1383(12)
$b$ [Å]	7.6498(3)	11.6358(11)	8.1473(12)
$c$ [Å]	28.1622(13)	16.3973(15)	12.3702(17)
$\alpha$ [°]	90	107.738(2)	88.101(5)
$\beta$ [°]	90	90.750(3)	73.279(5)
$\gamma$ [°]	90	112.343(2)	61.360(4)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1648.04(15)	1880.8(3)	684.04(17)
$Z$	4	2	1
$\rho_{\text{ber}}$ [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.631	1.167	1.617
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.048	0.352	1.692
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (SADABS)	Multi-Scan (SADABS)	Multi-Scan (SADABS)
$F(000)$ [e]	776	700	330
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker X8-APEX II MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker X8-APEX II MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker X8-APEX II MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.759–24.984	1.318–26.081	1.732–26.237
Reflexe gemessen / unabhängig	6782 / 1451	18398 / 7378	6604 / 2745
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1399	6028	2457
$R(\text{int})$	0.0545	0.0409	0.0296
Daten / Einschränkungen / var. Par.	1451 / 0 / 89	7378 / 0 / 323	2745 / 0 / 140
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0248	0.0610	0.0374
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0621	0.1741	0.0996
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.048	1.036	1.131
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å <sup>-3</sup> ]	1.021 / -0.332	1.484 / -1.011	2.021 / -0.781

[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:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ , [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 6.3:** Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung  $K_2[{}^t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$ ,  $K[\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$  und  $K[\text{Ph}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]$ .

Verbindung	$K_2[{}^t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\{\text{B}(\text{CN})_3\}_2]$	$K[\text{Ph}_3\text{SiB}(\text{CN})_3]$	$K[\text{Ph}_3\text{GeB}(\text{CN})_3]$
Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{BKN}_3\text{Sn}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{BKN}_3\text{S}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{BGeKN}_3\text{O}$
Formelgewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	360.88	465.27	489.94
Messtemperatur [K]	100	100	100
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	9.4868(7)	17.555(2)	10.033(2)
$b$ [Å]	11.1307(9)	9.9548(12)	10.290(3)
$c$ [Å]	19.7957(16)	14.0478(16)	12.815(3)
$\alpha$ [°]	92.694(2)	90	110.473(6)
$\beta$ [°]	103.324(2)	91.721(4)	91.267(7)
$\gamma$ [°]	112.821(2)	90	104.877(7)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1853.0(3)	2453.9(5)	1188.8(5)
$Z$	4	4	2
$\rho_{\text{ber}}$ [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.294	1.260	1.369
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.589	2.506	1.483
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (SADABS)	Multi-Scan (SADABS)	Multi-Scan (SADABS)
$F(000)$ [e]	716	968	500
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker X8-APEX II MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker-Kappa- D8Quest_Photon100 CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54178$ Å)	Bruker X8-APEX II MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.008–26.835	2.518–73.093	1.709–24.998
Reflexe gemessen / unabhängig	25779 / 7939	28286 / 4858	14090 / 4189
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	7018	4519	3724
$R(\text{int})$	0.0633	0.0453	0.0388
Daten / Einschränkungen / var. Par.	7939 / 1 / 345	4858 / 0 / 298	4189 / 0 / 282
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0583	0.0422	0.0274
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.1469	0.1187	0.0609
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.382	1.091	1.010
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å <sup>-3</sup> ]	6.494 / -1.346	0.458 / -0.703	0.332 / -0.426

[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:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ , [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 6.4:** Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung  $K[Ph_3SnB(CN)_3]$ ,  $K_2[Ph_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$  und  $[Ph_4P][Ph_3PbB(CN)_3]$ .

Verbindung	$K[Ph_3SnB(CN)_3]$	$K_2[Ph_2Sn\{B(CN)_3\}_2]$	$[Ph_4P][Ph_3PbB(CN)_3]$
Summenformel	$C_{54}H_{54}B_2K_2N_6O_4Sn_2$	$C_{26}H_{26}B_2K_2N_6O_2Sn$	$C_{45}H_{35}BN_3PPb$
Formelgewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	1188.23	673.04	866.79
Messtemperatur [K]	100	100	100
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C_c$	$P2_1$
$a$ [Å]	11.1541(9)	14.948(3)	9.8696(15)
$b$ [Å]	15.8380(12)	12.429(3)	23.495(4)
$c$ [Å]	16.7434(12)	16.703(5)	16.182(2)
$\alpha$ [°]	75.074(2)	90	90
$\beta$ [°]	83.002(2)	96.351(9)	90.472(4)
$\gamma$ [°]	88.900(2)	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2836.5(4)	3084.3(13)	3752.3(10)
$Z$	2	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.391	1.449	1.534
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.074	1.131	4.575
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch	analytisch
$F(000)$ [e]	1200	1352	1712
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker X8-APEX II MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker X8-APEX II MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker X8-APEX II MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.585–24.998	2.136–25.996	1.258–26.000
Reflexe gemessen / unabhängig	22812 / 9990	12984 / 5074	36091 / 14652
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	7740	4296	12792
$R(\text{int})$	0.0410	0.0779	0.0602
Daten / Einschränkungen / var. Par.	9990 / 0 / 639	5074 / 2 / 341	14652 / 79 / 842
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0443	0.0486	0.0427
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0970	0.0958	0.0970
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.040	0.977	0.871
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å <sup>-3</sup> ]	1.534 / -0.868	0.780 / -0.814	2.891 / -1.837

[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:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ , [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 6.5:** Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung [C(OPbEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][Et<sub>3</sub>PbB(CN)<sub>3</sub>] und [Fe(bipy)<sub>3</sub>][Et<sub>2</sub>Pb{B(CN)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>].

Verbindung	[C(OPbEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ][Et <sub>3</sub> PbB(CN) <sub>3</sub> ]	[Fe(bipy) <sub>3</sub> ][Et <sub>2</sub> Pb{B(CN) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>60</sub> BN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Pb <sub>4</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>34</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>12</sub> Pb
Formelgewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	1326.36	967.43
Messtemperatur [K]	100	100
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	7.869(4)	15.3746(10)
<i>b</i> [Å]	28.341(16)	16.0539(10)
<i>c</i> [Å]	17.541(10)	15.6668(10)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	93.997(15)	91.595(2)
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	3902(4)	3865(4)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [Mg m <sup>-3</sup> ]	2.258	1.662
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	17.233	4.772
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (SADABS)	Multi-Scan (SADABS)
<i>F</i> (000) [e]	2424	1904
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker X8-APEX II MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker X8-APEX II MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.368–26.256	1.817–26.142
Reflexe gemessen / unabhängig	11065 / 11065	48805 / 7700
Reflexe beobachtet [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	7801	6665
<i>R</i> (int)	/	0.0457
Daten / Einschränkungen / var. Par.	11065 / 145 / 316	7700 / 7 / 528
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] <sup>[a]</sup>	0.0804	0.0289
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.2257	0.0705
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup> [c]	1.357	1.060
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å <sup>-3</sup> ]	3.237 / -3.962	1.103 / -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:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ , [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; (*m* = reflections, *n* = variables).

**Tabelle 6.6:** Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung [Me<sub>2</sub>-DABCO]<sub>3</sub>[EtPb{B(CN)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und [Me<sub>2</sub>-DABCO]<sub>2</sub>[Pb{B(CN)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>].

Verbindung	[Me <sub>2</sub> -DABCO] <sub>3</sub> [EtPb{B(CN) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	[Me <sub>2</sub> -DABCO] <sub>2</sub> [Pb{B(CN) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ]
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> B <sub>3</sub> N <sub>12</sub> Pb	C <sub>38</sub> H <sub>66</sub> B <sub>4</sub> N <sub>16</sub> O <sub>5</sub> PbS <sub>5</sub>
Formelgewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	716.22	1237.79
Messtemperatur [K]	100	100
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	19.9873(10)	11.5051(16)
<i>b</i> [Å]	12.1315(10)	11.5965(16)
<i>c</i> [Å]	26.4630(17)	21.902(3)
$\alpha$ [°]	90	76.214(3)
$\beta$ [°]	98.833(4)	77.663(3)
$\gamma$ [°]	90	89.373(3)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	6340.5(7)	2769.9(7)
Z	8	2
$\rho_{\text{ber}}$ [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.501	1.484
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.355	3.288
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (SADABS)	Multi-Scan (SADABS)
<i>F</i> (000) [e]	2808	1256
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker X8-APEX II MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker X8-APEX II MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.850–26.789	1.810–26.110
Reflexe gemessen / unabhängig	40619 / 6340	28679 / 10921
Reflexe beobachtet [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	4472	9485
<i>R</i> (int)	0.0695	0.0566
Daten / Einschränkungen / var. Par.	6340 / 12 / 428	10921 / 12 / 640
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] <sup>[a]</sup>	0.0393	0.0977
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0989	0.1753
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2[c]</sup>	0.972	2.632
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å <sup>-3</sup> ]	1.677 / -1.086	4.862 / -6.472

[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:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ , [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; (*m* = reflections, *n* = variables).

**Tabelle 6.7:** Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung  $K[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]$  und  $K[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]$ .

Verbindung	$K[CH_2CH(C_6H_4)B(CN)_3]$	$K[CH_2CHC_6H_4(C_6F_4)B(CN)_3]$
Summenformel	$C_{11}H_7BKN_3$	$C_{17}H_7BF_4KN_3$
Formelgewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	230.10	379.17
Messtemperatur [K]	100	100
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pbca$
$a$ [Å]	27.355(9)	12.4705(10)
$b$ [Å]	12.399(4)	7.3863(6)
$c$ [Å]	7.351(3)	37.673(3)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	90
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2493.4(14)	3470(5)
$Z$	8	8
$\rho_{\text{ber}}$ [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.226	1.452
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.400	0.351
Absorptionskorrektur	Multi-Scan (SADABS)	Multi-Scan (SADABS)
$F(000)$ [e]	936	1520
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker X8-APEX II MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	Bruker X8-APEX II MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.489–26.097	2.710–26.089
Reflexe gemessen / unabhängig	13263 / 4858	34132 / 3414
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2044	2525
$R(\text{int})$	0.1817	0.0656
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3858 / 0 / 289	3414 / 0 / 235
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0989	0.0394
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.2036	0.1009
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	0.991	1.021
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å <sup>-3</sup> ]	0.781 / -429	0.191 / -0.297

[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:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ , [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**7 LITERATURVERZEICHNIS**

- [1] M. Wagner, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München LMU, **1992**.
- [2] M. Wagner, N. J. R. van Eikema Hommes, H. Noeth, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 607-614.
- [3] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113-115.
- [4] M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570-9571.
- [5] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069-16079.
- [6] N. Dettenrieder, Y. Aramaki, B. M. Wolf, C. Maichle-Mössmer, X. Zhao, M. Yamashita, K. Nozaki, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6373-6377; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6259-6262.
- [7] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6830-6833; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710-6713.
- [8] T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6708-6712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606-6610.
- [9] Y. Makoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 983-999.
- [10] Y. Okuno, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 950-953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 920-923.
- [11] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5732-5735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650-5653.
- [12] H. Braunschweig, C. W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085-2088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041-2044.
- [13] R. Bertermann, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5557-5561; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5453-5457.
- [14] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 447-451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 436-440.
- [15] R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610-613.
- [16] D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7739-7742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590-7592.
- [17] E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12291-12294; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085-12088.
- [18] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, N. Ignat'ev, V. Bernhardt-Pitchougina, E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4989-4992.
- [19] A.-F. Pécharman, A. L. Colebatch, M. S. Hill, C. L. McMullin, M. F. Mahon, C. Weetman, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15022.
- [20] J. Rumble, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 98 ed., Taylor&Francis, **2017**.
- [21] J. Monot, A. Solovyev, H. Bonin-Dubarle, É. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9352-9355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166-9169.
- [22] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, M. A. Celik, J. Erdmannsdorfer, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11417-11421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11263-11267.
- [23] J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zottnick, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2839-2843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2795-2799.
- [24] 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.
- [25] M. Drisch, L. A. Bischoff, L. Herkert, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignatyev, R. V. Hal, *WO 2016/074760 A1*, Merck Patent GmbH, **2016**.
- [26] M. Drisch, *Beiträge zur Chemie schwach koordinierender Cyanoborat- und Fluorophosphat-Anionen*, Universität Würzburg, **2017**.
- [27] J. Landmann, P. T. Hennig, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5962-5968.
- [28] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignat'ev, *E.* **242**

- Bernhardt, M. Finze, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11411-11416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11259-11264.
- [29] J. Sprenger, J. Landmann, M. Finze, V. Bernhardt-Pitchougina, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, H. Willner, *WO2015022048*, Merck Patent GmbH, **2015**.
- [30] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry, Vol. 15*, McGraw - Hill Inc., US, **1999**.
- [31] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560-568.
- [32] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7735-7741.
- [33] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1229-1234.
- [34] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732-7733.
- [35] M. Marszalek, Z. Fei, D.-R. Zhu, R. Scopelliti, P. J. Dyson, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11561-11567.
- [36] S. H. Zottnick, M. Finze, K. Muller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5193-5195.
- [37] C. Nitschke, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 503-507.
- [38] C. Nitschke, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4313-4321.
- [39] K. Bläsing, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, A. Villinger, C. Z. Täschler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1175-1183.
- [40] A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500-6503.
- [41] A. V. Protchenko, D. Dange, J. R. Harmer, C. Y. Tang, A. D. Schwarz, M. J. Kelly, N. Phillips, R. Tirfoin, K. H. Birjkumar, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 315.
- [42] A. Rit, J. Campos, H. Niu, S. Aldridge, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 1022.
- [43] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [44] L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9280-9283.
- [45] L. Kong, W. Lu, L. Yongxin, R. Ganguly, R. Kinjo, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5586-5593.
- [46] A. H. Cowley, H. H. Sisler, G. E. Ryschkewitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 501-502.
- [47] D. Seyferth, H. P. Kögler, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *15*, 99-104.
- [48] T. Habereeder, H. Nöth, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 525-538.
- [49] T. Habereeder, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 789-796.
- [50] L. Weber, E. Dobbert, H. G. Stammer, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 491-497.
- [51] P. Frankhauser, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B.* **1994**, *49*, 250-254.
- [52] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *Dalton Trans.* **2002**, 2289-2296.
- [53] C. Kleeberg, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8276-8287.
- [54] T. Habereeder, H. Nöth, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1665-1669.
- [55] D. B. Hofmann, *Reaktivität des Tricyanoborat-Dianions  $B(CN)_3^{2-}$* , Bachelorarbeit, Uni Würzburg, **2016**.
- [56] *Entstanden im Rahmen der Promotion von Dr. Johannes Landmann (2012-2017)*.
- [57] H. Yao, M. L. Kuhlman, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6256-6264.
- [58] A. Blumenthal, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 107-110.
- [59] H. Arp, C. Marschner, J. Baumgartner, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9270-9274.
- [60] Y. Li, R. K. Siwatch, T. Mondal, Y. Li, R. Ganguly, D. Koley, C.-W. So, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4112-4120.
- [61] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.
- [62] M. Nanjo, K. Matsudo, M. Kurihara, S. Nakamura, Y. Sakaguchi, H. Hayashi, K. Mochida, *Organometallics* **2006**, *25*, 832-838.
- [63] M. Nanjo, K. Matsudo, K. Mochida, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1065-1067.
- [64] R. Boser, L. C. Haufe, M. Freytag, P. G. Jones, G. Horner, R. Frank, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6274-6280.
- [65] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, *Dalton Trans.* **1998**, 3113-3118.
- [66] S.-C. Roşca, H. Roueindeji, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Inorganics* **2017**, *5*, 13.
- [67] K. Molcanov, B. Kojic-Prodic, D. Babic, D. Zilic, B. Rakvin, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5170-5178.
- [68] R. Kamiński, K. N. Jarzemska, M. Dąbrowski, K. Durka, M. Kubsik, J. Serwatowski, K. Woźniak,

- Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1687-1700.
- [69] E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, C. Jenne, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5465-5470.
- [70] J. Chen, Y. Gao, S. Xiong, M. Delferro, T. L. Lohr, T. J. Marks, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5214-5219.
- [71] H. Sun, Y. Pan, X. Huang, Z. Guo, Z. Zhang, H. Zhang, J. Li, F. Wang, *Organometallics* **2006**, *25*, 133-139.
- [72] N. Kato, Y. Tamura, T. Kashiwabara, T. Sanji, M. Tanaka, *Organometallics* **2010**, *29*, 5274-5282.
- [73] B. H. Hamilton, C. J. Ziegler, *Chem. Commun.* **2002**, 842-843.
- [74] A. Irene, F. Juan, L. Roberto, M. Antonio, S. Violeta, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 948-957.
- [75] S. Datong, W. Suning, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3774-3782.
- [76] H. K. Sharma, A. Miramontes, A. J. Metta-Magaña, K. H. Pannell, *Organometallics* **2011**, *30*, 4501-4504.
- [77] U. Englich, U. Hermann, I. Prass, T. Schollmeier, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 271-276.
- [78] T. Arnold, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, K. Radacki, *Organometallics* **2014**, *33*, 254-259.
- [79] A. Spek, *Acta Cryst. D* **2009**, *65*, 148-155.
- [80] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838.
- [81] A. L. Spek, *Utrecht University, Utrecht, The Netherlands*, **2010**.
- [82] P. Muller, in *Pure Appl. Chem.*, Vol. 66, **1994**, p. 1077.
- [83] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **2005**.
- [84] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, R. Schwerthöffer, W. Storch, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 49-60.
- [85] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. d. Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.
- [86] P. Pyykkö, *Molecular Physics* **2008**, *106*, 1965-1974.
- [87] C. Kerpen, *Cyanoborate - Salze reaktiver Kationen sowie Übergangsmetallverbindungen*, Universität Würzburg, **2018**.
- [88] 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.
- [89] I. Imae, Y. Kawakami, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2005**, *6*, 443-446.
- [90] M. Michman, in *The Electrochemistry of Alkyl Compounds of Germanium, Tin and Lead*, John Wiley & Sons, Ltd., New York, **2009**.
- [91] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772-3789.
- [92] P. Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* **1914**, *8*, 8, 405-422.
- [93] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [94] J.-C. Xiao, B. Twamley, J. n. M. Shreeve, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3845-3847.
- [95] H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9550-9551.
- [96] J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. De Cian, *Organometallics* **1998**, *17*, 815-819.
- [97] P. J. Dyson, I. Khalaila, S. Luetzgen, J. S. McIndoe, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2004**, 2204-2205.
- [98] M. P. Marszałł, R. Kaliszán, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2007**, *37*, 127-140.
- [99] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652.
- [100] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621.
- [101] A. Lewandowski, A. Świdarska-Mocek, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601-609.
- [102] J. Kalhoff, G. G. Eshetu, D. Bresser, S. Passerini, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2154-2175.
- [103] M. Volland, V. Seitz, M. Maase, M. Flores, R. Papp, K. Massonne, V. Stegmann, K. Halbritter, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel, M. Becker, O. Huttenloch, WO03062251, **2003**.
- [104] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123-150.
- [105] T. M. Koller, M. H. Rausch, K. Pohako-Esko, P. Wasserscheid, A. P. Fröba, *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 2665-2673.
- [106] J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, L. N. Schneider, N. Ignatiev, M. Finze, *DE102016009846A1*, **2018**.
- [107] J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignatyev, *WO2016074756A1*, **2016**.

- [108] S. Tsuzuki, W. Shinoda, H. Saito, M. Mikami, H. Tokuda, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10641-10649.
- [109] P. Barthen, W. Frank, N. Ignatiev, *Ionics* **2015**, *21*, 149-159.
- [110] Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6581-6591.
- [111] J. Landmann, Dissertation, Universität Würzburg, **2017**.
- [112] N. Ignatyev, M. Schulte, K. Kawata, T. Goto, J. Sprenger, M. Finze, W. Frank, WO2013/010641A1, **2013**.
- [113] Q. Zhang, P. Yin, J. Zhang, J. n. M. Shreeve, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6909-6914.
- [114] N. V. Ignat'ev, M. Finze, J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, E. Bernhardt, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *177*, 46-54.
- [115] J. D. Kennedy, W. McFarlane, B. Wrackmeyer, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1299-1302.
- [116] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Z. Naturforsch. B.* **1989**, *44*, 1195-1198.
- [117] H. Gilman, J. D. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 3112-3114.
- [118] A. M. v. D. J. Sprenger.
- [119] B. C. Saunders, G. J. Stacey, *J. Chem. Soc* **1949**, 919-925.
- [120] Y. Kono, K. Ishihara, A. Nagasawa, K. Umamoto, K. Saito, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *262*, 91-96.
- [121] S. Elias, N. Karton-Lifshin, L. Yehezkel, N. Ashkenazi, I. Columbus, Y. Zafrani, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3039-3042.
- [122] H.-J. Haupt, W. Schubert, F. Huber, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, 231-238.
- [123] K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, 37-40.
- [124] K. H. Pannell, R. N. Kapoor, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 47-52.
- [125] K. H. Pannell, R. N. Kapoor, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, 59-63.
- [126] K. Jaworski, S. M. Shahanullah, *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.* **1987**, *34*, 439-442.
- [127] K. Jaworski, J. Przybylowicz, *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.* **1991**, *39*, 479-483.
- [128] W. M., W. D., F. I., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *505*, 134-137.
- [129] Y. Yamamoto, J. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4395-4396.
- [130] J.-i. Yamada, H. Satô, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5611-5614.
- [131] Y. Yamamoto, J.-i. Yamada, T. Asano, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5587-5596.
- [132] R. N. Arias-Ugarte, K. H. Pannell, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1703-1708.
- [133] T. Midgley, T. A. Boyd, *J. Ind. Eng. Chem.* **1922**, *14*, 894-898.
- [134] G. Calingaert, *Chem. Rev.* **1925**, *2*, 43-83.
- [135] A. Terenin, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 441-442.
- [136] P. A. Leighton, R. A. Mortensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 448-454.
- [137] S. M. Eugenio, K. C. P., *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1149-1152; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1125-1128.
- [138] M.-H. Hsu, R.-T. Chen, W.-S. Sheu, M. Shieh, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6740-6747.
- [139] P. G. Harrison, T. J. King, J. A. Richards, R. C. Phillips, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 307-314.
- [140] H. Preut, P. Rohm, F. Huber, *Acta Cryst. C* **1986**, *42*, 657-658.
- [141] A. Glowacki, F. Huber, H. Preut, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 9-15.
- [142] C. Glidewell, D. C. Liles, *Acta Cryst. B* **1978**, *34*, 129-134.
- [143] H. J. Eppley, J. L. Ealy, C. H. Yoder, J. N. Spencer, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, 133-142.
- [144] T. Müller, C. Bauch, M. Ostermeier, M. Bolte, N. Auner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2158-2168.
- [145] S. E. H. Etaiw, S. N. Abdou, A. S. Badr El-din, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2015**, *25*, 1478-1485.
- [146] A. K. Brimah, P. Schwarz, R. D. Fischer, N. A. Davies, R. K. Harris, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 1-12.
- [147] U. Behrens, A. K. Brimah, T. M. Soliman, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Organometallics* **1992**, *11*, 1718-1726.
- [148] G. E. Maciel, J. L. Dallas, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3039-3040.
- [149] E. Capek, K. E. Schwarzhans, *Monatsh. Chem.* **1987**, *118*, 419-426.
- [150] B. Wrackmeyer, K. Horchler, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 22* (Ed.: G. A. Webb),

- Academic Press, **1990**, pp. 249-306.
- [151] V. Lucchini, P. R. Wells, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, 217-222.
- [152] R. H. Cox, *J. Magn. Reson.* **1979**, *33*, 61-70.
- [153] T. N. Mitchell, J. Gmehling, F. Huber, *Dalton Trans.* **1978**, 960-964.
- [154] D. Feldman, *Des. Monomers Polym.* **2008**, *11*, 1-15.
- [155] L. H. Baekeland, *J. Ind. Eng. Chem.* **1909**, *1*, 545-549.
- [156] L. H. Baekeland, *J. Ind. Eng. Chem.* **1909**, *1*, 149-161.
- [157] F. Stastny, R. Gaeth, *US2681321*, **1954**.
- [158] W. H. Carothers, *U.S. Patent 2252555*, **1941**.
- [159] H.-H. Moretto, M. Schulze, G. Wagner, *Silicones*, **2000**.
- [160] A. D. Jenkins, P. Kratochvil, R. F. T. Stepto, U. W. Suter, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2287-2311.
- [161] W. G. Grot, *U.S. Patent 3969285*, **1973**.
- [162] W. G. Grot, *U.S. Patent 4026783*, **1977**.
- [163] W. G. Grot, *U.S. Patent 4030988*, **1977**.
- [164] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *Energy & Fuels* **2014**, *28*, 7303-7330.
- [165] Z. Longhe, B. N. R., C. K. A., W. R. A., *Macromol. React. Eng.* **2014**, *8*, 81-99.
- [166] P. R. Levison, *J. Chromatogr. B* **2003**, *790*, 17-33.
- [167] A. J. Alpert, O. Hudecz, K. Mechtler, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 4704-4711.
- [168] J. A. Hogenboom, P. D'Incecco, F. Fuselli, L. Pellegrino, *Food Anal. Methods* **2017**, *10*, 3137-3148.
- [169] F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985-4022.
- [170] C. R. Wade, A. E. J. Broomsgrove, S. Aldridge, F. P. Gabbaï, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3958-3984.
- [171] Z. M. Hudson, D. J. Lunn, M. A. Winnik, I. Manners, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3372.
- [172] Z. M. Hudson, S. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7805-7816.
- [173] A. Lorbach, A. Hubner, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6048-6063.
- [174] A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1357-1377.
- [175] L. Ji, S. Griesbeck, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 846-863.
- [176] A. I. A., R. P. A., *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 1336-1340.
- [177] S. Novoa, J. A. Paquette, S. M. Barbon, R. R. Maar, J. B. Gilroy, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3987-3994.
- [178] S. Schraff, Y. Sun, F. Pammer, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1730-1741.
- [179] D. Marinelli, F. Fasano, B. Najjari, N. Demitri, D. Bonifazi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5503-5519.
- [180] K. Uosaki, K. Okazaki, H. Kita, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1990**, *287*, 163-169.
- [181] M. Cappadonia, J. W. Erning, S. M. S. Niaki, U. Stimming, *Solid State Ion.* **1995**, *77*, 65-69.
- [182] N. Zamel, X. Li, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2011**, *37*, 292-329.
- [183] T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources* **2006**, *158*, 1222-1228.
- [184] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-i. Kimijima, N. Iwashita, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3904-3951.
- [185] M. Shi, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *425*, 117-123.
- [186] K. Torsten, B. Eduard, L. C. W., W. Helge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1666-1672.
- [187] M. L. Kuhlman, H. Yao, T. B. Rauchfuss, *Chem. Commun.* **2004**, 1370-1371.
- [188] P. Farràs, A. D. Musteti, I. Rojo, C. Viñas, F. Teixidor, M. E. Light, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5803-5809.
- [189] A. R. Browne, N. Deligonul, B. L. Anderson, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15800-15803.
- [190] G. E. Zelinskii, A. S. Chuprin, A. S. Belov, V. V. Novikov, A. V. Vologzhanina, E. G. Lebed, Y. Z. Voloshin, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *453*, 210-221.
- [191] F. Liguori, S. Coiai, E. Passaglia, P. Barbaro, *Macromolecules* **2013**, *46*, 5423-5433.
- [192] K. Jankova, S. Hvilsted, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1753-1758.

- [193] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3 ed., John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, **2004**.
- [194] P. Coleen, P.-P. Marta, T. C. N., *J. Polym. Sci. A* **2009**, *47*, 331-345.
- [195] A. Stock, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, A142-A158.
- [196] W. Schlenk, *Methoden der organischen Chemie, Vol. 3*, Houben-Weyl, Georg Thieme Verlag, Wuppertal, **1924**.
- [197] H. Willner, *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie*, Duisburg, **2000**.
- [198] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals 5 ed.*, Butterworth-Heinemann (Elsevier), **2003**.
- [199] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [200] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Vol. 5*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [201] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [202] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [203] G. M. Sheldrick, ShelXTL-97, *Program for Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [204] Q. Zhu, E. C. Gentry, R. R. Knowles, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10123-10127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 39, 9969-9973. .
- [205] M. Wiacek, D. Wesolek, S. Rojewski, K. Bujnowicz, E. Schab-Balcerzak, *Polym. Int.* **2014**, *63*, 1982-1990.

## 8 PUBLIKATIONEN

### Publikationen in Fachjournalen:

„Deprotonation of a Hydridoborate Anion“ J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zottnick, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 2795–2799; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 2839–2843.

### Posterbeiträge auf Fachtagungen:

„Deprotonierung von  $[BH(CN)_3]^-$  zu  $B(CN)_3^{2-}$  und Reaktionen des ungewöhnlichen borzentrierten Nucleophils“

M. Häring, J. Landmann, C. Kerpen, J. A. P. Sprenger, N. Ignat'ev, M. Finze, *GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2017*, Berlin, September 2017.

„Deprotonation of  $[BH(CN)_3]^-$  to  $B(CN)_3^{2-}$  and formation of tricyanoborylstannate and -plumbate anions“

M. Häring, J. Landmann, J. A. P. Sprenger, N. Ignat'ev, M. Finze, *28<sup>th</sup> International Conference on Organometallic Chemistry*, Florenz, Juli 2018.

### Vorträge auf Fachtagungen

„Polymers Containing Tricyanoborate Anions and Bis(trifluormethyl)amide Building Blocks for Polymerizations“

7. Merck-Doktoranden/PostDoc-Seminar, Merck KGaA, Darmstadt, September 2015.

„Tricyanoborate Anions with Tetrele Groups“

47. Borchemikertreffen, Lichtenfels, Oktober 2017.

„Polymers and Ionomers with Tricyanoboryl groups – Potential novel Separation Materials“

8. Merck-Doktoranden/PostDoc-Seminar, Merck KGaA, Darmstadt, März 2018.

## 9 DANKSAGUNG

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Maik Finze bedanken. Vielen Dank Maik, dass du mich damals bei dir aufgenommen hast und ich bei dir promovieren durfte. Ich möchte mich für die Hilfe und Unterstützung und die lehrreichen Diskussionen bei dir bedanken. Danke, dass du mir die Möglichkeit gegeben hast an vielen interessanten Tagungen und Seminaren teilzunehmen.

Bei Prof. Dr. Robert Luxenhofer und Niklas Gangloff möchte ich mich für die Hilfe bei der Charakterisierung der Polymere bedanken. Ich möchte mich bei Herrn Dr. Rüdiger Bertermann und Frau Marie-Luise Schäfer für die Aufnahme der vielen NMR-Spektren bedanken. Vor allem für die große Unterstützung bei der Simulation und Interpretation der Blei-NMR-Spektren und die vielen Sondermessungen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Für das Messen und Lösen von Kristallstrukturen möchte ich mich herzlich bei Christoph Kerpen, Michael Hailmann, Tatjana Ribbeck, Philipp Hennig, David Schmidt, Maik, Katharina Lubitz und Mirjam Krafuß bedanken. Lisa Bischoff danke ich für die Aufnahme der Raman-Spektren. Dr. Jan Arke Peter Sprenger sei für das Aufnehmen von diversen DSC-Kurven, Bestimmungen von Dichten und für viele Diskussionen rund um die Chemie gedankt. Bei Fabian Keppner möchte ich mich für die Rechnungen bedanken. An dieser Stelle bedanke ich mich nochmals bei Christoph Kerpen für die Hilfe und Tipps bei den CV-Messungen. Sascha Stellwag-Konertz danke ich für die Hilfe bei GPC-Messungen. Bei Frau Timmroth und Frau Michels möchte ich mich für die elementaranalytischen Messungen bedanken. Ein großer Dank geht an den Glasbläser Berthold Fertig, für die schnelle Hilfe bei gebrochenen Linien, kaputten Schlenks und die Anfertigung der besten Destillen im ganzen Haus. Für die Reparatur kaputter Pumpen, Waagen, Manometer und Rührwellen möchte ich mich bei Herrn Reinhart, Herrn Ruf und Herrn Obert aus der Werkstatt bedanken. Frau Walter und Frau Zepke danke ich für die Unterstützung bei vielen organisatorischen und bürokratischen Hürden und Hindernissen. Ein großer Dank gebührt den Leuten, die sich mit dem Korrekturlesen dieser Arbeit auseinander gesetzt haben: Jan, Tatjana, Shorty, Raphael, Jarno, Kuntze, Lukas, Laura und vielen weiteren. Bei meinem gesamten Arbeitskreis möchte ich mich für die schöne Zeit bedanken. Allen voran möchte ich mich bei den besten Laborkollegen aller Zeiten bedanken, die mich tagtäglich über die letzten knapp viereinhalb Jahre begleitet haben: Christoph Kerpen, Shorty, 2-Elektronen-Chris, Spatz, Killer, Sherlock, DJ Skip, Kätzchen und dem Mitarbeiter des Monats. Da im Labor noch etwas Platz war, wurde das Team noch durch Jiang

He, Tatjana Ribbeck und Raphael Wirthensohn erweitert, die enorm zur guten Laune beigetragen haben. Euch allen vielen Dank für die schöne Zeit. Man darf an dieser Stelle die Ehemaligen nicht vergessen: Dr. Szymon Konieczka, dem besten Taucher im Main; Dr. Michael Hailmann, der ein vollkommenes Ausnahmetalent im Labor und nach Feierabend darstellt; Dr. Michael Drisch, der mir die hohe Kunst der Elektrofluorierung beigebracht hat und wie Teflon nichts anbrennen lässt und Dr. Johannes Landmann, dem ich wegen unzähligen Diskussionen rund um das Thema Chemie wirklich dankbar bin. Vielen Dank für die anschauliche Erklärung zur Löslichkeit diverser Borate. Da meine Zeit im dritten Stock auf der Südseite begonnen hat, möchte ich mich an dieser Stelle bei einigen Leuten bedanken. Erstmals möchte ich mich bei Prof. Dr. Udo Radius bedanken, der nicht ganz unschuldig daran war, dass ich im dritten Stock gelandet bin. Beim AK-Radius möchte ich mich für die wunderbaren Jahre bedanken. Vielen Dank an: Laura, Lukas, Katha, Steffen, Andi, Mirjam und Michael. Und bei Kuntze, der praktisch mit mir zusammen angefangen hat. Die Bedienung im Bürgerspital schaut immer noch komisch, wenn ich alleine komme. An dieser Stelle kann ich mich endlich beim kompletten Alumni-Allstar-Team bedanken: Schnurres, Ertler, Max, Flo, Sabrina, Rumpel, Ulli, Heidi, Toni, Shorty und Michl. Wir sind zwar nicht alle Kollegen gewesen, aber dafür gute Freunde geworden. Alles aufzuzählen, was die letzten Jahre so besonders gemacht hat, würde zu einer dickeren Doktorarbeit führen, als Shorty sie abgegeben hat. Aber mir werden immer Ski- und Campingurlaube, Minigolf, Umzüge, Klimmzüge und Schwimzüge, Aufbauhilfe und Abbauhilfe, Cocktailabende und Fleischfeste, Weinfeste, Promotionsfeste und Adlerneste in Erinnerung bleiben. Vielen Dank euch allen für diese schöne Zeit.

Allen Kooperationspartnern aus den AKs Braunschweig, Müller-Buschbaum und Marder möchte ich mich für den regen Austausch bei gemeinsamen Überstunden danken. Ein großer Dank gilt noch an meinen Freunden aus dem Studium, die es irgendwie geschafft haben, das Chemiestudium zu einer witzigen Angelegenheit zu machen: Zott, Marco, Anna, Maxi, Sabine und dem Rest vom Mittagstisch.

Das Beste, was mir von der Uni bleibt, bist du, Isabell. Ich bin dir unendlich dankbar für die Unterstützung, den Rückhalt und die gemeinsame Zeit. Danke, dass du für mich da bist, wenn ich nicht mehr weiterkomme. Ich freue mich auf unseren neuen Abschnitt und würde dir nicht nur nach Essen folgen. Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie für die unendliche Unterstützung bedanken und die Möglichkeiten, die ihr mir gegeben habt. Ohne die Hilfe von euch allen wäre ich nicht da, wo ich heute bin.