

Julius-Maximilians-Universität  
Würzburg



---

*Seltenerdmetallkomplexe mit  
Cyanoborat-Anionen  
-sowie-  
Synthese und Charakterisierung des  
Hydroxytricyanoborat-Anions*

---

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

vorgelegt von

**Tatjana Ribbeck**

aus Köln

Würzburg 2019



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 Januar 2016 bis Mai 2019 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof.

Dr. Maik Finze durchgeführt.



## Abkürzungsverzeichnis

A	Anion
aq	<i>aqueous</i> , wässrig
bipy	Bipyridin
BMIm	1-Butyl-3-methylimidazolium
BMPL	1,1-Butylmethylpyrrolidinium
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CPCM	<i>conductor polarizable continuum model</i>
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
d.h.	das heißt
dim.	dimensional
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d6	deutertes Dimethylsulfoxid
DTA	Differenzthermoanalyse
EMIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium
ESI	<i>electro spray ionization</i> , Elektrospray-Ionisierung
Et	Ethyl
et al.	<i>et alii</i> , und Andere
HRMS	<i>high resolution mass spectroscopy</i> , hochauflösende Massenspektroskopie
HSAB	<i>hard and soft acids and bases</i> , harte und weiche Säuren und Basen
IR	Infrarot
Kat	Kation
kat.	katalytisch
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
Ln	Lanthanoid
max	maximal
Me	Methyl

min	minimal
MOF's	<i>metal-organic frameworks</i> , Metall-organische Netzwerke
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernresonanz
Oct	Octyl
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
Py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
UV	Ultraviolett
WCA's	<i>weakly coordinating anions</i> , schwach koordinierende Anionen
z.B.	zum Beispiel

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Cyanoborat-Anionen: Synthesen und Anwendungsgebiete .....	1
1.2	Seltenerdmetalle .....	6
<b>2.</b>	<b>Zielsetzung</b> .....	<b>7</b>
<b>3.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>9</b>
3.1	Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen .....	9
3.1.1	Einleitung.....	9
3.1.2	Seltenerdmetallkomplexe mit dem Monohydridotricyanoborat-Anion ..	11
3.1.3	Seltenerdmetallkomplexe mit dem Dihydridodicyanoborat-Anion .....	25
3.1.4	Seltenerdmetallkomplexe mit dem Monofluortricyanoborat-Anion .....	45
3.1.5	Seltenerdmetallkomplexe mit dem Trifluormethyltricyanoborat-Anion .	57
3.1.6	Seltenerdmetallkomplexe mit dem Pentafluorethyltricyanoborat-Anion	75
3.1.7	Seltenerdmetallkomplexe mit dem Trifluormethylmonofluorodicyano- borat-Anion .....	91
3.1.8	Seltenerdmetallkomplexe mit dem Pentafluorethylmonofluoro- dicyanoborat-Anion.....	97
3.1.9	Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen durch Oxidation der Seltenerdmetalle in ionischen Flüssigkeiten.....	105
3.2	Das neue Hydroxytricyanoborat-Anion .....	119
3.2.1	Einleitung.....	119
3.2.2	Synthese und Charakterisierung .....	121
3.2.3	Salze und Komplexverbindungen mit dem Hydroxytricyanoborat-Anion.... .....	125
3.2.4	Ionische Flüssigkeiten mit dem Hydroxytricyanoborat-Anion.....	153
3.2.5	Funktionalisierung der Hydroxygruppe des Hydroxytricyanoborat-Anions . .....	159

<b>4.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>167</b>
<b>5.</b>	<b>Summary.....</b>	<b>175</b>
<b>6.</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>183</b>
6.1	Allgemeine Arbeitstechniken .....	183
6.2	Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit Cyanoborat-Anionen.....	189
6.2.1	Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Monohydroxytricyanoborat-Anion.....	189
6.2.2	Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Dihydroxydicyanoborat-Anion.....	191
6.2.3	Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Monofluorotricyanoborat-Anion.....	194
6.2.4	Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Trifluormethyltricyanoborat-Anion.....	196
6.2.5	Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Pentafluorethyltricyanoborat-Anion.....	200
6.2.6	Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Trifluormethylmonofluorodicyanoborat-Anion .....	203
6.2.7	Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Pentafluorethylmonofluorodicyanoborat-Anion .....	204
6.3	Das neue Hydroxytricyanoborat-Anion.....	206
6.3.1	Synthese des Hydroxytricyanoborat-Anions.....	206
6.3.2	Synthesen von Salzen und Komplexverbindungen .....	207
6.3.3	Synthesen von ionischen Flüssigkeiten.....	215
6.3.4	Funktionalisierung der Hydroxygruppe .....	218
<b>7.</b>	<b>Kristallographischer Teil .....</b>	<b>221</b>
<b>8.</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>251</b>

# 1. Einleitung

## 1.1 Cyanoborat-Anionen: Synthesen und Anwendungsgebiete

In der Substanzklasse der Cyanoborat-Anionen werden alle Anionen mit zentralem negativ geladenem Boratom und mindestens einer Cyanogruppe zusammengefasst. Sie können der Gruppe der schwach koordinierenden Anionen (weakly coordinating anions, WCA's) zugeordnet werden. Als schwach koordinierende Anionen werden Anionen, die nur eine sehr geringe Koordinationsfähigkeit aufweisen und nur minimal mit ihrem Gegenion in Wechselwirkung treten, bezeichnet. Diese Eigenschaft beruht zum einen auf einer geringen Ladung, die vollständig oder größtenteils über das gesamte Anion delokalisiert ist. Zum anderen handelt es sich bei WCA's meist um sterisch anspruchsvolle Moleküle.<sup>[1-5]</sup> Anwendung finden sie sowohl in elektro- und photochemischen, sowie katalytischen Prozessen. Klassische Beispiele dieser Verbindungsklasse sind Borat-Anionen mit Perfluoralkyl- oder Perfluorarylgruppen, wie z.B.  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ <sup>[6]</sup> oder  $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ ,<sup>[7]</sup> sowie Phosphat-Anionen mit Perfluoralkylgruppen, wie z.B.  $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ .<sup>[8-9]</sup>

Die Stammverbindung stellt innerhalb der Gruppe der Cyanoborat-Anionen das homoleptische Tetracyanoborat-Anion  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  dar. Dieses ist in den letzten Jahren immer stärker in den Fokus von Forschung und Industrie gerückt. So konnte beispielsweise die ursprüngliche Synthese des  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions durch Ligandenaustausch an Tetrahalogenboraten<sup>[10]</sup> deutlich optimiert werden. Als besonders effiziente Methode stellten sich, wie in **Schema 1** gezeigt, Sinterprozesse zur Synthese des Tetracyanoborat-Anions heraus.<sup>[11]</sup>



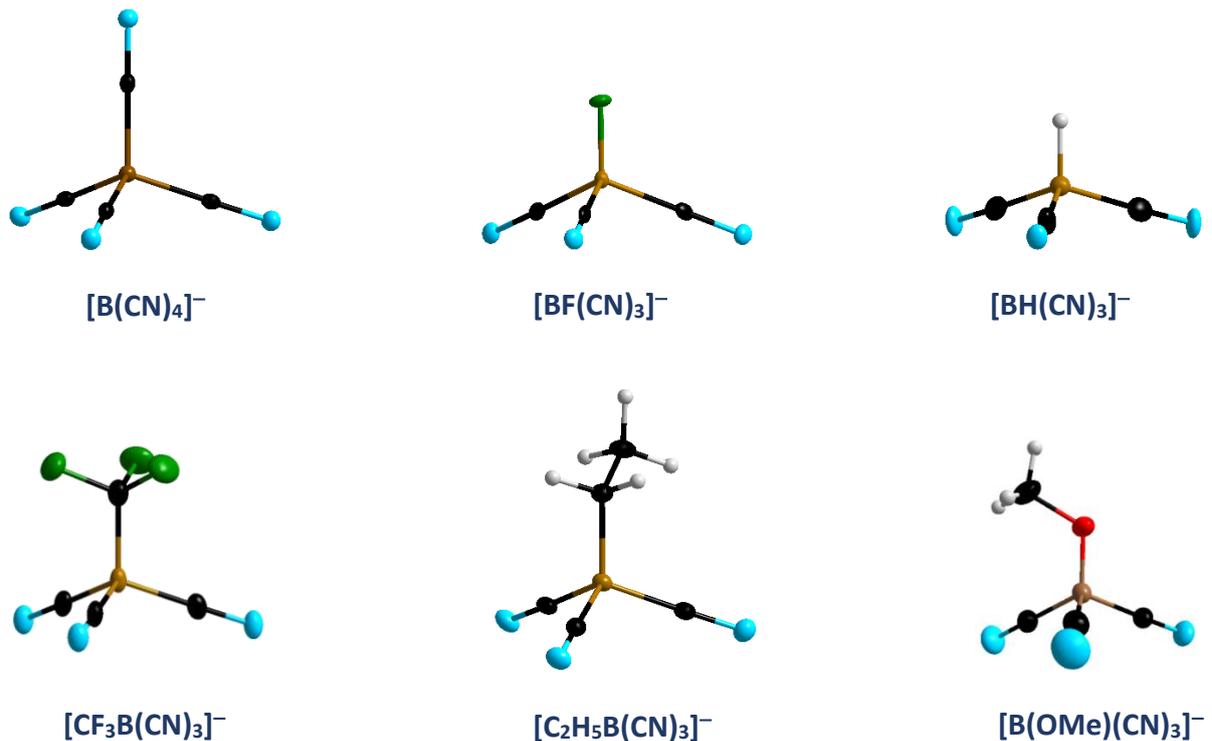
**Schema 1:** Synthese des Tetracyanoborat-Anions durch Sinterprozesse.<sup>[11]</sup>

Das Tetracyanoborat-Anion weist zum einen eine außergewöhnliche Stabilität, sowie zum anderen eine geringe Koordinationsfähigkeit auf, was auf die Delokalisierung der negativen Ladung über die vier elektronenziehenden Liganden zurückzuführen ist.

## 1. Einleitung

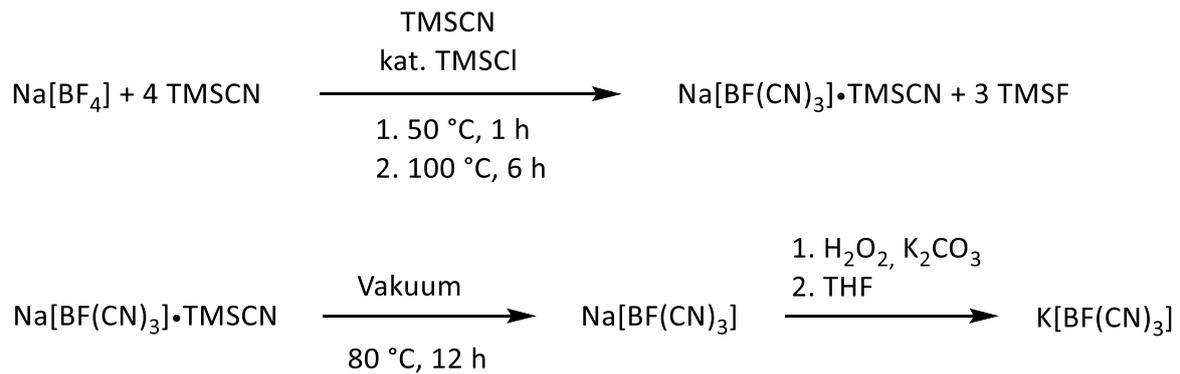
---

Neben dem homoleptischen  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  gewannen auch Cyanoborat-Anionen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen immer stärkeres Interesse. Neben hydridischen Vertretern des Typs  $[\text{BH}_x(\text{CN})_{4-x}]^-$  ( $X = 1, 2$ )<sup>[12-16]</sup> sind auch analoge Fluorocyanoborat-Anionen zugänglich.<sup>[17-19]</sup> Desweiteren ist es möglich, Alkyl-<sup>[20]</sup>, Perfluoralkyl-<sup>[21-23]</sup> oder Alkoxygruppen<sup>[20, 24]</sup> einzuführen.



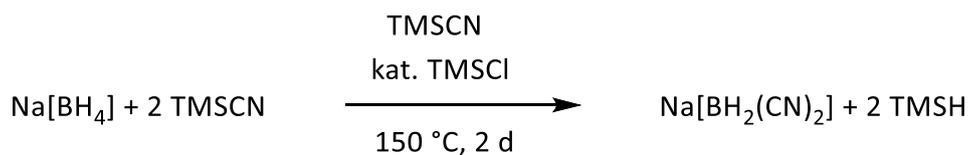
**Abbildung 1:** Molekülstrukturen von ausgewählten Cyanoborat-Anionen im Kristall.

Wie schon bei der Synthese des Tetracyanoborat-Anions dienen Salze mit dem Anion  $[\text{BF}_4]^-$  als Startmaterial für die Synthese des Monofluorotricyanoborat-Anions. Eine Umsetzung von  $[\text{Kat}][\text{BF}_4]$  ( $\text{Kat} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, [\text{R}_4\text{N}]^{+[25]}, [\text{R}_4\text{P}]^+$ ) mit Trimethylsilylcyanid (TMSCN) führt zwar zu dem gewünschten  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion, bedarf aber sehr harscher Reaktionsbedingungen mit hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten. Außerdem war eine Abtrennung der difluorierten Spezies  $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$  zunächst nicht möglich.<sup>[26-27]</sup> Eine Optimierung der Synthese von  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  konnte 2015 in unserer Arbeitsgruppe durch die Zugabe von Trimethylsilylchlorid (TMSCl) als Katalysator erreicht werden.<sup>[28]</sup>



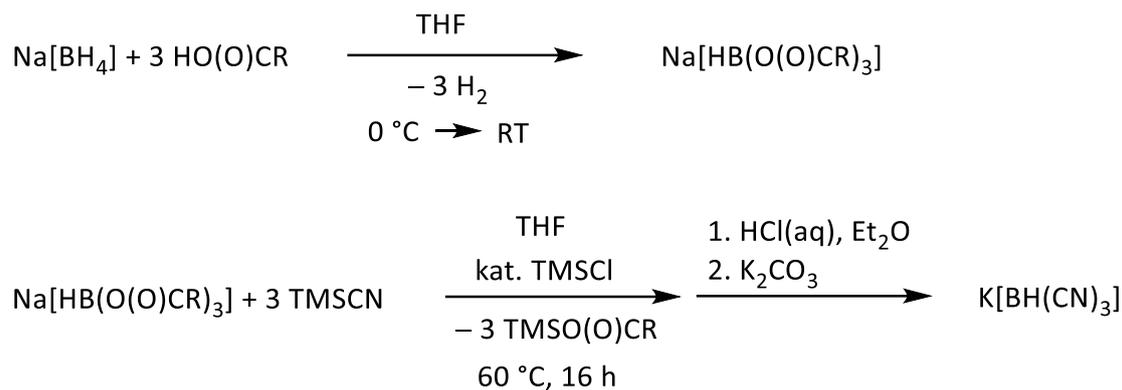
**Schema 2:** Optimierte Synthese des Monofluorotricyanoborat-Anions.

Die Hydridocyanoborat-Anionen sind auf unterschiedliche Arten zugänglich.<sup>[13]</sup> So erfolgt die Synthese des Dihydridodicyanoborat-Anions ausgehend von Natriumborhydrid  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  durch Umsetzung mit TMSCN unter Austausch der Hydridoliganden.



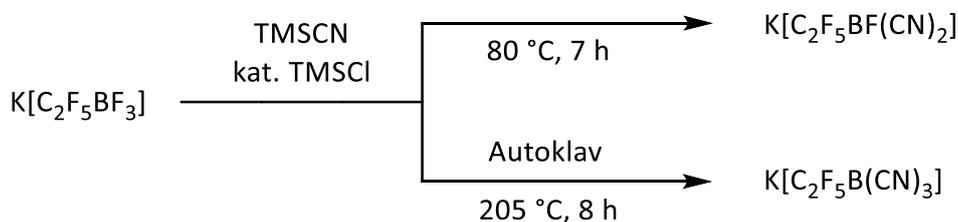
**Schema 3:** Synthese des Dihydridodicyanoborat-Anions.

Der Austausch eines dritten Hydridoliganden hin zum Monohydridotricyanoborat-Anion ist unter diesen Bedingungen nicht möglich, kann jedoch durch eine Reaktionsführung bei deutlich höheren Temperaturen im Autoklaven realisiert werden. Eine alternative Methode stellt die Umsetzung von Chlorboranaddukten mit TMSCN dar. Als effizienteste Synthese des  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions stellte sich jedoch die Umsetzung von  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  mit Carbonsäuren zu dem entsprechenden Tricarboxyhydridoborat und anschließendem Ligandenaustausch mit TMSCN und katalytischen Mengen TMSCl heraus.<sup>[12, 29-30]</sup>



**Schema 4:** Effizienteste Synthese des Monohydrotetricyanoborat-Anions.

Ausgehend von Perfluoralkyltrifluoroboraten kann auf unterschiedliche Arten das entsprechende Perfluoralkylmonofluorodicyanoborat-Anion bzw. Perfluoralkyltricyanoborat-Anion hergestellt werden. Auch hier bedarf es für die Einführung der dritten Cyanogruppe härterer Reaktionsbedingungen. Exemplarisch ist in **Schema 5** die Synthese von  $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF(CN)}_2]^-$  und  $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B(CN)}_3]^-$  gezeigt.<sup>[20, 23, 31]</sup>



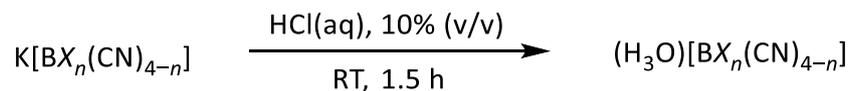
**Schema 5:** Synthese von Perfluoralkylcyanoborat-Anionen.

Ausgehend von dem Monofluorotricyanoborat-Anion konnte durch Reduktion mit Kalium oder Natrium das borzentrierte Nucleophil  $\text{B(CN)}_3^{2-}$  generiert werden.<sup>[32]</sup> Die erste Synthese dieses Dianions gelang Willner *et al.* 2011 durch Reduktion ausgehend von dem Tetracyanoborat-Anion.<sup>[33]</sup> Dieses zeigt typische Reaktivitäten gegenüber einer Vielzahl von Elektrophilen. Einen weiteren Zugang zu diesem Dianion ergibt sich aus der ersten Deprotonierung eines Borhydrid-Anions. Dies gelang durch die Abstraktion eines Protons von  $[\text{BH(CN)}_3]^-$  mit KHMDS.<sup>[34]</sup>

Ein weiteres interessantes Cyanoborat-Anion stellt das Hexacyanodiborat-Dianion, einem dianionischen Diboran(6)-Derivat, dar. Die Synthese kann sowohl durch Oxidation des  $\text{B(CN)}_3^{2-}$ -Dianions mit den elementaren Halogeniden als Oxidationsmittel, als auch durch

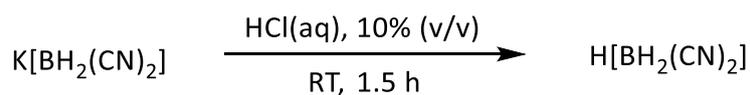
Reduktion des  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions mit  $t\text{BuLi}$  oder  $\text{KC}_8$  erfolgen.<sup>[35]</sup>

Die Kaliumsalze aller Anionen können durch Umsetzung in 10%iger wässriger Salzsäure in das entsprechende Oxoniumsalz, d.h. in die Brønstedsäure des jeweiligen Anions, überführt werden.<sup>[36]</sup>



**Schema 6:** Synthese von Brønstedsäuren von Cyanoborat-Anionen.

Einen Sonderfall stellt hierbei das  $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion dar, da bevorzugt die Protonensäure  $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$  anstelle des Oxoniumsalzes gebildet wird.



**Schema 7:** Synthese der Protonensäure  $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ .

Diese Brønstedsäuren eignen sich als ausgezeichnete Startmaterialien für eine Vielzahl von Metathesen. So konnte bereits eine ganze Reihe von Übergangsmetallkomplexen mit Cyanoborat-Anionen synthetisiert werden. Als Beispiele sind hier Komplexe des Typs  $M[\text{B}(\text{CN})_4]$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ag}$ )<sup>[11, 37]</sup> zu nennen. Mit dem Hexacyanoborat-Dianion konnte der DMSO-stabilisierte Komplex  $[\text{Cu}(\text{DMSO})_6][\text{B}_2(\text{CN})_6]$  strukturell charakterisiert werden.<sup>[35]</sup> Weitere Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe, Fe(II)- und Fe(III)-Komplexe, sowie Ag(I)-Komplexe konnten in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert und charakterisiert werden.<sup>[36]</sup>

Neben dem Einsatz als anionische Komponente in Komplexverbindungen eignen sich Cyanoborat-Anionen als ausgezeichnete Bausteine für ionische Flüssigkeiten. Als ionische Flüssigkeiten werden Salze bezeichnet, die einen Schmelzpunkt unter 100 °C aufweisen und ausschließlich aus ionischen Komponenten bestehen.<sup>[38]</sup> Sie zeichnen sich durch eine hohe thermische und chemische Stabilität, sowie einen niedrigen Dampfdruck aus. Außerdem weisen sie je nach Zusammensetzung ein großes elektrochemisches Fenster auf. Aufgrund dieser Eigenschaften werden sie als alternatives Reaktionsmedium zu klassischen organischen Lösemitteln immer stärker untersucht.<sup>[39]</sup> Einsatz finden sie bereits in Lithium-Ionen-

Batterien<sup>[40-41]</sup> oder als Elektrolyt in Farbstoffsolarzellen.<sup>[42-44]</sup> Durch die Variation der Kombinationen aus Kation und Anion können die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit auf das jeweilige Anwendungsgebiet angepasst und optimiert werden. Ein Vergleich der ionischen Flüssigkeiten von Cyanoborat-Anionen mit dem 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation (EMIm) zeigt große Unterschiede hinsichtlich Dichte, Viskosität und Leitfähigkeit. So weisen beispielsweise [EMIm][BH(CN)<sub>3</sub>] und [EMIm][BF(CN)<sub>3</sub>] deutlich niedrigere Viskositäten und Schmelzpunkte als [EMIm][B(CN)<sub>4</sub>] auf, was auf eine geringere Symmetrie und niedrigeres Molekulargewicht des Anions zurückzuführen ist.<sup>[45]</sup>

### 1.2 Seltenerdmetalle

Zu den Seltenerdmetallen werden neben Scandium und Yttrium die f-Block-Elemente der Ordnungszahlen 57 (Lanthan) bis 71 (Lutetium) gezählt. Aufgrund ihrer ähnlichen Eigenschaften werden letztere häufig auch als Lanthanoide (dem Lanthan Ähnliche) bezeichnet. Sie besitzen die Elektronenkonfiguration [Xe]4f<sup>n</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> ( $n = 0 - 14$ ), wodurch sich bevorzugt dreiwertige Kationen ergeben.<sup>[46]</sup> Lediglich bei Europium und Ytterbium wird die Oxidationsstufe +II häufig beobachtet, was durch die halbe bzw. vollständige Besetzung der 4f-Orbitale in Eu<sup>2+</sup> und Yb<sup>2+</sup> erklärt werden kann. Die Koordinationszahlen der Seltenerdmetallkationen variieren zwischen 6 und 16, wobei die häufigsten die Koordinationszahlen 8 – 10 sind.<sup>[47-48]</sup> Aufgrund der Lanthanoidenkontraktion weisen alle Ln<sup>3+</sup>-Kationen einen ähnlichen Ionenradius auf, der mit steigender Ordnungszahl immer weiter abnimmt.<sup>[49]</sup>

Ein Großteil der Seltenerdmetallkationen weist interessante spektroskopische Eigenschaften auf. Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen werden in den Emissionsspektren der Ln<sup>3+</sup>-Kationen scharfe Banden detektiert, die auf 4f-4f-Übergänge zurückzuführen und charakteristisch für jedes Kation sind.<sup>[50]</sup> Aufgrund spektroskopischer Auswahlregeln sind diese Übergänge nicht erlaubt. Durch den sogenannten Antenneneffekt können diese jedoch umgangen werden.<sup>[51-52]</sup> In Koordinationsverbindungen kommt es zunächst zu einer Anregung des Liganden, dessen Energie auf energetisch tiefer liegende Zustände der Seltenerdmetallkationen übertragen wird, aus denen dann die Emission erfolgen kann.

## 2. Zielsetzung

Wie bereits in der Einleitung gezeigt, sind Cyanoborat-Anionen sowie deren Komplexverbindungen in den vergangenen Jahren immer stärker in den Fokus von Forschung und Industrie gerückt. In unserer Arbeitsgruppe konnten bereits die Synthesen eines breiten Spektrums an Cyanoborat-Anionen realisiert und optimiert werden. Des Weiteren wurde die Darstellung der jeweiligen Brønstedsäure der Anionen weitgehend untersucht. Diese eignen sich wiederum ausgezeichnet als Startmaterialien für Metathesen, wodurch bereits eine große Anzahl an Übergangsmetallkomplexen mit Cyanoborat-Anionen synthetisiert und charakterisiert werden konnte. Bisher kaum untersucht sind hingegen Verbindungen von Cyanoborat-Anionen mit Seltenerdmetallen. Im Zuge dieser Arbeit sollte nun das Hauptaugenmerk auf der Synthese und Charakterisierung von Seltenerdmetallcyanoboraten hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften liegen. Da in der vorliegenden Arbeit die Synthese in wässrigem Milieu ausgehend von der jeweiligen Brønstedsäure des Anions und den Seltenerdmetallchloriden  $LnCl_3 \cdot nH_2O$  ( $Ln = La, Gd, Ho, Er, n = 0; Ln = Eu, n = 6$ ) untersucht werden soll, soll zusätzlich die Trocknung bzw. der Verlust von Wasser der durch Metathese erhaltenen Komplexe untersucht werden.

Ein bisher noch nicht selektiv synthetisiertes und charakterisiertes Cyanoborat-Anion ist das Hydroxytricyanoborat-Anion  $[B(OH)(CN)_3]^-$ . Der zweite Teil dieser Arbeit soll die Entwicklung einer selektiven Synthese dieses Anions beinhalten, sowie die Charakterisierung und der Untersuchung seiner Reaktivität. Hierzu zählt die Studie von Salzen und Komplexverbindungen, sowie ionischen Flüssigkeiten mit dem Hydroxytricyanoborat-Anion, als auch die Funktionalisierung der im Anion vorhandenen Hydroxygruppe.



### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

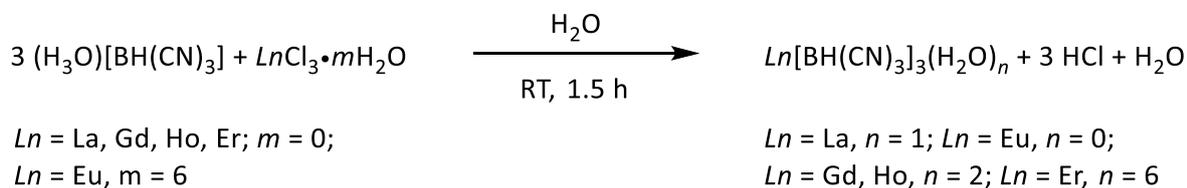
##### 3.1.1 Einleitung

Bis zum heutigen Tag sind nur sehr wenige Cyanoborat-Komplexe mit Seltenerdmetallen bekannt.<sup>[53-57]</sup> Aufgrund der ähnliche Koordinationsfähigkeit kann ein Vergleich zu Acetonitrilkomplexen des Typs  $[Ln(NCCH_3)_n]^{3+}$  ( $n = 3, 8, 9$ ),<sup>[58-64]</sup> die durch schwach koordinierende Anionen stabilisiert werden, angestellt werden. Außerdem sind bereits seltenerdmetallbasierte Metall-organische Netzwerke des Typs  $LnCl_3[1,3-C_6H_4(CN)_2]$  ( $Ln = Eu$ ,<sup>[65]</sup>  $Ho$ <sup>[66]</sup>) und  $LnCl_3[1,4-C_6H_4(CN)_2]$  ( $Ln = Sm, Gd, Tb, Y$ )<sup>[67]</sup> mit Dinitrilbenzolliganden zugänglich. In unserer Arbeitsgruppe wurden erste Seltenerdmetallkomplexe mit dem zweifach negativ geladenen  $[B_2(CN)_6]^{2-}$ -Anion synthetisiert und strukturell charakterisiert.<sup>[35]</sup> Auch mit dem Tetracyanoborat-Anion  $[B(CN)_4]^-$  sind bereits einige wenige Beispiele mit Seltenerdmetallkationen bekannt. So konnten 2016 in der Arbeitsgruppe um Martin Köckerling erste Aquakomplexe des Typs  $[Ln\{B(CN)_4\}_2(H_2O)_7][B(CN)_4]$  ( $Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ )<sup>[53]</sup> hergestellt werden. Ein Jahr später berichteten sie von weiteren Aquakomplexen mit dem Tetracyanoborat-Anion, in deren Koordinationssphäre sich zusätzlich Ethanol- und Diethyletherliganden befinden.<sup>[55]</sup> Durch thermoanalytische Untersuchungen konnte bereits der Verlust der Wassermoleküle und die Bildung wasserfreier Seltenerdmetallcyanoborate beobachtet werden. Der erste strukturelle Nachweis homoleptischer Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen gelang in der Arbeitsgruppe um Klaus Müller-Buschbaum. Durch Metathese ausgehend von den Seltenerdmetallchloriden und der Brønstedsäure  $(H_3O)[BH(CN)_3]$  konnten dreidimensionale homoleptische Netzwerke des Typs  $\overset{\infty}{3}[Ln\{BH(CN)_3\}_3]$  ( $Ln = Eu, Tb$ ) erhalten werden.<sup>[57]</sup> Des Weiteren gelang 2018 die Synthese Metall-organischer Netzwerke und Koordinationspolymere mit dem Dihydridodicyanoborat-Anion. Strukturell aufgeklärt werden konnten Verbindungen des Typs  $\overset{\infty}{3}\{Ln_2[BH_2(CN)_2]_9\} \cdot [Ln(NCCH_3)_9]$  ( $Ln = Ce, Eu, Tb$ ), sowie  $\overset{1}{\infty}\{[HPy_2][LnCl_2\{BH_2(CN)_2\}_2(Py)_2] \cdot 0.5Py$  ( $Ln = Ce, Pr$ ).<sup>[68]</sup>



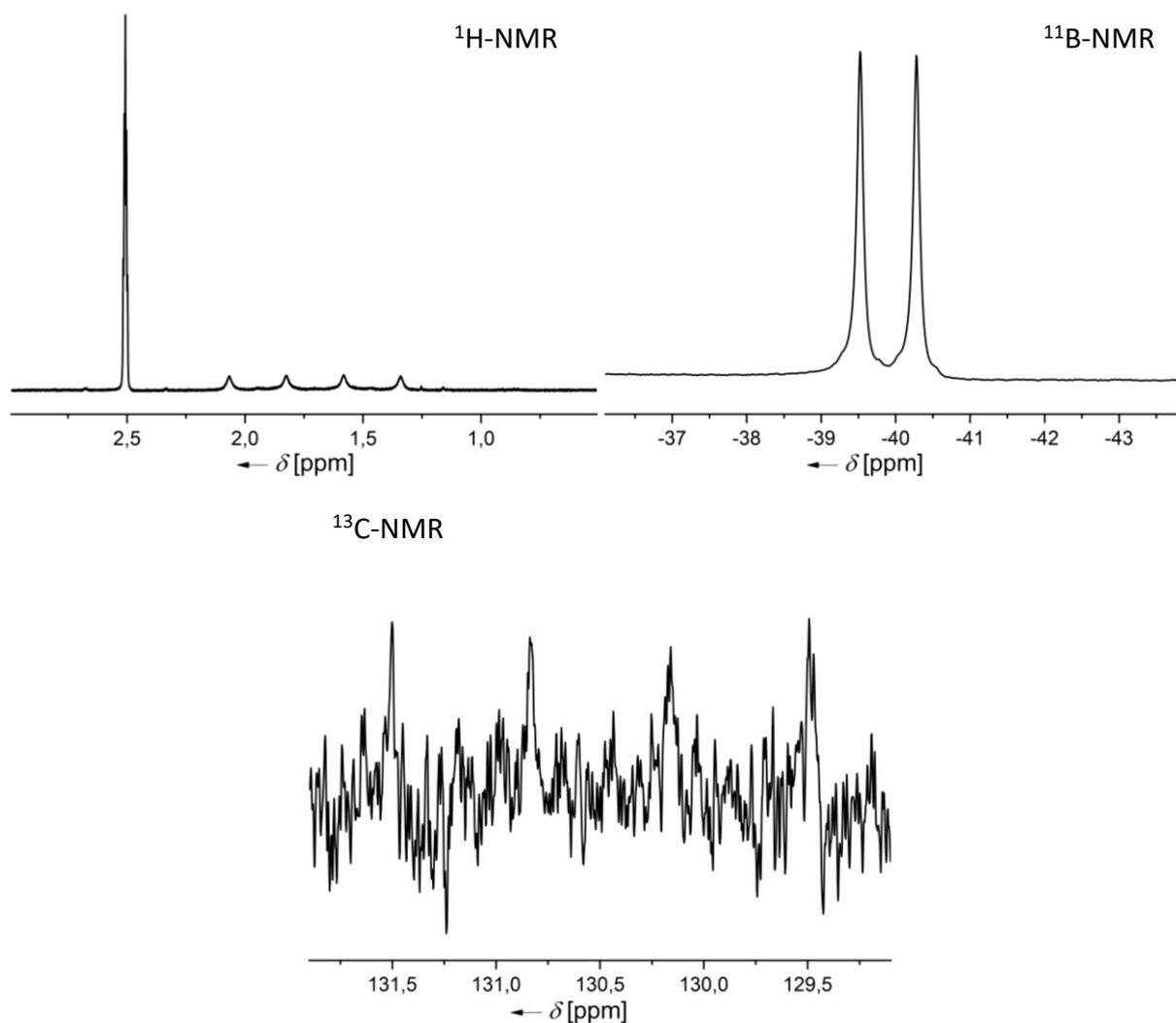
### 3.1.2 Seltenerdmetallkomplexe mit dem Monohydridotricyanoborat-Anion

Die Synthese von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Monohydridotricyanoborat-Anion folgt der in **Schema 8** gezeigten Metathese. So konnten ausgehend von der Brønstedsäure  $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$  ( $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{1}$ ) und den Seltenerdmetallchloriden  $\text{LnCl}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Eu, Gd, Ho, Er}$ ;  $m = 0, 6$ ) in wässrigem Milieu Verbindungen des Typs  $\text{Ln}[\text{BH}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Ln} = \text{La}, n = 1$ ;  $\text{Ln} = \text{Eu}, n = 0$ ;  $\text{Ln} = \text{Gd, Ho}, n = 2$ ;  $\text{Ln} = \text{Er}, n = 6$ ) in Ausbeuten von 74–96% und sehr guten Reinheiten erhalten werden. Der jeweilige Wassergehalt wurde elementaranalytisch bestimmt.



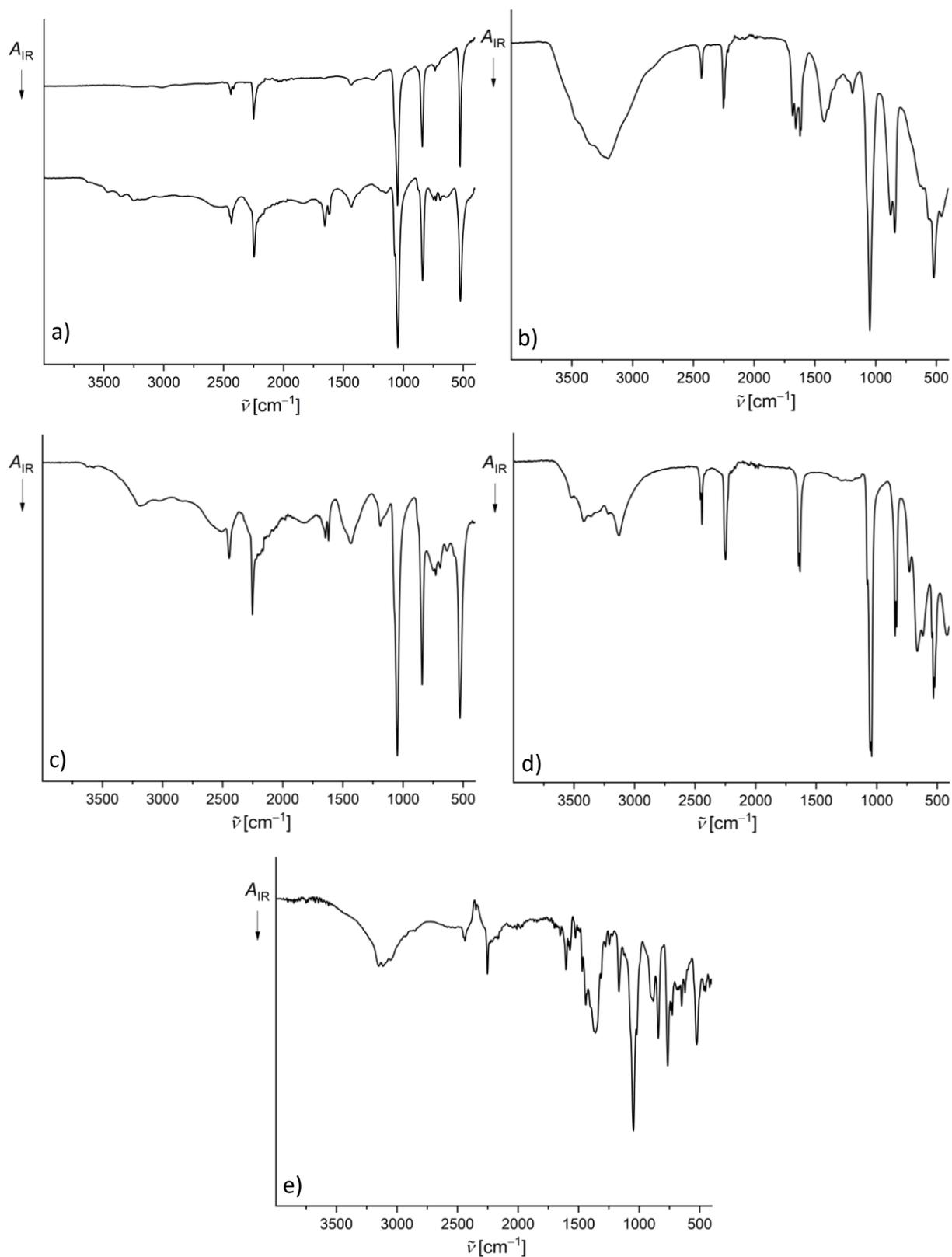
**Schema 8:** Synthese von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Monohydridotricyanoborat-Anion.

**Abbildung 2** zeigt exemplarisch Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Eu}\mathbf{1}_3$ . In allen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren kann für den Hydridoliganden der Anionen ein Quartett mit Kopplungskonstanten im Bereich von  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.4\text{--}97.3$  Hz in einem Verschiebungsbereich von  $\delta = 1.63\text{--}1.73$  ppm detektiert werden. Lediglich für die Gadoliniumverbindung ist dieses mit einer Verschiebung von  $\delta = 18.7$  ppm aufgrund des Paramagnetismus von  $\text{Gd}^{3+}$  zu höheren Frequenzen verschoben. Das Signal der Boratome kann in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren als Dublett mit Kopplungskonstanten im Bereich von  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.4\text{--}97.3$  Hz bei einer Verschiebung von  $\delta = -39.9$  ppm beobachtet werden. Auch hier liegt das Signal des Boratoms in  $\text{Gd}\mathbf{1}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  mit einer Verschiebung von  $\delta = -23.6$  ppm nicht im erwarteten Bereich. Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Gd}\mathbf{1}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  wird das Signal der Kohlenstoffatome der Cyanogruppen mit einer Verschiebung von  $\delta = 143.8$  ppm bei höheren Frequenzen im Vergleich zu den anderen Seltenerdmetallkomplexen mit dem Monohydridotricyanoborat-Anion detektiert. Das Signal der diamagnetischen Verbindungen wird in einem Verschiebungsbereich von  $\delta = 130.4\text{--}130.6$  ppm als Quartett mit Kopplungskonstanten im Bereich von  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65.0\text{--}67.1$  Hz beobachtet. Alle NMR-Spektren liegen somit im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit dem Kaliumsalz des Monohydridotricyanoborat-Anions  $\text{K}\mathbf{1}$ .<sup>[13]</sup>



**Abbildung 2:**  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{Eu}[\text{BH}(\text{CN})_3]_3$  in  $\text{DMSO-d}_6$ .

Neben NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden die Seltenerdmetallkomplexe mit dem Monohydridotricyanoborat-Anion auch IR-spektroskopisch untersucht. Die entsprechenden Spektren sind in **Abbildung 3** dargestellt. In allen Spektren kann eine Bande für die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung bei Wellenzahlen im Bereich von  $2245\text{--}2253\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Im Vergleich zu **K1** ist diese zu höheren Wellenzahlen verschoben, was auf eine stärkere Koordination des Anions an die Seltenerdmetallkationen spricht.<sup>[13]</sup> Die Banden im Bereich von  $2432\text{--}2445\text{ cm}^{-1}$  können der  $\text{B-H}$ -Streckschwingung zugeordnet werden. Daneben werden zusätzlich in den Spektren aller Verbindungen breite Banden in einem Bereich von  $3055\text{--}3519\text{ cm}^{-1}$  detektiert, die den  $\text{O-H}$ -Streckschwingungen der eingelagerten Wassermoleküle zugeordnet werden können.

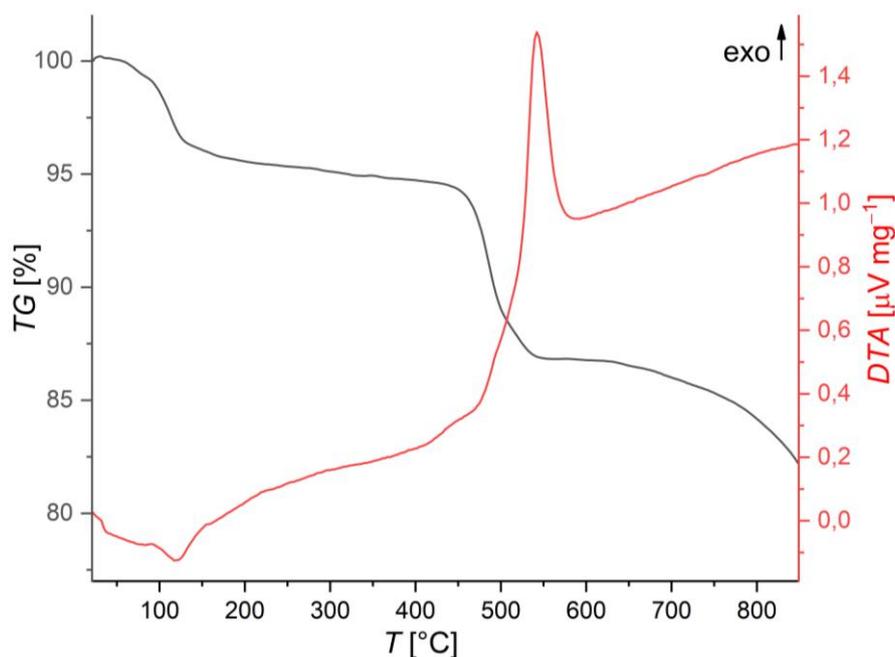


**Abbildung 3:** IR-Spektren von a)  $La[BH(CN)_3]_3(H_2O)$  (unten) und  $La[BH(CN)_3]_3$  (oben), b)  $Eu[BH(CN)_3]_3$ , c)  $Gd[BH(CN)_3]_3(H_2O)_2$ , d)  $Ho[BH(CN)_3]_3(H_2O)_2$  und e)  $Er[BH(CN)_3]_2Cl(H_2O)_6$ .

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

Diese werden auch im IR-Spektrum von  $\text{Eu}_1\text{3}$  beobachtet, was auf einen minimalen Wassergehalt schließen lässt, der unterhalb der elementaranalytisch detektierbaren Genauigkeit liegt. Die Verbindung  $\text{La}_1\text{3}(\text{H}_2\text{O})$  wurde fünf Tage bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet, um einen Verlust der eingelagerten Wassermoleküle zu erreichen. Das IR-Spektrum des getrockneten Materials ist ebenfalls in **Abbildung 3** gezeigt (Spektrum a) oben). Das Spektrum stimmt exakt mit dem der wasserhaltigen Verbindung überein, wobei jedoch keine Banden der O–H-Streckschwingungen detektiert werden.

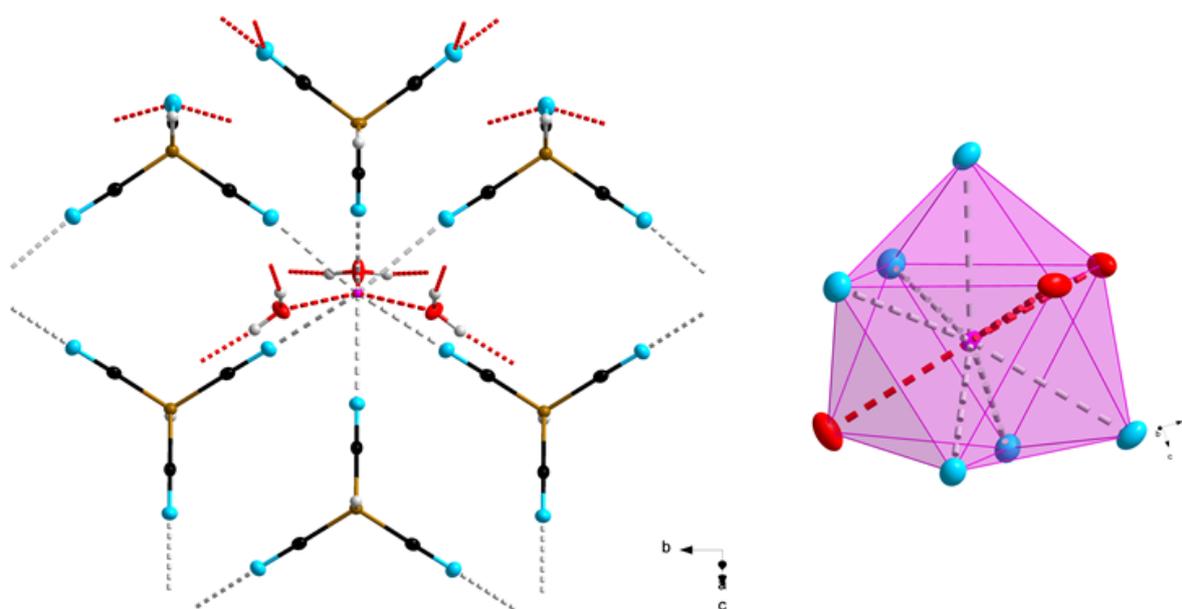
Neben schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurde die Verbindung  $\text{La}_1\text{3}(\text{H}_3\text{O})$  hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens durch simultane Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) untersucht.



**Abbildung 4:** Differenzthermoanalyse (rot) und Thermogravimetrie (schwarz) von  $\text{La}[\text{BH}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})$ .

**Abbildung 4** zeigt die entsprechenden DTA- und TG-Kurven. Ab einer Temperatur von  $92\text{ }^\circ\text{C}$  kann ein endothermer Prozess, der mit einem Massenverlust von ca. 4% verbunden ist, detektiert werden, welcher dem Verlust des im Komplex eingelagerten Wassermoleküls zugeordnet werden kann. Die Zersetzung der Verbindung beginnt bei einer Temperatur von  $420\text{ }^\circ\text{C}$  und wird durch einen exothermen Prozess indiziert. Dieser ist verbunden mit einem Masseverlust von ungefähr 10%.

Für eine röntgenkristallographische Untersuchung aller Verbindungen des Typs  $Ln_3(H_2O)_n$  ( $Ln = La, n = 1$ ;  $Ln = Eu, n = 0$ ;  $Ln = Gd, Ho, n = 2$ ;  $Ln = Er, n = 6$ ) geeignete Kristalle konnten durch langsames Entfernen des Lösemittels einer wässrigen Lösung des jeweiligen amorphen Produkts erhalten werden. Die Verbindung  $La_3(H_2O)_3$  kristallisiert als dreidimensionales Koordinationspolymer  $\overset{3}{\infty}[La_1(H_2O)_3]$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  mit  $Z = 4$ . Jedes Lanthankation ist von sechs Monohydridotricyanoborat-Anionen und drei Wassermolekülen umgeben und weist somit die Koordinationszahl neun auf. Als Koordinationspolyeder ergibt sich für die  $La^{3+}$ -Kationen ein verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma. In **Abbildung 5** ist die Koordinationssphäre des  $La^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur im Festkörper gezeigt.

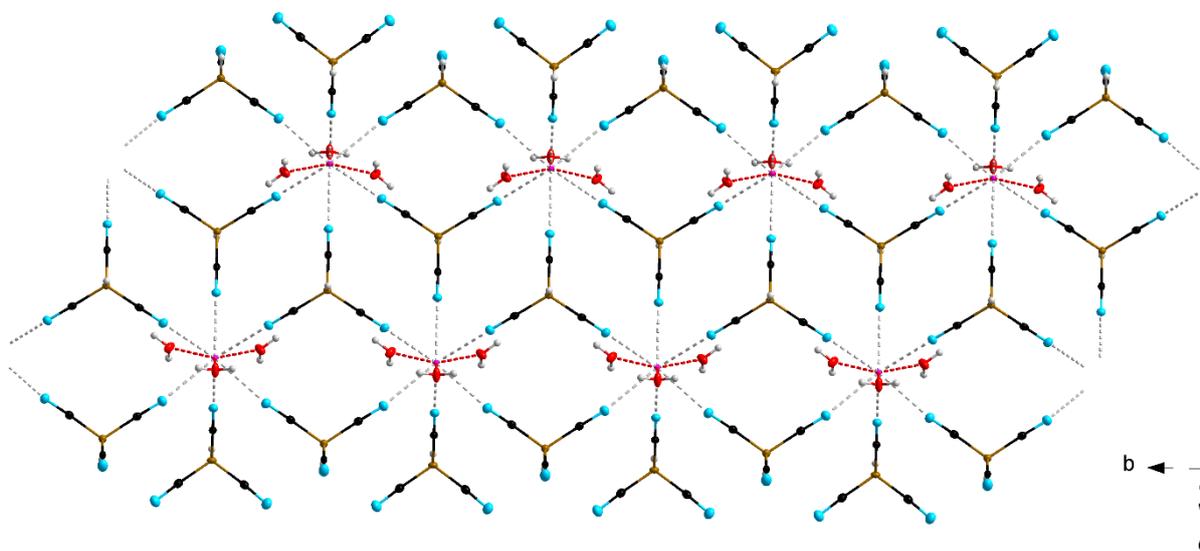


**Abbildung 5:** Koordinationssphäre des  $La^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $\overset{3}{\infty}[La\{BH(CN)_3\}_3(H_2O)_3]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Drei der  $[BH(CN)_3]^-$ -Anionen koordinieren über jede ihrer Cyanogruppen verbrückend an ein Kation, zwei Anionen verbrücken zwei  $La^{3+}$ -Kationen miteinander und eines der Anionen koordiniert ausschließlich über eine Cyanogruppe an ein Kation. Die  $La \cdots N$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von  $2.635(2)$ – $2.690(2)$  Å. Die  $La \cdots O$ -Bindungsabstände zu den drei Wassermolekülen liegen im Bereich von  $2.454(2)$ – $2.527(1)$  Å. Durch diese verbrückende Koordination der Anionen kommt es zur Ausbildung von eindimensionalen Strängen. Diese sind wiederum untereinander durch  $N \cdots H$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

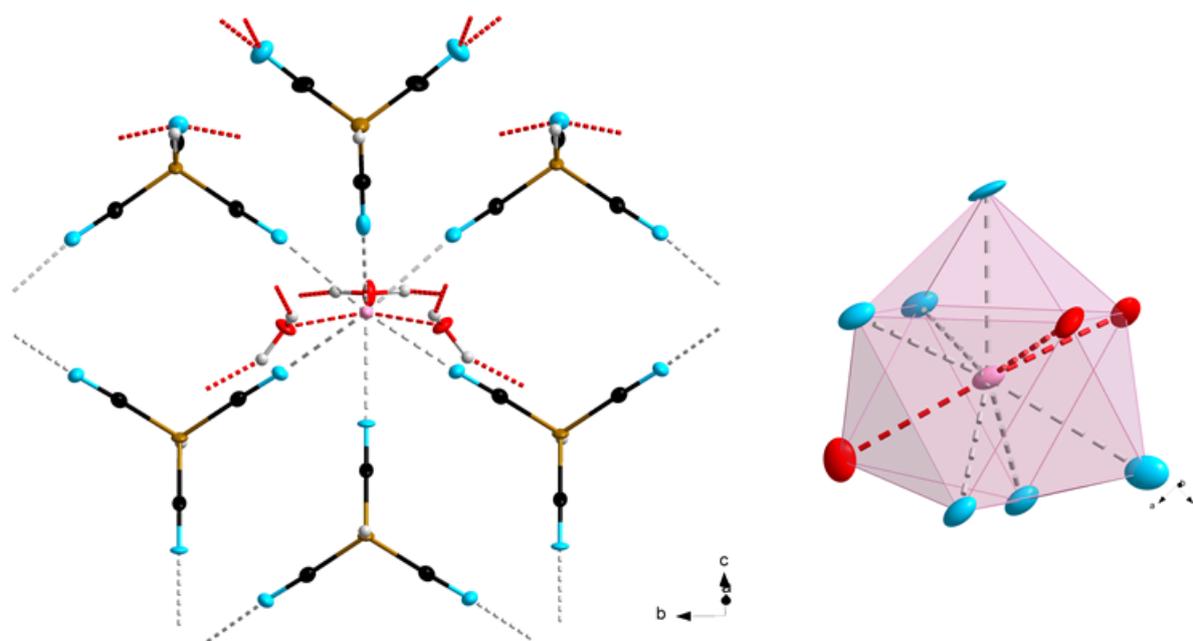
verknüpft, sodass sich insgesamt ein dreidimensionales Netzwerk ergibt. Ein Ausschnitt eines solchen eindimensionalen Stranges ist in **Abbildung 6** dargestellt. Die Wasserstoffbrückenbindungen werden zwischen den Wasserstoffatomen der Wassermoleküle und den Stickstoffatomen der nicht an ein Seltenerdmetallkation koordinierten Cyanogruppen ausgebildet. Die N...H-Abstände liegen im Bereich von 2.01(3)–2.25(3) Å. Die entsprechenden N...O-Abstände liegen im Bereich von 2.817(2)–3.002(2) Å. Weitere Bindungsparameter der Verbindung  $\overset{3}{[La1_3(H_2O)_3]}$  sind in **Tabelle 1** zusammengefasst.



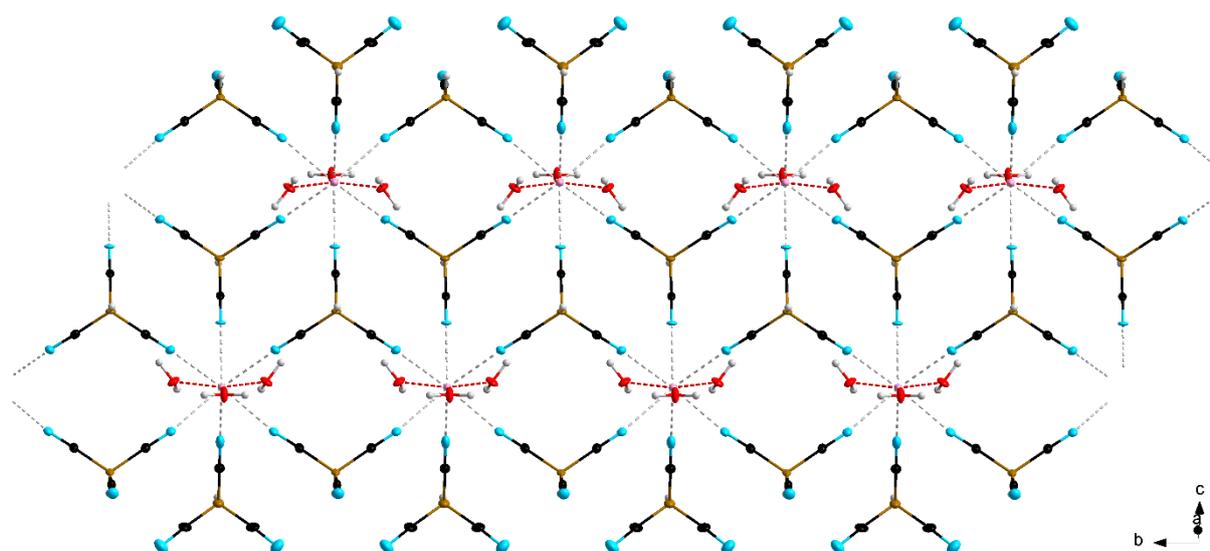
**Abbildung 6:** Ausschnitt eines eindimensionalen Stranges in der Molekülstruktur von  $\overset{3}{[La\{BH(CN)_3\}_3(H_2O)_3]}$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Isostrukturell zu  $\overset{3}{[La1_3(H_2O)_3]}$  kristallisiert auch die Verbindung  $Eu1_3$  als dreidimensionales Koordinationspolymer  $\overset{3}{[Eu1_3(H_2O)_3]}$  in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*. **Abbildung 7** zeigt die Koordinationssphäre des Europiumkations. Diese unterscheidet sich lediglich in den Abständen des Kations zu den  $[BH(CN)_3]^-$ -Anionen, beziehungsweise den Aqualiganden. Die  $Eu\cdots N$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.550(7)–2.587(7) Å und sind somit, im Vergleich zur Lanthanverbindung, verkürzt. Auch die  $Eu\cdots O$ -Bindungsabstände sind mit 2.372(9)–2.434(6) Å deutlich kürzer. Die Ursache hierfür liegt in einer Verringerung des Ionenradius von  $Eu^{3+}$  gegenüber dem  $La^{3+}$ -Kation.<sup>[49]</sup> Aufgrund dieser Beobachtungen erklärt sich auch die Verringerung des Zellvolumens von 2043.3(3) Å<sup>3</sup> für  $\overset{3}{[La1_3(H_2O)_3]}$  auf 1972.4(3) Å<sup>3</sup> für  $\overset{3}{[Eu1_3(H_2O)_3]}$ . Auch hier werden N...H-Wasserstoffbrückenbindungen, deren

N···H-Bindungsabstände im Bereich von 1.92(2)–2.22(6) Å liegen, ausgebildet. Die N···O-Abstände liegen im Bereich von 2.81(1)–3.02(1) Å. Ein Ausschnitt eines eindimensionalen Stranges aus der Molekülstruktur von  $\overset{\infty}{3}[\text{Eu}_1\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  im Kristall ist **Abbildung 8** gezeigt. Eine Zusammenfassung ausgewählter Bindungsparameter dieser Verbindung ist in **Tabelle 1** gegeben.

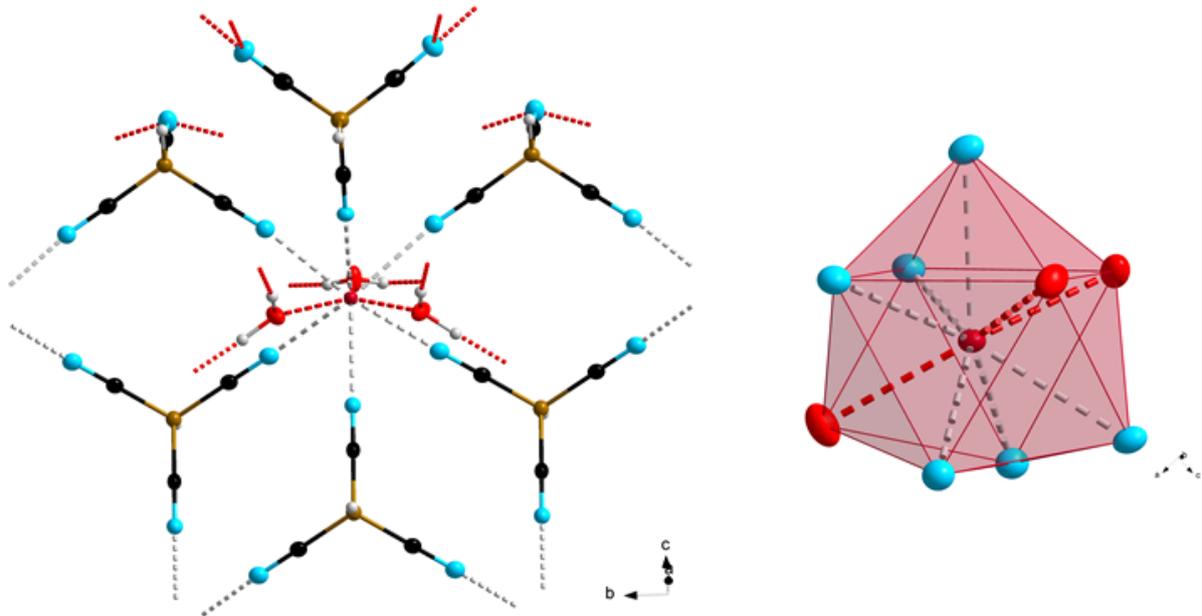


**Abbildung 7:** Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $\overset{\infty}{3}[\text{Eu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



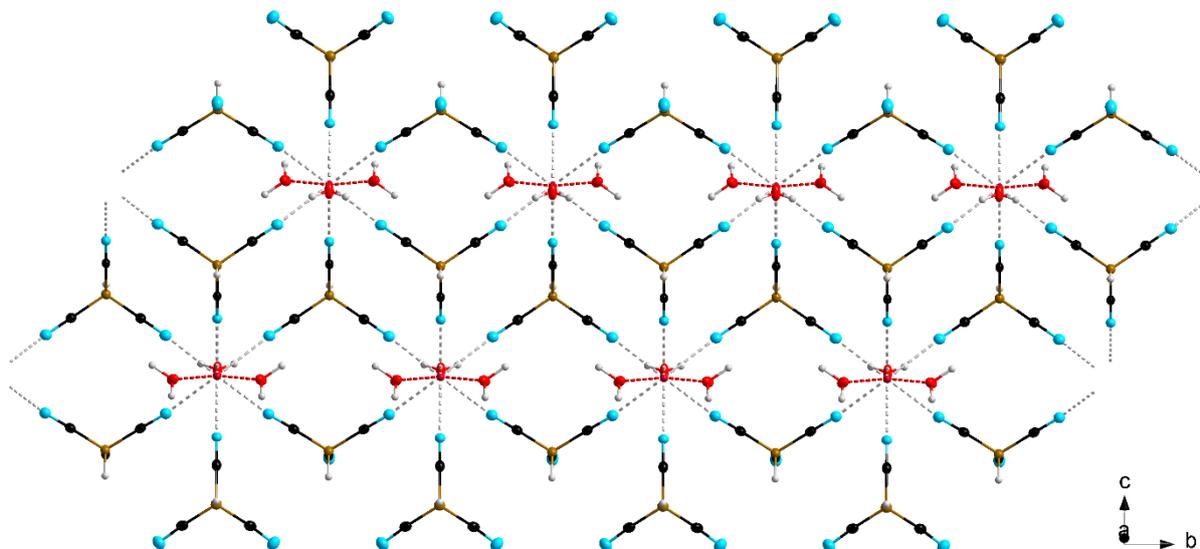
**Abbildung 8:** Ausschnitt eines eindimensionalen Stranges in der Molekülstruktur von  $\overset{\infty}{3}[\text{Eu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Auch die Gadoliniumverbindung  $\text{Gd1}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  kristallisiert isostrukturell zu den beiden zuvor gezeigten Verbindungen in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  als dreidimensionales Koordinationspolymer  $\overset{3}{\infty}[\text{Gd1}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ . Die Koordinationssphäre des Gadoliniumkations entspricht denen der  $\text{La}^{3+}$ - und  $\text{Eu}^{3+}$ -Kationen und ist in **Abbildung 9** gezeigt.



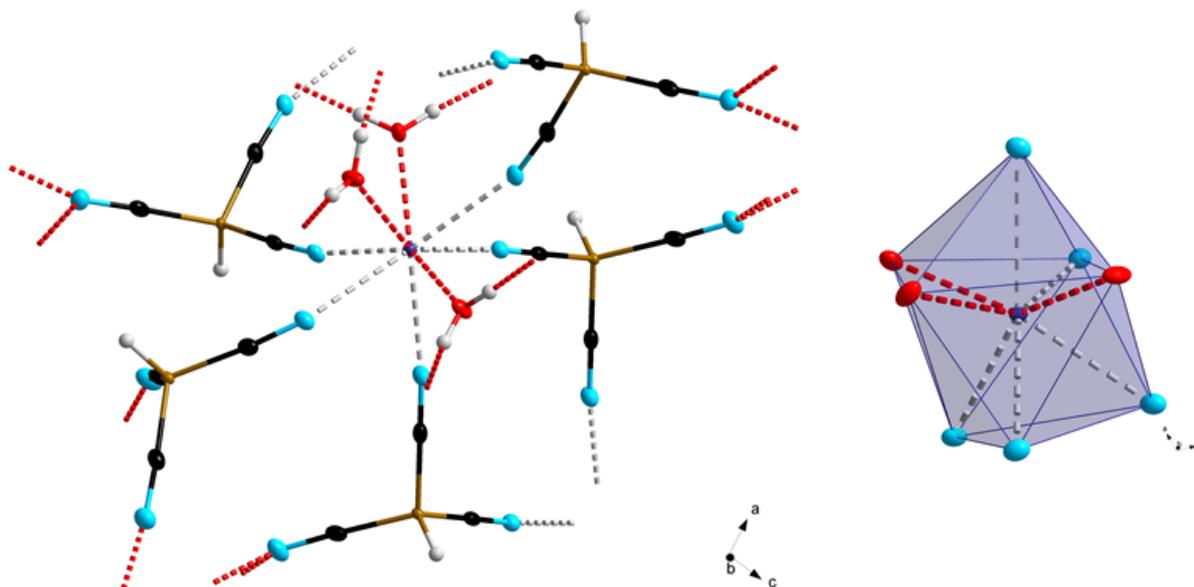
**Abbildung 9:** Koordinationssphäre des  $\text{Gd}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $\overset{3}{\infty}[\text{Gd}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Auch hier kann der Trend der Verkürzung der Bindungsabstände mit geringerem Ionenradius beobachtet werden. Die  $\text{Gd}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von  $2.528(3)$ – $2.573(2)$  Å, die  $\text{Gd}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstände im Bereich von  $2.347(3)$ – $2.415(2)$  Å und sind die kürzesten im Vergleich dieser drei Verbindungen. Damit einhergehend ist auch das Zellvolumen von  $\overset{3}{\infty}[\text{Gd1}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  mit  $1964.4(5)$  Å<sup>3</sup> am kleinsten. Die  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Bindungsabstände der ausgebildeten  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen liegen im Bereich von  $2.072(2)$ – $2.172(2)$  Å. Die entsprechenden  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstände liegen im Bereich von  $2.824(3)$ – $3.002(3)$  Å. Ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\overset{3}{\infty}[\text{Gd1}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  ist in **Abbildung 10** dargestellt. Weitere ausgewählte Bindungsparameter dieser Verbindung können **Tabelle 1** entnommen werden.



**Abbildung 10:** Ausschnitt eines eindimensionalen Stranges in der Molekülstruktur von  ${}^3[\text{Gd}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})_3]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

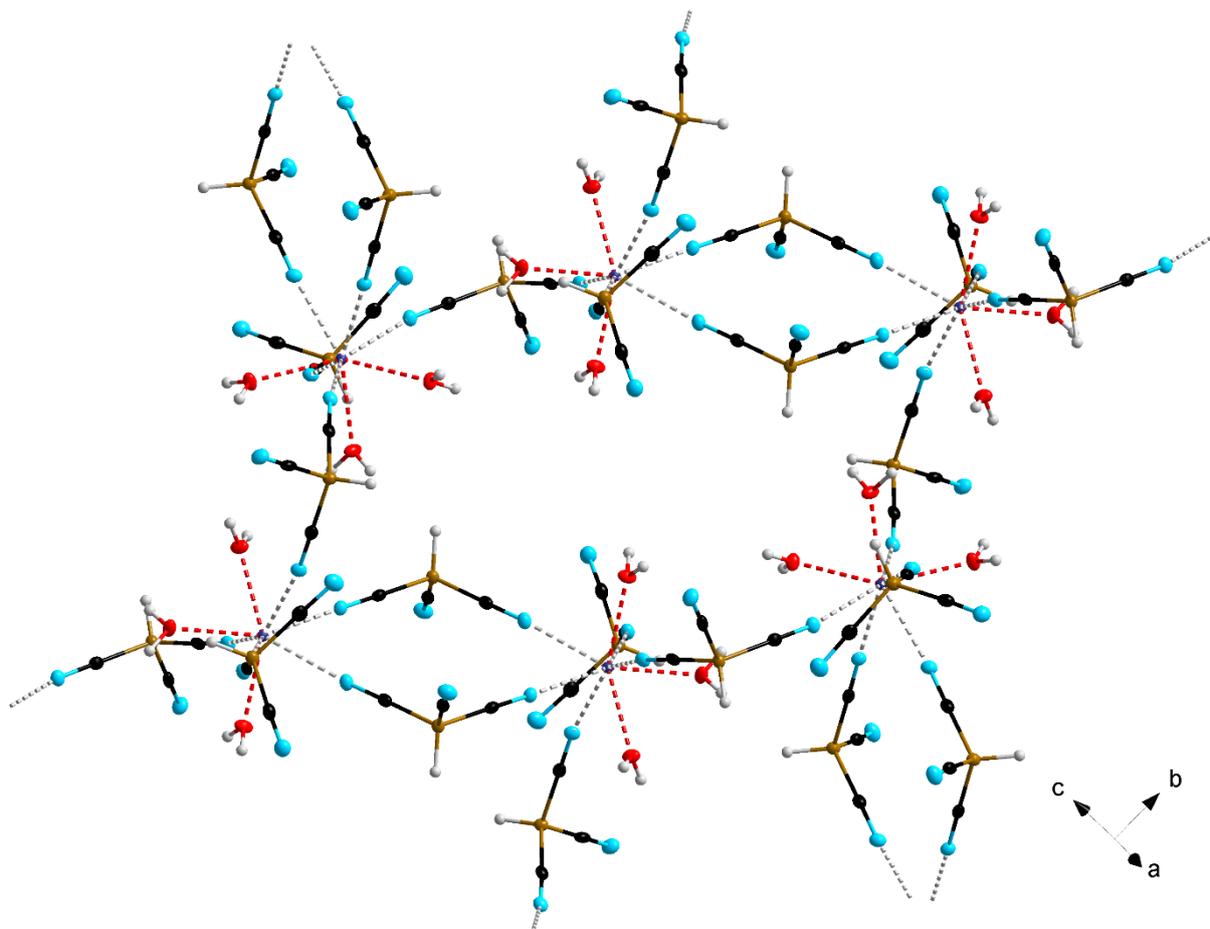
Ein anderes Strukturmotiv findet sich in der Molekülstruktur von  $\text{Ho}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  im Festkörper. Diese Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$  als dreidimensionales Koordinationspolymer  ${}^3[\text{Ho}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ . Die Koordinationssphäre des Holmiumkations ist in **Abbildung 11** gezeigt.



**Abbildung 11:** Koordinationssphäre des  $\text{Ho}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  ${}^3[\text{Ho}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})_3]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

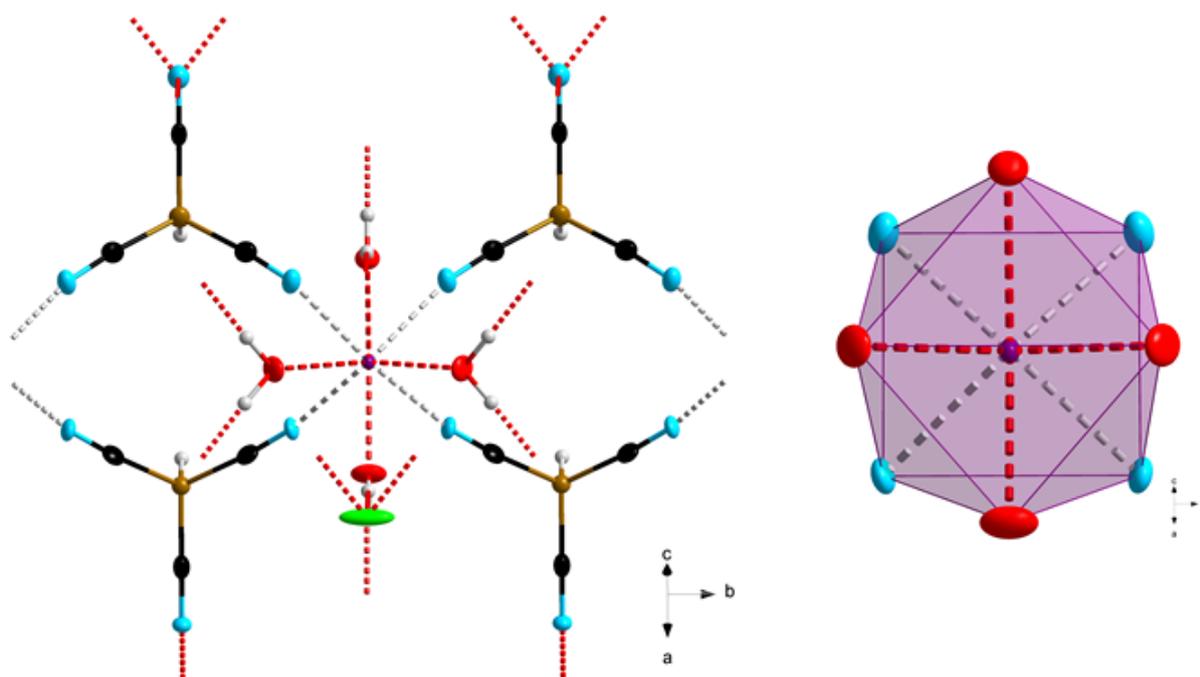
Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Verbindungen reduziert sich die Koordinationszahl des  $\text{Ho}^{3+}$ -Kations auf acht. Diese setzt sich zusammen aus fünf  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen und drei Wassermolekülen. Das Kation ist in Form eines verzerrten zweifach überkappten trigonalen Prismas umgeben. Vier der Anionen verbrücken jeweils zwei Kationen miteinander. Das vierte Anion ist ausschließlich an ein  $\text{Ho}^{3+}$ -Kation koordiniert. Die  $\text{Ho}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von  $2.439(2)$ – $2.483(2)$  Å. Die  $\text{Ho}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von  $2.295(2)$ – $2.344(2)$  Å. Trotz des abweichenden Koordinationsmusters im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Strukturen sind wiederum die Bindungsabstände zwischen den Kationen und den koordinierenden Ligandenatomen aufgrund des geringeren Ionenradius verkürzt. Ein Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Koordinationspolymer von  $\text{[Ho}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  ist in **Abbildung 12** dargestellt.



**Abbildung 12:** Ausschnitt des dreidimensionalen Koordinationspolymers in der Molekülstruktur von  $\text{[Ho}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Über die freien nicht an ein Holmiumkation gebundenen Cyanogruppen kommt es zur Ausbildung von N $\cdots$ H-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Stickstoffatomen und den Wasserstoffatomen der Aqualiganden. Die N $\cdots$ H-Bindungsabstände liegen im Bereich von 1.98(3)–2.35(3) Å und die entsprechenden N $\cdots$ O-Abstände im Bereich von 2.748(3)–3.087(3) Å.

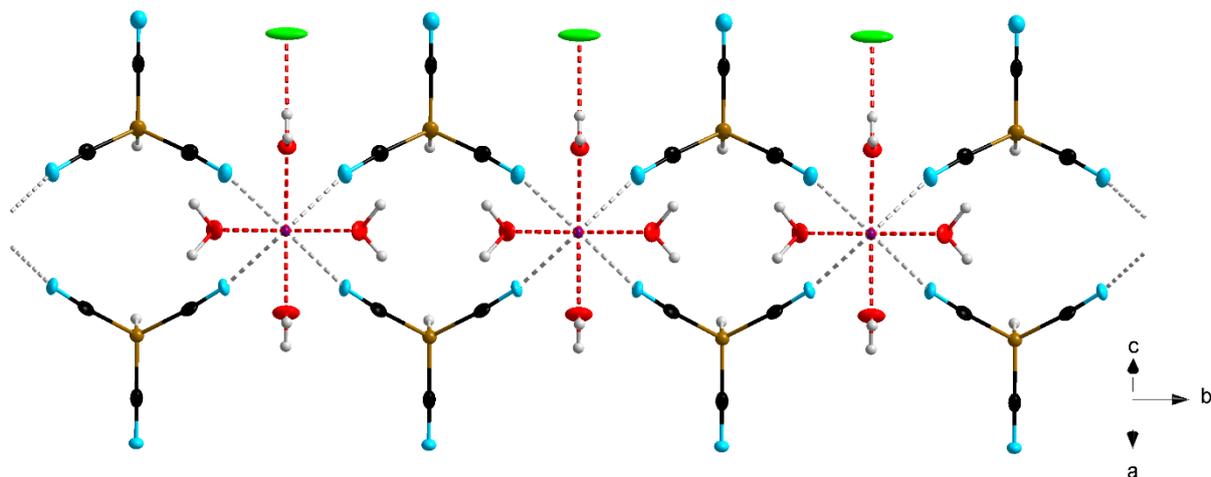
Für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle des Erbiummonohydridotricyanoborates wurden durch Abdampfen einer wässrigen Lösung von  $\text{Er}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  als dreidimensionales Koordinationspolymer  $\infty[\{\text{Er}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}\}]$ . Das koordinierte Chloridion stammt vermutlich aus Verunreinigungen im Produkt. Die Koordinationssphäre des Erbiumkations ist in **Abbildung 13** gezeigt.



**Abbildung 13:** Koordinationssphäre des  $\text{Er}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $\infty[\{\text{Er}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})_4\}\text{Cl}]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

Diese setzt sich aus vier  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen und vier Wassermolekülen zusammen, die als quadratisches Antiprisma um das  $\text{Er}^{3+}$ -Kation angeordnet sind. Die Anionen verbrücken jeweils über zwei Cyanogruppen zwei Kationen miteinander, sodass ein eindimensionaler Strang ausgebildet wird. Die  $\text{Er}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von  $2.42(1)$ – $2.44(1)$  Å, die  $\text{Er}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstände im Bereich von  $2.290(9)$ – $2.36(1)$  Å. **Abbildung 14** zeigt einen Ausschnitt eines solchen eindimensionalen Stranges.



**Abbildung 14:** Ausschnitt eines eindimensionalen Stranges in der Molekülstruktur von  ${}^3\{[\text{Er}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}\}$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In der zweiten Koordinationssphäre findet sich ein zusätzliches über  $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen koordiniertes Chloridion. Der  $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Bindungsabstand beträgt  $2.21(3)$  Å, bzw. der entsprechende  $\text{Cl}\cdots\text{O}$ -Abstand beträgt  $3.09(1)$  Å. Durch die Ausbildung weiterer  $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -, sowie  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen kommt es zu einer Verknüpfung der einzelnen Stränge und somit zur Bildung eines dreidimensionalen Koordinationsnetzwerkes. Weitere ausgewählte Bindungsparameter von  ${}^3\{[\text{Er}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}\}$  sind in **Tabelle 1** zusammengefasst.

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

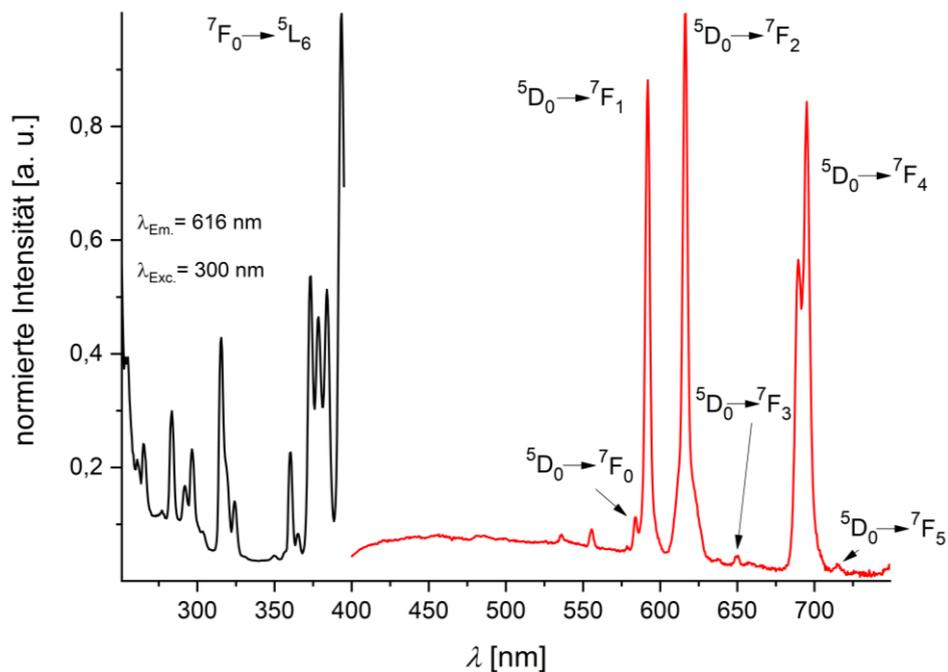
**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den Molekülstrukturen von Seltenerdmetallcyanoboraten des Typs  ${}^2_2[Ln\{BH(CN)_3\}_3(H_2O)_3]$  ( $Ln = La, Eu, Gd, Ho$ ) und  ${}^3_3[\{Er\{BH(CN)_3\}_2(H_2O)_4\}Cl]$ .

	<b>La1<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	<b>Eu1<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	<b>Gd1<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	<b>Ho1<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	<b>[Er1<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]Cl</b>
<b>d(Ln⋯N)<sub>min</sub></b>	2.635(2)	2.550(7)	2.528(3)	2.439(2)	2.42(1)
<b>d(Ln⋯N)<sub>max</sub></b>	2.690(2)	2.587(7)	2.573(2)	2.483(2)	2.44(1)
<b>d(Ln⋯O)<sub>min</sub></b>	2.454(2)	2.372(9)	2.347(3)	2.295(2)	2.290(9)
<b>d(Ln⋯O)<sub>max</sub></b>	2.527(1)	2.434(6)	2.415(2)	2.344(2)	2.36(1)
<b>d(N≡C)<sub>min</sub></b>	1.139(3)	1.12(1)	1.132(5)	1.139(3)	1.10(3)
<b>d(N≡C)<sub>max</sub></b>	1.147(3)	1.16(1)	1.141(3)	1.144(3)	1.16(2)
<b>d(C–B)<sub>min</sub></b>	1.586(4)	1.57(2)	1.585(4)	1.590(3)	1.56(4)
<b>d(C–B)<sub>max</sub></b>	1.596(2)	1.62(1)	1.599(4)	1.596(3)	1.61(2)
<b>d(B–H)<sub>min</sub></b>	1.07(4)	0.98(1)	0.964(5) <sup>a</sup>	1.08(2)	1.0(2)
<b>d(B–H)<sub>max</sub></b>	1.09(3)	0.98(1)	1.107(5) <sup>a</sup>	1.12(3)	1.1(2)
<b>∠(Ln⋯N≡C)<sub>min</sub></b>	168.8(2)	171.0(7)	171.4(2)	150.8(2)	168(1)
<b>∠(Ln⋯N≡C)<sub>max</sub></b>	178.6(2)	174.5(1)	176.6(3)	175.3(2)	169(1)
<b>∠(N≡C–B)<sub>min</sub></b>	178.5(2)	175.1(1)	178.5(4)	173.8(2)	170(2)
<b>∠(N≡C–B)<sub>max</sub></b>	179.2(2)	178.9(1)	179.6(3)	1.79.2(2)	176(2)
<b>∠(C–B–C)<sub>min</sub></b>	106.8(2)	103.7(1)	106.4(3)	106.1(2)	104.9(7)
<b>∠(C–B–C)<sub>max</sub></b>	110.4(2)	109.6(7)	110.7(2)	112.4(2)	114.1(5)
<b>∠(C–B–H)<sub>min</sub></b>	108.0(2)	109.9(3)	105.6(4)	108.0(1)	104.9(5)
<b>∠(C–B–H)<sub>max</sub></b>	110.7(8)	112.2(1)	112.1(4)	110.3(1)	111(3)

<sup>a)</sup> Wasserstoffatome auf berechneten Positionen

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

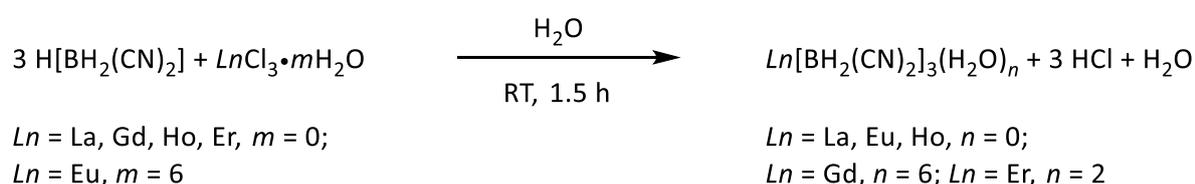
Die Verbindung **Eu1<sub>3</sub>** wurde hinsichtlich ihrer photochemischen Eigenschaften untersucht. Das Anregungs-, sowie das Emissionsspektrum sind in **Abbildung 15** dargestellt. Im Anregungsspektrum finden sich sowohl  $^*S_1 \leftarrow S_0$ -Übergänge, als auch direkte 4f–4f-Übergänge. Das Intensitätsmaximum findet sich bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 393$  nm für den  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ -Übergang. Im Emissionsspektrum können alle für das  $\text{Eu}^{3+}$ -Kation charakteristischen Übergänge detektiert werden. Eine besonders hohe Intensität zeigen hier der  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 592$  nm, der  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 616$  nm und der  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergang bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 695$  nm. Nur sehr schwach detektierbar hingegen sind der  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 584$  nm, der  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ -Übergang bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 650$  nm und der  $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ -Übergang bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 714$  nm.



**Abbildung 15:** Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von  $\text{Eu}[\text{BH}(\text{CN})_3]_3$ .

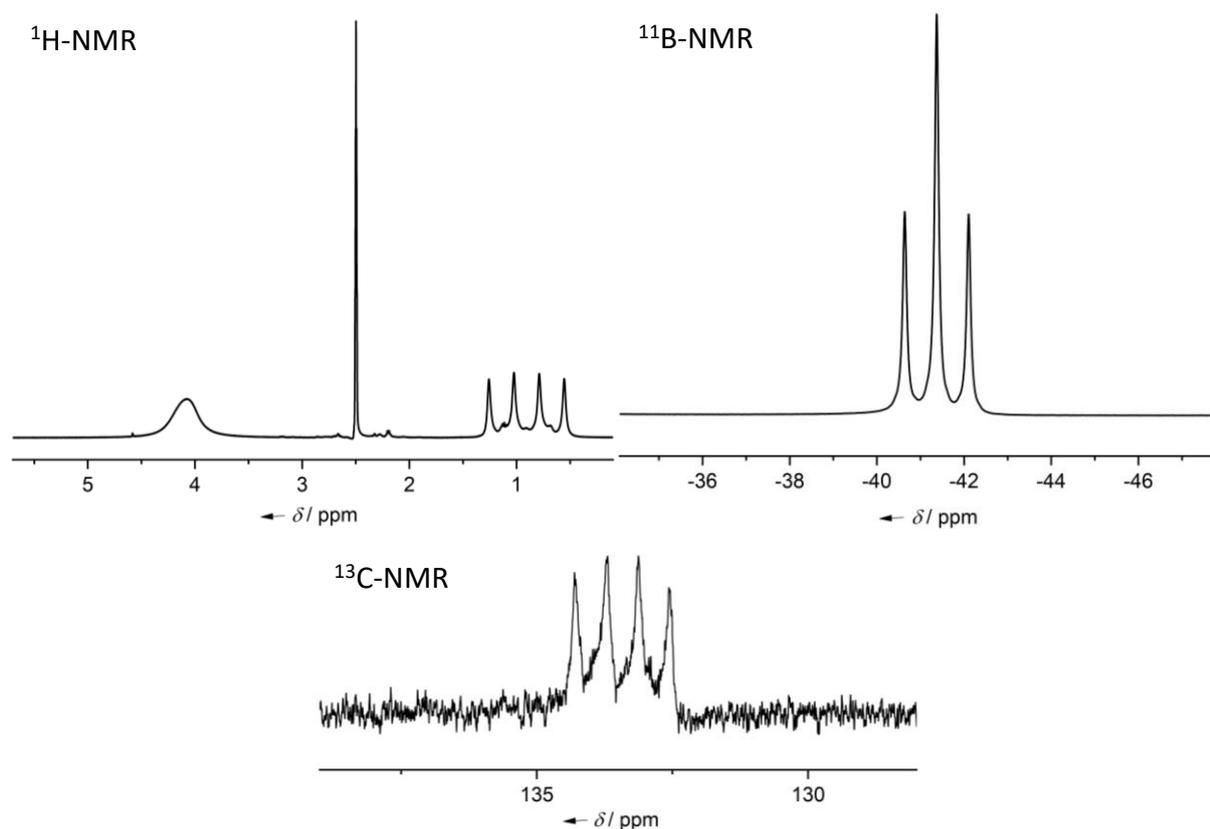
### 3.1.3 Seltenerdmetallkomplexe mit dem Dihydridodicyanoborat-Anion

Wie in **Schema 9** gezeigt konnten Seltenerdmetallcyanoborate des Typs  $Ln[BH_2(CN)_2]_3(H_2O)_n$  ( $Ln = La, Eu, Ho, n = 0$ ;  $Ln = Gd, n = 6$ ;  $Ln = Er, n = 2$ ) durch Metathese ausgehend von der Brønstedtsäure  $H[BH_2(CN)_2]$  und dem jeweiligen Seltenerdmetallchlorid  $LnCl_3 \cdot mH_2O$  ( $Ln = La, Eu, Gd, Ho, Er, m = 0, 6$ ) synthetisiert werden. Diese konnten in Ausbeuten von 64–91% isoliert werden. Der jeweilige Wassergehalt wurde mittels Elementaranalyse bestimmt.



**Schema 9:** Synthese von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Dihydridodicyanoborat-Anion.

In **Abbildung 16** ist exemplarisch das  $^1H$ -,  $^{11}B$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von  $La_2_3$  gezeigt. In den  $^1H$ -NMR-Spektren der Seltenerdmetallkomplexe  $Ln_2_3(H_2O)_n$  ( $Ln = La, Eu, Ho, n = 0$ ;  $Ln = Gd, n = 6$ ;  $Ln = Er, n = 2$ ) ist in einem Verschiebungsbereich von  $\delta = 0.90$  ppm bzw.  $\delta = 0.93$  ppm ein Quartett mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J(^{11}B, ^1H) = 94.1$  Hz bzw.  $^1J(^{11}B, ^1H) = 93.9$  Hz zu erkennen, das den Hydridoliganden des Cyanoborat-Anions zugeordnet werden kann. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den  $^1H$ -NMR-Daten der Ausgangsverbindung  $H_2$ .<sup>[69]</sup> Aufgrund des Paramagnetismus des Gadolinium-, Holmium- und Erbiumkations ist dieses Quartett in den entsprechenden  $^1H$ -NMR-Spektren verschoben. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $Ho_2_3$  kann es bei einer Verschiebung von  $\delta = 1.37$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J(^{11}B, ^1H) = 92.5$  Hz detektiert werden. In den  $^1H$ -NMR-Spektren von  $Gd_2_3(H_2O)_6$  und  $Er_2_3(H_2O)_2$  ist die Kopplung der  $^1H$ -Kerne zu den  $^{11}B$ -Kernen nicht aufgelöst. Es können jedoch breite Signale bei  $\delta = 20.59$  ppm ( $Gd_2_3(H_2O)_6$ ) und  $\delta = 13.69$  ppm ( $Er_2_3(H_2O)_2$ ) detektiert werden. Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum von  $La_2_3$  und  $Eu_2_3$  kann jeweils ein Triplett mit einer Verschiebung von  $\delta = -41.4$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J(^{11}B, ^1H) = 94.0$  Hz beobachtet werden. Dieses ist im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum von  $Ho_2_3$  zu niedrigeren Frequenzen mit  $\delta = -40.7$  ppm und einer Kopplungskonstanten von  $^1J(^{11}B, ^1H) = 92.8$  Hz verschoben. Noch weiter verschoben ist das Signal in den  $^{11}B$ -NMR-Spektren von  $Gd_2_3(H_2O)_6$  und  $Er_2_3(H_2O)_2$ .

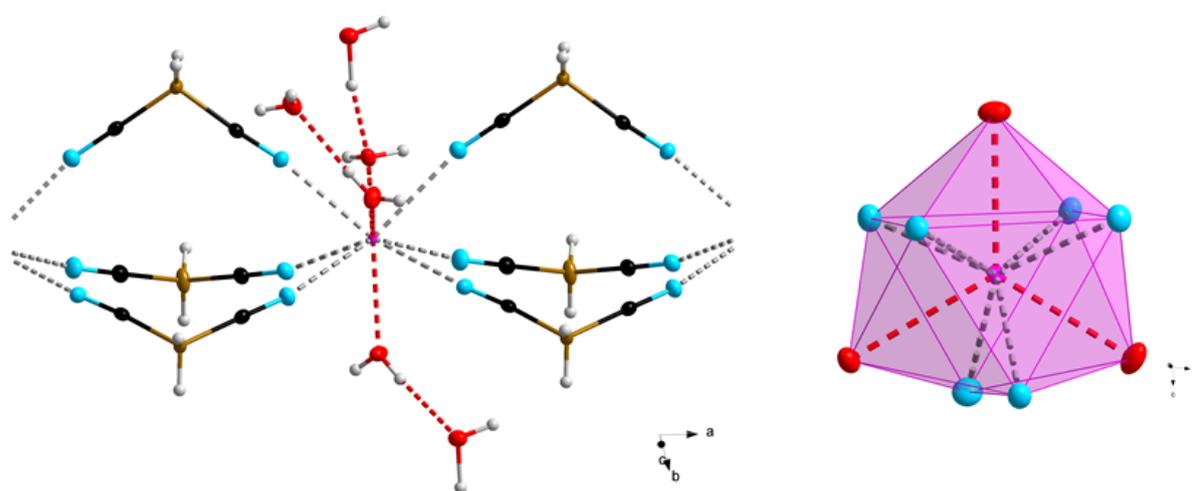


**Abbildung 16:**  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{La}[\text{BH}_2(\text{CN})_3]$  in  $\text{DMSO-d}_6$ .

Da die Kopplung des  $^{11}\text{B}$ -Kerns zu den  $^1\text{H}$ -Kernen in beiden Fällen nicht aufgelöst ist kann ein breites Signal bei  $\delta = -22.7$  ppm ( $\text{Gd}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ ) und  $\delta = -39.9$  ppm ( $\text{Er}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ) detektiert werden. Für die Kohlenstoffatome der Cyanogruppen kann im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{La}_2\text{}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{}_3$  und  $\text{Ho}_2\text{}_3$  jeweils ein Quartett bei einer Verschiebung von  $\delta = 133.3$  ppm bzw.  $\delta = 133.4$  ppm mit Kopplungskonstanten im Bereich von  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 60.8\text{--}61.4$  Hz beobachtet werden. Auch hier ist diese Kopplung in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{Gd}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  und  $\text{Er}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  nicht aufgelöst. Die Signale können jedoch bei einer Verschiebung von  $\delta = 152.5$  ppm bzw.  $\delta = 136.2$  ppm stark verbreitert gefunden werden.

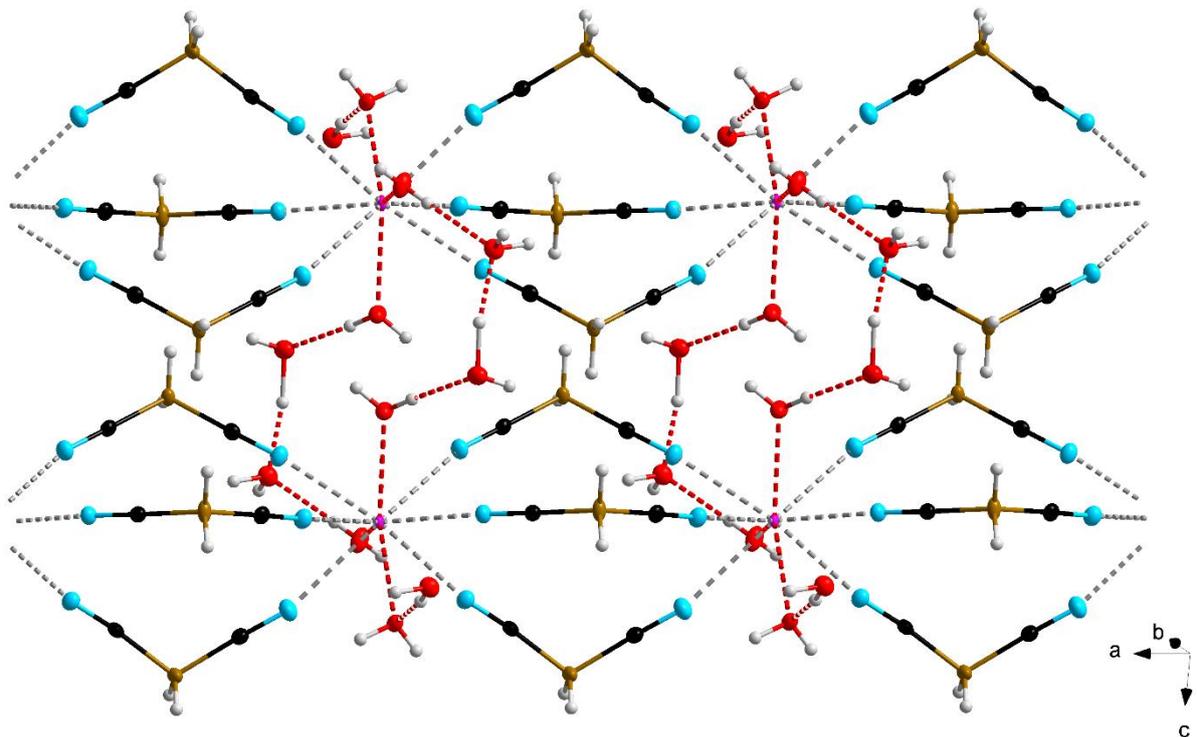
Von allen Verbindungen des Typs  $\text{Ln}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}, n = 0$ ;  $\text{Ln} = \text{Gd}, n = 6$ ;  $\text{Ln} = \text{Er}, n = 2$ ) konnten für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle durch langsames Entfernen des Lösemittels einer wässrigen Lösung des jeweiligen Komplexes erhalten werden. In **Abbildung 17** ist die Koordinationssphäre des Lanthankations in dem dreidimensionalen Koordinationspolymer  $\overset{\infty}{\text{[La}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}}$  gezeigt. Die Verbindung

kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . An das  $\text{La}^{3+}$ -Kation koordinieren sechs  $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen, die jeweils über die beiden Cyanogruppen zwei Kationenzentren miteinander verknüpfen. Der  $\text{La}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstand liegt im Bereich von  $2.606(2)$ – $2.674(2)$  Å. Zusätzlich koordinieren drei Wassermoleküle mit einem  $\text{La}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstand von  $2.537(1)$ – $2.673(1)$  Å an das Kation, sodass sich, mit einer Koordinationszahl von neun, ein dreifach überkapptes trigonales Prisma als Koordinationspolyeder um das Lanthanatom ergibt.



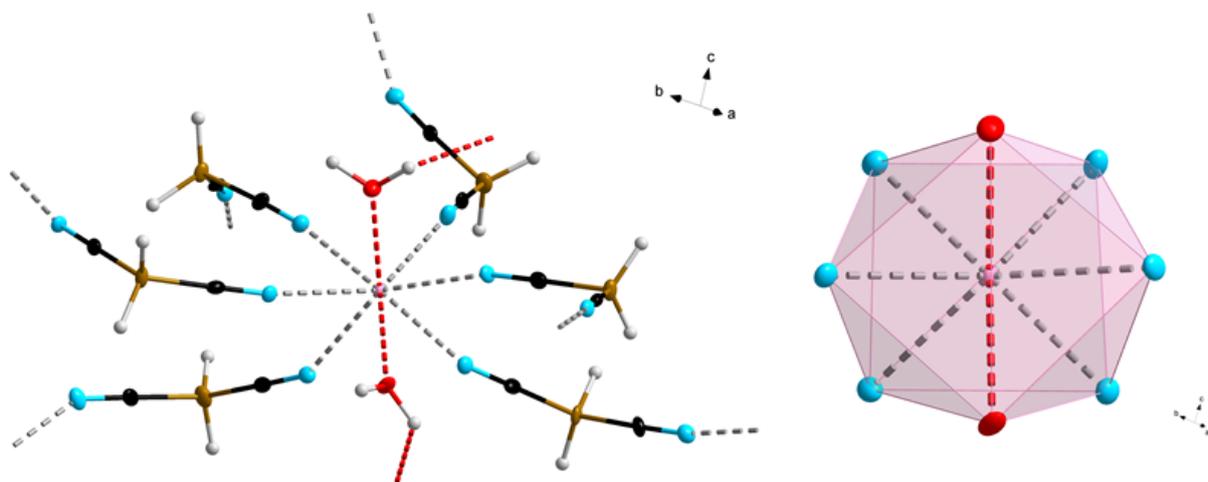
**Abbildung 17:** Koordinationssphäre des  $\text{La}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $[\text{La}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Durch die verbrückende Koordination der Anionen kommt es zur Ausbildung von eindimensionalen Strängen. Ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $[\text{La}_2\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ist in **Abbildung 18** dargestellt. Neben den drei an das  $\text{La}^{3+}$ -Kation koordinierten Wassermolekülen befinden sich drei Weitere in der zweiten Koordinationssphäre, die über  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind. Durch die Ausbildung weiterer  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen sind die einzelnen Stränge zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. In **Tabelle 2** sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel dieser Molekülstruktur zusammengefasst.

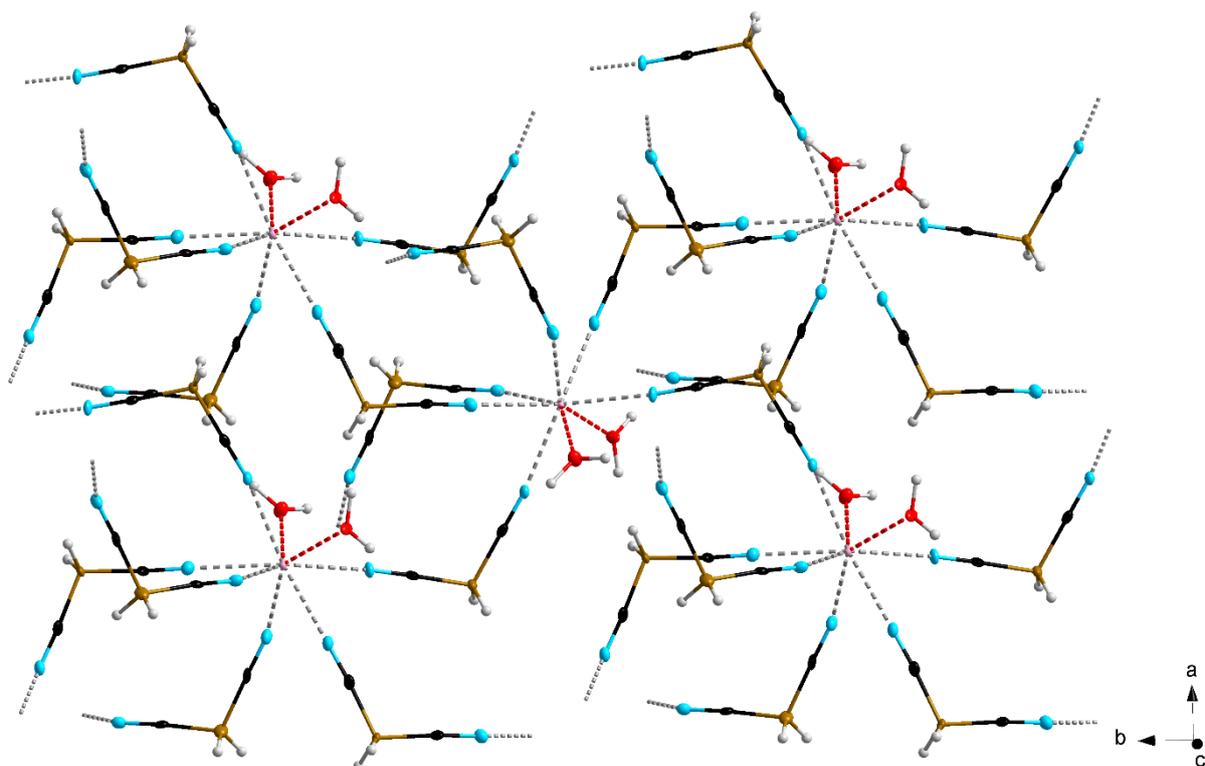


**Abbildung 18:** Ausschnitt zweier untereinander verknüpfter eindimensionaler Stränge in der Molekülstruktur von  $\overset{3}{\infty}[\text{La}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ein anderes Strukturmotiv ergibt sich bei der Kristallisation der Verbindungen  $\text{Ln}_2\text{3}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho}, n = 0$ ;  $\text{Ln} = \text{Gd}, n = 6$ ;  $\text{Ln} = \text{Er}, n = 2$ ). Diese kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$ . Im Gegensatz zu  $\overset{3}{\infty}[\text{La}_2\text{3}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bilden sich jedoch keine eindimensionalen Stränge, sondern zweidimensionale Schichten, die untereinander über  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Der  $\text{O}\cdots\text{H}$ - bzw. der  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand in  $\overset{3}{\infty}[\text{Eu}_2\text{3}(\text{H}_2\text{O})_2]$  beträgt 2.970(3) bzw. 3.550(4) Å. Der Grund dafür ist die unterschiedliche Koordinationssphäre um das Seltenerdmetallkation. In **Abbildung 19** ist die Umgebung des Europiumkations in  $\overset{3}{\infty}[\text{Eu}_2\text{3}(\text{H}_2\text{O})_2]$  dargestellt. Die Koordinationszahl des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations verringert sich im Vergleich zum  $\text{La}^{3+}$ -Kation auf acht, wobei die Liganden als quadratisches Antiprisma angeordnet sind. Die Zahl der koordinierten Anionen bleibt gleich, jedoch sind in diesem Strukturmotiv nur noch zwei Wassermoleküle an das Kation gebunden. Die  $\text{Eu}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstände betragen 2.205(3) bzw. 2.402(3) Å, und sind im Vergleich zum  $\text{La}\cdots\text{O}$ -Abstand verkürzt. Der gleiche Trend ist bei Betrachtung der  $\text{Eu}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände zu beobachten. Diese sind mit 2.477(3)–2.537(4) Å ebenfalls kürzer als im Lanthanokomplex. **Abbildung 20** zeigt einen Ausschnitt aus einer Schicht in der Molekülstruktur von  $\overset{3}{\infty}[\text{Eu}_2\text{3}(\text{H}_2\text{O})_2]$ .



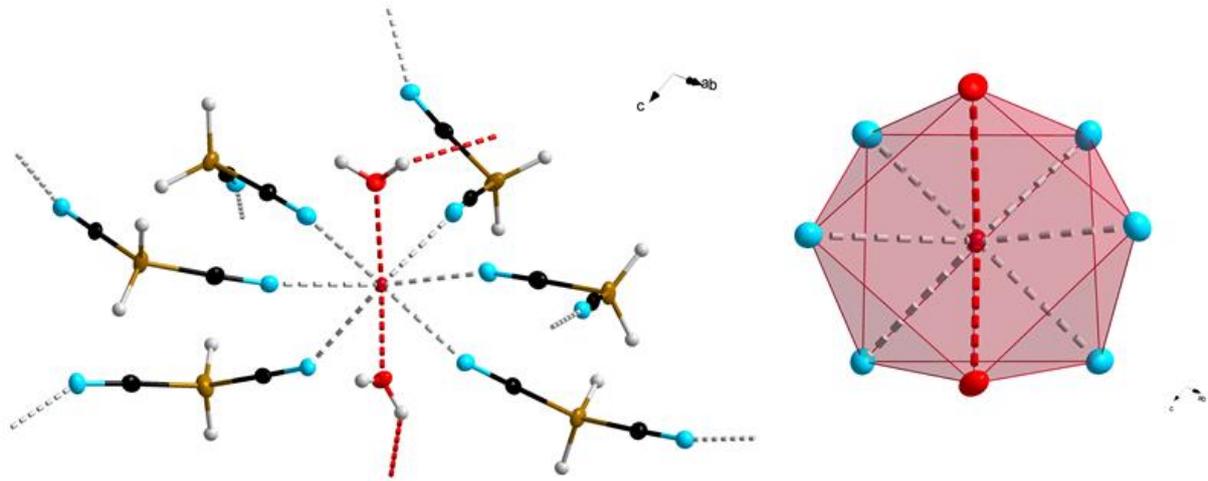
**Abbildung 19:** Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $[\text{Eu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



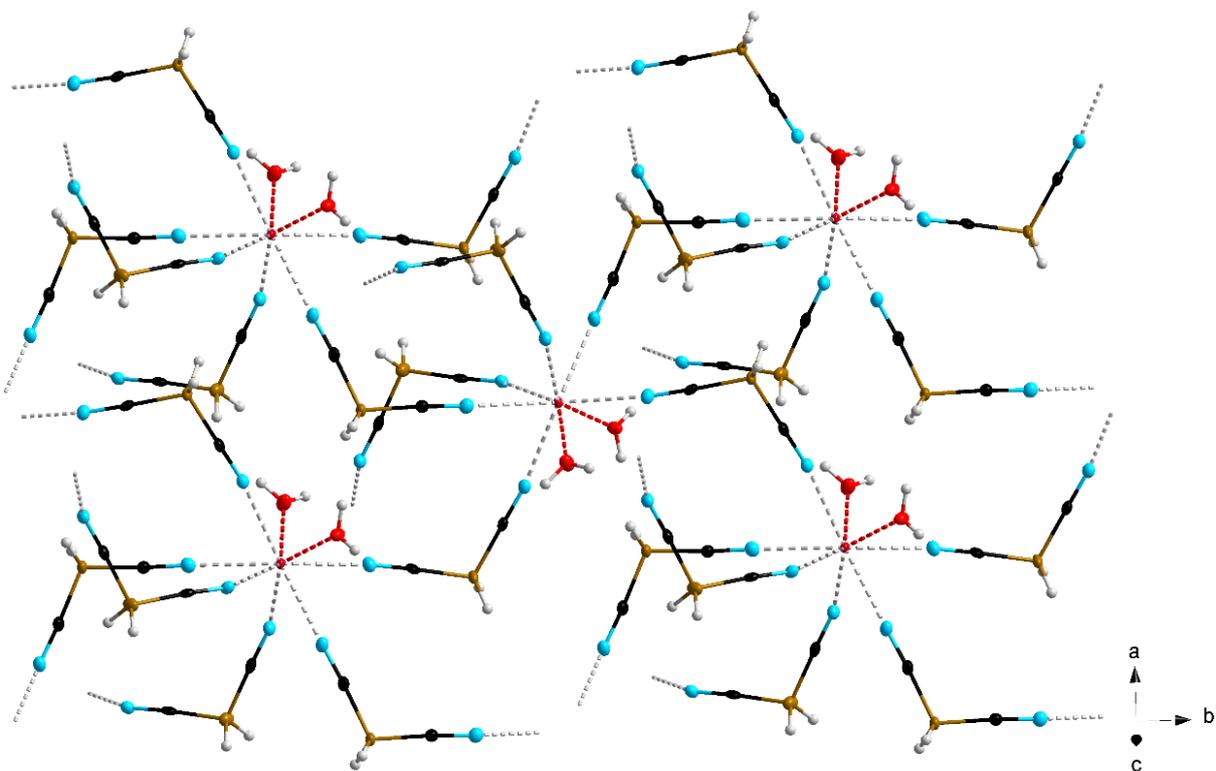
**Abbildung 20:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  $[\text{Eu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

Isostrukturell zu  $\infty[\text{Eu}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  kristallisiert auch  $\infty[\text{Gd}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Auch hier sind die acht Liganden um das Gadoliniumkation als quadratisches Antiprisma angeordnet. Die Koordinationssphäre des  $\text{Gd}^{3+}$ -Kations ist in **Abbildung 21** gezeigt.



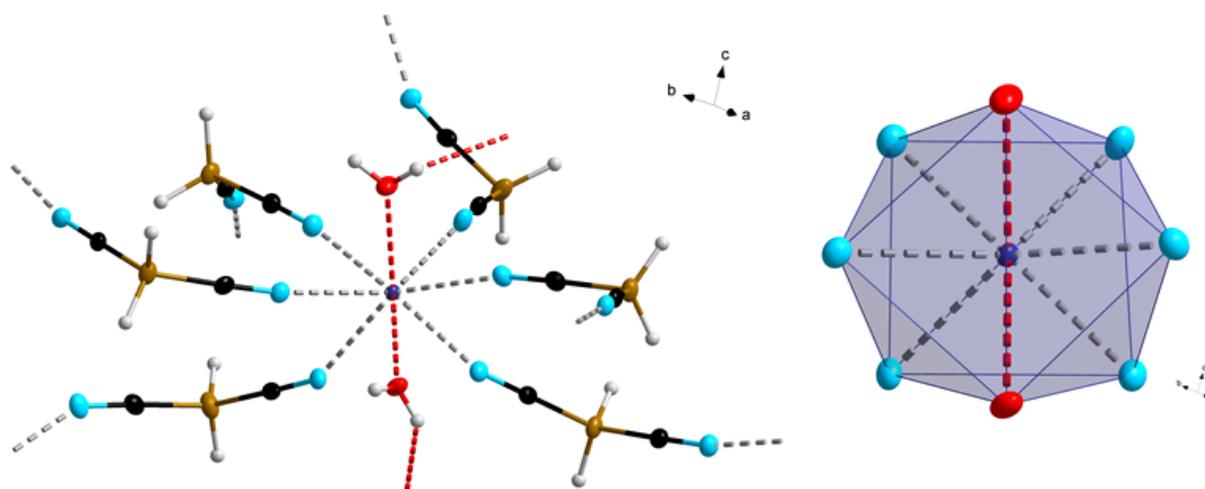
**Abbildung 21:** Koordinationssphäre des  $\text{Gd}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $\infty[\text{Gd}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



**Abbildung 22:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  $\infty[\text{Gd}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

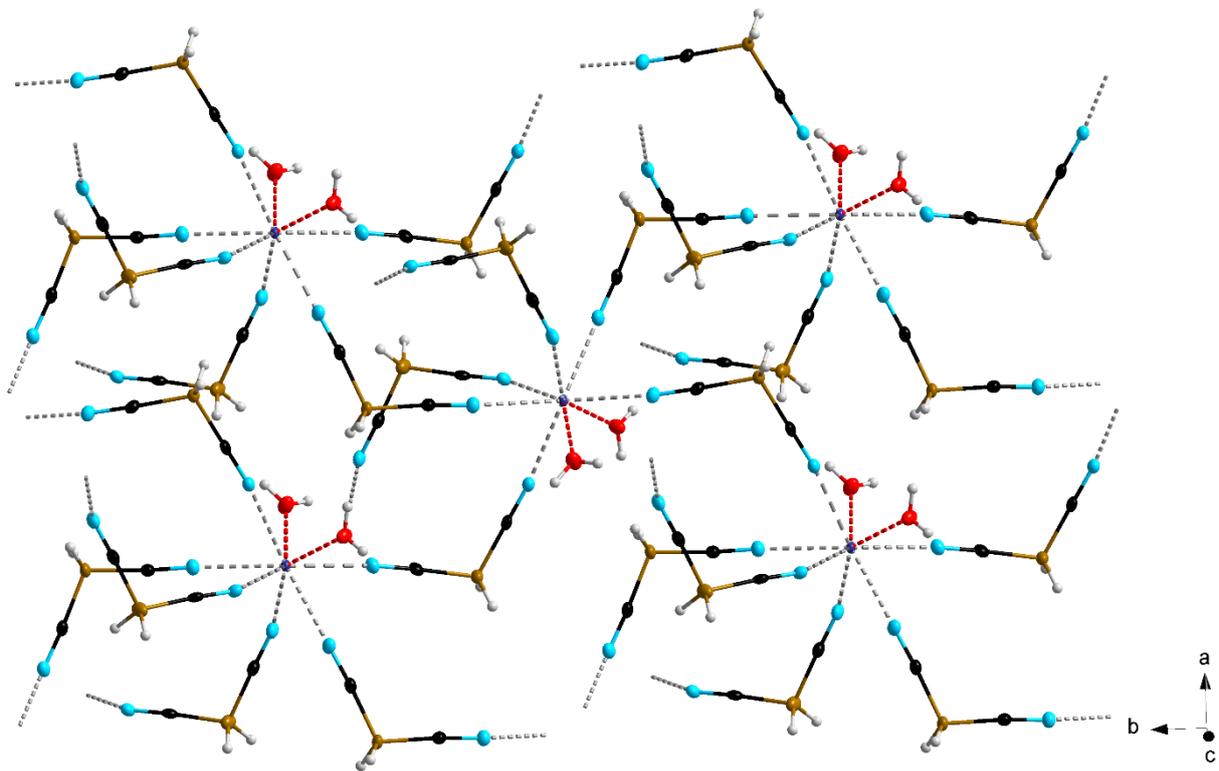
In **Abbildung 22** ist ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\overset{\infty}{3}[\text{Gd}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  im Kristall abgebildet. Die Gd $\cdots$ N-Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.467(2)–2.519(2) Å, die Gd $\cdots$ O-Bindungsabstände betragen 2.380(2) und 2.382(2) Å. Diese sind somit wiederum kürzer als in der analogen Europiumstruktur. Damit einhergehend verringert sich auch das Zellvolumen von 1430.1(1) Å<sup>3</sup> ( $\overset{\infty}{3}[\text{Eu}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ) auf 1418.3(4) Å<sup>3</sup> ( $\overset{\infty}{3}[\text{Gd}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ).

Ebenfalls isostrukturell zu den beiden zuvor beschriebenen Strukturen kristallisiert  $\overset{\infty}{3}[\text{Ho}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Die Koordinationssphäre des Holmiumkations ist in **Abbildung 23** dargestellt. Auch hier ist der bereits beobachtete Trend zur Verkürzung der Ln $\cdots$ X-Bindungsabstände (X = N, O) mit Verringerung des Ionenradius des Ln<sup>3+</sup>-Kations zu erkennen.<sup>[49]</sup> Die Ho $\cdots$ O-Abstände betragen 2.344(2) bzw. 2.354(2) Å und die Ho $\cdots$ N-Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.421(2)–2.474(2) Å.



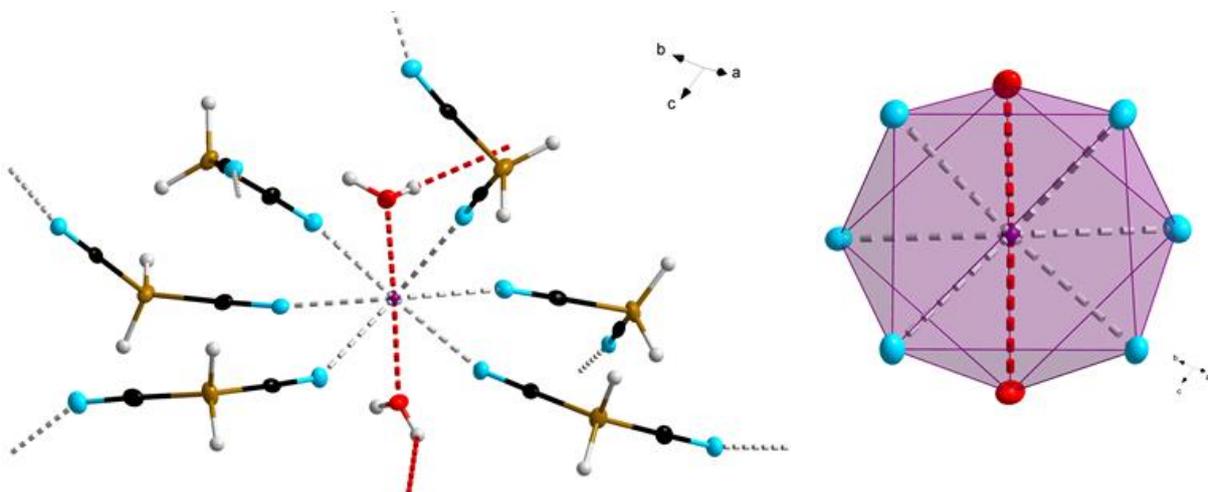
**Abbildung 23:** Koordinationssphäre des Ho<sup>3+</sup>-Kations in der Molekülstruktur von  $\overset{\infty}{3}[\text{Ho}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Wie in den bereits beschriebenen Strukturen mit dem Eu<sup>3+</sup> und dem Gd<sup>3+</sup>-Kation werden auch hier zweidimensionale, über O $\cdots$ H-Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte, Schichten gebildet. Ein Ausschnitt aus einer solchen Schicht in der Struktur von  $\overset{\infty}{3}[\text{Ho}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  ist in **Abbildung 24** gezeigt.



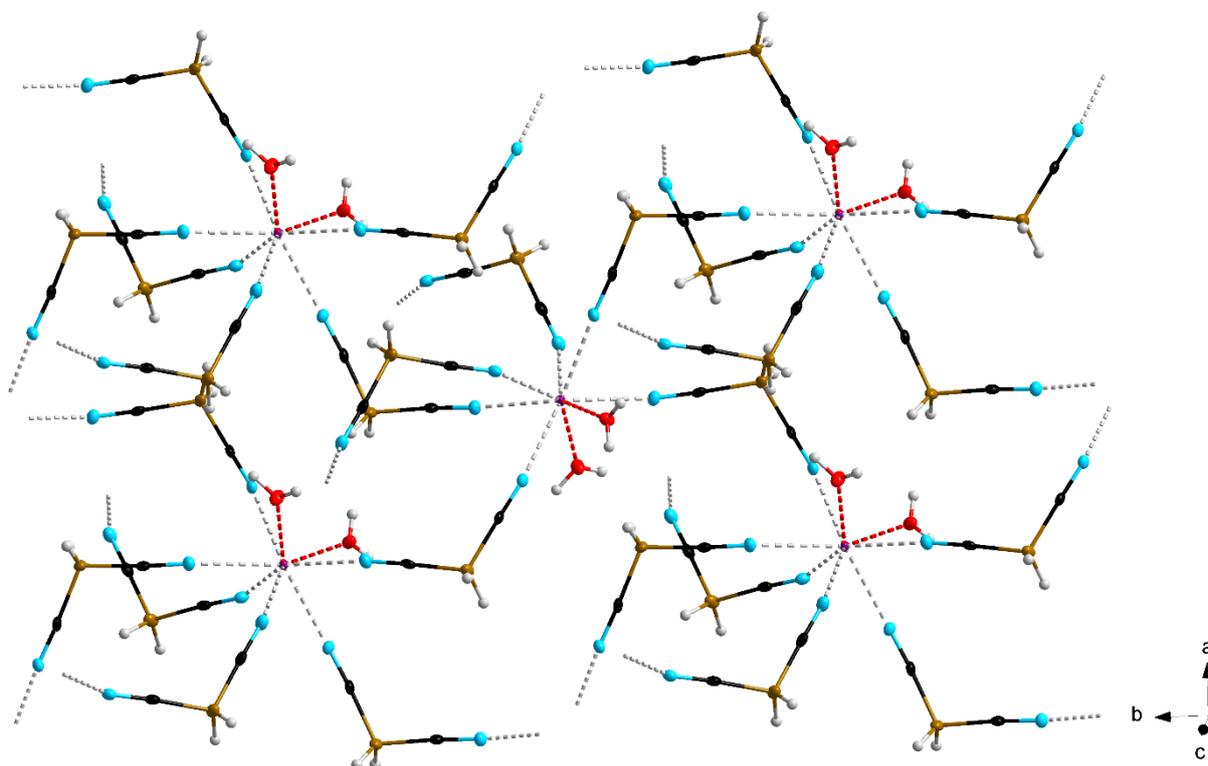
**Abbildung 24:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  ${}^{\infty}[\text{Ho}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das letzte in dieser Reihe betrachtete Seltenerdmetallcyanoborat wurde durch Metathese mit  $\text{ErCl}_3$  synthetisiert. Auch hier konnten Kristalle der Zusammensetzung  ${}^{\infty}[\text{Er}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert isostrukturell zu  ${}^{\infty}[\text{Ln}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ) in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . **Abbildung 25** zeigt die Koordinationssphäre des Erbiumkations.



**Abbildung 25:** Koordinationssphäre des  $\text{Er}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  ${}^{\infty}[\text{Er}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Dieses besitzt in der Reihe  $\text{La}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{Er}^{3+}$  den geringsten Ionenradius,<sup>[49]</sup> was die, im Vergleich dieser fünf Strukturen, kürzesten  $\text{Ln}\cdots\text{X}$ -Bindungsabstände ( $\text{X} = \text{N}, \text{O}$ ) erklärt. Die  $\text{Er}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.408(3)–2.465(3) Å und die  $\text{Er}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstände betragen 2.333(2) und 2.343(2) Å. Das Zellvolumen ist mit 1386.6(2) Å<sup>3</sup> ebenfalls am geringsten bei Betrachtung der isostrukturellen Verbindungen. Ein Ausschnitt aus der Schichtstruktur von  $\overset{\infty}{3}[\text{Er}_2\text{3}(\text{H}_2\text{O})_2]$  ist in **Abbildung 26** gezeigt.



**Abbildung 26:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  $\overset{\infty}{3}[\text{Er}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den Molekülstrukturen von Seltenerdmetallcyanoboraten des Typs  ${}^3_3[Ln\{BH_2(CN)_2\}_3(H_2O)_n]$  ( $Ln = La, Eu, Gd, Ho, Er; n = 2, 3$ ).

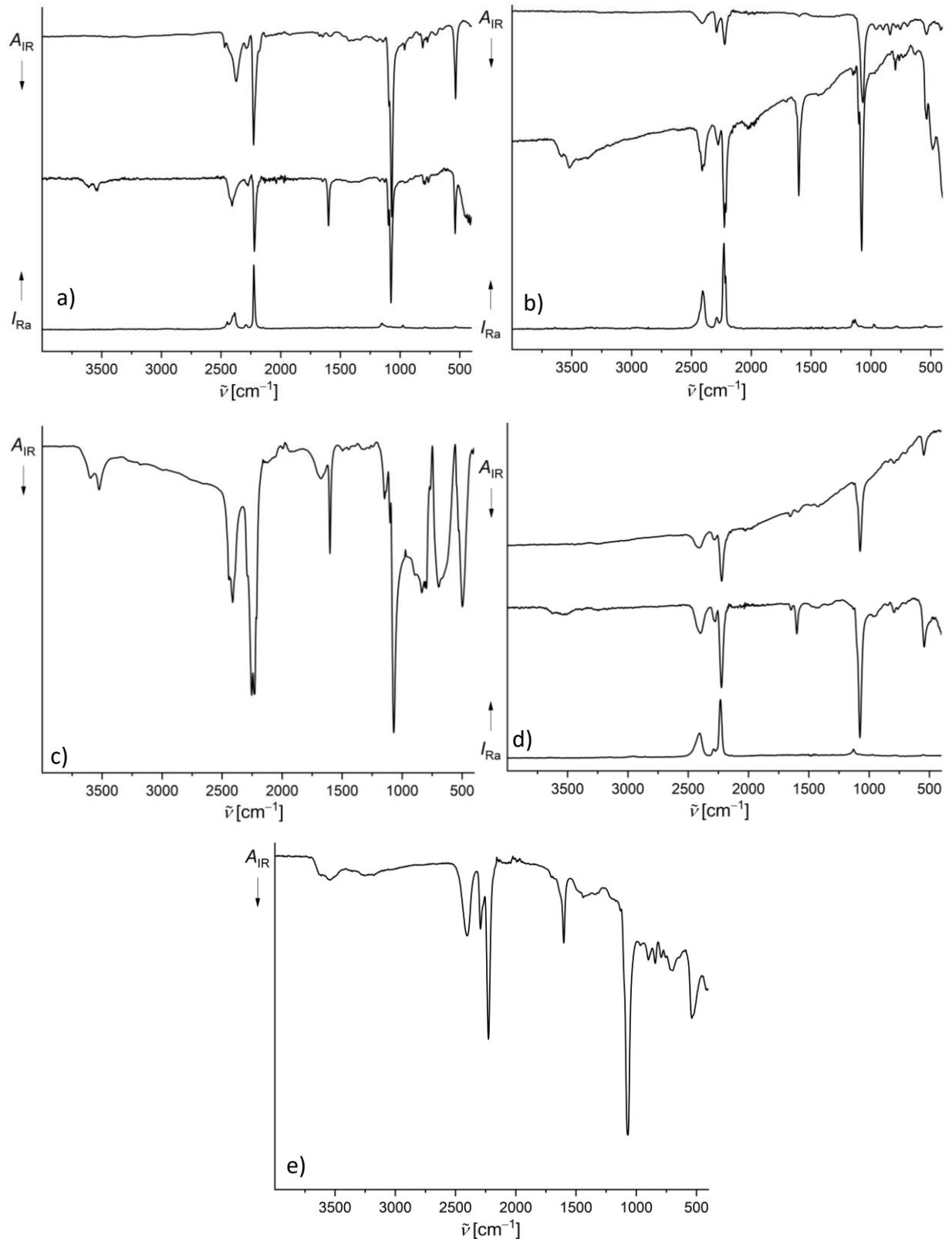
	$La_2_3(H_2O)_3$	$Eu_2_3(H_2O)_2$	$Gd_2_3(H_2O)_2$	$Ho_2_3(H_2O)_2$	$Er_2_3(H_2O)_2$
$d(Ln\cdots N)_{min}$	2.606(2)	2.477(3)	2.467(2)	2.421(2)	2.408(3)
$d(Ln\cdots N)_{max}$	2.674(2)	2.537(4)	2.519(2)	2.474(2)	2.465(3)
$d(Ln\cdots O)_{min}$	2.537(1)	2.205(3)	2.380(2)	2.344(2)	2.333(2)
$d(Ln\cdots O)_{max}$	2.673(1)	2.402(3)	2.388(2)	2.354(2)	2.343(2)
$d(N\equiv C)_{min}$	1.142(2)	1.139(5)	1.139(3)	1.141(3)	1.142(4)
$d(N\equiv C)_{max}$	1.145(2)	1.145(6)	1.151(3)	1.144(3)	1.148(4)
$d(C-B)_{min}$	1.584(3)	1.583(6)	1.576(4)	1.579(3)	1.579(5)
$d(C-B)_{max}$	1.594(2)	1.594(6)	1.591(4)	1.588(3)	1.593(5)
$d(B-H)_{min}$	0.970(2) <sup>a</sup>	1.02(4) <sup>a</sup>	1.074(4) <sup>a</sup>	1.05(2)	1.02(4)
$d(B-H)_{max}$	0.970(3) <sup>a</sup>	1.19(4) <sup>a</sup>	1.133(3) <sup>a</sup>	1.14(2)	1.11(3)
$\angle(Ln\cdots N\equiv C)_{min}$	163.8(2)	148.4(3)	148.5(2)	150.3(2)	149.8(3)
$\angle(Ln\cdots N\equiv C)_{max}$	173.7(1)	170.6(4)	170.5(2)	170.6(2)	170.3(2)
$\angle(N\equiv C-B)_{min}$	175.2(2)	175.9(4)	175.7(3)	175.7(2)	175.6(3)
$\angle(N\equiv C-B)_{max}$	179.1(2)	179.1(5)	177.8(3)	178.1(2)	178.0(3)
$\angle(C-B-C)_{min}$	108.7(1)	108.0(3)	108.4(2)	108.1(2)	108.2(3)
$\angle(C-B-C)_{max}$	110.4(2)	111.2(3)	111.4(2)	111.1(2)	111.2(3)
$\angle(C-B-H)_{min}$	109.6(2)	104(3)	107.0(2)	106(1)	106(2)
$\angle(C-B-H)_{max}$	110.0(2)	112(2)	111.6(3)	112(1)	111(2)
$\angle(H-B-H)_{min}$	108.1(3)	114(3)	109.0(3)	111(2)	109(3)
$\angle(H-B-H)_{max}$	108.4(2)	117(3)	112.0(3)	114(2)	114(3)

<sup>a)</sup> Wasserstoffatome auf berechneten Positionen

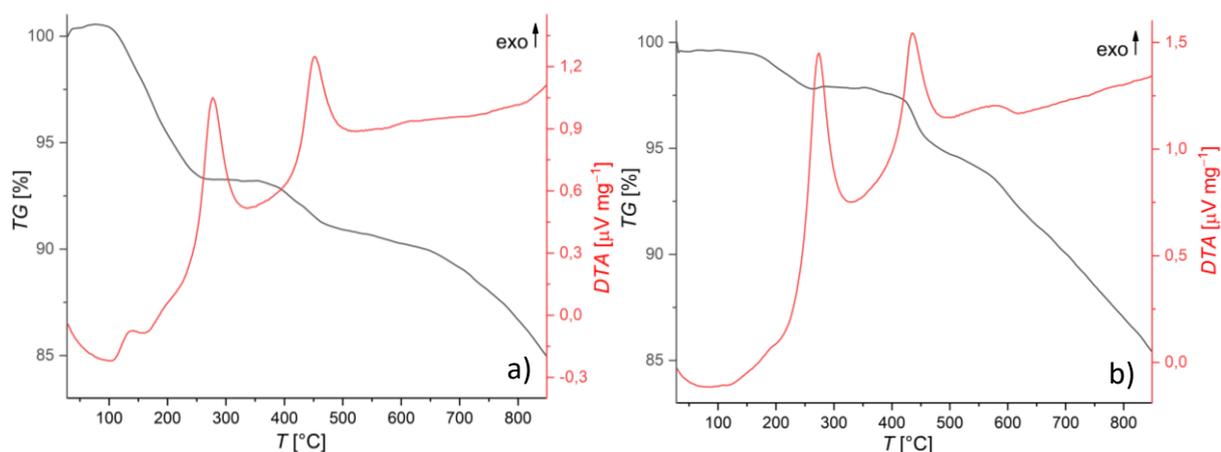
**Abbildung 26** zeigt die IR-Spektren der Verbindungen des Typs  $\text{Ln}_2\text{3}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$ ,  $n = 0$ ;  $\text{Ln} = \text{Gd}, n = 6$ ;  $\text{Ln} = \text{Er}, n = 2$ ), sowie die Raman-Spektren von  $\text{La}_2\text{3}$ ,  $\text{Eu}_2\text{3}$  und  $\text{Ho}_2\text{3}$ . Obwohl die elementaranalytischen Untersuchungen keinen signifikanten Wassergehalt in  $\text{La}_2\text{3}$ ,  $\text{Eu}_2\text{3}$  und  $\text{Ho}_2\text{3}$  ergaben, werden in den IR-Spektren dieser Verbindungen trotzdem, wie auch in den Spektren von  $\text{Gd}_2\text{3}(\text{H}_2\text{O})_6$  und  $\text{Er}_2\text{3}(\text{H}_2\text{O})_2$ , breite Banden im Bereich von  $3520\text{--}3536\text{ cm}^{-1}$  detektiert, die der O–H-Streckschwingung von Wasser zugeordnet werden können. Bei Wellenzahlen im Bereich von  $1599\text{--}1603\text{ cm}^{-1}$  werden außerdem die Deformationsschwingungen von Wasser beobachtet. In allen IR- und Raman-Spektren können für die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungen zwei scharfe Banden im Bereich von  $2220\text{--}2289\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Im IR-Spektrum des verwandten Kaliumsalzes **K2** wird lediglich eine Bande für die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung bei einer Wellenzahl von  $2197\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.<sup>[13]</sup> Zusätzlich ist in allen Spektren eine breite Bande für die B–H-Streckschwingung im Bereich von  $2372\text{--}2410\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.

Die Verbindungen  $\text{La}_2\text{3}$ ,  $\text{Eu}_2\text{3}$  und  $\text{Ho}_2\text{3}$  wurden zwei Wochen bei  $110\text{ °C}$  im Vakuum getrocknet. So konnte ein vollständiger Verlust der in den Komplexen gebundenen Wassermoleküle erreicht werden, was IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. In **Abbildung 26** sind im Vergleich zu den wasserhaltigen Verbindungen auch die IR-Spektren der getrockneten Verbindungen gezeigt. Diese stimmen exakt mit denen der wasserhaltigen Verbindungen überein, zeigen jedoch keine charakteristischen Banden für die O–H-Schwingungen.

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen



**Abbildung 27:** IR- und Raman-Spektren von a)  $\text{La}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_n$  (oben:  $n = 0$ , unten:  $n = 6$ ), b)  $\text{Eu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_n$  (oben:  $n = 0$ , unten:  $n = 2$ ), c)  $\text{Gd}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , d)  $\text{Ho}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_n$  (oben:  $n = 0$ , unten:  $n = 2$ ) und e)  $\text{Er}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .

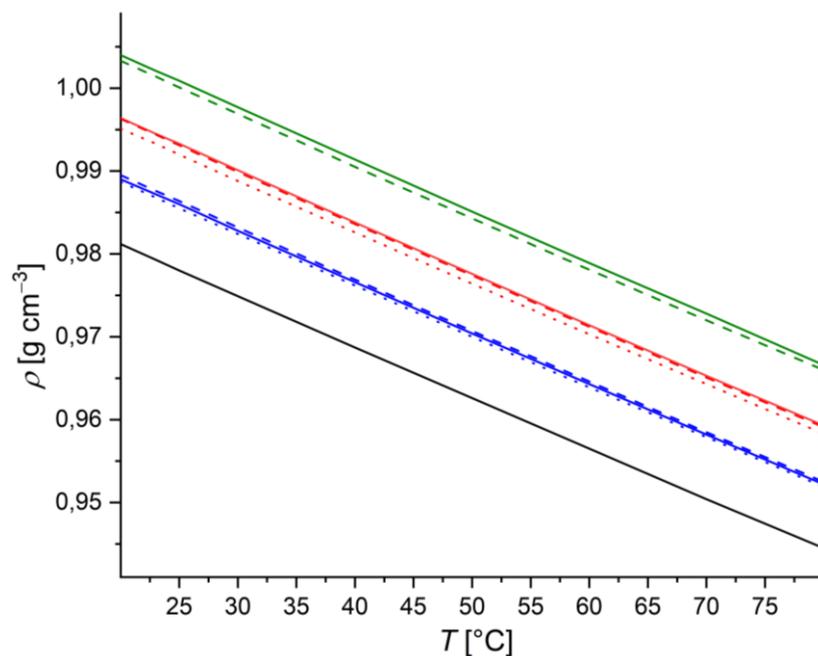


**Abbildung 28:** Differenzthermoanalyse (rot) und Thermogravimetrie (schwarz) von a)  $\text{Eu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_2$  und b)  $\text{Eu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3$ .

Der Verlust der Wassermoleküle kann durch die Untersuchung der thermischen Eigenschaften von  $\text{Eu}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  und  $\text{Eu}_2\text{}_3$  ebenfalls bestätigt werden. **Abbildung 28** zeigt die DTA-TG-Kurven dieser beiden Verbindungen. Die wasserfreie Verbindung  $\text{Eu}_2\text{}_3$  weist eine Gewichtskonstanz bis 200 °C auf. Die beginnende Zersetzung wird durch einen exothermen Prozess verbunden mit einem Masseverlust von ca. 3% indiziert. Ein weiterer exothermer Prozess wird ab einer Temperatur von 390 °C beobachtet, der in einem Gesamtmasseverlust von 15% resultiert. Diese beiden Zersetzungsprozesse werden analog bei der Untersuchung der wasserhaltigen Verbindung  $\text{Eu}_2\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  beobachtet. Zusätzlich kann jedoch bei einer Temperatur von 104 °C ein zusätzlicher exothermer Prozess, der mit einem Masseverlust von 7% verbunden ist, detektiert werden. Dieser kann dem Verlust der eingelagerten Wassermoleküle zugeordnet werden.

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

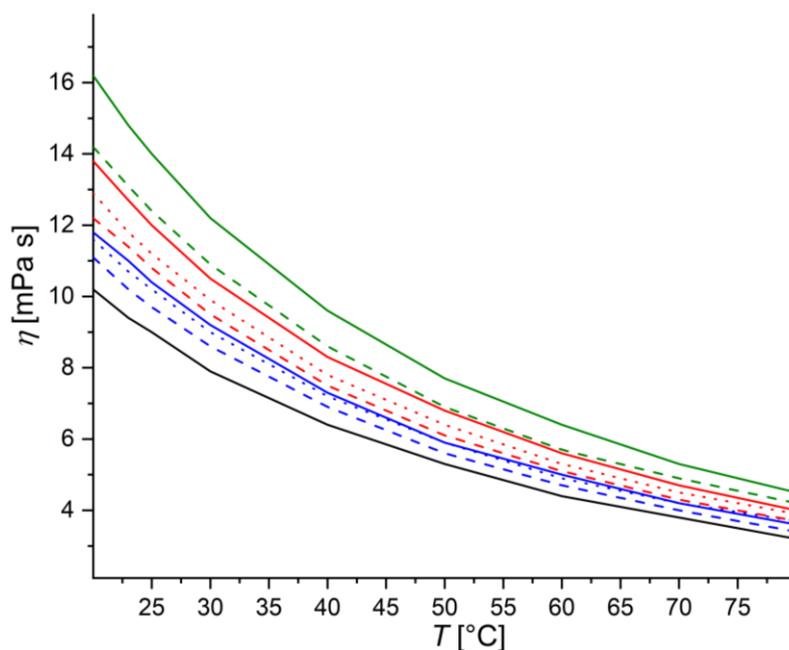
Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Seltenerdmetallcyanoboraten sind die wasserfreien Seltenerdmetallkomplexe mit dem Dihydridodicyanoborat-Anion löslich in ionischen Flüssigkeiten des selben Anions. Hierzu wurde die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdihydridodicyanoborat  $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$  gewählt. Daraufhin wurden Lösungen mit unterschiedlichen Massenanteilen des Seltenerdmetallkomplexes hergestellt. Es wurden jeweils 33 mg, 66 mg der Verbindungen  $\text{Ln}_2\text{3}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$ ), sowie 100 mg ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$ ) in 2 g  $[\text{EMIm}]_2$  gelöst. So ergeben sich unter Berücksichtigung der Einwaagegenauigkeit für  $\text{La}_2\text{3}$  Konzentrationen von  $c = 0.05, 0.1$  und  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$ , für  $\text{Eu}_2\text{3}$  Konzentrationen von  $c = 0.05, 0.09$  und  $0.14 \text{ mol L}^{-1}$  und für  $\text{Ho}_2\text{3}$  Konzentrationen von  $c = 0.05$  und  $0.09 \text{ mol L}^{-1}$ . Von diesen Lösungen wurde jeweils die Dichte, die Viskosität und die Leitfähigkeit im Vergleich zur reinen ionischen Flüssigkeit untersucht. In **Abbildung 29** ist die Dichte dieser drei Lösungen in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt.



**Abbildung 29:** Dichte von Lösungen von  $\text{La}_2\text{3}$  (durchgezogene Linie) in  $[\text{EMIm}]_2$  in Konzentrationen von  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  (blau),  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (rot) und  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$  (grün),  $\text{Eu}_2\text{3}$  (gestrichelte Linie) in  $[\text{EMIm}]_2$  in Konzentrationen von  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  (blau),  $0.09 \text{ mol L}^{-1}$  (rot) und  $0.14 \text{ mol L}^{-1}$  (grün) und  $\text{Ho}_2\text{3}$  (gepunktete Linie) in  $[\text{EMIm}]_2$  in Konzentrationen von  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  (blau) und  $0.09 \text{ mol L}^{-1}$  (rot) im Vergleich zur reinen ionischen Flüssigkeit  $[\text{EMIm}]_2$  (schwarz).

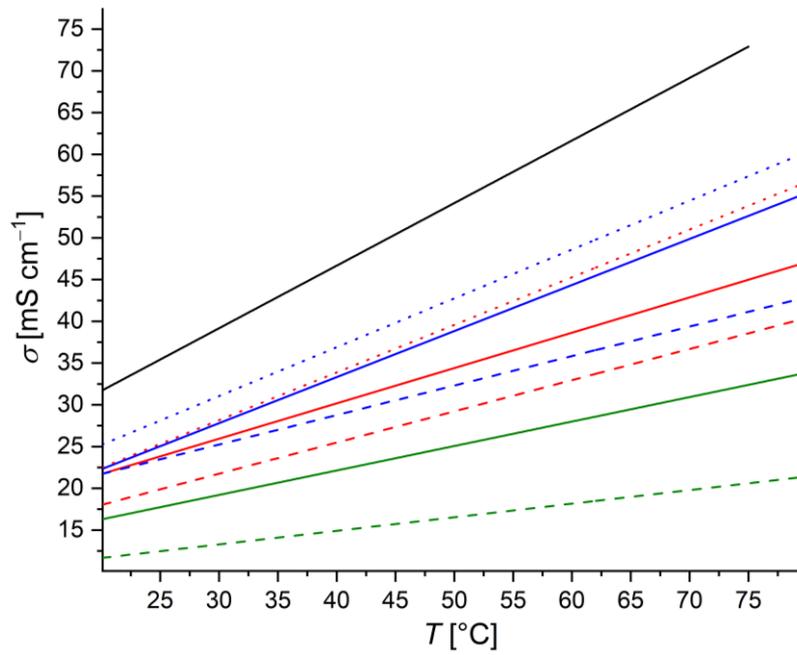
Wie zu erwarten nimmt die Dichte in allen Fällen mit steigender Temperatur linear ab. Alle Lösungen weisen im Vergleich zur reinen ionischen Flüssigkeit  $[\text{EMIm}]_2$  eine höhere Dichte auf, die mit steigender Konzentration des Seltenerdmetallkomplexes immer weiter zunimmt.

**Abbildung 30** zeigt die Viskositäten von Lösungen von  $Ln_2_3$  ( $Ln = La, Eu, Ho$ ) in [EMIm]**2** ebenfalls in Abhängigkeit der Temperatur. Auch hier wird erwartungsgemäß eine Abnahme der Viskosität mit steigender Temperatur beobachtet. Wie schon bei den Dichtemessungen beobachtet, erhöht sich auch die Viskosität mit steigender Konzentration des in der ionischen Flüssigkeit gelösten Seltenerdmetallkomplexes.



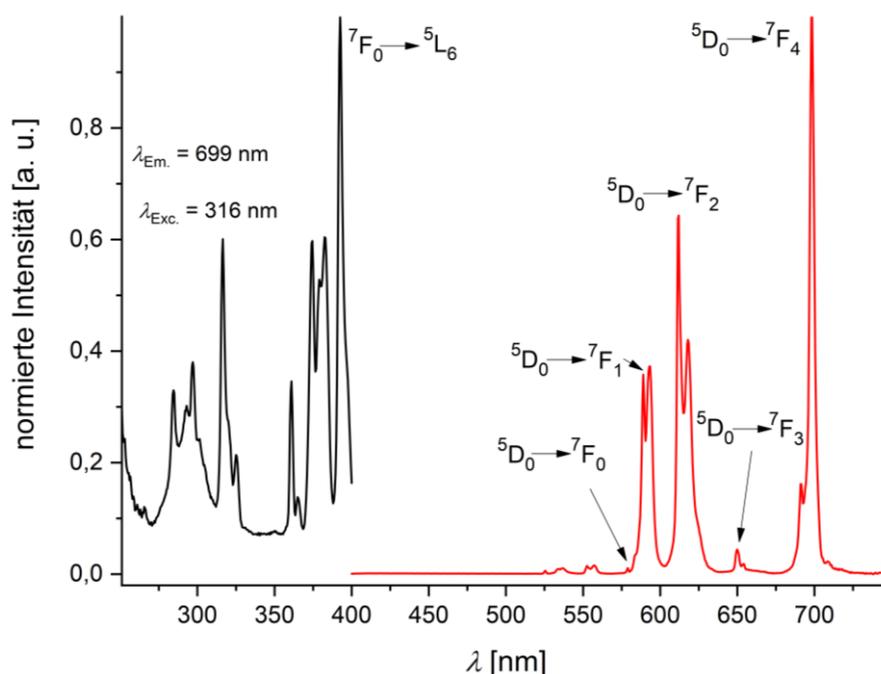
**Abbildung 30:** Viskosität von Lösungen von  $La_2_3$  (durchgezogene Linie) in [EMIm]**2** in Konzentrationen von  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  (blau),  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (rot) und  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$  (grün),  $Eu_2_3$  (gestrichelte Linie) in [EMIm]**2** in Konzentrationen von  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  (blau),  $0.09 \text{ mol L}^{-1}$  (rot) und  $0.14 \text{ mol L}^{-1}$  (grün) und  $Ho_2_3$  (gepunktete Linie) in [EMIm]**2** in Konzentrationen von  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  (blau) und  $0.09 \text{ mol L}^{-1}$  (rot) im Vergleich zur reinen ionischen Flüssigkeit [EMIm]**2** (schwarz).

Mit zunehmender Dichte und Viskosität von Lösungen von Seltenerdmetallkomplexen in [EMIm]**2** nimmt die Leitfähigkeit im Vergleich zur reinen ionischen Flüssigkeit mit steigender Konzentration von  $Ln_2_3$  ( $Ln = La, Eu, Ho$ ) ab. **Abbildung 31** zeigt die Leitfähigkeiten dieser Lösungen in Abhängigkeit der Temperatur. Bei stetiger Temperaturerhöhung wird ein linearer Anstieg der Leitfähigkeit beobachtet.

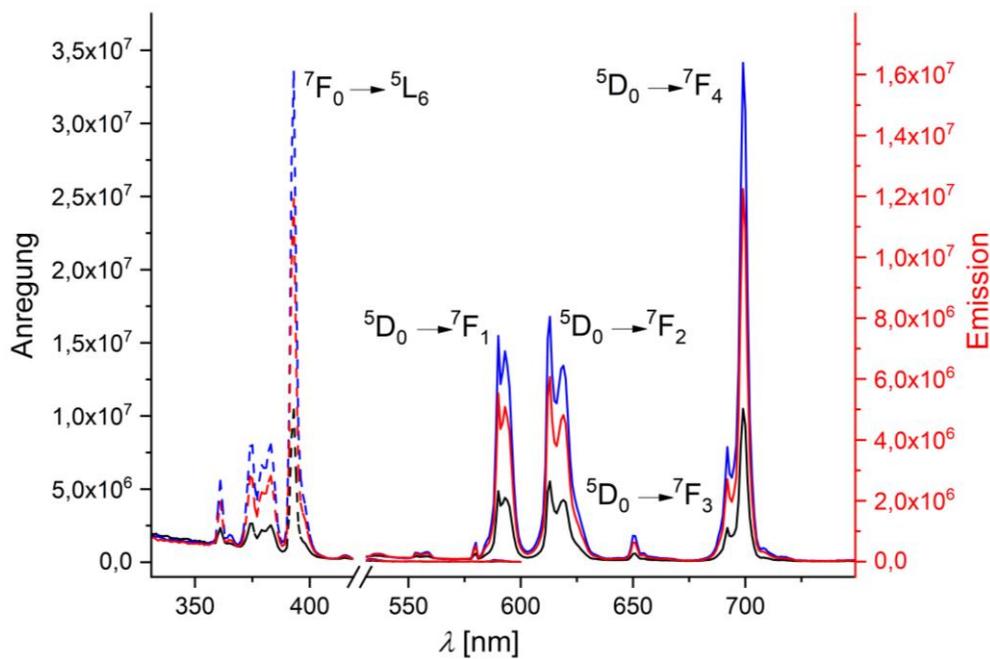


**Abbildung 31:** Leitfähigkeit von Lösungen von La<sub>2</sub>₃ (durchgezogene Linie) in [EMIm]₂ in Konzentrationen von 0.05 mol L<sup>-1</sup> (blau), 0.1 mol L<sup>-1</sup> (rot) und 0.15 mol L<sup>-1</sup> (grün), Eu<sub>2</sub>₃ (gestrichelte Linie) in [EMIm]₂ in Konzentrationen von 0.05 mol L<sup>-1</sup> (blau), 0.09 mol L<sup>-1</sup> (rot) und 0.14 mol L<sup>-1</sup> (grün) und Ho<sub>2</sub>₃ (gepunktete Linie) in [EMIm]₂ in Konzentrationen von 0.05 mol L<sup>-1</sup> (blau) und 0.09 mol L<sup>-1</sup> (rot) im Vergleich zur reinen ionischen Flüssigkeit [EMIm]₂ (schwarz).

Da die Verbindung  $\text{Eu}_2\text{}_3$  bei Anregung mit UV-Licht Photolumineszenz zeigt, wurden sowohl das amorphe Material als auch die zuvor beschriebenen Lösungen von  $\text{Eu}_2\text{}_3$  in der ionischen Flüssigkeit [EMIm] $_2$ , sowie eine Lösung von  $\text{Eu}_2\text{}_3$  in der ionischen Flüssigkeit 1,1-Butylmethylpyrrolidiniumdihydridodicyanoborat [BMPL] $_2$  hinsichtlich ihrer photochemischen Eigenschaften untersucht. **Abbildung 32** zeigt das Anregungs- und Emissionsspektrum von amorphem  $\text{Eu}_2\text{}_3$ . Wie auch schon für die im vorherigen Kapitel beschriebene Verbindung  $\text{Eu}_1\text{}_3$  liegt das Intensitätsmaximum im Anregungsspektrum bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 393$  nm, welches dem  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ -Übergang zugeordnet werden kann. Auch im Emissionsspektrum können bis auf den  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ -Übergang die gleichen Übergänge beobachtet werden. Jedoch zeigt sich hier eine andere Intensitätsverteilung. Das Intensitätsmaximum findet sich bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 698$  nm für den  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ -Übergang. Die Übergänge  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  und  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  bei Wellenlängen von  $\lambda = 593$  bzw. 616 nm sind, anders als im Emissionsspektrum von  $\text{Eu}_1\text{}_3$ , deutlich schwächer im Verhältnis zur maximalen Intensität.



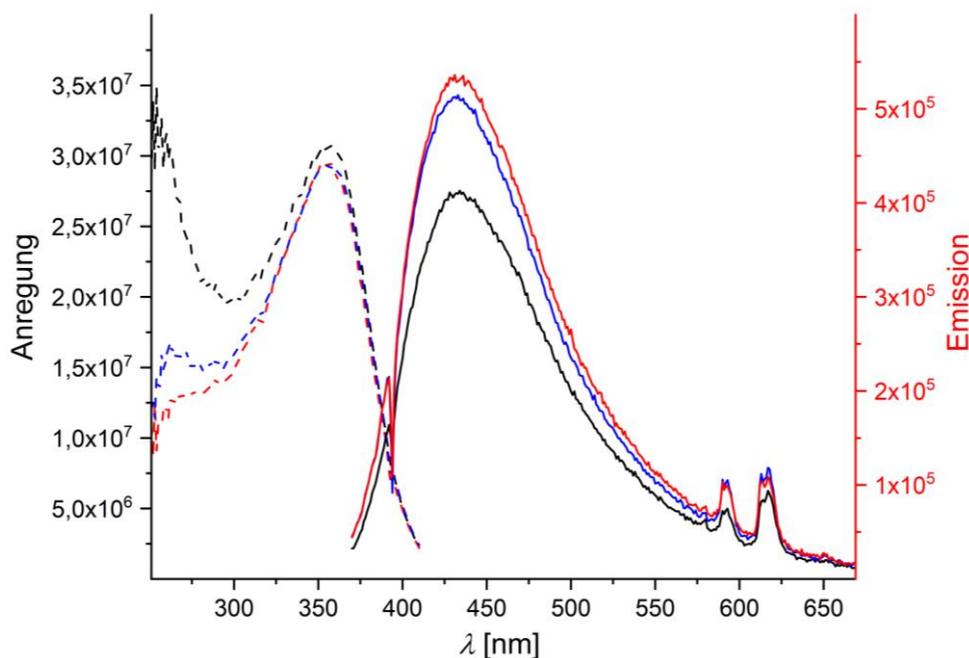
**Abbildung 32:** Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von  $\text{Eu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3$ .



**Abbildung 33:** Anregungs- (gestrichelte Linie) und Emissionsspektrum (durchgezogene Linie) von  $\text{Eu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3$  in  $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$  in Konzentrationen von  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  (schwarz),  $0.09 \text{ mol L}^{-1}$  (blau) und  $0.14 \text{ mol L}^{-1}$  (rot); maximale Emission des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations.

In **Abbildung 33** ist ein Vergleich der Lumineszenz von Lösungen von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{EMIm}]\mathbf{2}$  in Abhängigkeit der Konzentration gezeigt. In allen Fällen sind die gleichen photochemischen Eigenschaften wie von amorphem  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  zu beobachten, das heißt auch hier zeigt der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ -Übergang die größte Intensität im Emissionsspektrum. Die geringste Intensität der Lumineszenz wird bei der Lösung der Konzentration  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ , also der geringsten Konzentration, beobachtet. Anders als intuitiv erwartet, zeigt nicht die Lösung mit der größten Konzentration ( $0.14 \text{ mol L}^{-1}$ ), sondern die Lösung der Konzentration  $0.09 \text{ mol L}^{-1}$  die größte Intensität. Dieses Verhalten deutet daraufhin, dass zwei gegenläufige Prozesse aktiv sind. Zum einen steigt die Intensität der Lumineszenz mit höherer Seltenerdmetallionenkonzentration. Dieser Effekt erklärt den Anstieg der Intensität von der Lösung mit der Konzentration  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  zu der Lösung mittlerer Konzentration ( $0.09 \text{ mol L}^{-1}$ ). Zum anderen sinkt die Intensität aufgrund des Quenchings durch die Wechselwirkung der Seltenerdmetallionen untereinander. Dieser Prozess ist für die Intensitätsabnahme von der Lösung mittlerer Konzentration zu der höchstkonzentrierten Lösung verantwortlich ( $0.14 \text{ mol L}^{-1}$ ). Ein ähnliches Verhalten wurde für Festkörperverbindungen beschrieben, in denen Metallionen zu unterschiedlichen Anteilen durch Seltenerdmetallionen substituiert wurden.<sup>[50]</sup>

Neben den typischen Emissionsbanden des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations kann bei Anregung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 350 \text{ nm}$  auch die maximale Emission des  $[\text{EMIm}]^+$ -Kations beobachtet werden. Die entsprechenden Anregungs- und Emissionsspektren sind in **Abbildung 34** gezeigt. Diese wird für alle Lösungen bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 431 \text{ nm}$  detektiert.

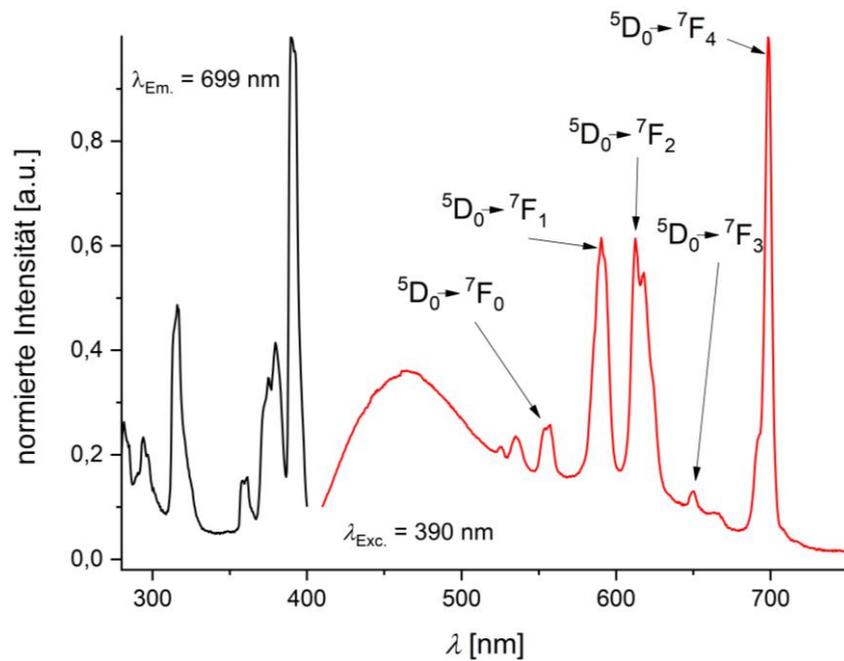


**Abbildung 34:** Anregungs- (gestrichelte Linie) und Emissionsspektrum (durchgezogene Linie) von  $\text{Eu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3$  in  $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$  in Konzentrationen von  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  (schwarz),  $0,09 \text{ mol L}^{-1}$  (blau) und  $0,14 \text{ mol L}^{-1}$  (rot); maximale Emission des  $[\text{EMIm}]^+$ -Kations.

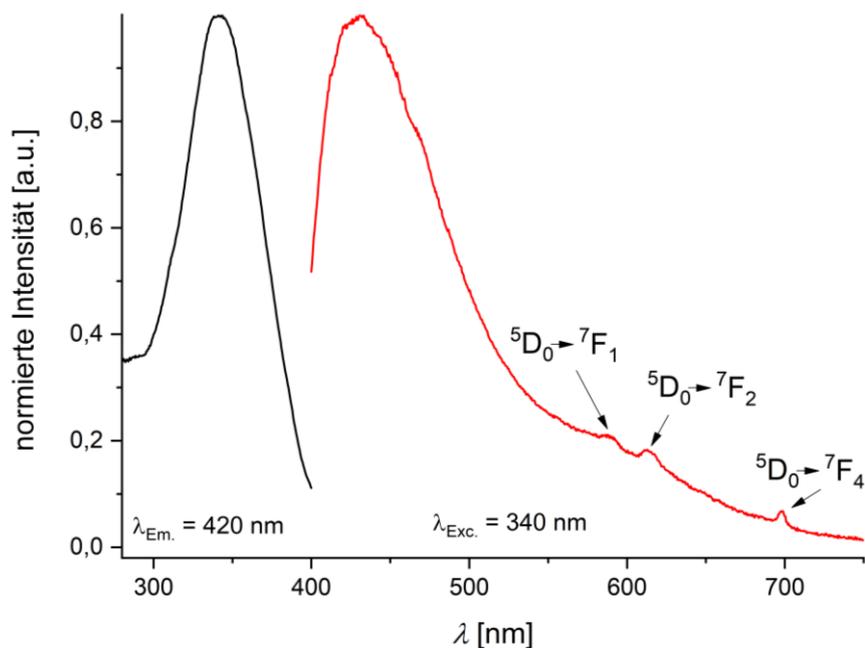
Wie bereits erwähnt wurde auch eine Lösung von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  in  $[\text{BMPL}]\mathbf{2}$  hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften untersucht. Das Emissionsspektrum setzt sich aus der Emission der ionischen Flüssigkeit und des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations zusammen. Bei einer Anregung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 390 \text{ nm}$  kann die maximale Emission des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations in der ionischen Flüssigkeit detektiert werden. Die Intensitätsverteilung der jeweiligen Übergänge entspricht der des amorphen Materials, wird jedoch durch die Lumineszenz der ionischen Flüssigkeit überlagert. Das entsprechende Anregungs- und Emissionsspektrum ist in **Abbildung 35** gezeigt.

Bei einer Anregung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 340 \text{ nm}$  kann die maximale Intensität der Emission der ionischen Flüssigkeit bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 443 \text{ nm}$  detektiert werden. Diese ist damit leicht verschoben im Vergleich zur Emission des  $[\text{EMIm}]^+$ -Kations. Daneben können auch hier schwach die Übergänge der Lumineszenz des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations detektiert

werden. In **Abbildung 36** sind das so erhaltene Anregungs- und Emissionsspektrum gezeigt.



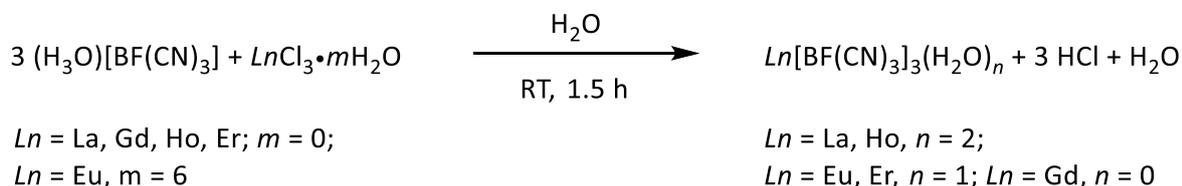
**Abbildung 35:** Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von  $\text{Eu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3$  in  $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ; maximale Emission des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations.



**Abbildung 36:** Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von  $\text{Eu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3$  in  $[\text{BMPL}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ; maximale Emission der ionischen Flüssigkeit.

### 3.1.4 Seltenerdmetallkomplexe mit dem Monofluorotricyanoborat-Anion

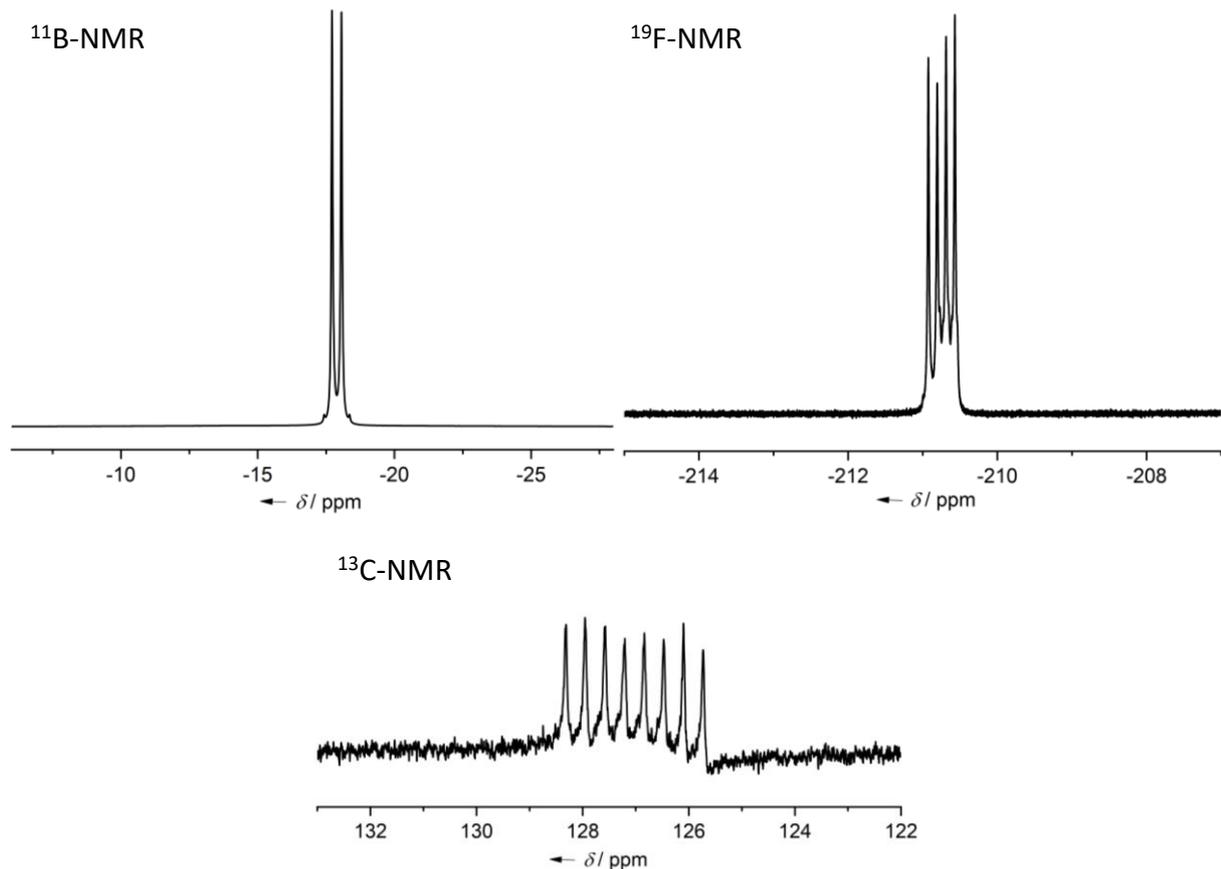
Wie in **Schema 10** dargestellt können Seltenerdmetallkomplexe des Typs  $Ln[\text{BF}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $Ln = \text{La, Ho}, n = 2$ ;  $Ln = \text{Eu, Er}, n = 1$ ;  $Ln = \text{Gd}, n = 0$ ) durch Metathese ausgehend von den Seltenerdmetallchloriden  $Ln\text{Cl}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $Ln = \text{La, Eu, Gd, Ho, Er}, m = 0, 6$ ) und der Brønstedsäure des Monofluorotricyanoborat-Anions  $(\text{H}_3\text{O})[\text{BF}(\text{CN})_3]$  ( $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{3}$ ) erhalten werden. Die Verbindungen  $\text{La}[\text{BF}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\text{La}\mathbf{3}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ),  $\text{Eu}[\text{BF}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{Eu}\mathbf{3}_3(\text{H}_2\text{O})$ ),  $\text{Gd}[\text{BF}(\text{CN})_3]_3$  ( $\text{Gd}\mathbf{3}_3$ ),  $\text{Ho}[\text{BF}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\text{Ho}\mathbf{3}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ) und  $\text{Er}[\text{BF}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{Er}\mathbf{3}_3(\text{H}_2\text{O})$ ) konnten so in Ausbeuten von 65–100% isoliert werden.



**Schema 10:** Synthese von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Monofluorotricyanoborat-Anion.

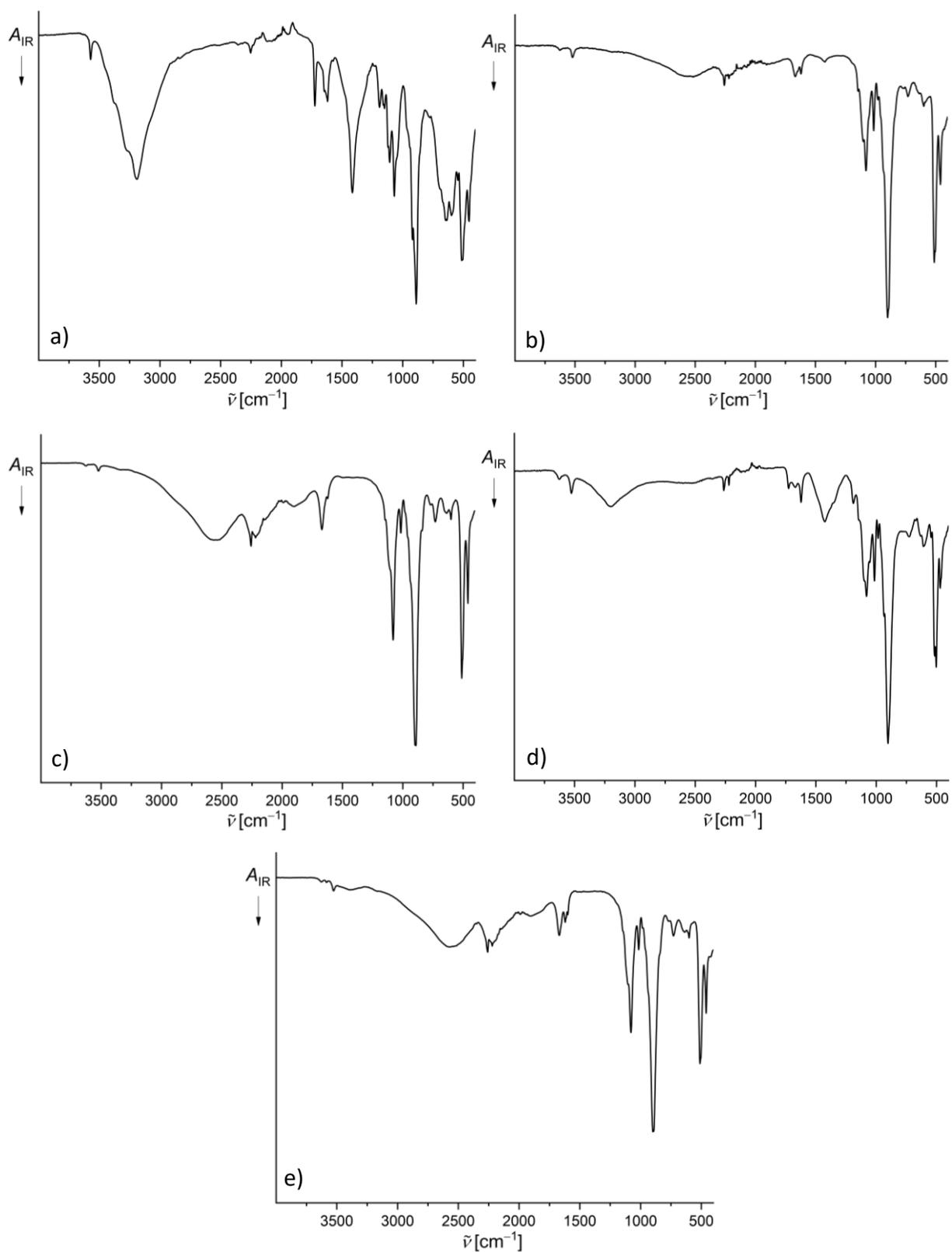
Exemplarisch ist in **Abbildung 37** das  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Er}\mathbf{3}_3(\text{H}_2\text{O})$  gezeigt. In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Verbindungen  $Ln\mathbf{3}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $Ln = \text{La, Ho}, n = 2$ ;  $Ln = \text{Eu, Er}, n = 1$ ;  $Ln = \text{Gd}, n = 0$ ) kann jeweils ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten im Bereich von  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 43.5\text{--}44.8$  Hz bei Verschiebungen im Bereich von  $\delta = -17.7$  bis  $-18.0$  ppm detektiert werden. Das Signal des Fluoroliganden der Anionen kann im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von  $\delta = -210.8$  ppm als Quartett mit Kopplungskonstanten im Bereich von  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.4\text{--}45.4$  Hz beobachtet werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aller Verbindungen kann ein Dublett von Quartetts bei Verschiebungen im Bereich von  $\delta = 126.8\text{--}133.4$  ppm mit Kopplungskonstanten von  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 73.2$  Hz bzw.  $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 36.0\text{--}38.7$  Hz detektiert werden, welches den Kohlenstoffatomen der Cyanogruppen in den Anionen zugeordnet werden kann.

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen



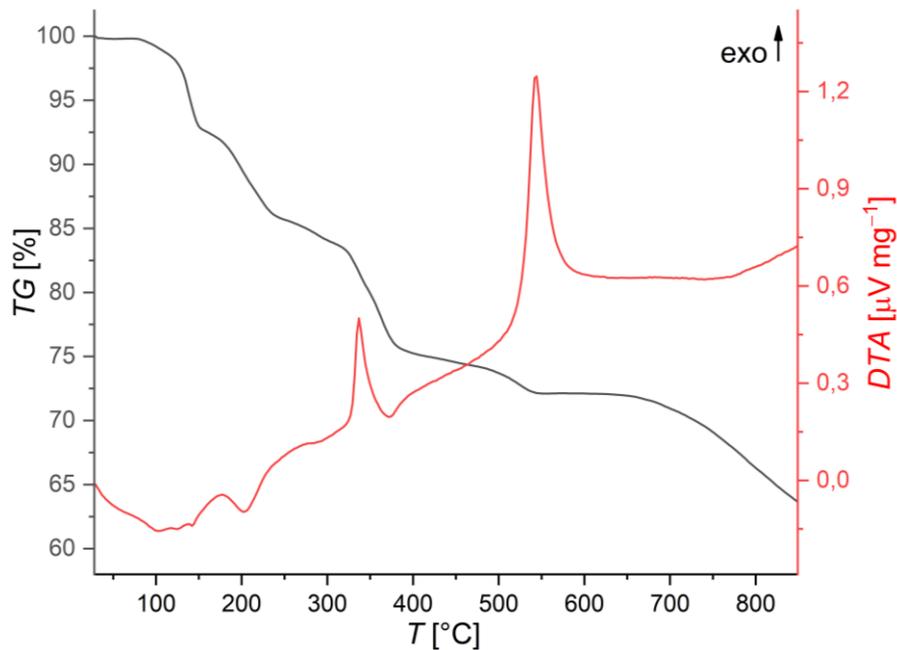
**Abbildung 37:**  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von  $\text{Er}[\text{BF}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})$  in  $\text{DMSO-d}_6$ .

Alle Seltenerdmetallkomplexe mit dem Monofluorotricyanoborat-Anion wurden mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die jeweiligen Spektren sind in **Abbildung 38** gezeigt. In allen Spektren kann eine Bande bei Wellenzahlen im Bereich von  $2253\text{--}2264\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden, die der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung der Cyanogruppen zuzuordnen ist. Diese ist im Vergleich zu der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung des Natriumsalzes des Monofluorotricyanoborat-Anions zu höheren Wellenzahlen verschoben.<sup>[28]</sup> Daneben finden sich aufgrund der in die Komplexe eingelagerten Wassermoleküle in allen Spektren breite Banden in einem Bereich von  $2539\text{--}2569\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $3189\text{--}3626\text{ cm}^{-1}$  die auf die  $\text{O}\text{--}\text{H}$ -Streckschwingungen zurückzuführen sind. Diese werden auch im IR-Spektrum von  $\text{Gd}_3$  beobachtet, obwohl elementaranalytisch keine im Komplex gebundenen Wassermoleküle detektiert wurden.



**Abbildung 38:** IR-Spektren von a)  $\text{La}[\text{BF}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , b)  $\text{Eu}[\text{BF}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})$ , c)  $\text{Gd}[\text{BF}(\text{CN})_3]_3$ , d)  $\text{Ho}[\text{BF}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_2$  und e)  $\text{Er}[\text{BF}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})$ .

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften von  $\text{La}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  ergab die in **Abbildung 39** dargestellten DTA-TG-Kurven.

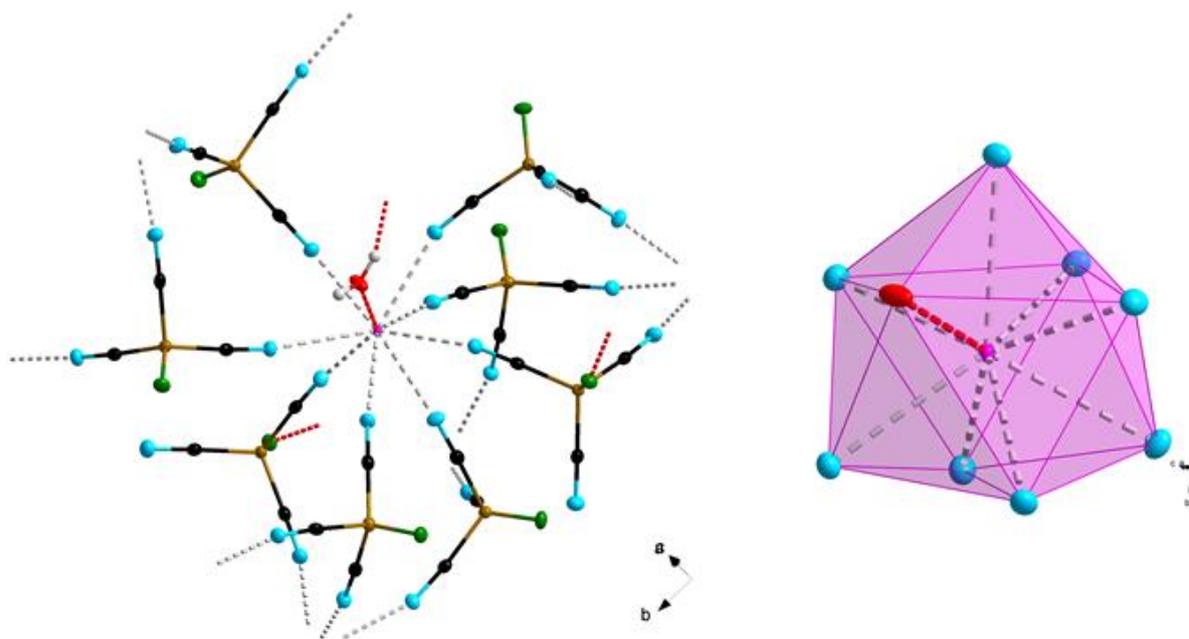


**Abbildung 39:** Differenzthermoanalyse (rot) und Thermogravimetrie (schwarz) von  $\text{La}[\text{BF}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .

Ab einer Temperatur von ca. 100  $^{\circ}\text{C}$  können mehrere endotherme Prozesse in Kombination mit einem Massenverlust von 7% beobachtet werden, die auf den Verlust von eingelagerten Wassermolekülen zurückzuführen sind. Die Zersetzung der Verbindung beginnt bei einer Temperatur von ca. 320  $^{\circ}\text{C}$  und wird durch einen exothermen Prozess indiziert, der mit einem Massenverlust von ca. 10% verbunden ist. Dieser wird gefolgt von einem weiteren exothermen Prozess ab einer Temperatur von 510  $^{\circ}\text{C}$ . Bei einer Temperatur von 850  $^{\circ}\text{C}$  verbleiben lediglich 65% der Gesamtmasse.

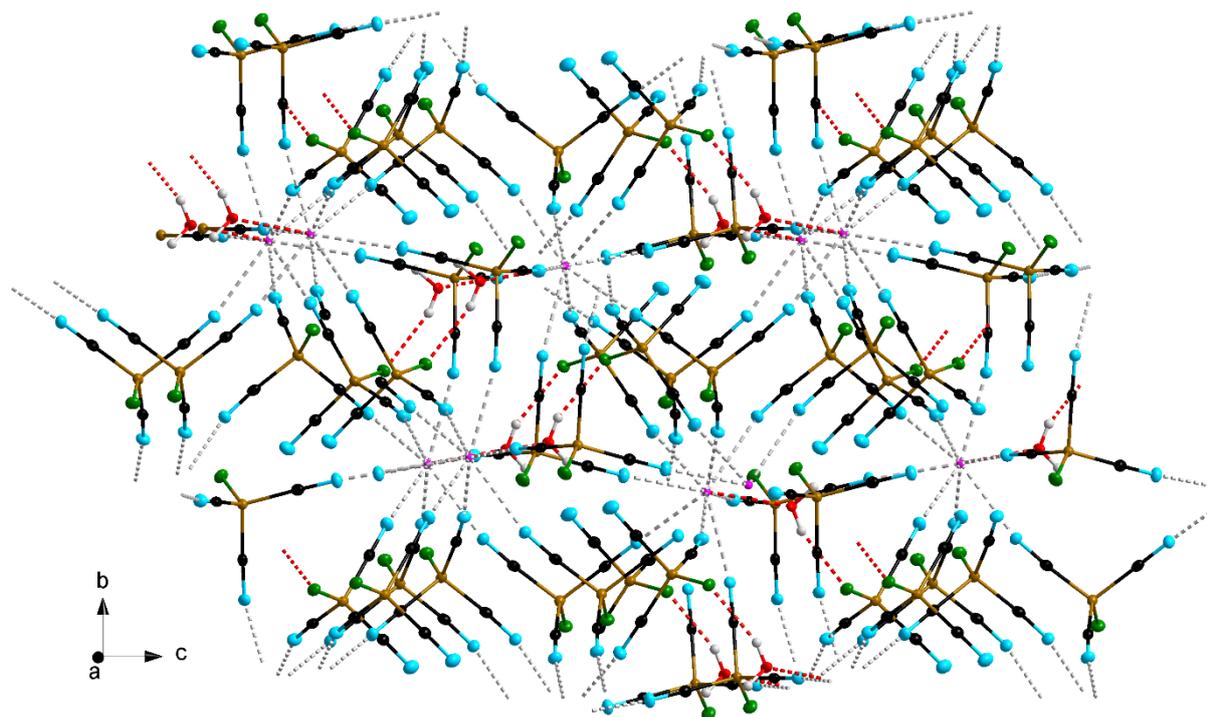
Durch Rekristallisation von amorphem Material in Wasser konnten für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle der Verbindung  $\text{La}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert als dreidimensionales Koordinationspolymer  $\infty[\text{La}_3(\text{H}_2\text{O})]$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $Z = 4$ . Die Koordinationssphäre des Lanthankations ist in **Abbildung 40** dargestellt. Das  $\text{La}^{3+}$ -Kation ist von acht  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen und einem Wassermolekül umgeben und weist somit die Koordinationszahl neun auf. Die Liganden bilden um das Kationenzentrum als

Koordinationspolyeder ein verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma. Sechs der Anionen koordinieren über jede ihrer Cyanogruppe an weitere  $\text{La}^{3+}$ -Kationen, zwei der Anionen hingegen koordinieren nur verbrückend an ein weiteres Kation, wobei die dritte Cyanogruppe nicht weiter zur Ausbildung einer Netzwerkstruktur beiträgt.



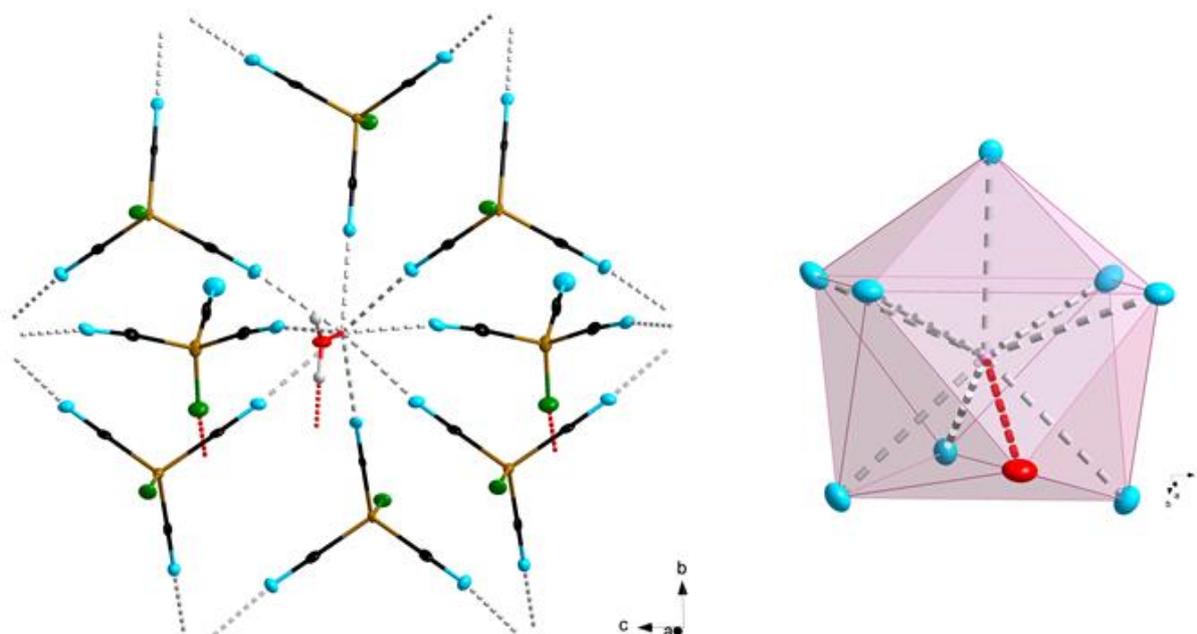
**Abbildung 40:** Koordinationssphäre des  $\text{La}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $[\text{La}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die  $\text{La}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von  $2.629(2)$ – $2.693(2)$  Å. Der  $\text{La}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstand zum Sauerstoffatom des Wassermoleküls beträgt  $2.744(2)$  Å. Einen weiteren Beitrag zum Aufbau der dreidimensionalen Netzwerkstruktur haben  $\text{F}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen, die zwischen einem Wasserstoffatom des Aqualiganden und dem Fluoratom der Anionen, die eine nicht-koordinierende Cyanogruppe aufweisen, ausgebildet werden. Der  $\text{F}\cdots\text{H}$ -Bindungsabstand beträgt hier  $2.11(5)$  Å, bzw. der  $\text{F}\cdots\text{O}$ -Abstand  $2.831(3)$  Å. Weitere Bindungsparameter dieser Verbindung sind in **Tabelle 3** zusammengefasst. Ein Ausschnitt aus der dreidimensionalen Netzwerkstruktur von  $[\text{La}_3(\text{H}_2\text{O})]$  ist in **Abbildung 41** abgebildet.



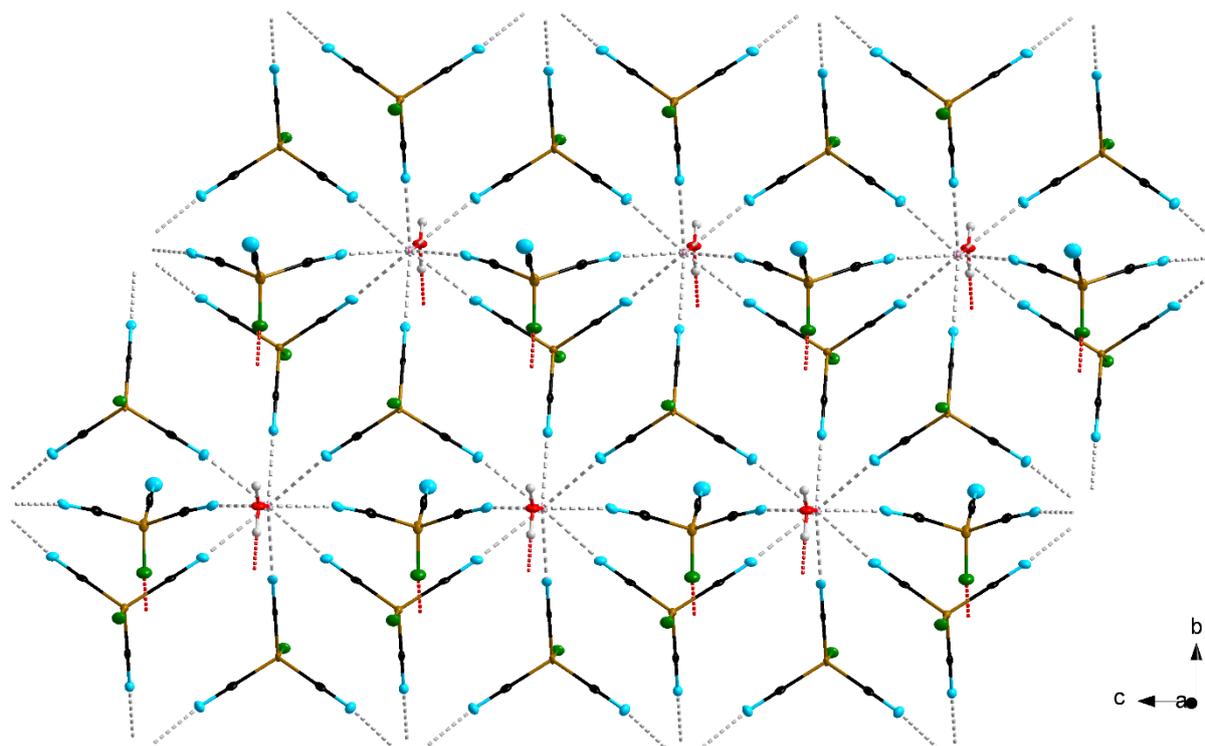
**Abbildung 41:** Ausschnitt des dreidimensionalen Netzwerkes in der Molekülstruktur von  $\overset{3}{\infty}$ [La{BF(CN) $_3$ } $_3$ (H $_2$ O)] im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ein anderes Strukturmotiv findet sich in der Molekülstruktur von Eu $_3$ (H $_2$ O). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Abdampfen einer wässrigen Lösung dieser Verbindung erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert als dreidimensionales Koordinationspolymer  $\overset{3}{\infty}$ [Eu $_3$ (H $_2$ O)] in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnmm*. Die koordinative Umgebung des Eu $^{3+}$ -Kations ist in **Abbildung 42** gezeigt. Sie setzt sich zusammen aus acht [BF(CN) $_3$ ] $^-$ -Anionen und einem Wassermolekül, sodass sich mit einer Koordinationszahl von neun für das Kation ein dreifach überkapptes trigonales Prisma als Koordinationspolyeder ergibt. Sechs dieser Anionen koordinieren über jede ihrer drei Cyanogruppen an ein Eu $^{3+}$ -Kation, die übrigen beiden lediglich über zwei. Die dritte Cyanogruppe ist nicht in das Koordinationsmuster eingebunden. Die Eu $\cdots$ N-Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.512(4)–2.539(4) Å und sind somit verkürzt im Vergleich zu den La $\cdots$ N-Bindungsabständen in  $\overset{3}{\infty}$ [La $_3$ (H $_2$ O)].



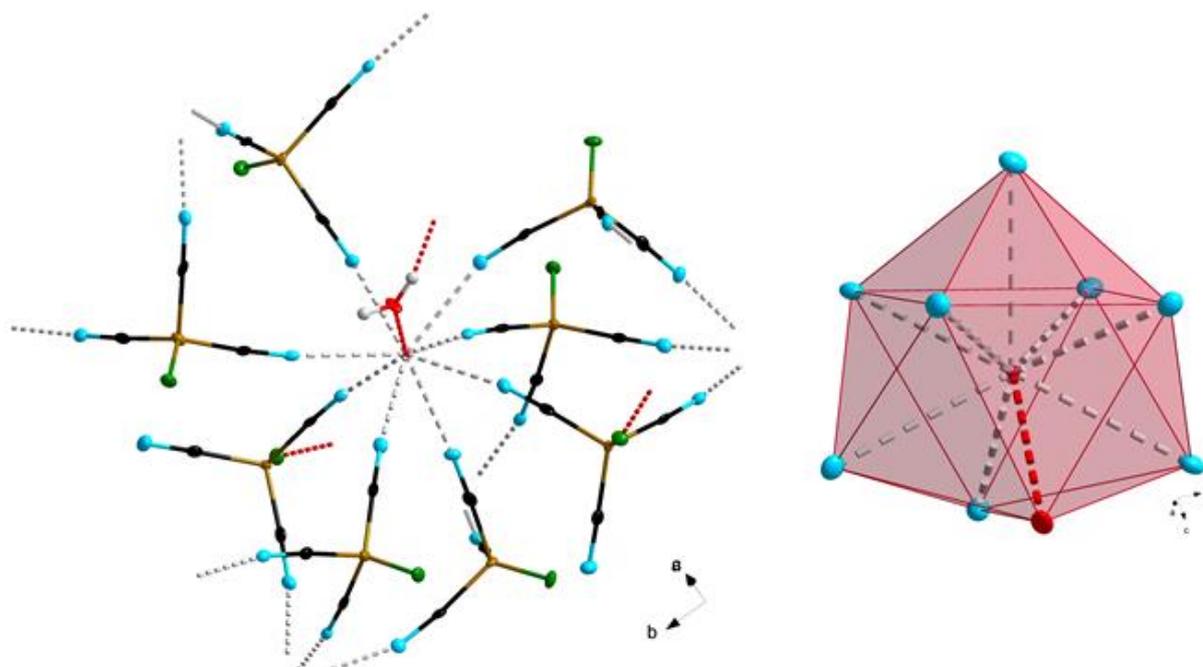
**Abbildung 42:** Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  ${}^3[\text{Eu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Durch das oben beschriebene Koordinationsmuster ergeben sich zweidimensionale Schichten. Ein Ausschnitt einer solchen Schicht ist in **Abbildung 43** dargestellt. Untereinander sind diese Schichten durch  $\text{F}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Ausgebildet werden die  $\text{F}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen des Wassermoleküls und den Fluoratomen der  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen, die lediglich zweifach verbrückend sind. Der  $\text{F}\cdots\text{H}$ -Bindungsabstand beträgt  $1.87(5) \text{ \AA}$ , bzw. der  $\text{F}\cdots\text{O}$ -Abstand  $2.749(6) \text{ \AA}$ . So ergibt sich letztendlich ein aus verknüpften zweidimensionalen Schichten zusammengesetztes dreidimensionales Koordinationspolymer. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionen sind in **Tabelle 3** zusammengefasst.

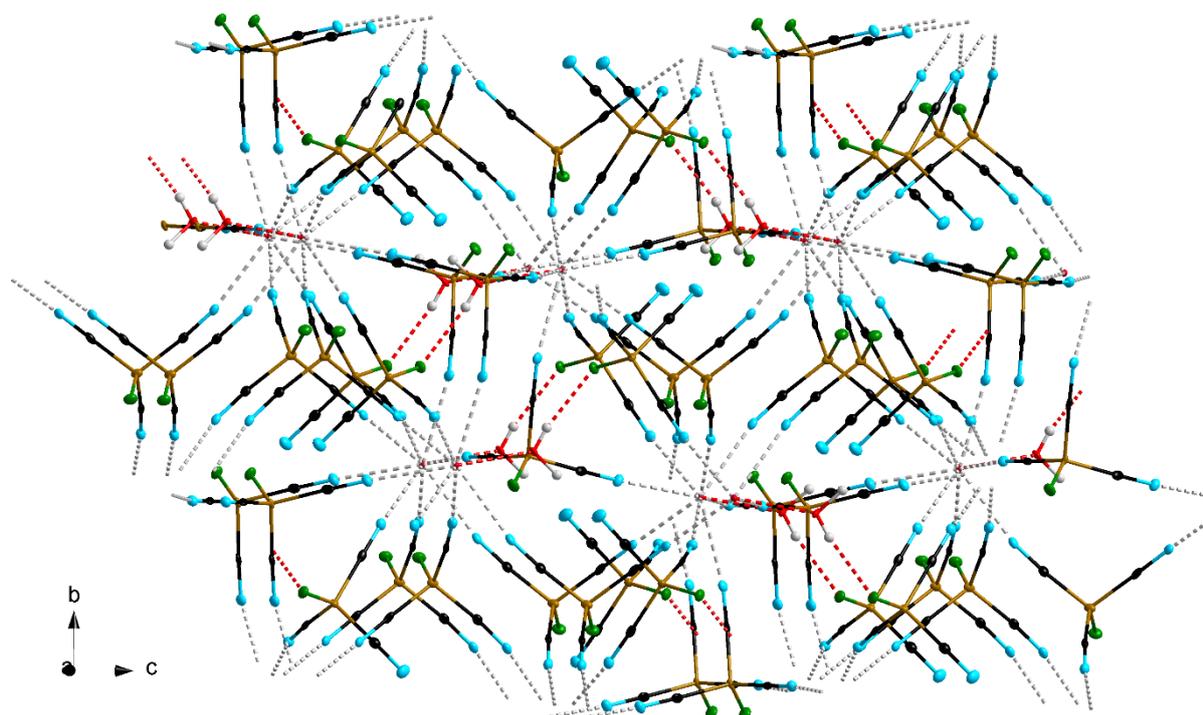


**Abbildung 43:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  $3[\text{Eu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Entgegen dem bisher beobachteten Trend kristallisiert die Verbindung  $\text{Gd}_3$  trotz kleineren Ionenradius, wie für Seltenerdmetallkomplexe mit dem Dihydridodicyanoborat-Anion beobachtet, nicht isostrukturell zu  $3[\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})]$ , sondern isostrukturell zu  $3[\text{La}_3(\text{H}_2\text{O})]$  als dreidimensionales Koordinationspolymer  $3[\text{Gd}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})]$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Auch in diesem Fall kristallisiert ein Wassermolekül pro Formeleinheit und das  $\text{Gd}^{3+}$ -Kation ist in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas umgeben. Die Koordinationssphäre des Kations ist in **Abbildung 44** gezeigt. Die  $\text{Gd}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.511(3)–2.593(3) Å und sind somit, wie erwartet, kürzer als die  $\text{La}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände in  $3[\text{La}_3(\text{H}_2\text{O})]$  und ähnlich den  $\text{Eu}\cdots\text{N}$ -Bindungsabständen in  $3[\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})]$ . Der  $\text{Gd}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstand beträgt 2.361(3) Å und folgt dem allgemeinen Trend der kürzeren Bindungsabstände mit geringerem Ionenradius.



**Abbildung 44:** Koordinationssphäre des  $\text{Gd}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $[\text{Gd}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



**Abbildung 45:** Ausschnitt des dreidimensionalen Netzwerkes in der Molekülstruktur von  $[\text{Gd}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

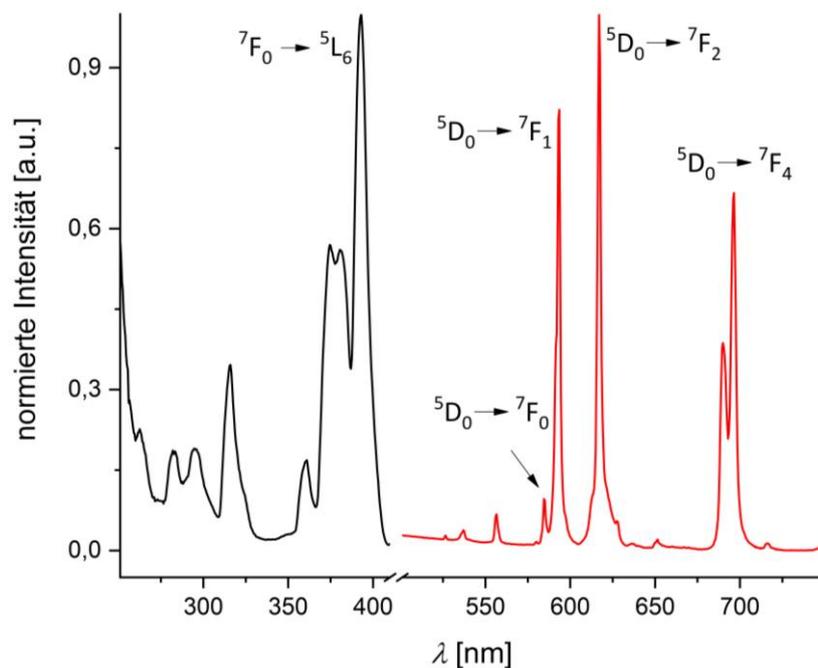
### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

**Abbildung 45** zeigt einen Ausschnitt aus der dreidimensionalen Netzwerkstruktur von  $\text{[Gd}_3\text{(H}_2\text{O)]}$ . Der F...H-Bindungsabstand der am Aufbau dieser Netzwerkstruktur beteiligten F...H-Wasserstoffbrückenbindungen beträgt 2.10(6) Å, bzw. der F...O-Abstand 2.843(4) Å. Weitere Bindungsparameter der Anionen können **Tabelle 3** entnommen werden.

**Tabelle 3:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den Molekülstrukturen von Seltenerdmetallcyanoboraten des Typs  $\text{[Ln}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_3\text{(H}_2\text{O)]}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Eu, Gd}$ ).

	<b>La<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)</b>	<b>Eu<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)</b>	<b>Gd<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)</b>
$d(\text{Ln}\cdots\text{N})_{\text{min}}$	2.629(2)	2.512(4)	2.511(3)
$d(\text{Ln}\cdots\text{N})_{\text{max}}$	2.693(2)	2.539(4)	2.593(3)
$d(\text{Ln}\cdots\text{O})$	2.744(2)	2.482(4)	2.361(3)
$d(\text{N}\equiv\text{C})_{\text{min}}$	1.135(3)	1.143(6)	1.131(6)
$d(\text{N}\equiv\text{C})_{\text{max}}$	1.140(3)	1.145(6)	1.148(5)
$d(\text{C}-\text{B})_{\text{min}}$	1.606(4)	1.603(9)	1.608(6)
$d(\text{C}-\text{B})_{\text{max}}$	1.625(4)	1.619(6)	1.632(6)
$d(\text{B}-\text{F})_{\text{min}}$	1.366(3)	1.372(8)	1.369(5)
$d(\text{B}-\text{F})_{\text{max}}$	1.390(3)	1.414(8)	1.391(5)
$\angle(\text{Ln}\cdots\text{N}\equiv\text{C})_{\text{min}}$	159.6(2)	168.6(4)	160.8(3)
$\angle(\text{Ln}\cdots\text{N}\equiv\text{C})_{\text{max}}$	174.8(2)	179.9(4)	175.3(3)
$\angle(\text{N}\equiv\text{C}-\text{B})_{\text{min}}$	173.8(3)	174.2(5)	173.3(4)
$\angle(\text{N}\equiv\text{C}-\text{B})_{\text{max}}$	178.8(3)	179.6(4)	177.5(4)
$\angle(\text{C}-\text{B}-\text{C})_{\text{min}}$	105.5(2)	106.7(3)	105.2(3)
$\angle(\text{C}-\text{B}-\text{C})_{\text{max}}$	109.2(2)	111.4(2)	110.2(3)
$\angle(\text{C}-\text{B}-\text{F})_{\text{min}}$	111.8(2)	107.8(2)	111.8(4)
$\angle(\text{C}-\text{B}-\text{F})_{\text{max}}$	113.1(2)	112.1(5)	113.4(4)

Die Verbindung  $\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})$  wurde hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften untersucht. In **Abbildung 46** sind das Anregungs- und Emissionsspektrum bei Anregung mit ultraviolettem Licht gezeigt. Die Spektren setzen sich zusammen aus den für das  $\text{Eu}^{3+}$ -Kation charakteristischen 4f-4f-Übergängen. Im Anregungsspektrum findet sich die intensivste Bande bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 393 \text{ nm}$  für den  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ -Übergang. Das Emissionsspektrum zeigt drei intensive Banden bei  $\lambda = 593 \text{ nm}$  für den  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang, bei  $\lambda = 696 \text{ nm}$  für den  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Übergang und bei  $\lambda = 617 \text{ nm}$  für den  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang. Letzterer stellt bei Koordination des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations mit  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen das Intensitätsmaximum dar.



**Abbildung 46:** Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von  $\text{Eu}[\text{BF}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})$ .



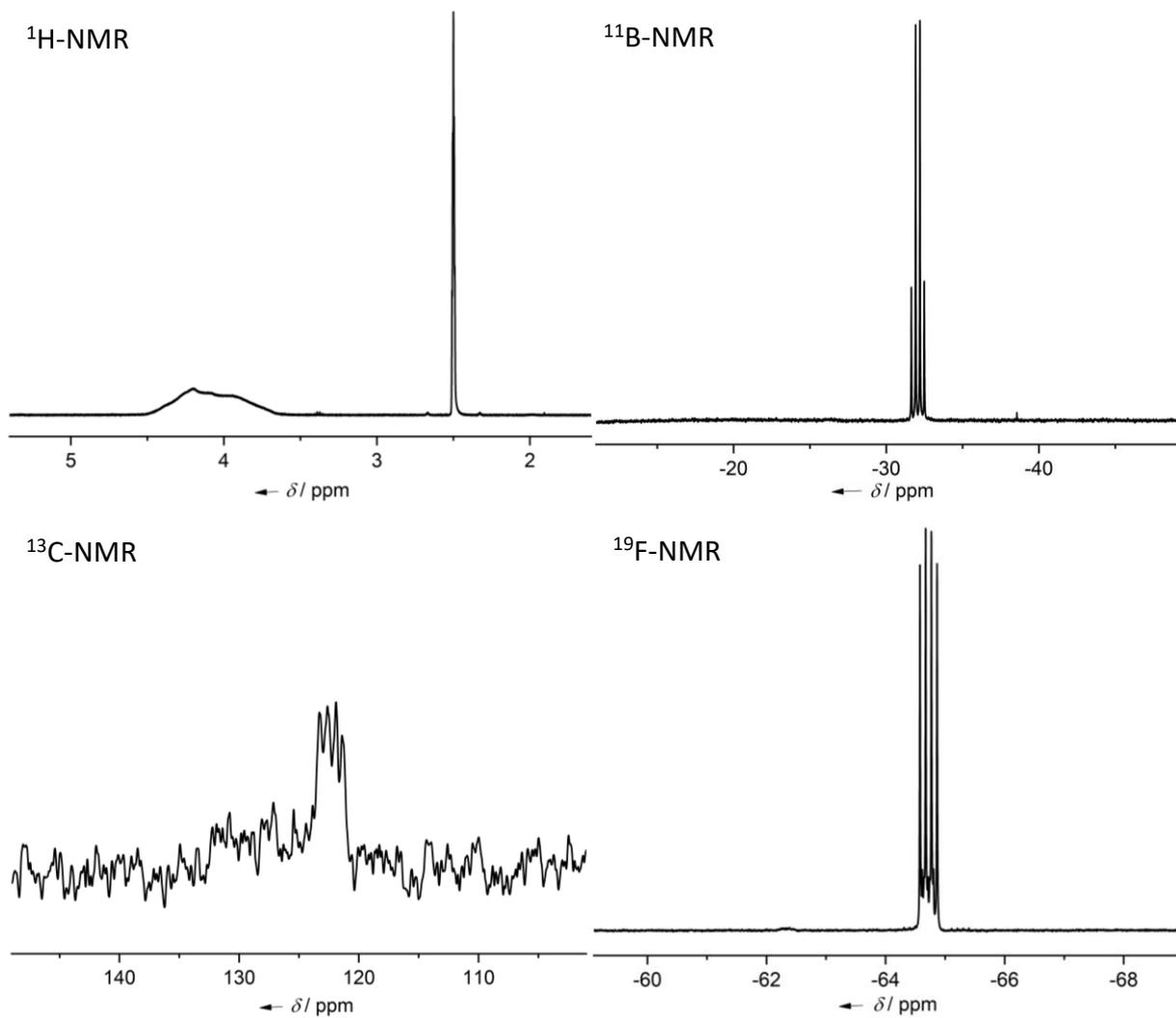
### 3.1.5 Seltenerdmetallkomplexe mit dem Trifluormethyltricyanoborat-Anion

Teile dieses Kapitels wurden in „Lanthanide trifluoromethyltricyano-borates: Synthesis, crystal structures and thermal properties“<sup>[70]</sup> veröffentlicht.

Seltenerdmetallcyanoborate des Typs  $Ln[CF_3B(CN)_3]_3(H_2O)_n$  ( $Ln = La, Eu, n = 6; Ln = Gd, n = 4; Ln = Ho, n = 5; Ln = Er, n = 7$ ) wurden ausgehend von der Brønstedsäure des Trifluormethyltricyanoborat-Anions  $(H_3O)[CF_3B(CN)_3]$  ( $(H_3O)4$ ) durch Metathese mit dem jeweiligen Seltenerdmetallchlorid  $LnCl_3 \cdot mH_2O$  ( $Ln = La, Eu, Gd, Ho, Er, m = 0, 6$ ) in wässrigem Milieu hergestellt. Das Edukt  $(H_3O)4$  wurde **Schema 6** folgend durch Umsetzung von  $K[CF_3B(CN)_3]$  (**K4**)<sup>[21]</sup> in 10%iger wässriger Salzsäure und anschließender Extraktion mit Diethylether in 94% Ausbeute und sehr guter Reinheit von >99% (bezogen auf das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum) erhalten.

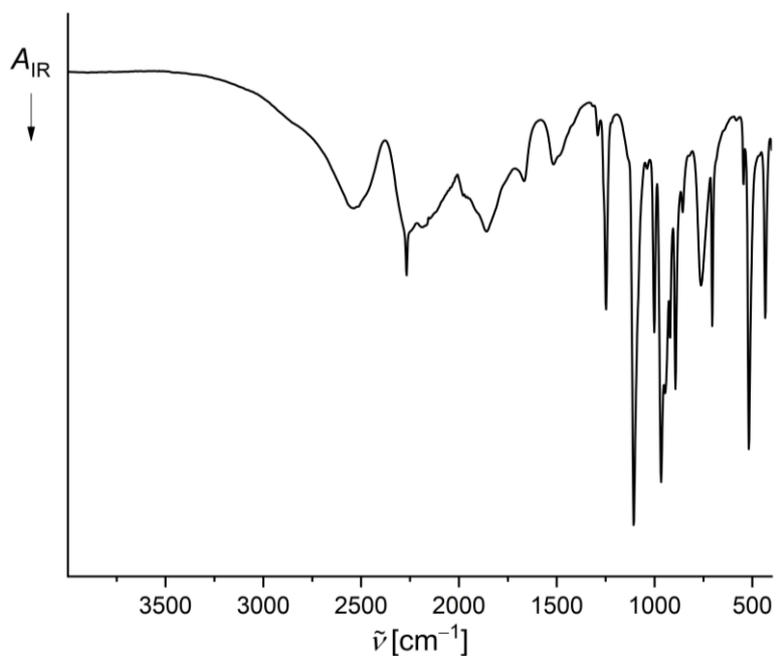
In **Abbildung 47** sind die  $^1H$ -,  $^{11}B$ -,  $^{13}C$ - und  $^{19}F$ -NMR-Spektren von  $(H_3O)4$  gezeigt. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum kann ein breites Signal bei  $\delta = 4.21$  ppm detektiert werden, welches den Protonen des Oxoniumkations zugeordnet werden kann. Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum zeigt ein Quartett mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J(^{19}F, ^{11}B) = 36.1$  Hz bei einer Verschiebung von  $\delta = -32.1$  ppm. Analog dazu kann im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum ein Quartett mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J(^{19}F, ^{11}B) = 36.0$  Hz bei einer Verschiebung von  $\delta = -64.7$  ppm detektiert werden, das den drei Fluoratomen der  $CF_3$ -Gruppe zugeordnet werden kann. Auch im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ist ein Quartett bei einer Verschiebung von  $\delta = 122.3$  ppm zu erkennen. Dieses kann mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J(^{13}C, ^{11}B) = 66.2$  Hz den Kohlenstoffatomen der drei Cyanogruppen zugeordnet werden. Ein weiteres Signal findet sich bei einer Verschiebung von  $\delta = 128.5$  ppm, welches dem Kohlenstoffatom der  $CF_3$ -Gruppe zugeordnet werden kann.

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen



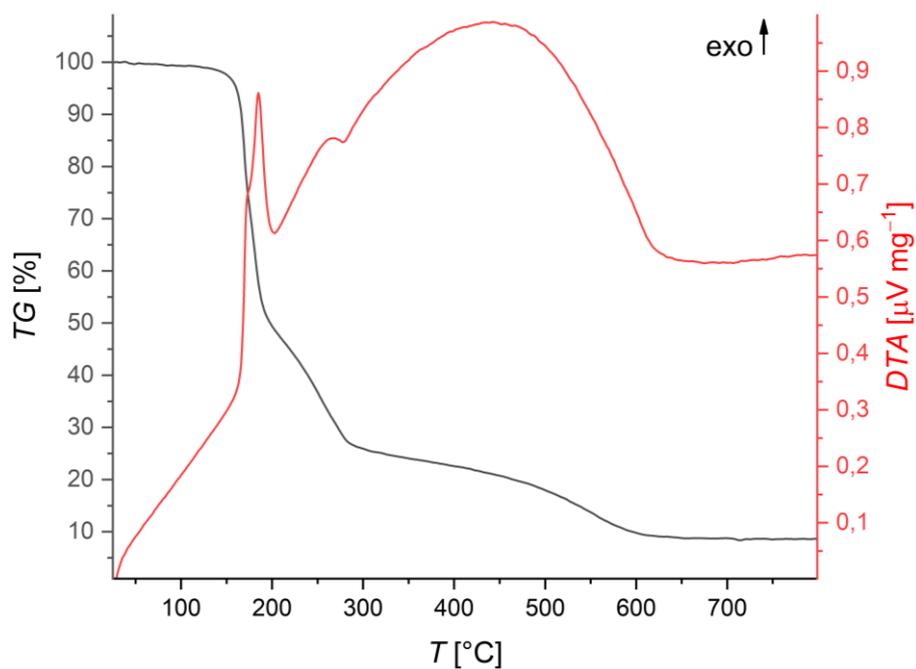
**Abbildung 47:**  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]$  in  $\text{DMSO-d}_6$ .

In **Abbildung 48** ist das IR-Spektrum von  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{4}$  gezeigt. Für die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung ist eine charakteristische scharfe Bande bei einer Wellenzahl von  $2268\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Daneben findet sich eine stark verbreiterte Bande bei  $2540\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Streckschwingung der, in ein Wasserstoffbrückenbindungsmotiv eingebauten,  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Kationen zugeordnet werden kann.<sup>[71]</sup>



**Abbildung 48:** IR-Spektrum von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ .

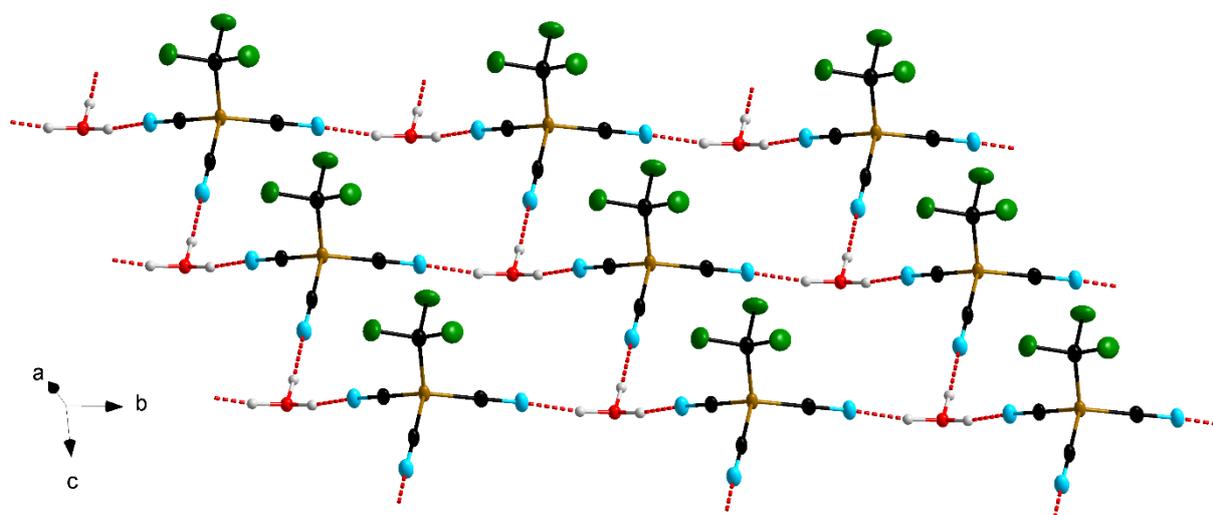
Neben schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurde auch das thermische Verhalten von  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{4}$  untersucht. **Abbildung 49** zeigt die Differenzthermoanalyse (DTA), sowie die Thermogravimetrie (TG) dieser Verbindung.



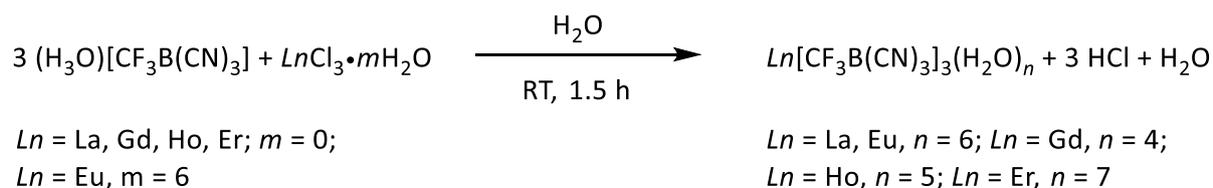
**Abbildung 49:** Differenzthermoanalyse (rot) und Thermogravimetrie (schwarz) von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ .

(H<sub>3</sub>O)<sup>4</sup> ist bei einer konstanten Temperaturerhöhung bis 160 °C stabil. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird die Zersetzung durch einen exothermen Prozess in Kombination mit einem Masseverlust von insgesamt 90% indiziert. Diese thermische Stabilität ist ungewöhnlich im Vergleich zu anderen Trifluormethylboraten, da diese während der Zersetzung Difluorcarben eliminieren.<sup>[5, 72-74]</sup>

Für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle dieser Verbindung wurden durch Abdampfen einer wässrigen Lösung von (H<sub>3</sub>O)<sup>4</sup> erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe *P*6<sub>3</sub>*mc* als zweidimensionales Koordinationspolymer  $\infty$ [(H<sub>3</sub>O){CF<sub>3</sub>B(CN)<sub>3</sub>}. Ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur im Kristall ist in **Abbildung 50** gezeigt. Durch die Koordination der Oxoniumionen über N···H-Wasserstoffbrückenbindungen mit einem N···H-Bindungsabstand von 1.67(4) Å an das Stickstoffatom einer Cyanogruppe des Anions kommt es zur Ausbildung einer Schichtstruktur. Die einzelnen Schichten bestehen aus sechsgliedrigen Ringen, die in Sesselkonformation vorliegen. Sowohl die Anionen als auch die Kationen weisen somit die Koordinationszahl drei auf. Über die CF<sub>3</sub>-Gruppen erfolgt keine weitere Koordination. Ähnliche Struktur motive sind bereits aus anderen Oxoniumsalzen von Cyanoborat-Anionen, wie (H<sub>3</sub>O)[BH(CN)<sub>3</sub>]<sup>[69]</sup> und (H<sub>3</sub>O)[B(CN)<sub>4</sub>]<sup>[75]</sup> bekannt. Ausgewählte Bindungsparameter dieser Verbindung sind in **Tabelle 4** zusammengefasst. Diese sind in guter Übereinstimmung mit den Bindungsparametern des Alkalimetallsalzes **K4**.<sup>[21]</sup>



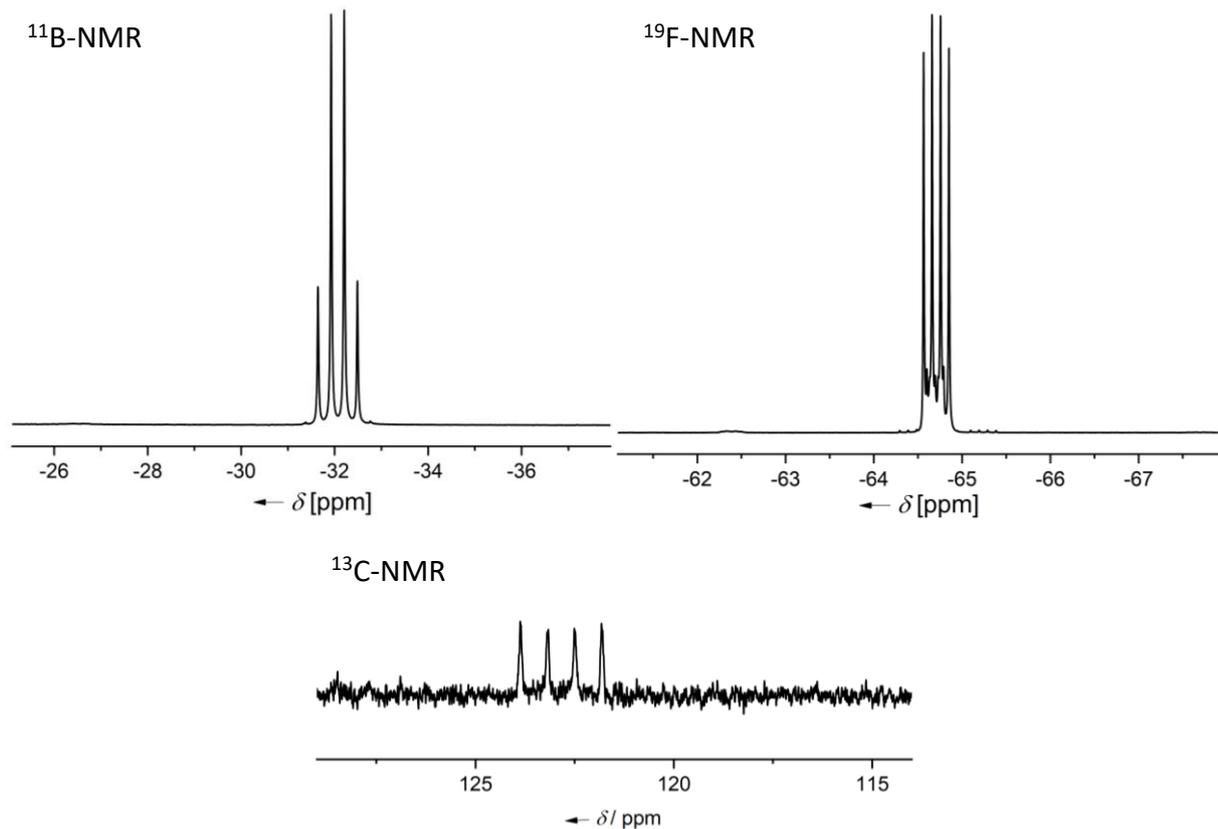
**Abbildung 50:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\infty$ [(H<sub>3</sub>O){CF<sub>3</sub>B(CN)<sub>3</sub>} im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



**Schema 11:** Synthese von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Trifluormethyltricyanoborat-Anion.

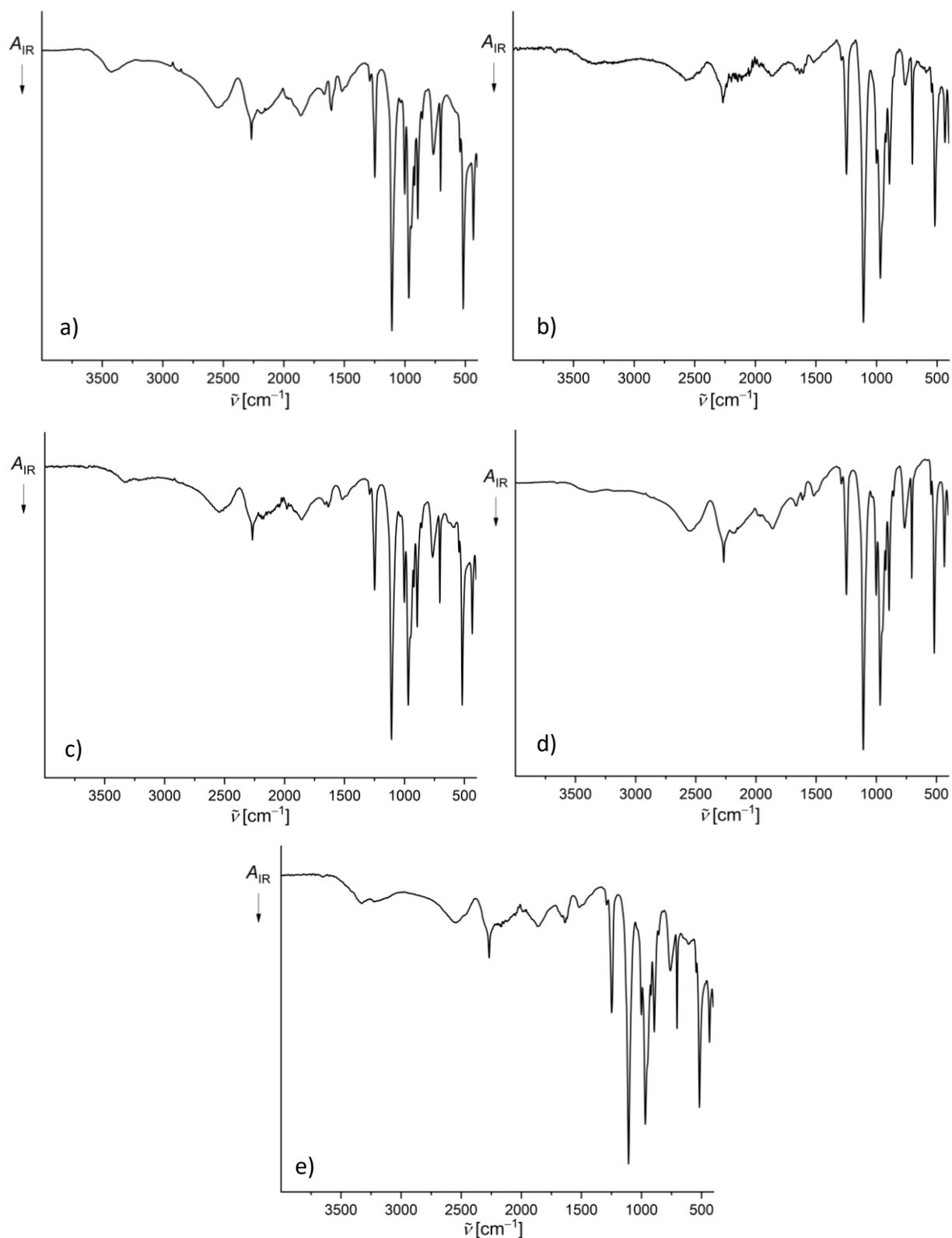
Die Verbindungen  $\text{La}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_6$  ( $\text{La4}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ ),  $\text{Eu}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_6$  ( $\text{Eu4}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ ),  $\text{Gd}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_4$  ( $\text{Gd4}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ),  $\text{Ho}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_5$  ( $\text{Ho4}_3(\text{H}_2\text{O})_5$ ) und  $\text{Er}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_7$  ( $\text{Er4}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ ) konnten, wie in **Schema 11** gezeigt, durch Metathese in Ausbeuten von 79% bis 97% isoliert werden. Der jeweilige Wassergehalt wurde anhand von Elementaranalysen des Bulkmaterials bestimmt. Exemplarisch ist in **Abbildung 51** das  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{La4}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  gezeigt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren aller Verbindungen zeigen, wie im Spektrum von  $(\text{H}_3\text{O})_4$ , ein Quartett mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 35.5\text{--}36.1$  Hz bei Verschiebungen von  $\delta = -32.0$  bzw.  $-32.1$  ppm. Die Signale der Kohlenstoffatome der Cyanogruppen können im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in einem Verschiebungsbereich von  $\delta = 122.7\text{--}122.8$  ppm als Quartetts mit Kopplungskonstanten von  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 68.1\text{--}69.8$  Hz detektiert werden. Die Kopplungen der  $^{13}\text{C}$ -Kerne der  $\text{CF}_3$ -Gruppen zu dem  $^{11}\text{B}$ -Kern des Anions sind nicht aufgelöst. Die zugehörigen Signale können jedoch im Verschiebungsbereich von  $\delta = 128.2\text{--}129.0$  ppm gefunden werden. Wie zu erwarten kann auch in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren ein Quartett detektiert werden. Die Verschiebungen liegen im Bereich von  $\delta = -64.5$  bis  $-64.7$  ppm und weisen Kopplungskonstanten von  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 35.8\text{--}36.0$  Hz auf, wobei jedoch die Kopplung des  $^{13}\text{C}$ -Kerns der  $\text{CF}_3$ -Gruppe mit dem  $^{11}\text{B}$ -Kern in  $\text{Er4}_3(\text{H}_2\text{O})_7$  nicht aufgelöst ist.

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen



**Abbildung 51:**  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von  $\text{La}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_6$  in  $\text{DMSO-d}_6$ .

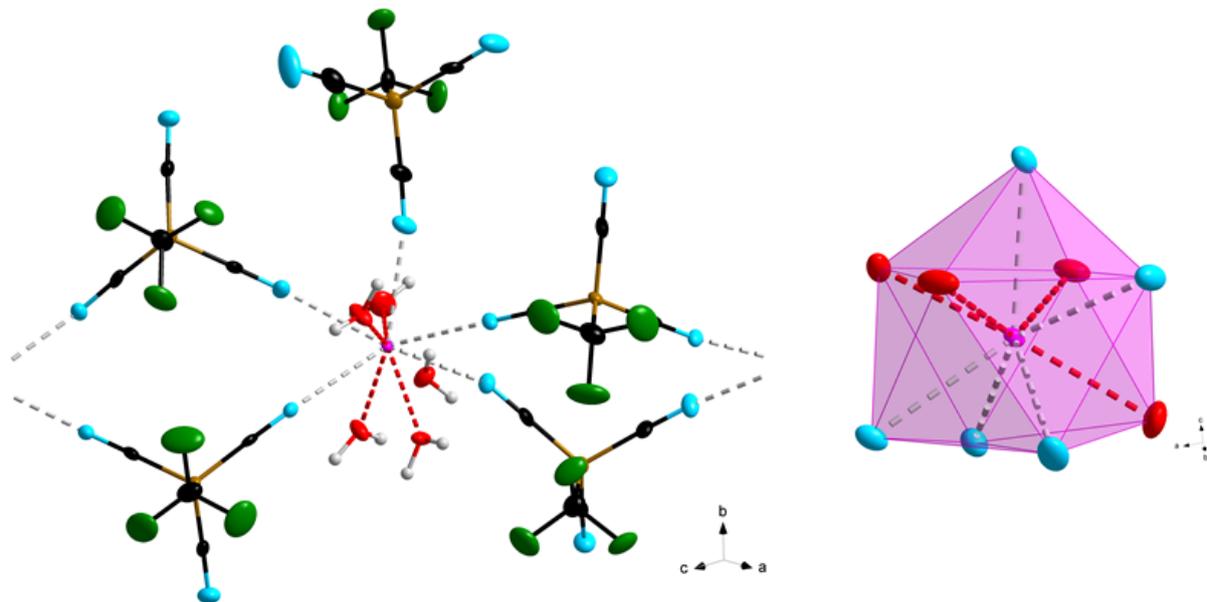
Die IR-Spektren der Verbindungen  $\text{Ln}_4\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, n = 6$ ;  $\text{Ln} = \text{Gd}, n = 4$ ;  $\text{Ln} = \text{Ho}, n = 5$ ;  $\text{Ln} = \text{Er}, n = 7$ ) sind in **Abbildung 52** dargestellt. In allen Spektren ist eine scharfe Bande bei  $2267\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung der Cyanogruppen zugeordnet werden kann. Die Präsenz von Wasser im Bulkmaterial dieser Komplexe ist auch in den IR-Spektren zu detektieren. Diese wird durch eine breite Bande in allen Spektren im Bereich von  $3323\text{--}3368\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\text{O}\text{--}\text{H}$ -Streckschwingung von Wasser zugeordnet werden kann, sichtbar. Des Weiteren ist in allen IR-Spektren eine breite Bande im Bereich von  $2542\text{--}2561\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese kann auf die Ausbildung von  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen und deren  $\text{O}\cdots\text{H}\text{--}\text{O}$ -Streckschwingung zurückgeführt werden.<sup>[71]</sup>



**Abbildung 52:** IR-Spektren von a)  $\text{La}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_6$ , b)  $\text{Eu}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_6$ , c)  $\text{Gd}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_4$ , d)  $\text{Ho}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_5$  und e)  $\text{Er}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_7$ .

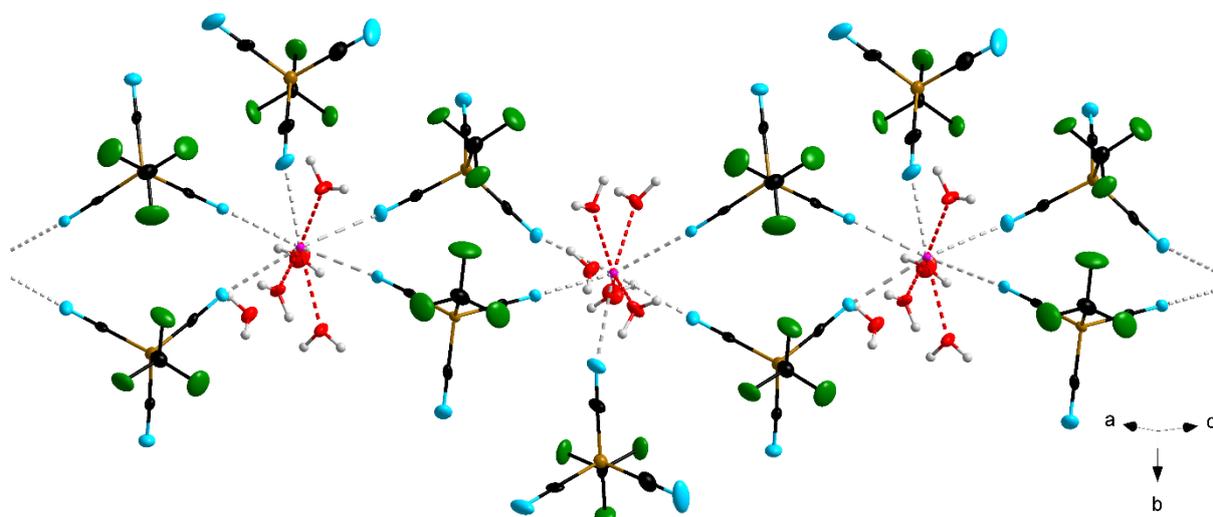
### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

Für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle der Verbindungen  $\text{Ln}_4\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, n = 6$ ;  $\text{Ln} = \text{Gd}, n = 4$ ;  $\text{Ln} = \text{Ho}, n = 5$ ;  $\text{Ln} = \text{Er}, n = 7$ ) konnten durch Abdampfen einer gesättigten Lösung der jeweiligen Verbindung in Wasser erhalten werden. Durch die Rekrystallisation des Bulkmaterials in Wasser ergab sich in den Molekülstrukturen im Kristall teilweise ein anderer Wassergehalt. Dies ist zum Beispiel für  $\text{La}_4\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  der Fall.



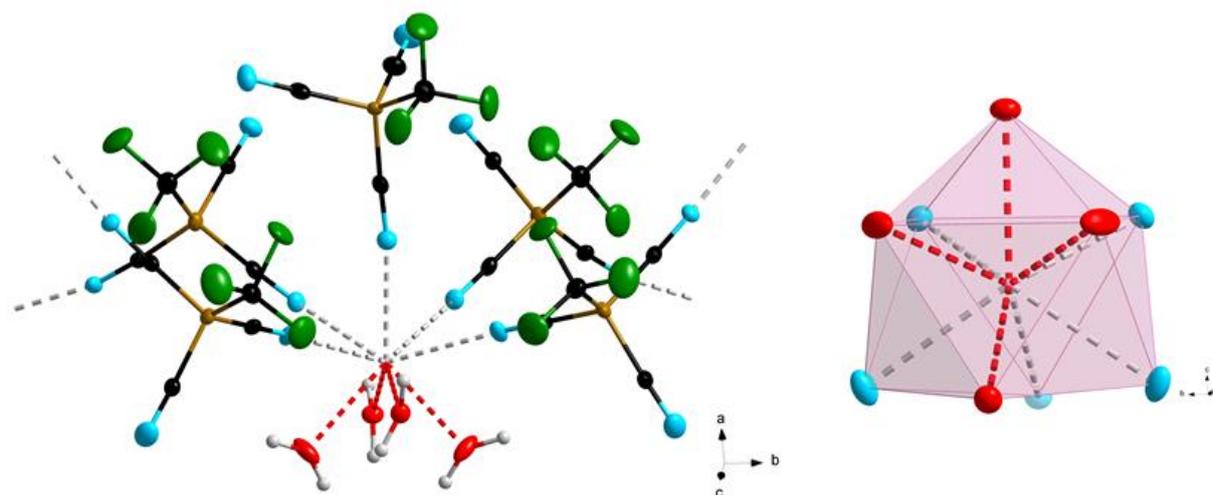
**Abbildung 53:** Koordinationssphäre des  $\text{La}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $\overset{3}{[}\text{La}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 0.28\text{H}_2\text{O}$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

**Abbildung 53** zeigt die Koordinationssphäre des Lanthankations in dem dreidimensionalen Koordinationspolymer  $\overset{3}{[}\text{La}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 0.28\text{H}_2\text{O}$ . Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$ . Das  $\text{La}^{3+}$ -Kation besitzt die Koordinationszahl neun. Es ist von fünf  $[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen und vier Wassermolekülen umgeben, welche ein dreifach überkapptes trigonales Prisma als Koordinationspolyeder um das Lanthanatom bilden. Vier dieser Anionen verbrücken jeweils zwei Kationen miteinander, das fünfte Anion koordiniert ausschließlich an ein  $\text{La}^{3+}$ -Kation. Der  $\text{La}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstand beträgt  $2.645(3)$ – $2.681(3)$  Å. So kommt es zur Ausbildung von eindimensionalen Strängen. Diese sind jedoch über  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den an das Lanthanzentrum gebundenen Wassermolekülen miteinander verknüpft, sodass ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. Zusätzlich befindet sich in der zweiten Koordinationssphäre um das Lanthanatom ein weiteres Wassermolekül mit einer Besetzung von 28%.



**Abbildung 54:** Ausschnitt eines eindimensionalen Stranges in der Molekülstruktur von  $3[\text{La}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 0.28\text{H}_2\text{O}$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ein Ausschnitt aus dem oben beschriebenen eindimensionalen Strang in  $3[\text{La}_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 0.28\text{H}_2\text{O}$  ist in **Abbildung 54** gezeigt. Ausgewählte Bindungsparameter dieser Verbindung sind in **Tabelle 4** zusammengefasst.

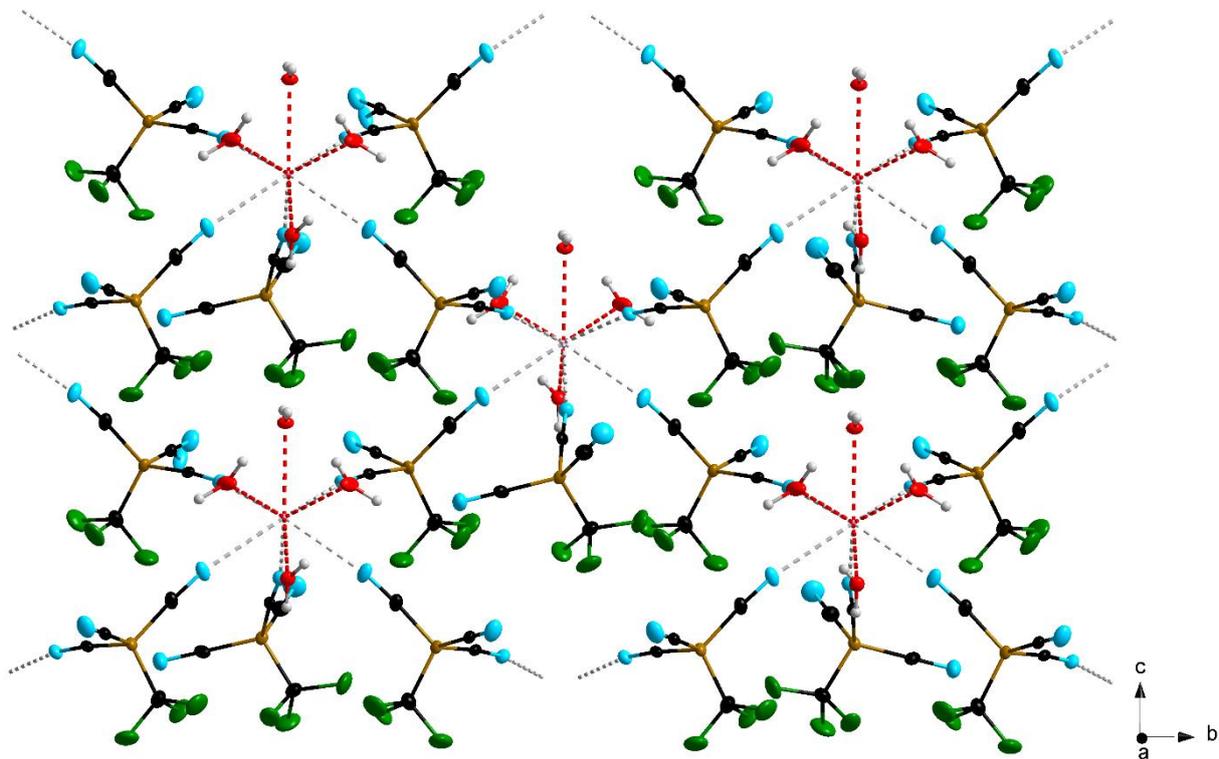


**Abbildung 55:** Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $3[\text{Eu}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})_4]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Durch Rekristallisation von  $\text{Eu}_4(\text{H}_2\text{O})_6$  in Wasser wurden Kristalle der Zusammensetzung  $3[\text{Eu}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})_4]$  erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  mit  $Z = 4$ . Wie in der zuvor gezeigten Struktur weist das Europiumkation eine Koordinationszahl von neun auf, welche sich aus fünf  $[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen und vier

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

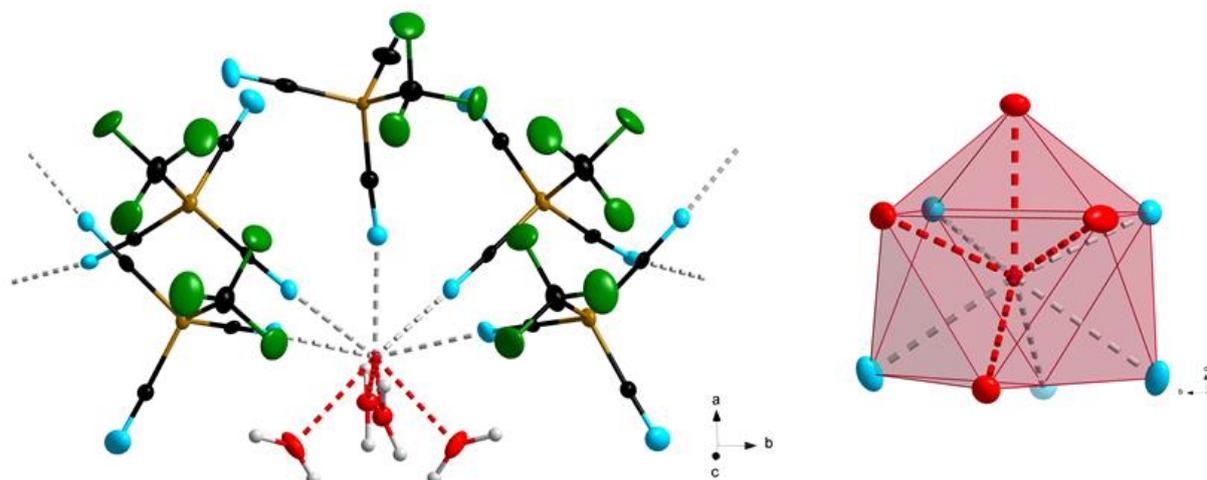
Wassermolekülen zusammensetzt. Der  $\text{Eu}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstand liegt im Bereich von  $2.540(2)\text{--}2.563(2)\text{ \AA}$ . Auch hier handelt es sich bei dem Koordinationspolyeder um das Europiumatom um ein dreifach überkapptes trigonales Prisma. Ein Unterschied zu  $\overset{3}{\text{[La4}_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 0.28\text{H}_2\text{O}}$  liegt darin, dass keine untereinander verknüpften eindimensionalen Stränge, sondern eine zweidimensionale Schichtstruktur gebildet wird. Jedoch sind auch in dieser Struktur die einzelnen Schichten untereinander durch  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft.



**Abbildung 56:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  $\overset{3}{\text{[Eu}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})_4]}$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

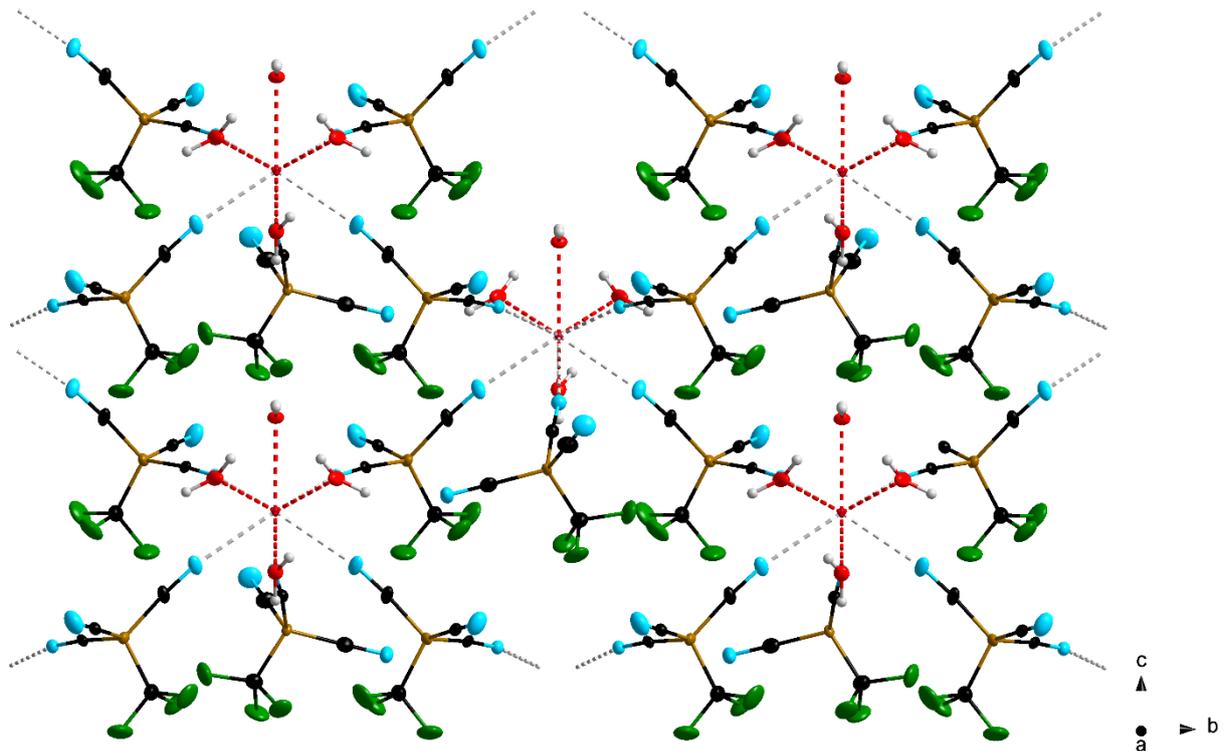
Ein Ausschnitt aus einer solchen zweidimensionalen Schicht ist in **Abbildung 56** dargestellt. Auch in  $\overset{3}{\text{[Eu}_4_3(\text{H}_2\text{O})_4]}$  ist eines der Anionen ausschließlich an ein  $\text{Eu}^{3+}$ -Kation koordiniert, während die anderen vier Anionen zweifach verbrückend koordinieren. Das einfach koordinierte Anion weist eine symmetriegenerierte Fehlordnung auf. In den anderen Anionen sind sowohl eine Cyanogruppe als auch die  $\text{CF}_3$ -Gruppe über zwei Positionen fehlgeordnet.

Isostrukturell zu  ${}^3_2[\text{Eu}_4\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$  kristallisiert auch  ${}^3_2[\text{Gd}_4\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  mit  $Z = 4$ . **Abbildung 57** zeigt die dem Europiumkation analoge Koordinationssphäre des Gadoliniumkations.



**Abbildung 57:** Koordinationssphäre des  $\text{Gd}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  ${}^3_2[\text{Gd}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

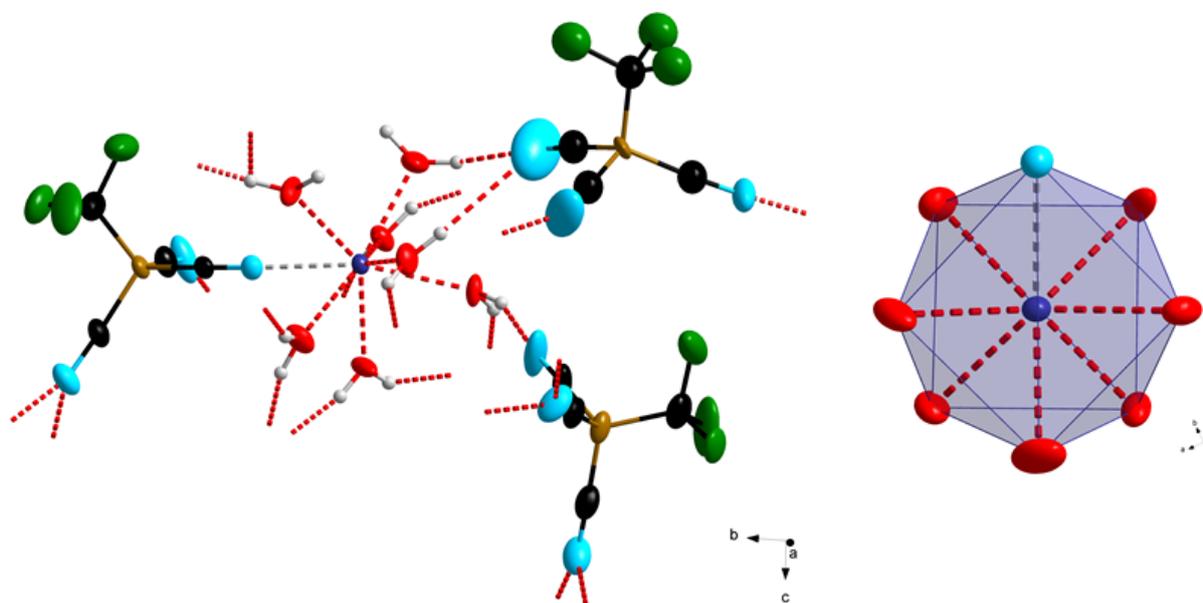
Auch in dieser Struktur ist das Kation von fünf Anionen und vier Wassermolekülen umgeben, die ein dreifach überkappedes trigonales Prisma bilden. Einen Unterschied zeigen hier lediglich die  $\text{Gd}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände, die mit  $2.527(3)$ – $2.550(3)$  Å kürzer sind als in  ${}^3_2[\text{Eu}_4\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Dies ist auf den geringeren Ionenradius von  $\text{Gd}^{3+}$  im Vergleich zu  $\text{Eu}^{3+}$  zurückzuführen.<sup>[49]</sup> Durch die teilweise verbrückende Koordination der Anionen kommt es auch hier zur Ausbildung von zweidimensionalen Schichten, die über  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind. Ein Ausschnitt einer solchen Schicht ist in **Abbildung 58** gezeigt. Weitere Bindungsparameter dieser Verbindung können **Tabelle 4** entnommen werden.



**Abbildung 58:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  $\overset{3}{[Gd\{CF_3B(CN)_3\}_3(H_2O)_4]}$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ein anderes Strukturmotiv zeigen die Verbindungen  $Ho_4_3(H_2O)_5$  und  $Er_4_3(H_2O)_7$ . Beide kristallisieren isostrukturell als dreidimensionales Koordinationspolymer  $\overset{3}{[Ln_4_3(H_2O)_7]} \cdot nH_2O$  ( $Ln = Ho, n = 1.23$ ;  $Ln = Er, n = 1.34$ ) in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Ein Ausschnitt aus der Struktur von  $\overset{3}{[Ho_4_3(H_2O)_7]} \cdot 1.23H_2O$ , sowie die Umgebung des Holmiumkations ist in **Abbildung 59** gezeigt. Im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Strukturen weisen die Kationen in diesem Strukturmotiv lediglich eine Koordinationszahl von acht auf. Ein weiterer großer Unterschied ist, dass nur ein  $[CF_3B(CN)_3]^-$ -Anion direkt an das Seltenerdmetallkation koordiniert. Im Falle der Holmiumverbindung beträgt der  $Ho \cdots N$ -Bindungsabstand 2.480(5) Å. Die übrigen Koordinationsstellen werden von sieben Wassermolekülen besetzt, sodass sich als Koordinationspolyeder um das Holmiumzentrum ein quadratisches Antiprisma ergibt. Die beiden anderen Anionen befinden sich in der zweiten Koordinationssphäre um das Kation und koordinieren über  $N \cdots H$ -Wasserstoffbrückenbindungen an die Wasserstoffatome der Wassermoleküle. Eines dieser beiden Anionen ist vollständig, das andere teilweise über zwei Positionen fehlgeordnet. Durch die Ausbildung weiterer  $N \cdots H$ - bzw.  $O \cdots H$ -Wasserstoffbrückenbindungen kommt es zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes. Zusätzlich befinden sich in der zweiten Koordinationssphäre weitere

Wassermoleküle mit teilweiser Besetzung, die in der Abbildung der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt sind.

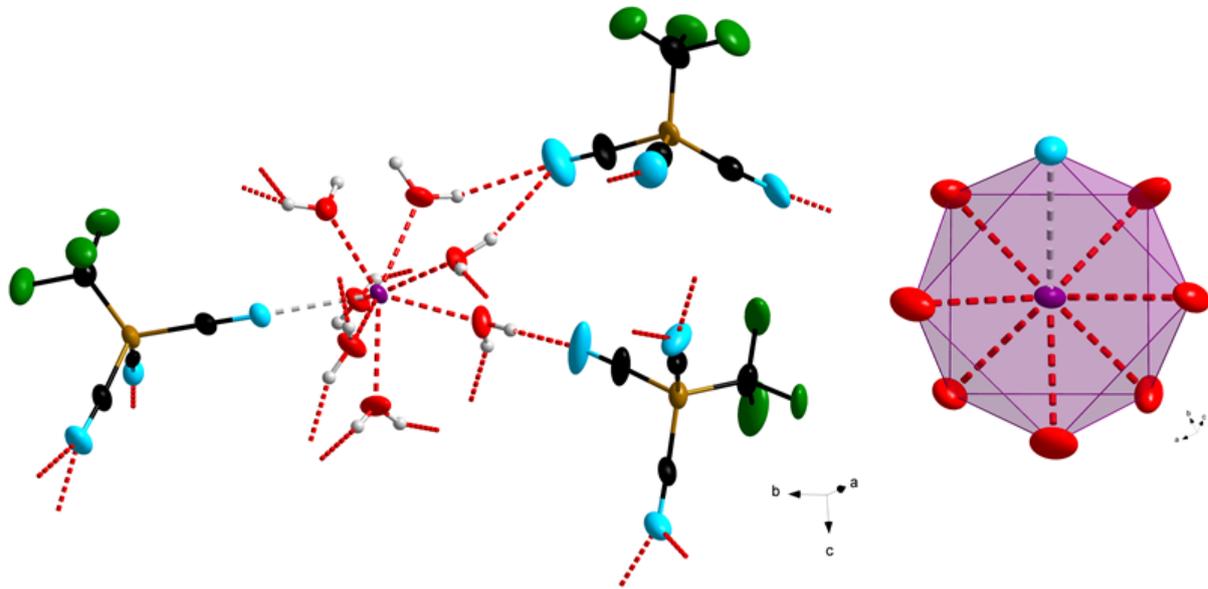


**Abbildung 59:** Koordinationssphäre des  $\text{Ho}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $\text{[Ho}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_7\cdot 1.23\text{H}_2\text{O}$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; der Übersichtlichkeit halber wurden die Wassermoleküle der zweiten Koordinationssphäre nicht abgebildet).

**Abbildung 60** zeigt einen Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\text{[Er}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_7\cdot 1.34\text{H}_2\text{O}$  im Kristall, sowie die Koordinationssphäre des Erbiumkations. Wie schon in der verwandten Holmiumstruktur weist das  $\text{Er}^{3+}$ -Kation eine Koordinationszahl von acht auf und ist von einem Cyanoborat-Anion und sieben Wassermolekülen in Form eines quadratischen Antiprisma umgeben. Der  $\text{Er}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstand beträgt  $2.473(3) \text{ \AA}$  und ist somit kürzer als in  $\text{[Ho}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_7\cdot 1.23\text{H}_2\text{O}$ . Dies ist, wie bereits oben erwähnt, auf den geringeren Ionenradius des  $\text{Er}^{3+}$ -Kations im Vergleich zu dem  $\text{Ho}^{3+}$ -Kation zurückzuführen.<sup>[49]</sup> Die Verringerung der Ionenradien in der Reihe  $\text{La}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{Er}^{3+}$  ist auch der Grund für die Ausbildung eines anderen Strukturmotivs in  $\text{[Ln}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_7\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, n = 1.23$ ;  $\text{Ln} = \text{Er}, n = 1.34$ ) im Vergleich zu  $\text{[Ln}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_4(\text{H}_2\text{O})_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, n = 0.28$ ;  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, n = 0$ ). In dieser Reihe steigt die Ladungsdichte am Seltenerdmetallkation von  $\text{La}^{3+}$  zu  $\text{Er}^{3+}$ , was die bevorzugte Koordination von Wassermolekülen über das Sauerstoffatom im Gegensatz zur Koordination der  $[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen über die Stickstoffatome mittels des HSAB-Prinzips erklärt.<sup>[76]</sup>

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

In **Tabelle 4** sind ausgewählte Bindungsparameter der Molekülstrukturen im Kristall von Seltenerdmetallcyanoboraten mit dem  $[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anion zusammengefasst.



**Abbildung 60:** Koordinationssphäre des  $\text{Er}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $[\text{Er}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot 1.34\text{H}_2\text{O}$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; der Übersichtlichkeit halber wurden die Wassermoleküle der zweiten Koordinationssphäre nicht abgebildet).

**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den Molekülstrukturen von  ${}^2_{\infty}[(\text{H}_3\text{O})\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}]$  und von Seltenerdmetallcyanoboraten des Typs  ${}^3_{\infty}[\text{Ln}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}; n = 4, 7$ ).

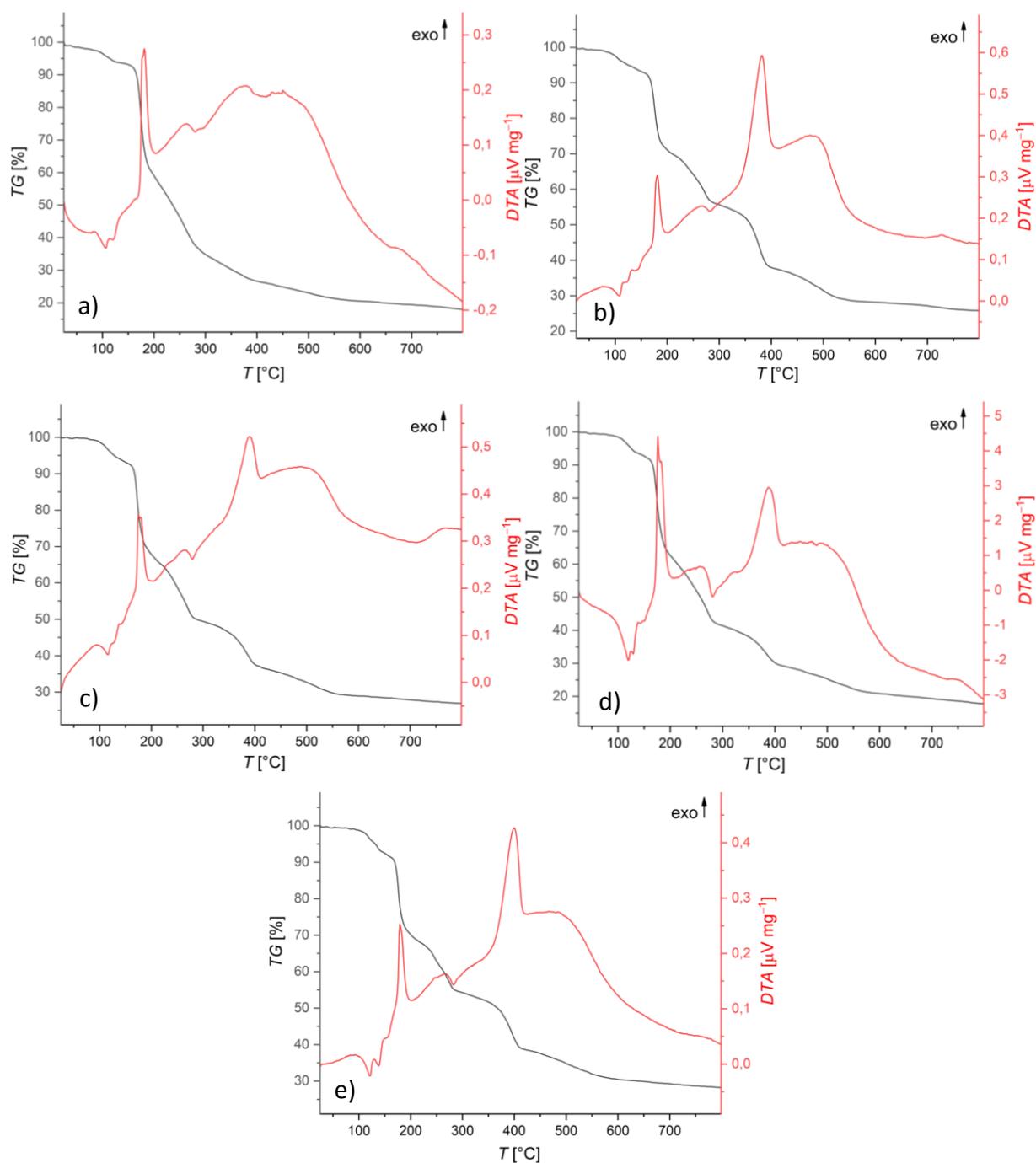
	(H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub>	La <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	Eu <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	Gd <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	Ho <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub>	Er <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub>
<b>d(H···N)</b>	1.67(4)	-	-	-	-	-
<b>d(Ln···N)<sub>min</sub></b>	-	2.645(3)	2.540(2)	2.527(3)	2.480(5)	2.473(3)
<b>d(Ln···N)<sub>max</sub></b>	-	2.681(3)	2.563(2)	2.550(3)	-	-
<b>d(Ln···O)<sub>min</sub></b>	-	2.493(2)	2.396(2)	2.383(2)	2.327(4)	2.312(3)
<b>d(Ln···O)<sub>max</sub></b>	-	2.532(3)	2.490(2)	2.487(3)	2.354(4)	2.342(3)
<b>d(N≡C)<sub>min</sub></b>	1.140(4)	1.134(5)	1.111(3)	1.134(1)	1.123(9)	1.132(2)
<b>d(N≡C)<sub>max</sub></b>	1.140(4)	1.148(5)	1.158(9)	1.160(6)	1.152(9)	1.144(9)
<b>d(C<sub>CN</sub>-B)<sub>min</sub></b>	1.591(4)	1.582(5)	1.574(5)	1.573(6)	1.48(2)	1.55(1)
<b>d(C<sub>CN</sub>-B)<sub>max</sub></b>	1.591(4)	1.595(5)	1.642(8)	1.630(9)	1.62(2)	1.60(2)
<b>d(C<sub>CF<sub>3</sub></sub>-B)<sub>min</sub></b>	1.630(8)	1.610(6)	1.619(6)	1.62(1)	1.58(3)	1.59(3)
<b>d(C<sub>CF<sub>3</sub></sub>-B)<sub>max</sub></b>	1.630(8)	1.618(5)	1.62(1)	1.629(9)	1.61(1)	1.67(1)
<b>d(C-F)<sub>min</sub></b>	1.344(3)	1.332(4)	1.33(2)	1.34(1)	1.32(2)	1.204(7)
<b>d(C-F)<sub>max</sub></b>	1.344(3)	1.356(4)	1.37(2)	1.37(1)	1.37(2)	1.407(6)
<b>∠(H-N-C)</b>	175.9(9)	-	-	-	-	-
<b>∠(Ln-N-C)<sub>min</sub></b>	-	150.4(3)	168.4(2)	168.4(3)	174.6(5)	174.8(3)
<b>∠(Ln-N-C)<sub>max</sub></b>	-	173.9(3)	172.8(3)	170.9(2)	-	-
<b>∠(N-C-B)<sub>min</sub></b>	179.2(3)	175.8(4)	174.6(2)	174.8(3)	172(2)	175.7(8)
<b>∠(N-C-B)<sub>max</sub></b>	179.2(3)	179.4(4)	178.8(5)	178.2(7)	179.1(8)	179.7(4)
<b>∠(C-B-C)<sub>min</sub></b>	109.7(2)	106.7(3)	108.2(3)	107.8(5)	107.8(6)	107.2(6)
<b>∠(C-B-C)<sub>max</sub></b>	109.7(2)	114.1(3)	112.0(2)	112.1(2)	114.1(1)	111.8(7)
<b>∠(B-C-F)<sub>min</sub></b>	112.7(1)	112.5(3)	110.9(9)	112.0(6)	109(3)	106.6(4)
<b>∠(B-C-F)<sub>max</sub></b>	112.7(1)	113.8(3)	117(1)	115(1)	119(2)	116.4(5)
<b>∠(F-C-F)<sub>min</sub></b>	106.0(1)	105.6(3)	104(1)	104.7(9)	103(2)	102.1(4)
<b>∠(F-C-F)<sub>max</sub></b>	106.0(1)	106.1(3)	114.5(5)	106.1(6)	108(2)	114.6(5)

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

Wie das Edukt  $(\text{H}_3\text{O})_4$  wurden auch die Seltenerdmetallkomplexe  $\text{Ln}_4\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, n = 6; \text{Ln} = \text{Gd}, n = 4; \text{Ln} = \text{Ho}, n = 5; \text{Ln} = \text{Er}, n = 7$ ) hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften untersucht. Die entsprechenden DTA-TG-Kurven sind in **Abbildung 61** gezeigt. In allen DTA-TG-Kurven können zwei endotherme Prozesse im Bereich von 90–100 °C beobachtet werden, die mit einem Masseverlust von 3–5% verbunden sind. Dieser Masseverlust lässt auf die Freisetzung von ein bis zwei Äquivalenten Wasser schließen. Die Zersetzung aller Verbindungen beginnt in einem Temperaturbereich von 160–170 °C und ist mit einer Reihe an exothermen Prozessen verbunden. Zusätzlich setzt in diesem Temperaturbereich ein weiterer Masseverlust von bis zu 80% in mehreren Schritten ein. Eine Zusammenstellung aller Onset-Temperaturen des Wasserverlustes, sowie der Zersetzungstemperaturen der Verbindungen  $\text{Ln}_4\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, n = 6; \text{Ln} = \text{Gd}, n = 4; \text{Ln} = \text{Ho}, n = 5; \text{Ln} = \text{Er}, n = 7$ ) ist in **Tabelle 5** gegeben.

**Tabelle 5:** Onset-Temperaturen des ersten endothermen Prozesses ( $T_{(\text{H}_2\text{O} \text{ Verlust})}$ ) und exothermen Prozesses ( $T_{(\text{Zersetzung})}$ ) in den thermischen Untersuchungen von  $\text{Ln}_4\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, n = 6; \text{Ln} = \text{Gd}, n = 4; \text{Ln} = \text{Ho}, n = 5; \text{Ln} = \text{Er}, n = 7$ ).

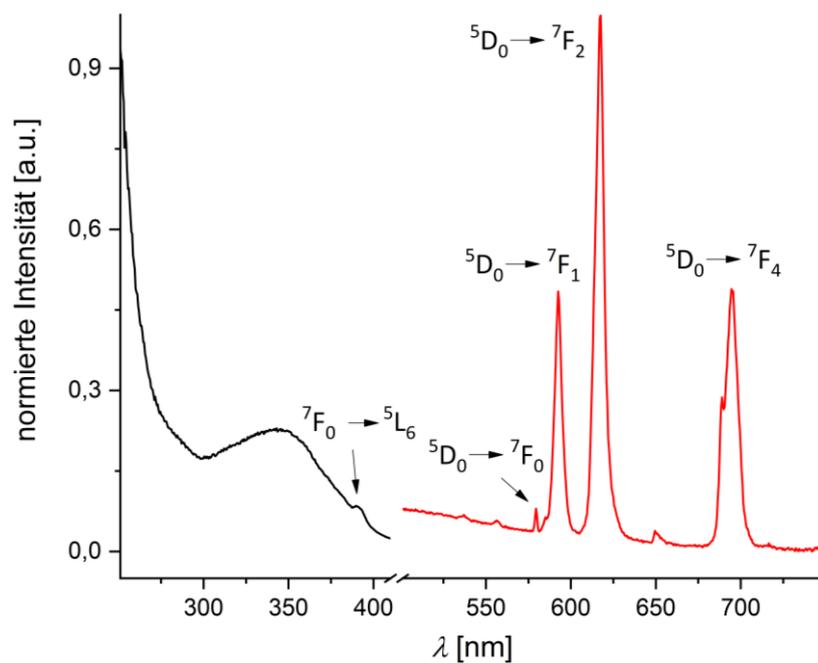
	$\text{La}_4\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Eu}_4\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Gd}_4\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{Ho}_4\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_5$	$\text{Er}_4\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_7$
$T_{(\text{H}_2\text{O} \text{ Verlust})}$ [°C]	90	90	100	95	100
$T_{(\text{Zersetzung})}$ [°C]	170	170	165	165	170



**Abbildung 61:** Differenzthermoanalyse (rot) und Thermogravimetrie (schwarz) von a)  $\text{La}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_6$ , b)  $\text{Eu}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_6$ , c)  $\text{Gd}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_4$ , d)  $\text{Ho}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_5$  und e)  $\text{Er}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_7$ .

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

Die Verbindung  $\text{Eu}_4(\text{H}_2\text{O})_6$  wurde hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften untersucht. Das erhaltene Anregungs-, sowie das Emissionsspektrum ist in **Abbildung 62** gezeigt. Im Anregungsspektrum kann lediglich schwach der  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ -Übergang bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 390 \text{ nm}$  detektiert werden. Im Emissionsspektrum hingegen können deutlich schärfere Banden für die charakteristischen 4f-4f-Übergänge für das  $\text{Eu}^{3+}$ -Kation gefunden werden. Das Intensitätsmaximum weist der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 617 \text{ nm}$  auf. Daneben können die Übergänge  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  und  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  bei Wellenlängen von  $\lambda = 579 \text{ nm}$ ,  $592 \text{ nm}$  und  $694 \text{ nm}$  detektiert werden.

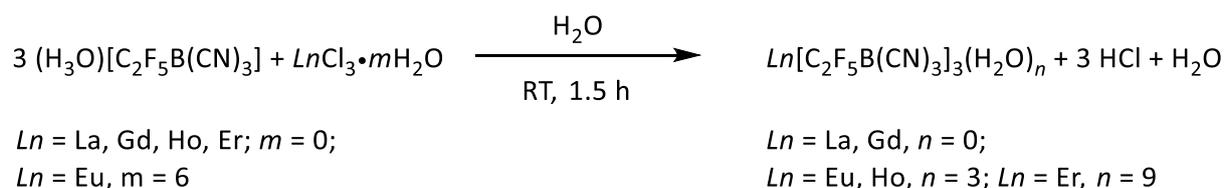


**Abbildung 62:** Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von  $\text{Eu}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3](\text{H}_2\text{O})_6$ .

### 3.1.6 Seltenerdmetallkomplexe mit dem Pentafluorethyltricyanoborat-Anion

Teile dieses Kapitels wurden in „Anhydrous, Homoleptic Lanthanide Frameworks with the Pentafluoroethyltricyanoborate Anion“, sowie in „Lanthanide trifluoromethyltricyanoborates: Synthesis, crystal structures and thermal properties“ veröffentlicht.<sup>[70, 77]</sup>

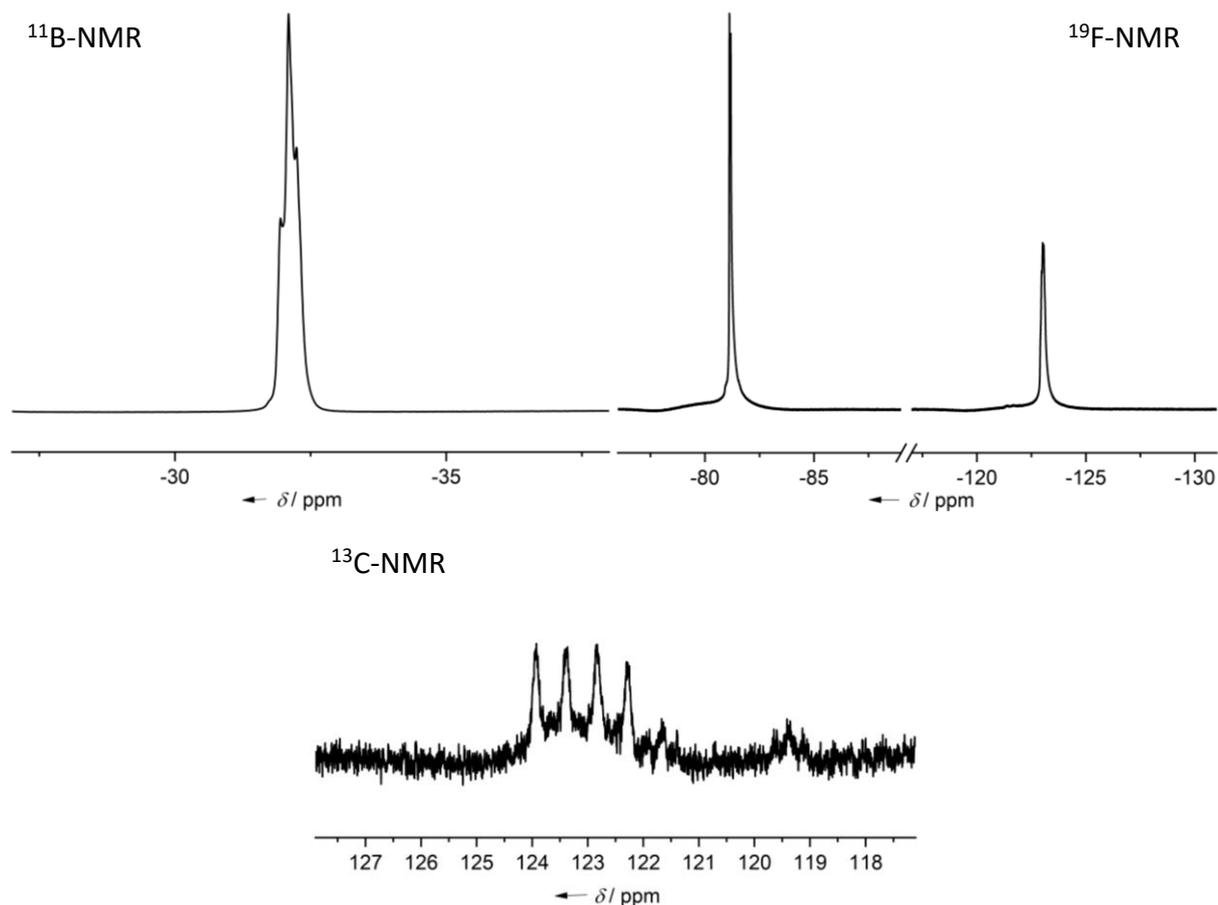
Seltenerdmetallkomplexe mit dem Pentafluorethyltricyanoborat-Anion wurden durch Metathese ausgehend von der Brønstedsäure  $(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$  ( $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{5}$ ) und dem jeweiligen Seltenerdmetallchlorid  $\text{LnCl}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Eu, Gd, Ho, Er}; m = 0, 6$ ), wie in **Schema 12** dargestellt, synthetisiert. Auf diesem Weg konnten Produkte des Typs  $\text{Ln}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Ln} = \text{La, Gd}, n = 0; \text{Ln} = \text{Eu, Ho}, n = 3; \text{Ln} = \text{Er}, n = 9$ ) ( $\text{Ln}\mathbf{5}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ) in Ausbeuten von 74–100% als amorphe Feststoffe isoliert werden.



**Schema 12:** Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Pentafluorethyltricyanoborat-Anion.

In **Abbildung 63** sind exemplarisch die  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von  $\text{Ho}\mathbf{5}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  gezeigt. In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Verbindungen  $\text{Ln}\mathbf{5}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Ln} = \text{La, Gd}, n = 0; \text{Ln} = \text{Eu, Ho}, n = 3; \text{Ln} = \text{Er}, n = 9$ ) ist jeweils ein Triplett mit Kopplungskonstanten von  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 24.0\text{--}25.2$  Hz im Verschiebungsbereich von  $\delta = -32.0$  bis  $-32.1$  ppm zu erkennen. Die Aufspaltung beruht auf der Kopplung des  $^{11}\text{B}$ -Kerns mit den  $^{19}\text{F}$ -Kernen der Fluoratome der  $\text{CF}_2$ -Gruppe. Die Signale der Kohlenstoffatome der Cyanogruppen können in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren als Quartetts bei Verschiebungen von  $\delta = 122.8\text{--}123.2$  ppm detektiert werden. Die Kopplungskonstante liegt im Bereich von  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 64.4\text{--}69.5$  Hz.

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

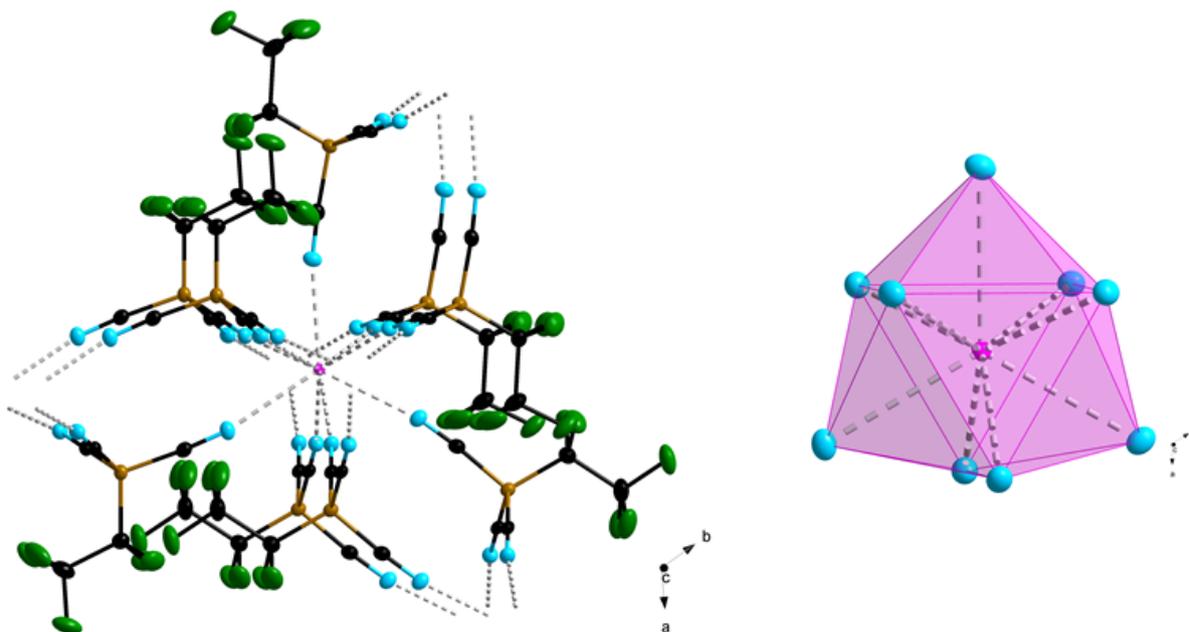


**Abbildung 63:**  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von  $\text{Ho}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3](\text{H}_2\text{O})_3$  in  $\text{DMSO-d}_6$ .

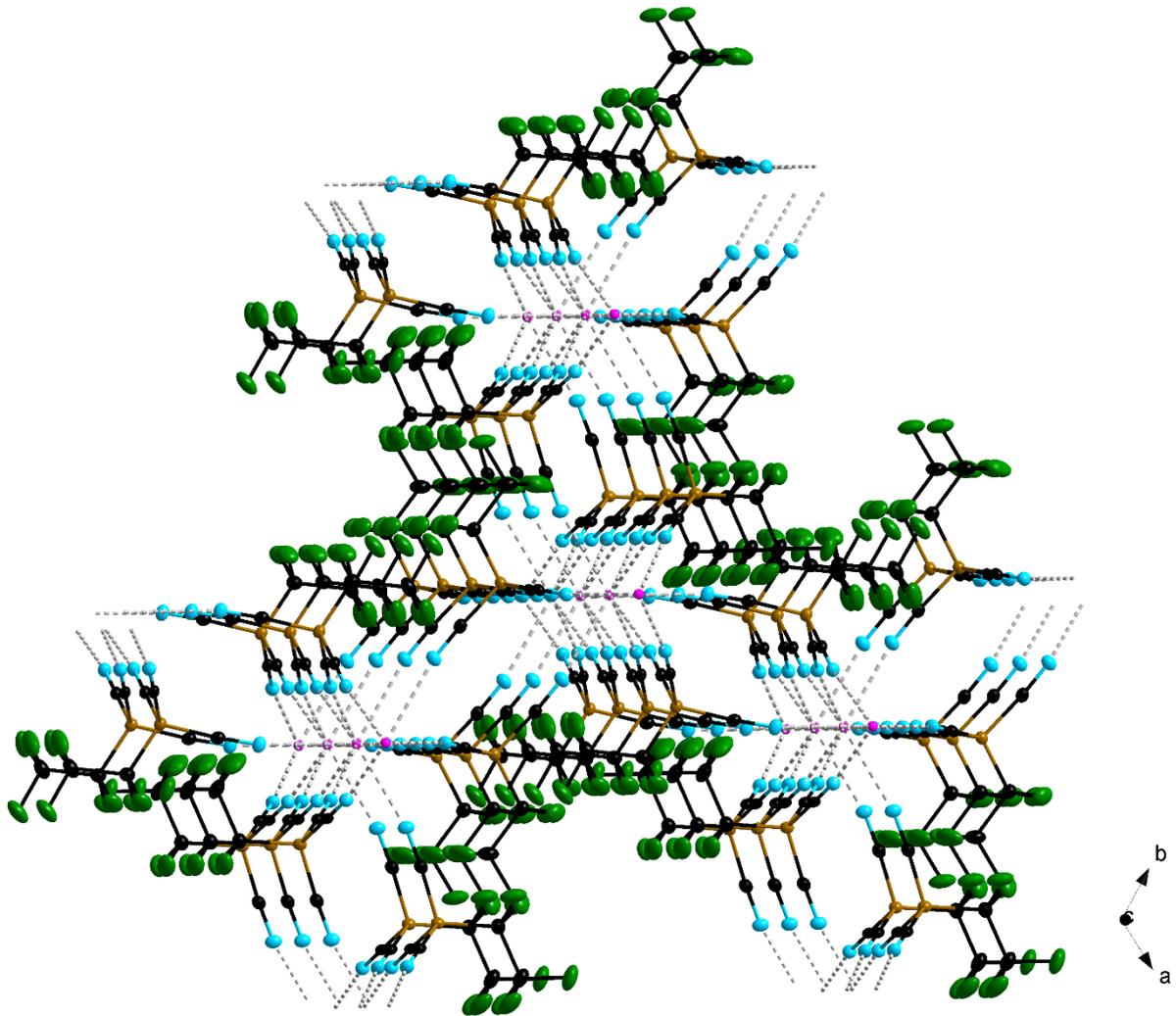
Die Signale der Kohlenstoffatome der Perfluoralkylgruppe konnten in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{Ho}_5\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  und  $\text{Er}_5\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_9$  jeweils als breite Signale bei Verschiebungen von  $\delta = 119.4$  bzw.  $124.0$  ppm ( $\text{CF}_2$ ) und  $\delta = 121.6$  bzw.  $126.2$  ppm ( $\text{CF}_3$ ) detektiert werden. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren aller Verbindungen zeigen zwei Signale. Eines liegt in einem Verschiebungsbereich von  $\delta = -81.2$  bis  $-80.5$  ppm und kann den Fluoratomen der  $\text{CF}_3$ -Gruppe zugeordnet werden. Lediglich im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{La}_5\text{}_3$  ist das Signal aufgrund der Kopplung der Fluoratome zu den Fluoratomen der  $\text{CF}_2$ -Gruppe als Duplett mit einer Kopplungskonstanten von  $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 6.5$  Hz aufgespalten. Die Signale der Fluoratome der  $\text{CF}_2$ -Gruppe können in einem Verschiebungsbereich von  $\delta = -122.4$  bis  $-123.0$  ppm als Quartett mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.0$  Hz detektiert werden.

Für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle von  $\text{La}_5\text{}_3$  konnten durch Rekristallisation von amorphem Material in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{EMIm}]\text{}_5$  erhalten werden. In Kooperation mit Dr. Sven Zotnick konnten Kristalle der Verbindung  $\text{La}_5\text{}_3$  über eine

ionothermale Syntheseroute erhalten werden. Dazu wurde Lanthannitratsexahydrat  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in [EMIm]5 fünf Stunden auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Kristallisation im Kühlschrank gelagert. Die Verbindung kristallisiert als dreidimensionales Koordinationspolymer  ${}^3[\text{La}_5\text{B}_3]$  in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/m$ . Die Koordinationssphäre des Lanthankations ist in **Abbildung 64** gezeigt. Das  $\text{La}^{3+}$ -Kation ist homoleptisch von neun  $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen umgeben. Diese bilden als Koordinationspolyeder um das Kation ein dreifach überkapptes trigonales Prisma. Die  $\text{La}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände betragen  $2.631(2)$  bzw.  $2.642(2)\text{ \AA}$ , was in guter Übereinstimmung mit anderen Seltenerdmetallcyanoboraten, wie dem  ${}^2[\text{La}\{\text{B}_2(\text{CN})_6\}_3(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}]$  ist.<sup>[35]</sup> Ein Ausschnitt aus der dreidimensionalen Netzwerkstruktur ist in **Abbildung 65** gezeigt. Weitere Bindungsparameter von  ${}^3[\text{La}_5\text{B}_3]$  können **Tabelle 6** entnommen werden.

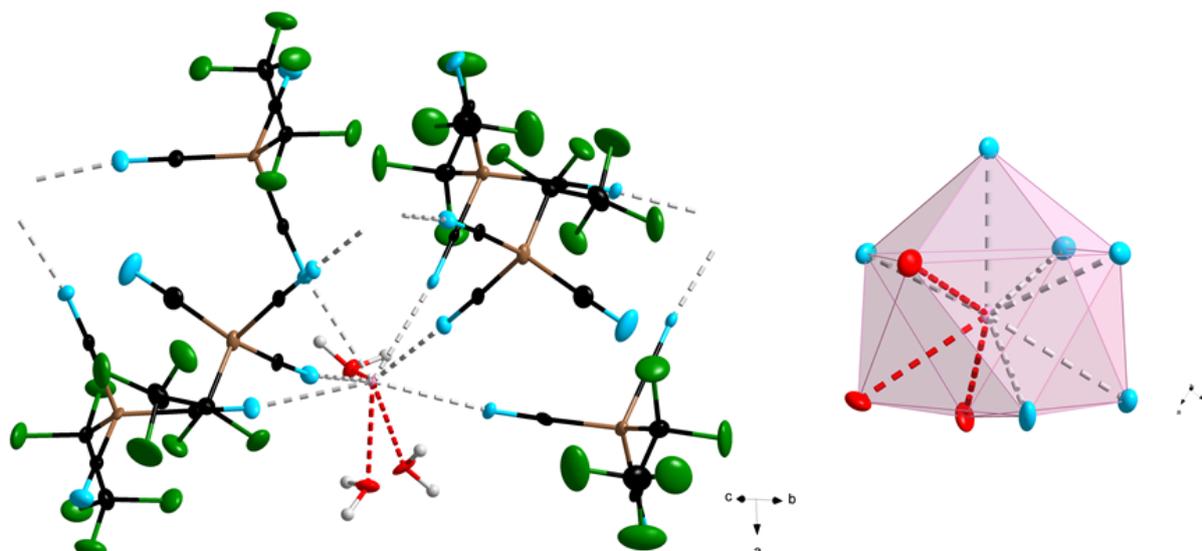


**Abbildung 64:** Koordinationssphäre des  $\text{La}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  ${}^3[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



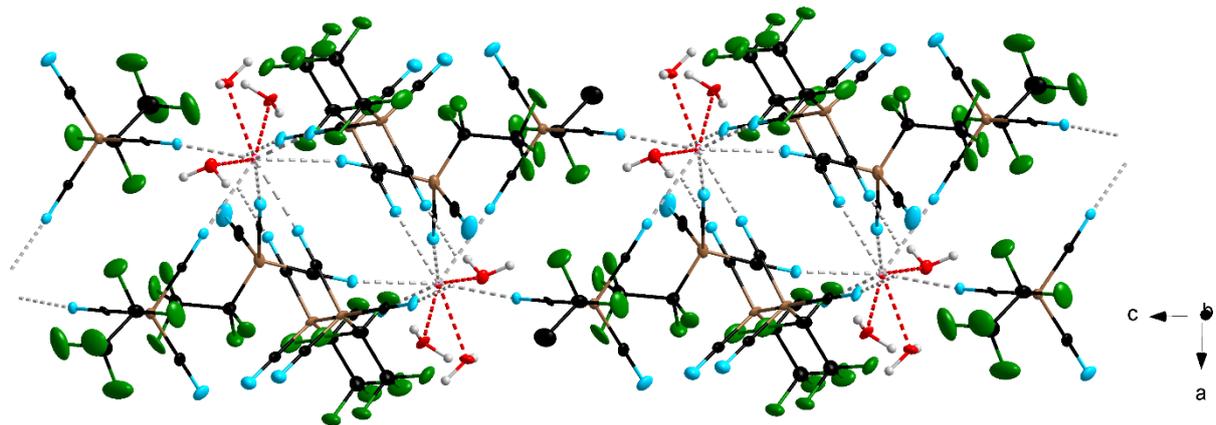
**Abbildung 65:** Ausschnitt des dreidimensionalen Netzwerkes in der Molekülstruktur von  $\overset{3}{\text{[La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Im Gegensatz zu der wasserfreien Verbindung  $\overset{3}{\text{[La5}_3]}$  wurden bei der Kristallisation der entsprechenden Europiumverbindung Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Eu}_5_3(\text{H}_2\text{O})_3$  erhalten. Diese Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  als dreidimensionales Koordinationspolymer  $\overset{3}{\text{[Eu}_5_3(\text{H}_2\text{O})_3]}$ . In **Abbildung 66** ist die Koordinationssphäre des Europiumkations dargestellt. Diese setzt sich aus sechs  $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen und drei Aqualiganden zusammen, sodass sich für  $\text{Eu}^{3+}$  eine Koordinationszahl von neun ergibt. Bei dem Koordinationspolyeder um das Kation handelt es sich um ein dreifach überkapptes trigonales Prisma.



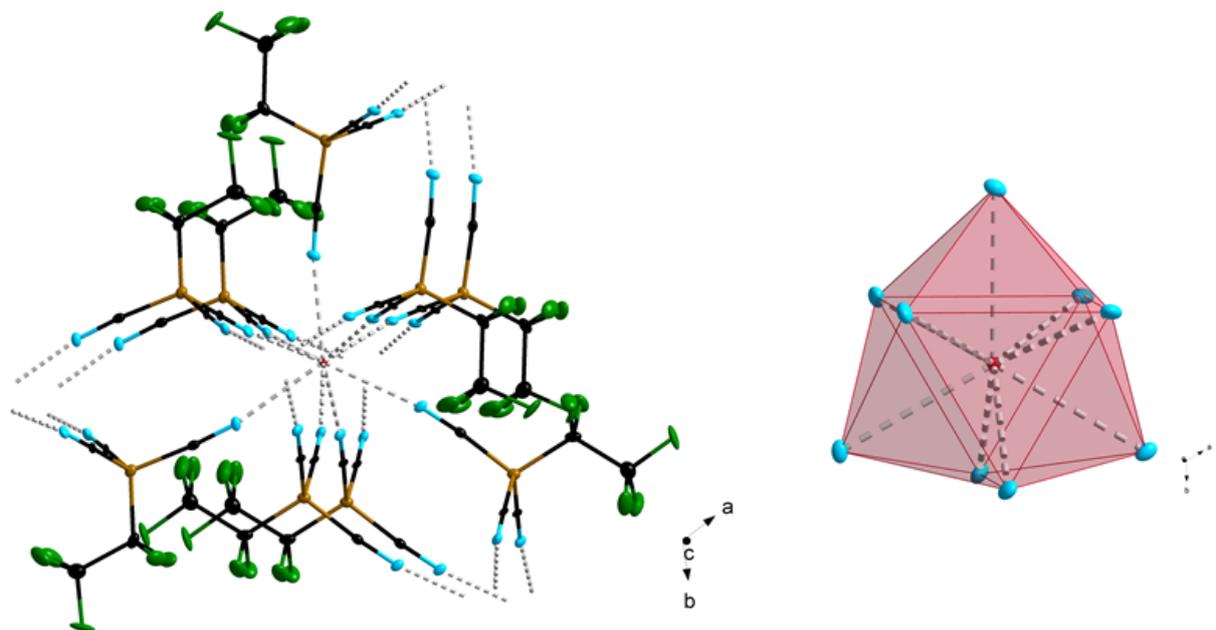
**Abbildung 66:** Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  ${}^3[\text{Eu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})_3]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Da jedes Anion durch die Koordination zweier Cyanogruppen zwei Kationenzentren miteinander verknüpft, kommt es zur Ausbildung von zweidimensionalen Schichten. Der  $\text{Eu}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstand beträgt  $2.518(5)\text{--}2.572(5)\text{ \AA}$  und ist damit kürzer als in  ${}^3[\text{La5}_3]$ . Die  $\text{Eu}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von  $2.390(5)\text{--}2.439(4)\text{ \AA}$ . Ein Querschnitt einer solchen Schicht ist in **Abbildung 67** gezeigt. Untereinander sind die einzelnen Schichten über  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Diese werden zwischen den Wasserstoffatomen der Aqualiganden und der dritten, nicht an ein Seltenerdmetallkation koordinierten, Cyanogruppe ausgebildet. Da die gemessenen Daten keine freie Verfeinerung der Wasserstoffatome zuließen, wird an dieser Stelle nicht der  $\text{N}\cdots\text{H}$ -, sondern der  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstand diskutiert. Diese liegen im Bereich von  $2.736(8)\text{--}2.796(7)\text{ \AA}$ , was deutlich kürzer im Vergleich zu anderen  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Bindungsabständen zwischen Nitrilen und Wasser ist.<sup>[78]</sup>



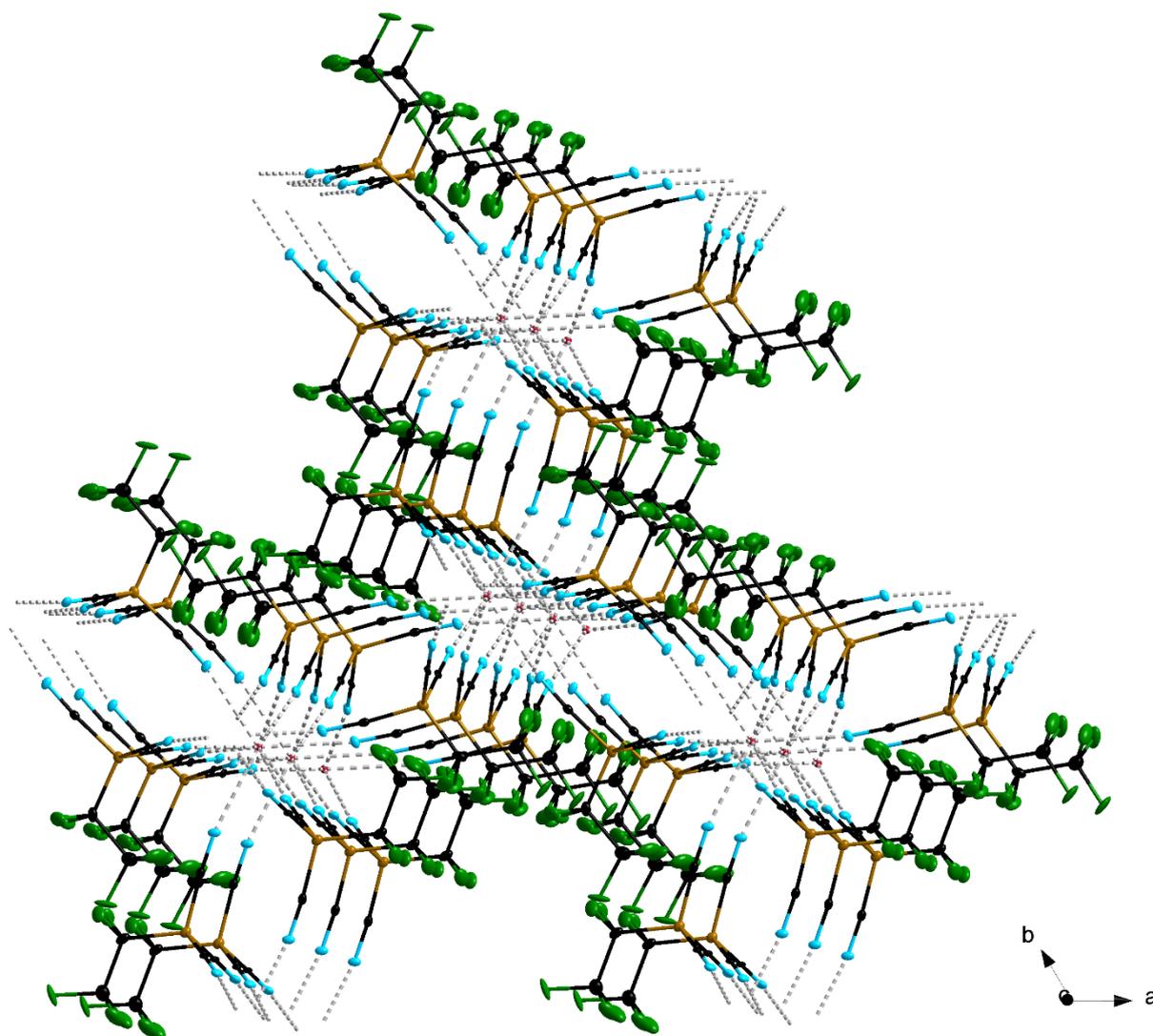
**Abbildung 67:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  ${}^3[\text{Eu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})_3]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Isostrukturell zu  ${}^3[\text{La}_5]$  kristallisiert  $\text{Gd}_5$  in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/m$  als dreidimensionales Koordinationspolymer  ${}^3[\text{Gd}_5]$ . **Abbildung 68** zeigt die Koordinationssphäre des Gadoliniumkations. Dieses ist ebenfalls dreifach überkappt trigonal prismatisch von neun Cyanoborat-Anionen umgeben.



**Abbildung 68:** Koordinationssphäre des  $\text{Gd}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  ${}^3[\text{Gd}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Gd $\cdots$ N-Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.517(4)–2.530(6) Å und sind im Vergleich zu den La $\cdots$ N-Bindungsabständen in  ${}^3\text{[La5}_3\text{]}$  verkürzt, was auf den geringeren Ionenradius von Gd $^{3+}$  im Vergleich zu La $^{3+}$  zurückzuführen ist.<sup>[49]</sup> Weitere Bindungsparameter dieser Molekülstruktur sind in **Tabelle 6** zusammengefasst. Ein Ausschnitt aus der dreidimensionalen Netzwerkstruktur von  ${}^3\text{[Gd5}_3\text{]}$  ist in **Abbildung 69** gezeigt.



**Abbildung 69:** Ausschnitt des dreidimensionalen Netzwerkes in der Molekülstruktur von  ${}^3\text{[Gd}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3\text{]}$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

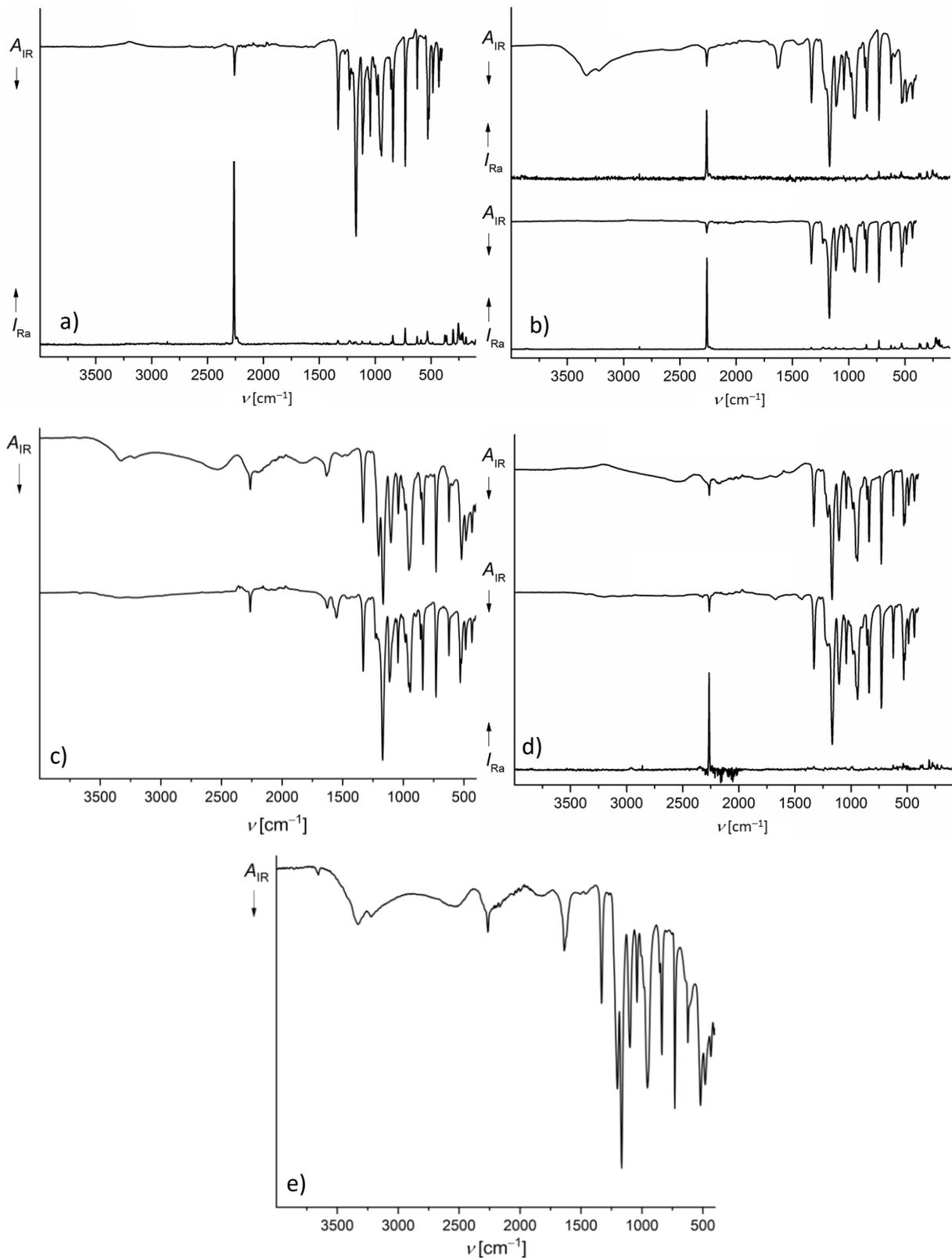
### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

**Tabelle 6:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den Molekülstrukturen von Seltenerdmetallcyanoboraten des Typs  ${}^3_{\infty}[Ln\{C_2F_5B(CN)_3\}_3(H_2O)_n]$  ( $Ln = La, Gd; n = 0; Ln = Eu, n = 3$ ).

	<b>La5<sub>3</sub></b>	<b>Eu5<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	<b>Gd5<sub>3</sub></b>
<b>d(Ln···N)<sub>min</sub></b>	2.631(3)	2.518(5)	2.517(4)
<b>d(Ln···N)<sub>max</sub></b>	2.642(2)	2.572(5)	2.530(6)
<b>d(Ln···O)<sub>min</sub></b>	-	2.390(4)	-
<b>d(Ln···O)<sub>max</sub></b>	-	2.439(4)	-
<b>d(N≡C)<sub>min</sub></b>	1.133(4)	1.129(8)	1.125(7)
<b>d(N≡C)<sub>max</sub></b>	1.140(3)	1.148(8)	1.147(5)
<b>d(C<sub>CN</sub>-B)<sub>min</sub></b>	1.593(3)	1.584(9)	1.590(6)
<b>d(C<sub>CN</sub>-B)<sub>max</sub></b>	1.598(4)	1.612(9)	1.600(9)
<b>d(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>-B)<sub>min</sub></b>	1.634(4)	1.635(9)	1.655(9)
<b>d(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>-B)<sub>max</sub></b>	1.634(4)	1.655(9)	1.655(9)
<b>d(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>-C<sub>CF<sub>3</sub></sub>)<sub>min</sub></b>	1.53(4)	1.508(9)	1.519(9)
<b>d(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>-C<sub>CF<sub>3</sub></sub>)<sub>max</sub></b>	1.53(4)	1.531(8)	1.519(9)
<b>d(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>-F)<sub>min</sub></b>	1.362(2)	1.362(8)	1.361(4)
<b>d(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>-F)<sub>max</sub></b>	1.362(2)	1.380(8)	1.361(4)
<b>d(C<sub>CF<sub>3</sub></sub>-F)<sub>min</sub></b>	1.329(4)	1.316(9)	1.332(7)
<b>d(C<sub>CF<sub>3</sub></sub>-F)<sub>max</sub></b>	1.336(3)	1.348(8)	1.336(5)
<b>∠(Ln-N-C)<sub>min</sub></b>	170.1(2)	168.4(5)	170.7(3)
<b>∠(Ln-N-C)<sub>max</sub></b>	170.3(2)	173.1(5)	171.5(5)
<b>∠(N-C-B)<sub>min</sub></b>	176.0(3)	176.6(6)	175.4(6)
<b>∠(N-C-B)<sub>max</sub></b>	179.6(2)	178.4(7)	179.0(5)
<b>∠(C-B-C)<sub>min</sub></b>	107.9(2)	107.3(5)	108.1(4)
<b>∠(C-B-C)<sub>max</sub></b>	109.5(2)	111.0(5)	110.1(5)
<b>∠(B-C<sub>CF<sub>2</sub></sub>-C<sub>CF<sub>3</sub></sub>)<sub>min</sub></b>	116.9(2)	117.1(5)	116.3(5)
<b>∠(B-C<sub>CF<sub>2</sub></sub>-C<sub>CF<sub>3</sub></sub>)<sub>max</sub></b>	116.9(2)	118.5(5)	116.3(5)
<b>∠(B-C<sub>CF<sub>2</sub></sub>-F)<sub>min</sub></b>	110.5(2)	108.9(5)	109.7(3)
<b>∠(B-C<sub>CF<sub>2</sub></sub>-F)<sub>max</sub></b>	110.5(2)	110.3(5)	109.7(3)
<b>∠(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>-C<sub>CF<sub>3</sub></sub>-F)<sub>min</sub></b>	110.7(2)	109.9(6)	110.8(4)
<b>∠(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>-C<sub>CF<sub>3</sub></sub>-F)<sub>max</sub></b>	113.1(3)	112.2(6)	112.7(5)
<b>∠(F-C<sub>CF<sub>2</sub></sub>-F)<sub>min</sub></b>	107.0(2)	106.5(5)	107.2(5)
<b>∠(F-C<sub>CF<sub>2</sub></sub>-F)<sub>max</sub></b>	107.0(2)	107.2(5)	107.2(5)
<b>∠(F-C<sub>CF<sub>3</sub></sub>-F)<sub>min</sub></b>	107.0(3)	107.2(6)	106.9(5)
<b>∠(F-C<sub>CF<sub>3</sub></sub>-F)<sub>max</sub></b>	107.5(2)	108.2(6)	107.7(4)

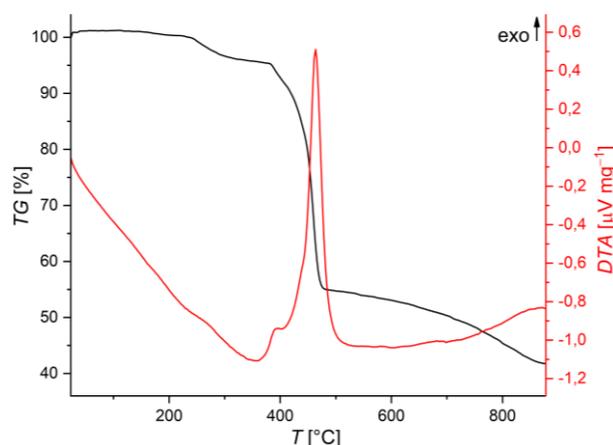
Wie die wasserhaltigen Verbindungen  $Ln2_3$  ( $Ln = La, Eu, Ho$ ) wurden auch die Seltenerdmetallkomplexe mit dem Pentafluorethyltricyanoborat-Anion  $Ln5_3(H_2O)_3$  ( $Ln = Eu, Ho$ ), zum vollständigen Verlust des Wassers fünf Tage bei 110 °C getrocknet. Dies konnte neben dem elementaranalytischen Nachweis auch IR-spektroskopisch bestätigt werden. In **Abbildung 70** sind die IR-Spektren von  $Ln5_3(H_2O)_n$  ( $Ln = La, Gd, n = 0; Ln = Eu, Ho, n = 0, 3; Ln = Er, n = 9$ ) dargestellt. In allen IR-Spektren kann eine scharfe Bande für die  $C\equiv N$ -Streckschwingung bei einer Wellenzahl von  $2263\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Im IR-Spektrum der korrespondierenden ionischen Flüssigkeit [EMIm]**5** wird diese Bande bei einer Wellenzahl von  $2208\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Die deutliche Verschiebung zu höheren Wellenzahlen lässt sich durch die Koordination der Cyanogruppen an das Seltenerdmetallkation erklären. In den, ebenfalls in **Abbildung 70** gezeigten Raman-Spektren von  $Ln5_3(H_2O)_n$  ( $Ln = La, Eu, Ho, n = 0, 3$ ) sind jeweils zwei Banden für die  $C\equiv N$ -Streckschwingung zu beobachten. In der Reihe  $La^{3+}, Eu^{3+}$ , und  $Ho^{3+}$  sind diese mit sinkendem Ionenradius des Kations zu geringfügig höheren Wellenzahlen verschoben, was auf eine Verstärkung der Koordinationsfähigkeit hin zum  $Ho^{3+}$ -Kation hindeutet. Ähnliche Beobachtungen werden für Acetonitrilkomplexe mit Seltenerdmetallkationen ( $Ln = La, Sm, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb$ ) gemacht.<sup>[50]</sup> In den IR-Spektren von amorphem Bulkmaterial von  $Ln5_3(H_2O)_n$  ( $Ln = Eu, Gd, Ho, n = 0, 3; Ln = Er, n = 9$ ) aufgenommenen Spektren sind außerdem breite Banden bei Wellenzahlen im Bereich von ca.  $3332\text{--}3520\text{ cm}^{-1}$  die aus der O–H-Streckschwingung von Wasser resultieren zu beobachten. Bei Wellenzahlen von  $1631$  und  $1617\text{ cm}^{-1}$  werden zusätzlich die H–O–H-Deformationsschwingungen detektiert. Daneben wird eine breite Bande im Bereich von ca.  $2500\text{ cm}^{-1}$  detektiert, die der O···H–O-Streckschwingung der Wassermoleküle, die in Wasserstoffbrückenbindungsmotive eingebaut sind, zugeordnet werden kann. Nach der oben beschriebenen Trocknung von  $Eu5_3(H_2O)_3$  und  $Ho5_3(H_2O)_3$ , bzw. der Rekristallisation von  $Gd5_3$  wurden diese Banden nicht mehr beobachtet, was auf einen vollständigen Wasserverlust schließen lässt.

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen



**Abbildung 70:** IR- und Raman-Spektren von a)  $La[C_2F_5B(CN)_3]_3$ , b)  $Eu[C_2F_5B(CN)_3]_3(H_2O)_3$  (oben) und  $Eu[C_2F_5B(CN)_3]_3$  (unten), c) amorphem  $Gd[C_2F_5B(CN)_3]_3$  (oben) und kristallinem  $Gd[C_2F_5B(CN)_3]_3$  (unten), d)  $Ho[C_2F_5B(CN)_3]_3(H_2O)_3$  (oben) und  $Ho[C_2F_5B(CN)_3]_3$  (unten) und e)  $Er[C_2F_5B(CN)_3]_3(H_2O)_9$ .

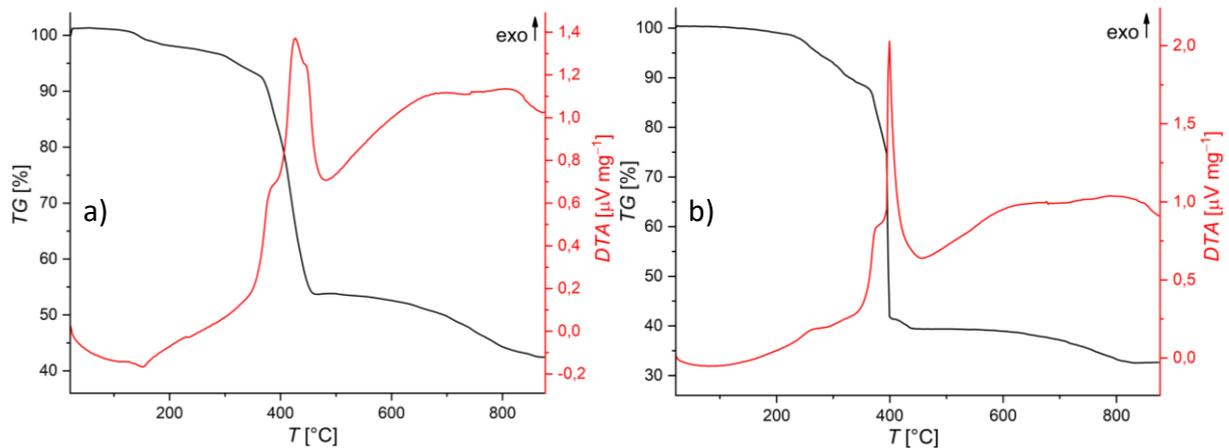
Die thermischen Eigenschaften von  $Ln_5_3(H_2O)_n$  ( $Ln = La, Eu, Ho; n = 0, 3$ ) wurden durch simultane Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) untersucht. **Abbildung 71** zeigt die DTA-TG-Kurven von  $La_5_3$ . Die Verbindung ist stabil bis über 200 °C. Die einsetzende Zersetzung wird durch einen schwachen exothermen Prozess ab einer Temperatur von 231 °C in Kombination mit einem Masseverlust von ca. 4% beobachtet. Weitere exotherme Prozesse beginnen bei einer Temperatur von 361 °C und resultieren in einem Gesamtmasseverlust von ca. 60%.



**Abbildung 71:** Differenzthermoanalyse (rot) und Thermogravimetrie (schwarz) von  $La[C_2F_5B(CN)_3]_3$ .

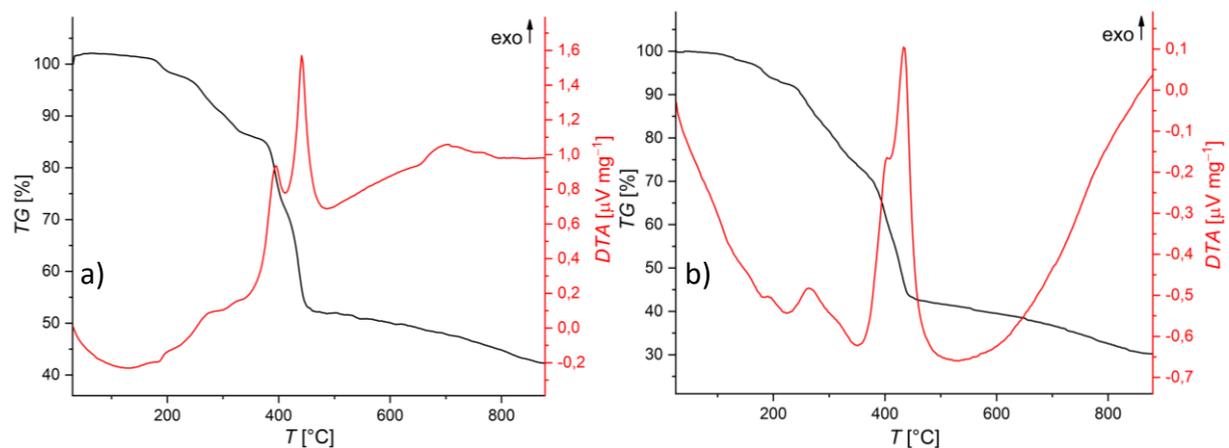
Ein anderer Kurvenverlauf wird bei der thermischen Untersuchung von  $Eu_5_3(H_2O)_3$  beobachtet. Bei einer Onset-Temperatur von 124 °C startet ein endothermer Prozess, der mit einem Masseverlust von ca. 3% einhergeht. Dieser kann dem Verlust der in den Komplex eingelagerten Wassermoleküle zugeordnet werden. Die Zersetzung setzt bei einer Temperatur von 229 °C ein und entspricht bei weiterer Temperaturerhöhung der Zersetzung von  $La_5_3$ . Auch das thermische Verhalten von  $Eu_5_3$  verläuft analog zu dem von  $La_5_3$ . Die DTA-TG-Kurven von  $Eu_5_3(H_2O)_n$  ( $n = 0, 3$ ) sind in **Abbildung 72** gezeigt.

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen



**Abbildung 72:** Differenzthermoanalyse (rot) und Thermogravimetrie (schwarz) von a)  $\text{Eu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_3$  und b)  $\text{Eu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_3$ .

Das thermische Verhalten von  $\text{Ho}_5(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 0, 3$ ) ist in **Abbildung 73** gezeigt. Die DTA-TG-Kurve der wasserhaltigen Verbindung zeigt einen endothermen Prozess bei einer Temperatur von  $166^\circ\text{C}$ , der mit einem Masseverlust von ca. 3% verbunden ist. Dies lässt auf den Verlust der Wassermoleküle ab dieser Temperatur schließen. Die Zersetzung der Verbindung beginnt bei einer Temperatur von  $246^\circ\text{C}$  und wird, wie schon für die Lanthan- und Europiumkomplexe beobachtet, durch einen schwachen exothermen Prozess indiziert. Auf diesen folgen weitere starke exotherme Prozesse, sodass bei einer Maximaltemperatur von  $800^\circ\text{C}$  lediglich 40% der Ausgangsmasse verbleiben.

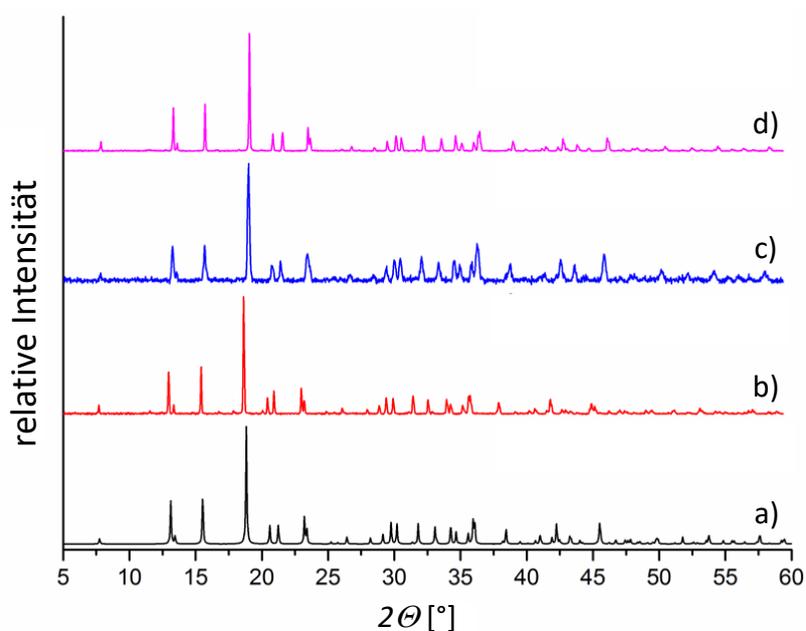


**Abbildung 73:** Differenzthermoanalyse (rot) und Thermogravimetrie (schwarz) von a)  $\text{Ho}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_3$  und b)  $\text{Ho}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_3$ .

Ein Vergleich des thermischen Verhaltens von  $\text{Ln}_5(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Ln} = \text{La}, n = 0; \text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho}, n = 0, 3$ ) mit den verwandten Verbindungen  $\text{Ln}_4(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, n = 6; \text{Ln} = \text{Gd}, n = 4; \text{Ln} = \text{Ho}, n = 5$ ;

$Ln = Er, n = 7$ ) zeigt, dass Seltenerdmetallkomplexe mit dem  $[C_2F_5B(CN)_3]^-$ -Anion eine deutlich höhere thermische Stabilität aufweisen im Vergleich zu Seltenerdmetallkomplexen mit dem  $[CF_3B(CN)_3]^-$ -Anion, was auf die stärkere B–C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-Bindung gegenüber der B–CF<sub>3</sub>-Bindung zurückzuführen ist.<sup>[5, 72-75, 79-80]</sup>

Ein weiterer Nachweis dafür, dass auch die Europium- und Holmiumverbindung wasserfrei erhalten wurden, wurde durch die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen der amorphen getrockneten Substanzen erbracht. In **Abbildung 74** ist das Pulverdiffraktogramm von La $5_3$ , das zum einen aus den röntgenkristallographischen Daten von  $\overset{3}{\text{La}}[La5_3]$  simuliert wurde und zum anderen experimentell aufgenommen wurde, gezeigt. Des Weiteren zeigt **Abbildung 74** die Pulverdiffraktogramme von Eu $5_3$  und Ho $5_3$ .



**Abbildung 74:** Pulverdiffraktogramme von a) dem aus den röntgenkristallographischen Daten simulierten Spektrum von  $\overset{3}{\text{La}}[La5_3]$ , b)  $La[C_2F_5B(CN)_3]_3$ , c)  $Eu[C_2F_5B(CN)_3]_3$  und d)  $Ho[C_2F_5B(CN)_3]_3$ .

Die gute Übereinstimmung aller Pulverdiffraktogramme zeigt die Phasenreinheit der Substanzen. Auf Basis dieser Ergebnisse wird deutlich, dass auch Eu $5_3$  und Ho $5_3$  isotyp zu  $\overset{3}{\text{La}}[La5_3]$  sind. Aus diesen Daten wurden weiterhin die Zellparameter der Verbindungen  $\overset{3}{\text{Ln}}[Ln5_3]$  ( $Ln = La, Eu, Ho$ ) bestimmt. **Tabelle 7** gibt eine Zusammenstellung dieser.

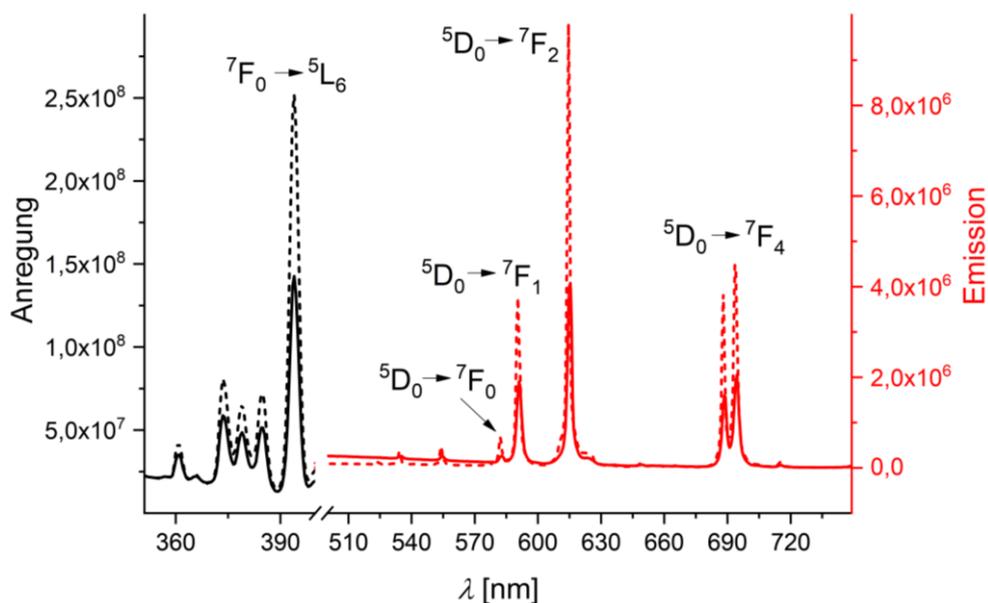
### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

**Tabelle 7:** Zellparameter von  ${}^3[Ln5_3]$  ( $Ln = La, Eu, Gd, Ho$ ); Zellkonstanten [ $\text{\AA}$ ] und Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ].

	$La5_3$	$Eu5_3$	$Gd5_3$	$Ho5_3$
$a = b$	13.1500(8)	12.957(1)	12.936(2)	12.9318(9)
$c$	8.4134(1)	8.2230(5)	8.184(1)	8.1782(1)
$V$	1259.9(2)	1193.8(2)	1185.9(4)	1184.4(2)

Wie zu erwarten nehmen die Zellparameter mit sinkendem Ionenradius ab. Auch die Zellparameter von  ${}^3[Gd[5]_3]$  fügen sich gut in diese Reihe ein.

Sowohl die wasserfreie Verbindung  $Eu5_3$ , als auch der korrespondierende Aquakomplex  $Eu5_3(H_2O)_3$  zeigen Photolumineszenz bei Anregung mit UV-Licht. Beide Anregungs- und Emissionsspektren sind in **Abbildung 75** gezeigt. Das Anregungsspektrum setzt sich aus  ${}^*S_1 \leftarrow S_0$ -Übergängen, sowie direkten  $4f-4f$ -Übergängen zusammen. Das Maximum findet sich bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 394$  nm, für den  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Übergang. Im Emissionsspektrum beider Verbindungen finden sich lediglich die für  $Eu^{3+}$  charakteristischen  $4f-4f$ -Übergänge. Der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 615$  nm zeigt die größte Intensität.

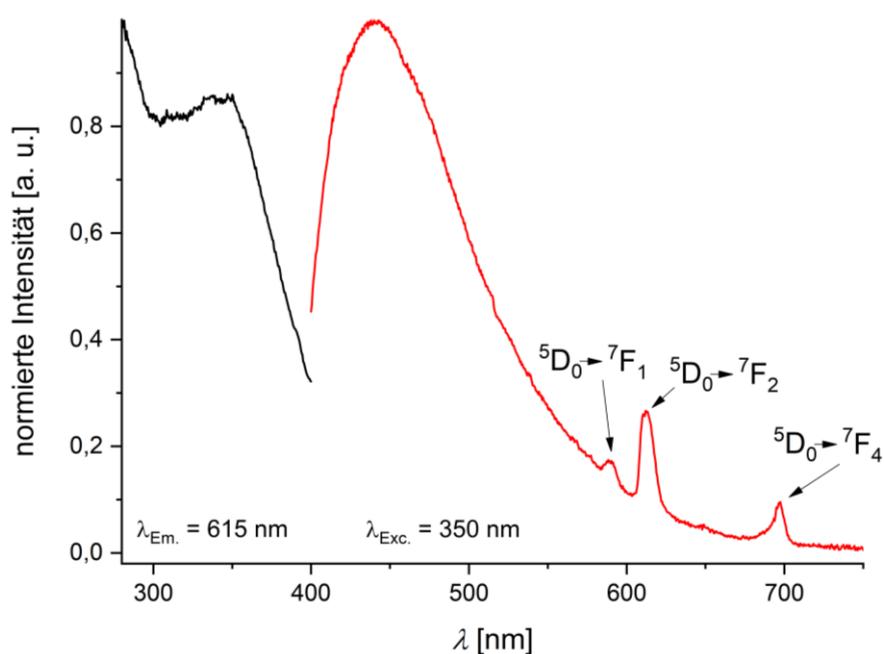


**Abbildung 75:** Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von  $Eu[C_2F_5B(CN)_3]_3(H_2O)_3$  (durchgezogene Linie) und  $Eu[C_2F_5B(CN)_3]_3$  (gestrichelte Linie).

Die Lumineszenz der wasserfreien Verbindung  $Eu5_3$  zeigt eine ca. 2.5-fache Intensität gegenüber der des Aquakomplexes  $Eu5_3(H_2O)_3$ . Dies lässt sich durch hohe Schwingungszustände der O-H-Gruppe des Wassers erklären, die zu einer Quenchung der

Lumineszenz führen.

Wie bereits in Kapitel 3.1.3 erwähnt, sind Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen - ausgenommen Seltenerdmetallkomplexe mit dem  $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion - augenscheinlich nicht in den korrespondierenden ionischen Flüssigkeiten löslich. Um eine Löslichkeit vollständig ausschließen zu können, wurde  $\text{Eu5}_3$  in  $[\text{EMIm}]\mathbf{5}$  suspendiert, das Gemisch filtriert und anschließend die Lumineszenz der ionischen Flüssigkeit gemessen. Wie in **Abbildung 76** zu sehen ist, zeigt das Lumineszenzspektrum von  $[\text{EMIm}]\mathbf{5}$  nach der Filtration zwar eine Dominanz der breiten Fluoreszenzbanden der ionischen Flüssigkeit, es können jedoch auch die typischen 4f–4f-Übergänge für das  $\text{Eu}^{3+}$ -Kation detektiert werden, was für eine geringe Löslichkeit von  $\text{Eu5}_3$  in  $[\text{EMIm}]\mathbf{5}$  spricht.

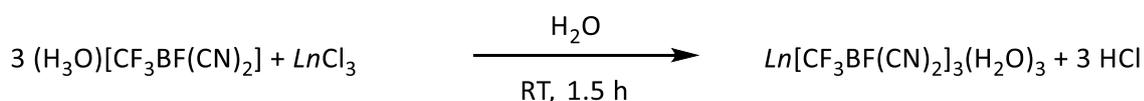


**Abbildung 76:** Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von  $\text{Eu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_3$  in  $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ .



### 3.1.7 Seltenerdmetallkomplexe mit dem Trifluormethylmonofluorodicyanoborat-Anion

Durch die Umsetzung der Brønstedsäure  $(\text{H}_3\text{O})[\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$  ( $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{6}$ ) mit den Seltenerdmetallchloriden  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ho}$ ) wurden **Schema 13** folgend Seltenerdmetallkomplexe des Typs  $\text{Ln}[\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ho}$ ) erhalten. Die Produkte konnten in Ausbeuten von 59–92% isoliert werden. Der jeweilige Wassergehalt wurde durch elementaranalytische Untersuchungen bestimmt.

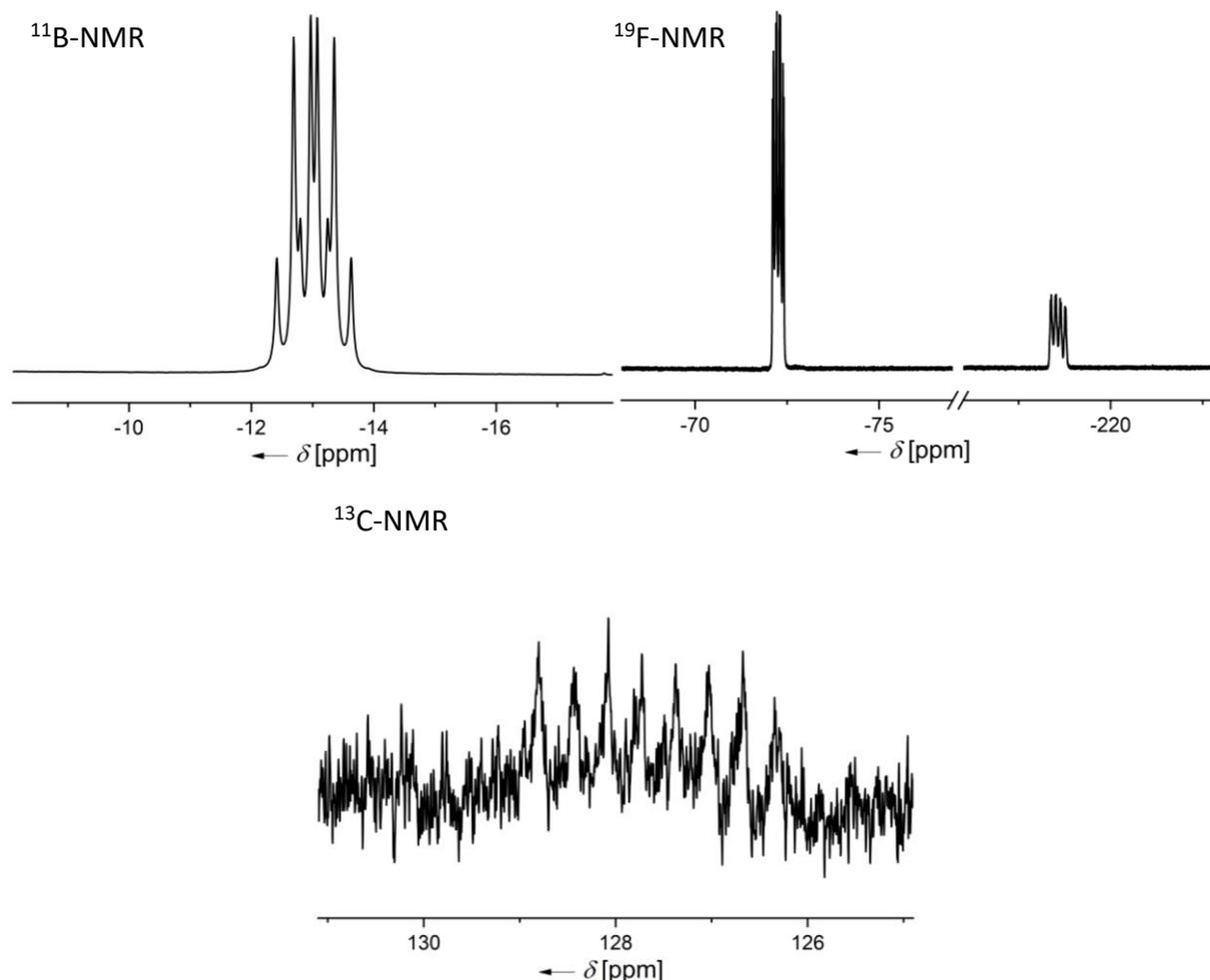


$\text{Ln} = \text{La, Ho}$

**Schema 13:** Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Trifluormethylmonofluorodicyanoborat-Anion.

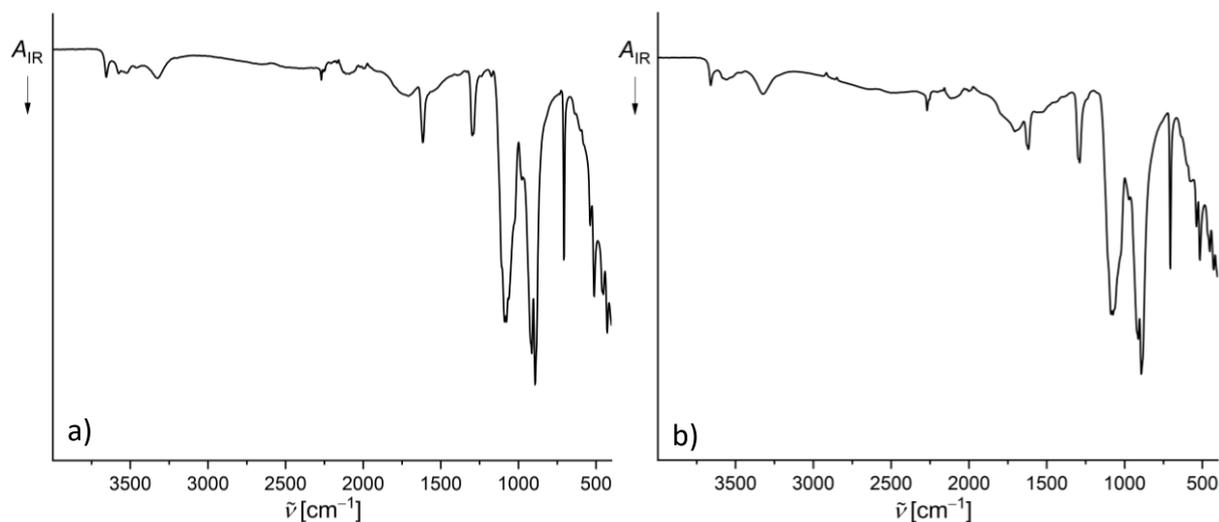
**Abbildung 77** zeigt exemplarisch das  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{La}\mathbf{6}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindungen findet sich bei Verschiebungen von  $\delta = -13.0$  ppm ( $\text{Ln} = \text{La}$ ) bzw.  $-13.1$  ppm ( $\text{Ln} = \text{Ho}$ ) ein Dublett von Quartetts das Kopplungskonstanten im Bereich von  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 49.2\text{--}49.4$  Hz und  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 35.4$  Hz aufweist. Die Signale der Kohlenstoffatome der Cyanogruppen der Anionen werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei Verschiebungen von  $\delta = 127.6$  ppm für die Lanthanverbindung als Quartett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 73.4$  Hz und  $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.8$  Hz detektiert. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Ho}\mathbf{6}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  ist dieses Signal aufgrund des Paramagnetismus von  $\text{Ho}^{3+}$  stark verbreitert und kann bei einer Verschiebung von  $\delta = 141.1$  ppm gefunden werden. Die Signale der Fluoratome der  $\text{CF}_3$ -Gruppe werden in  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren bei einer Verschiebung von  $\delta = -72.3$  ppm als Quartett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 35.3$  Hz und  $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 8.8$  Hz detektiert. Zusätzlich findet sich bei einer Verschiebung von  $\delta = -218.6$  ppm ein Quartett von Quartetts für die am Boratom gebundenen Fluoratome. Die Kopplungskonstanten liegen im Bereich von  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 48.5\text{--}49.7$  Hz und  $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 8.6\text{--}8.7$  Hz.

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen



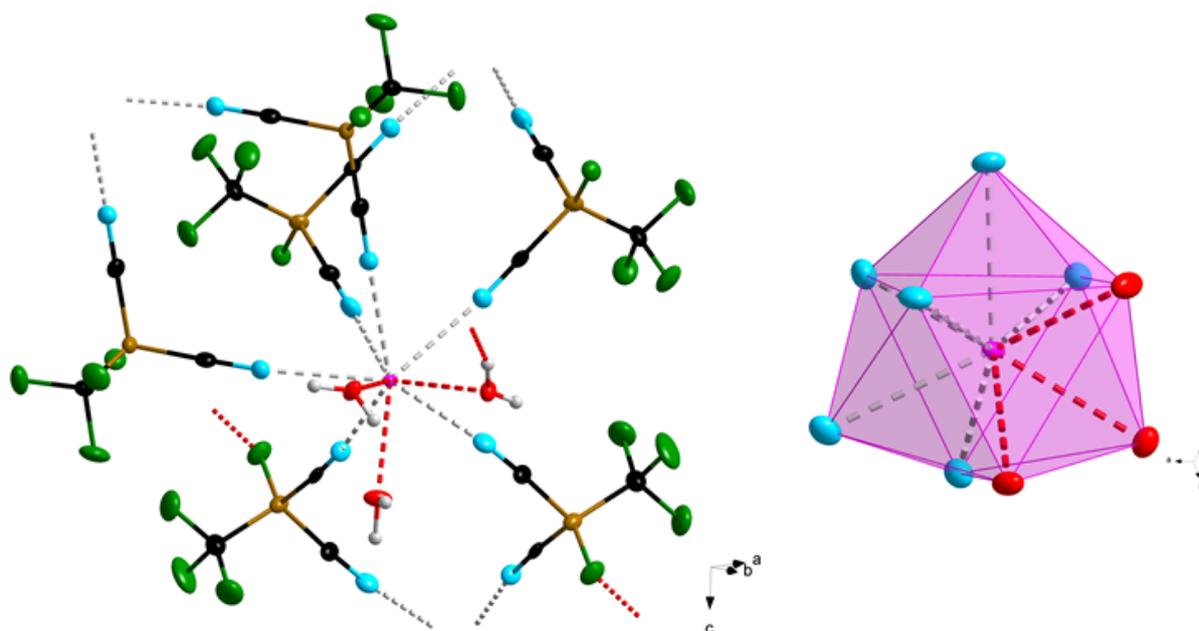
**Abbildung 77:**  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von  $\text{La}[\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_3$  in  $\text{DMSO-d}_6$ .

**Abbildung 78** zeigt die durch IR-Spektroskopie erhaltenen Spektren der Seltenerdmetallkomplexe mit dem Trifluormethylmonofluorodicyanoborat-Anion. Beide Spektren wurden von amorphem Bulkmaterial aufgenommen. In beiden Spektren kann bei einer Wellenzahl von 2259 bzw. 2269  $\text{cm}^{-1}$  eine Bande detektiert werden, die der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann. Diese sind im Vergleich zum Kaliumsalz **K6** durch die Koordination an die Seltenerdmetallkationen zu höheren Wellenzahlen verschoben.<sup>[21]</sup> Des Weiteren werden diverse breite Banden bei Wellenzahlen im Bereich von 3321–3660  $\text{cm}^{-1}$  detektiert, die aus O–H-Streckschwingungen der eingelagerten Wassermoleküle resultieren. Bei Wellenzahlen im Bereich von 1612–1619  $\text{cm}^{-1}$  können die Deformationsschwingungen von Wasser detektiert werden.



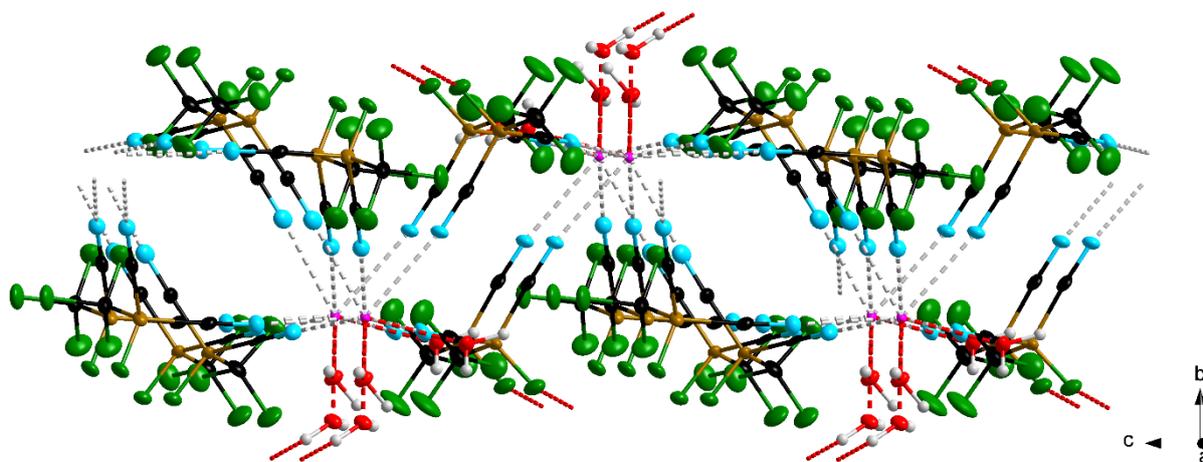
**Abbildung 78:** IR-Spektren von a)  $La[CF_3BF(CN)_2]_3(H_2O)_3$  und b)  $Ho[CF_3BF(CN)_2]_3(H_2O)_3$ .

Durch Kristallisation von  $La_6_3(H_2O)_3$  in Wasser konnten für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert als dreidimensionales Koordinationspolymer  $\infty[La\{CF_3BF(CN)_2\}_3(H_2O)_3]$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$ . Die Koordinationssphäre des  $La^{3+}$ -Kations ist in **Abbildung 79** gezeigt.



**Abbildung 79:** Koordinationssphäre des  $La^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $\infty[La\{CF_3BF(CN)_2\}_3(H_2O)_3]$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

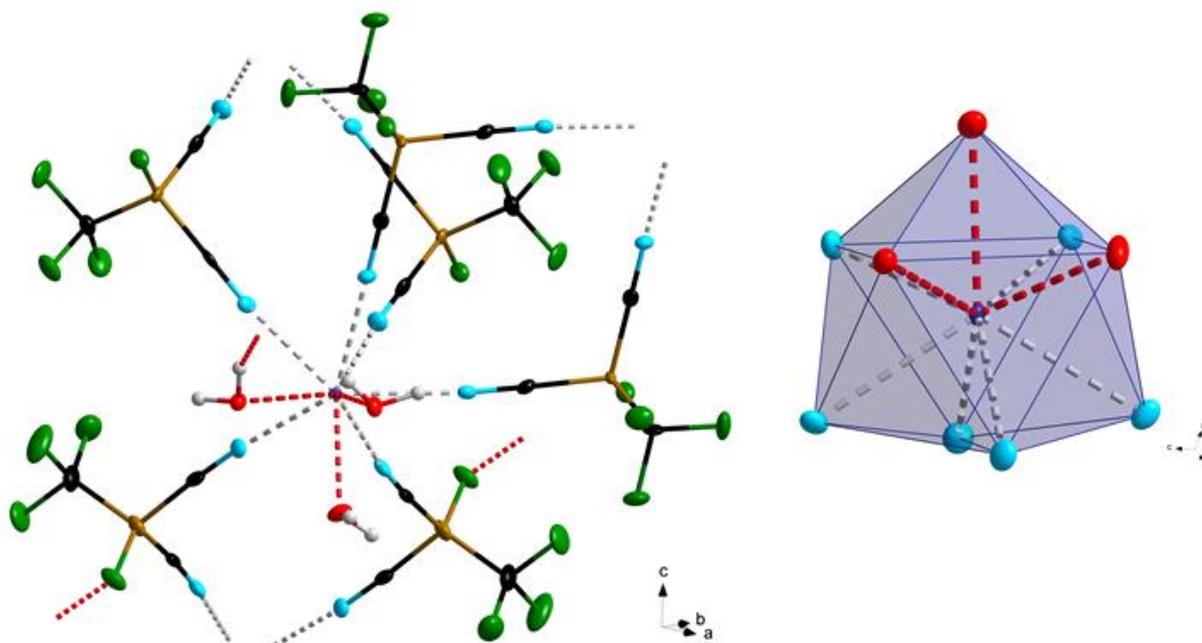
Das  $\text{La}^{3+}$ -Kation ist in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas von sechs  $[\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen und drei Aqualiganden umgeben und weist somit die Koordinationszahl neun auf. Jedes Anion verbrückt über seine beiden Cyanogruppen zwei Kationen miteinander. Die  $\text{La}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.629(5)–2.684(4) Å, die  $\text{La}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstände im Bereich von 2.511(4)–2.535(4) Å. Durch dieses Koordinationsmuster kommt es zur Ausbildung von zweidimensionalen Schichten. Ein Querschnitt einer solchen Schicht ist in **Abbildung 80** gezeigt.



**Abbildung 80:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  ${}^3[\text{La}\{\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

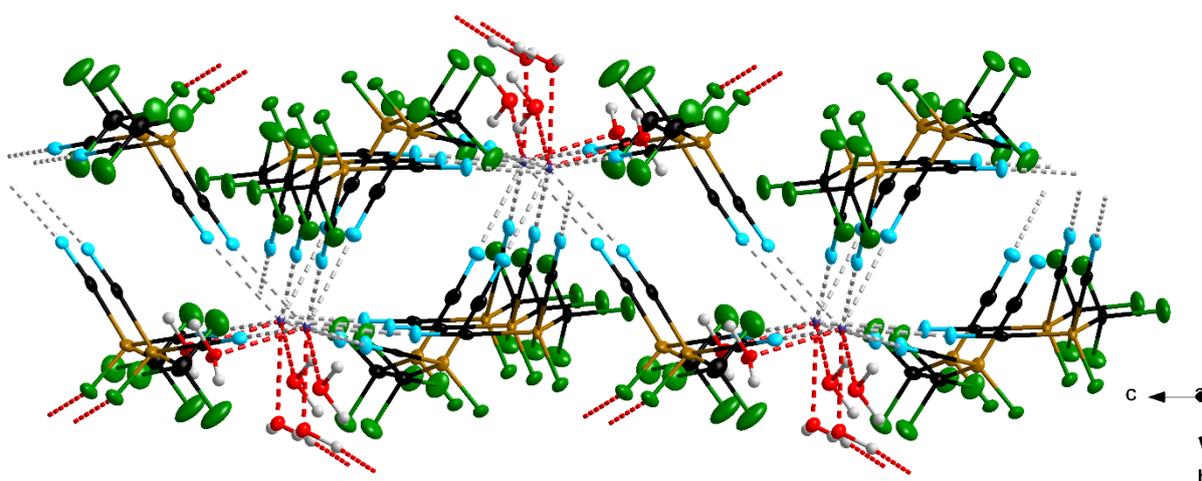
Einen weiteren Beitrag zur Ausbildung einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur haben  $\text{F}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen, die zwischen den Wasserstoffatomen der Aqualiganden und den am Boratom gebundenen Fluoratomen ausgebildet werden. Der  $\text{F}\cdots\text{H}$ -Bindungsabstand beträgt 1.91(7) Å und der entsprechende  $\text{F}\cdots\text{O}$ -Abstand beträgt 2.734(5) Å. Diese  $\text{F}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfen die einzelnen Schichten zu einem dreidimensionalen Koordinationspolymer.

Ebenfalls durch Kristallisation aus einer wässrigen Lösung von  $\text{Ho}_6\text{H}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  konnten für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignete Kristalle dieser Verbindung erhalten werden. Sie kristallisiert isostrukturell zu  ${}^3[\text{La}_6\text{H}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  als dreidimensionales Koordinationspolymer  ${}^3[\text{Ho}\{\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ . Die Koordinationssphäre des  $\text{Ho}^{3+}$ -Kations ist in **Abbildung 81** dargestellt.



**Abbildung 81:** Koordinationssphäre des  $\text{Ho}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  ${}^3[\text{Ho}\{\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die  $\text{Ho}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände sind mit  $2.470(5)$ – $2.505(5)$  Å kürzer als in der analogen Lanthanstruktur. Auch die  $\text{Ho}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstände sind mit  $2.368(4)$ – $2.413(4)$  Å deutlich verkürzt. Die zwischen den einzelnen Schichten gebildeten  $\text{F}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen haben eine Länge von  $1.931(4)$  Å und der entsprechende  $\text{F}\cdots\text{O}$ -Abstand beträgt  $2.756(5)$  Å. Ein Querschnitt einer solchen Schicht ist in **Abbildung 82** gezeigt.



**Abbildung 82:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  ${}^3[\text{Ho}\{\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

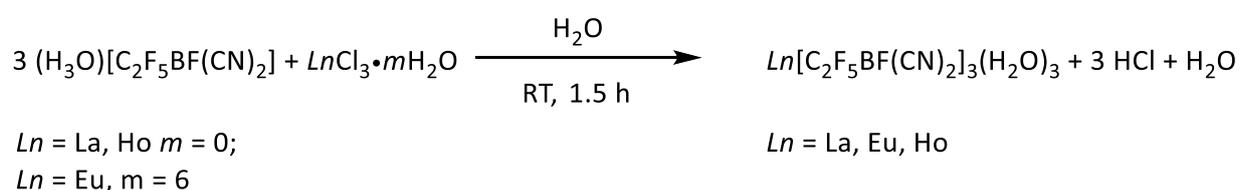
In **Tabelle 8** sind weitere ausgewählte Bindungsparameter von  $\text{[La}_6\text{(H}_2\text{O)}_3\text{]}^{3-}$  und  $\text{[Ho}_6\text{(H}_2\text{O)}_3\text{]}^{3-}$  zusammengefasst.

**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den Molekülstrukturen von Seltenerdmetallcyanoboraten des Typs  $\text{[Ln(CF}_3\text{BF(CN)}_2\text{)}_3\text{(H}_2\text{O)}_3\text{]}^{3-}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ho}$ ).

	<b>La<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	<b>Ho<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>
$d(\text{Ln}\cdots\text{N})_{\text{min}}$	2.629(5)	2.470(5)
$d(\text{Ln}\cdots\text{N})_{\text{max}}$	2.648(4)	2.505(5)
$d(\text{Ln}\cdots\text{O})_{\text{min}}$	2.511(4)	2.368(4)
$d(\text{Ln}\cdots\text{O})_{\text{max}}$	2.535(4)	2.413(4)
$d(\text{N}\equiv\text{C})_{\text{min}}$	1.132(6)	1.135(8)
$d(\text{N}\equiv\text{C})_{\text{max}}$	1.151(6)	1.141(8)
$d(\text{C}_{\text{CN}}-\text{B})_{\text{min}}$	1.595(8)	1.60(1)
$d(\text{C}_{\text{CN}}-\text{B})_{\text{max}}$	1.624(8)	1.634(8)
$d(\text{C}_{\text{CF}_3}-\text{B})_{\text{min}}$	1.610(8)	1.602(9)
$d(\text{C}_{\text{CF}_3}-\text{B})_{\text{max}}$	1.615(8)	1.630(9)
$d(\text{F}-\text{B})_{\text{min}}$	1.393(6)	1.392(7)
$d(\text{F}-\text{B})_{\text{max}}$	1.417(6)	1.406(8)
$d(\text{C}_{\text{CF}_3}-\text{F})_{\text{min}}$	1.339(6)	1.339(7)
$d(\text{C}_{\text{CF}_3}-\text{F})_{\text{max}}$	1.369(6)	1.371(7)
$\angle(\text{Ln}-\text{N}-\text{C})_{\text{min}}$	167.0(4)	169.8(4)
$\angle(\text{Ln}-\text{N}-\text{C})_{\text{max}}$	174.6(4)	175.2(4)
$\angle(\text{N}-\text{C}-\text{B})_{\text{min}}$	175.9(5)	176.6(7)
$\angle(\text{N}-\text{C}-\text{B})_{\text{max}}$	179.1(5)	179.6(6)
$\angle(\text{C}-\text{B}-\text{C})_{\text{min}}$	107.7(4)	106.7(5)
$\angle(\text{C}-\text{B}-\text{C})_{\text{max}}$	109.9(4)	108.0(4)
$\angle(\text{F}-\text{B}-\text{C})_{\text{min}}$	109.5(4)	109.1(5)
$\angle(\text{F}-\text{B}-\text{C})_{\text{max}}$	111.0(4)	111.9(5)
$\angle(\text{B}-\text{C}_{\text{CF}_3}-\text{F})_{\text{min}}$	112.5(4)	112.0(5)
$\angle(\text{B}-\text{C}_{\text{CF}_3}-\text{F})_{\text{max}}$	114.3(4)	113.5(5)
$\angle(\text{F}-\text{C}_{\text{CF}_3}-\text{F})_{\text{min}}$	105.1(4)	104.5(6)
$\angle(\text{F}-\text{C}_{\text{CF}_3}-\text{F})_{\text{max}}$	106.0(4)	106.1(4)

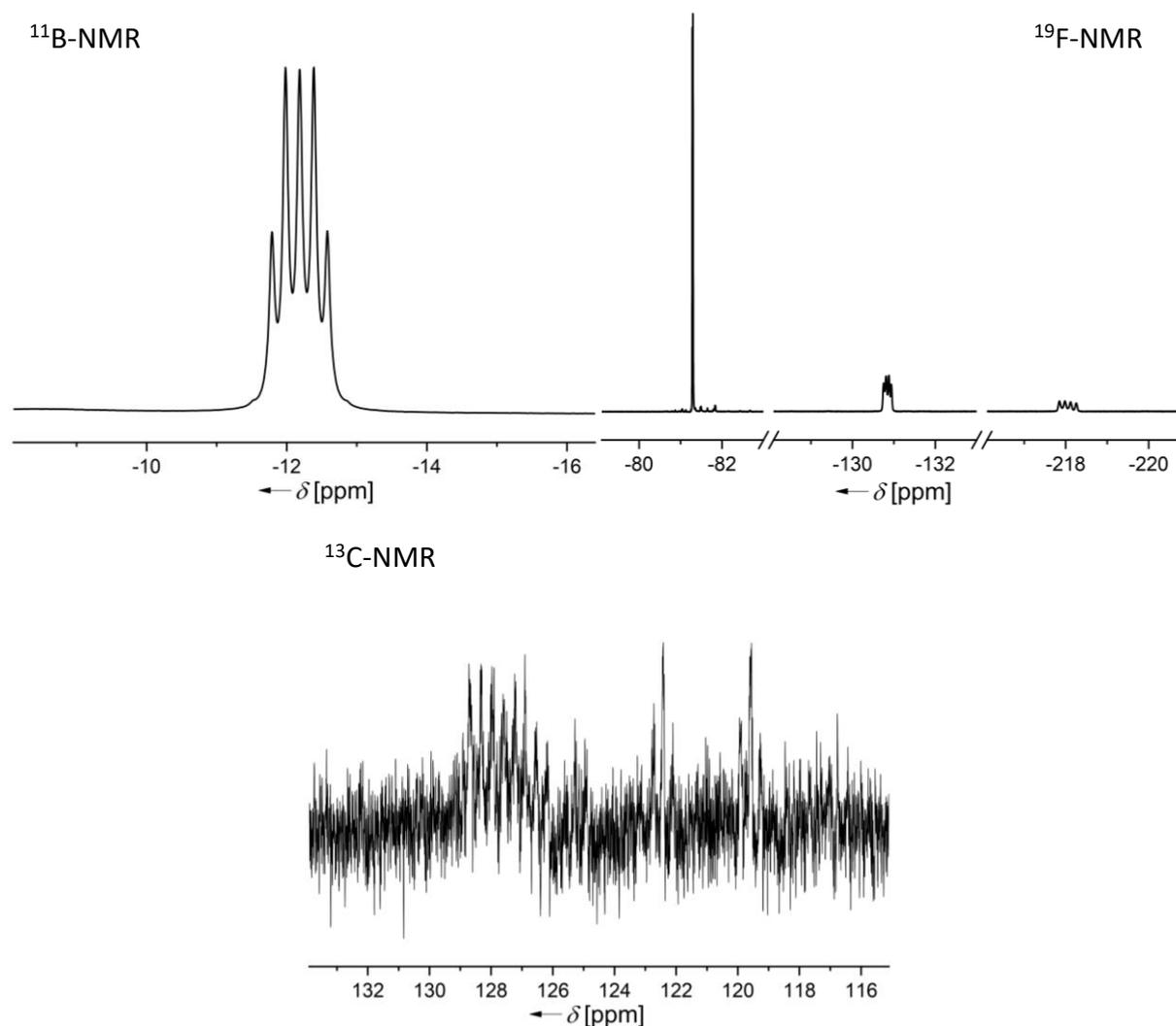
### 3.1.8 Seltenerdmetallkomplexe mit dem Pentafluorethylmonofluorodicyanoborat-Anion

Seltenerdmetallkomplexe mit dem Pentafluorethylmonofluorodicyanoborat-Anion  $Ln[C_2F_5BF(CN)_2]_3(H_2O)_3$  ( $Ln = La, Eu, Ho$ ) ( $Ln7_3(H_2O)_3$ ) wurden durch Metathese ausgehend von der Brønstedtsäure  $(H_3O)[C_2F_5BF(CN)_2]$  mit den Seltenerdmetallchloriden  $LnCl_3 \cdot mH_2O$  ( $Ln = La, Eu, Ho$ ;  $m = 0, 6$ ), wie in **Schema 14** dargestellt, synthetisiert. Die Verbindungen konnten so in Ausbeuten von 88–99% als amorphe Feststoffe erhalten werden.



**Schema 14:** Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Pentafluorethylmonofluorodicyanoborat-Anion.

Das  $^{11}B$ -,  $^{13}C$  und  $^{19}F$ -NMR-Spektrum von  $Eu7_3(H_2O)_3$  ist in **Abbildung 83** gezeigt. Die Signale der Boratome der Anionen werden im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum als Triplett von Triplets bei Verschiebungen im Bereich von  $\delta = -12.1$  bis  $-12.3$  ppm detektiert. Die Kopplungskonstanten betragen  $^1J(^{19}F, ^{11}B) = 50.7\text{--}51.6$  Hz und  $^2J(^{19}F, ^{11}B) = 22.0\text{--}25.4$  Hz. In allen  $^{13}C$ -NMR-Spektren können die Signale der Kohlenstoffatome der Cyanogruppen bei Verschiebungen von  $\delta = 126.8\text{--}128.1$  Hz detektiert werden. In den Spektren von  $La7_3(H_2O)_3$  und  $Ho7_3(H_2O)_3$  sind diese stark verbreitert, sodass keine Kopplungen aufgelöst sind. Im Spektrum von  $Eu7_3(H_2O)_3$  hingegen wird dieses Signal als Dublett von Quartetts mit Kopplungskonstanten von  $^1J(^{13}C, ^{11}B) = 74.6$  Hz und  $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 39.0$  Hz detektiert. Daneben kann bei einer Verschiebung von  $\delta = 119.5$  ppm ein Triplett mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 33.8$  Hz für das Kohlenstoffatom der  $CF_2$ -Gruppe gefunden werden. Das Signal des Kohlenstoffatoms der  $CF_3$ -Gruppe kann ebenfalls als Triplett bei einer Verschiebung von  $\delta = 122.4$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 31.8$  Hz detektiert werden.

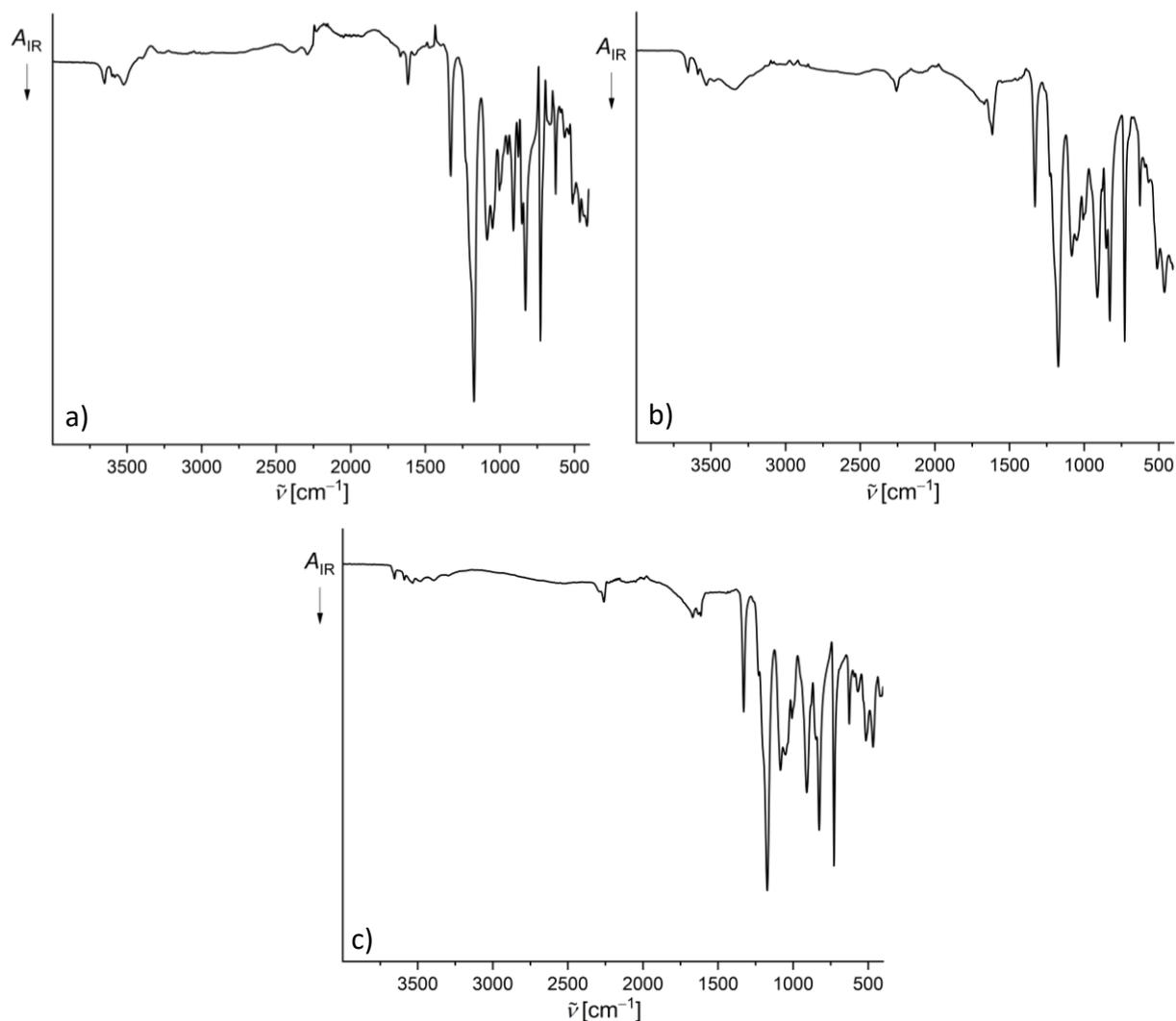


**Abbildung 83:**  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von  $\text{Eu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_3$  in  $\text{DMSO-d}_6$ .

Die Signale der Fluoratome der  $\text{CF}_3$ -Gruppe werden in allen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren bei Verschiebungen von  $\delta = -81.3$  ppm als Dubletts mit Kopplungskonstanten im Bereich von  $^4J(^{19}\text{F},^{19}\text{F}) = 6.0\text{--}6.9$  Hz gefunden. Die Quartetts bei einer Verschiebung von  $\delta = -130.9$  ppm mit Kopplungskonstanten im Bereich von  $^2J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 22.7\text{--}23.3$  Hz können den Fluoratomen der  $\text{CF}_2$ -Gruppe zugeordnet werden. In allen Spektren kann ein weiteres Quartett bei einer Verschiebung von  $\delta = -218.1$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 50.4$  Hz detektiert werden, das den am Boratom gebundenen Fluoratomen zugeordnet werden kann.

**Abbildung 84** zeigt die IR-Spektren der Verbindungen  $\text{Ln}_7\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$ ). Alle Spektren wurden von amorphem Bulkmaterial aufgenommen. Die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungen der Anionen können bei Wellenzahlen von  $2257$  und  $2259$   $\text{cm}^{-1}$  detektiert werden. Aufgrund

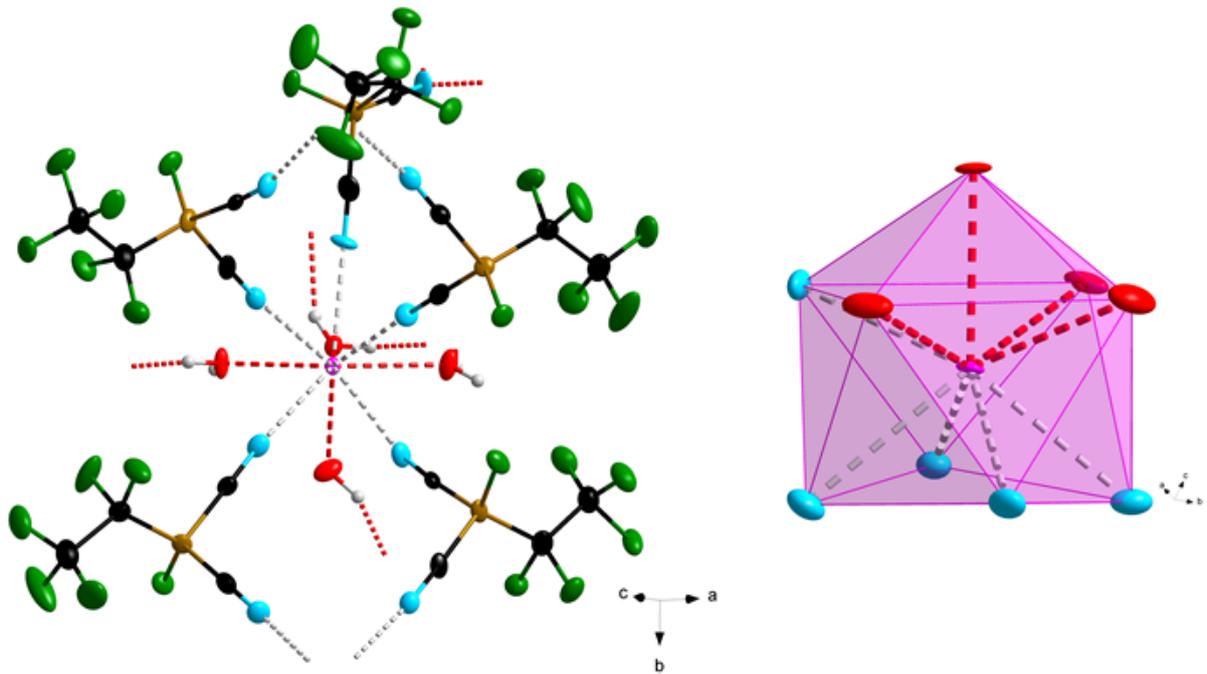
der Koordination an die Seltenerdmetallkationen sind diese im Vergleich zum Kaliumsalz dieses Anions **K7** zu höheren Wellenzahlen verschoben.<sup>[21]</sup> Bei Wellenzahlen im Bereich von  $3295\text{--}3654\text{ cm}^{-1}$  können mehrere breite Banden detektiert werden, die den O–H-Streckschwingungen der eingelagerten Wassermoleküle zugeordnet werden können. Daneben finden sich im Bereich von  $1614\text{--}1669\text{ cm}^{-1}$  scharfe Banden, die aus der Deformationsschwingung von Wasser resultieren.



**Abbildung 84:** IR-Spektren von a)  $\text{La}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_3$ , b)  $\text{Eu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_3$  und c)  $\text{Ho}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_3$ .

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

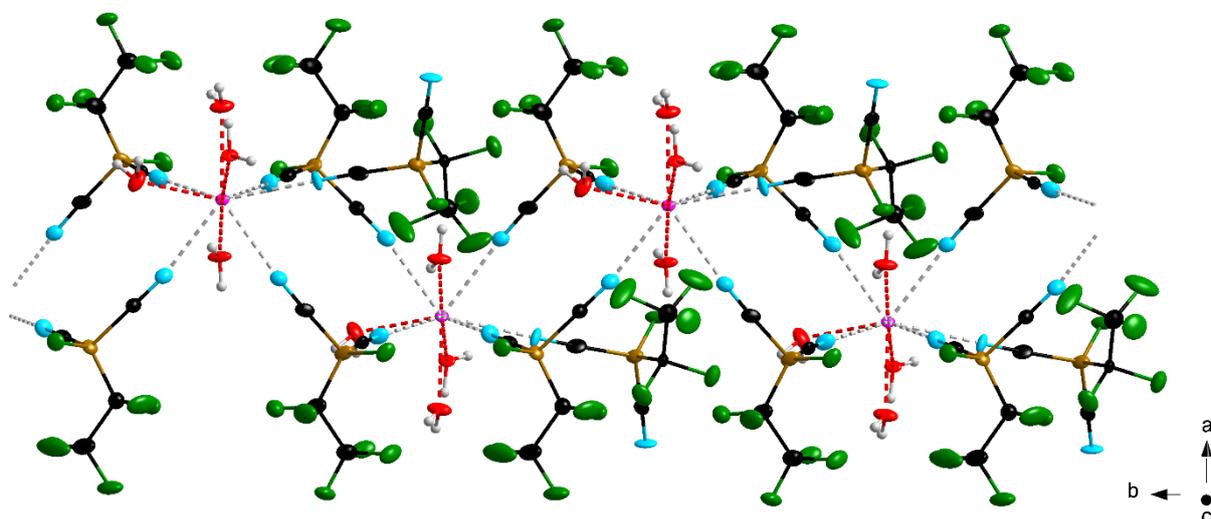
Für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle konnten durch langsames Entfernen des Lösemittels einer wässrigen Lösung von  $\text{La}_7(\text{H}_2\text{O})_3$  erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  als dreidimensionales Koordinationspolymer  ${}^3[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Das  $\text{La}^{3+}$ -Kation weist die Koordinationszahl neun auf. Es ist umgeben in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas von fünf  $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen und vier Wassermolekülen. Vier dieser Anionen verbrücken über ihre beiden Cyanogruppen zwei Kationenzentren miteinander, das fünfte Anion ist ausschließlich an ein  $\text{La}^{3+}$ -Kation koordiniert. Die  $\text{La}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.641(6)–2.682(6) Å, die  $\text{La}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstände im Bereich von 2.505(4)–2.559(5) Å. Die Koordinationssphäre des  $\text{La}^{3+}$ -Kations ist in **Abbildung 85** dargestellt.



**Abbildung 85:** Koordinationssphäre des  $\text{La}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  ${}^3[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Wie schon zuvor häufig beobachtet bilden sich zweidimensionale Schichten aus. Ein Querschnitt einer solchen Schicht ist in **Abbildung 86** zu sehen. Auch in der Molekülstruktur kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die die einzelnen Schichten untereinander zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfen. In diesem Fall werden  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoffatom eines Aqualiganden und dem Stickstoffatom der einzigen nicht an ein  $\text{La}^{3+}$ -Kation koordinierten Cyanogruppe gebildet.

Die N⋯H-Bindungsabstände liegen im Bereich von 1.96(2)–2.11(3) Å und die entsprechenden N⋯O-Abstände im Bereich von 2.815(7)–2.903(8) Å. Ausgewählte Bindungsparameter der Anionen sind in **Tabelle 9** zusammengefasst.

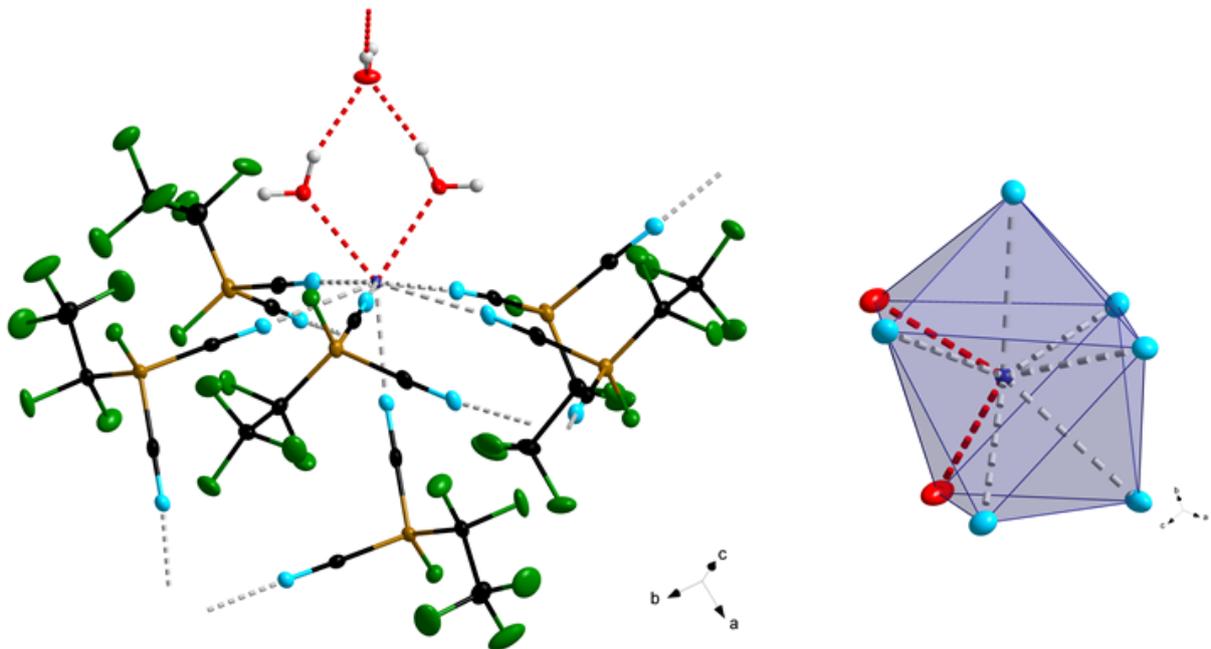


**Abbildung 86:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  ${}^3[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

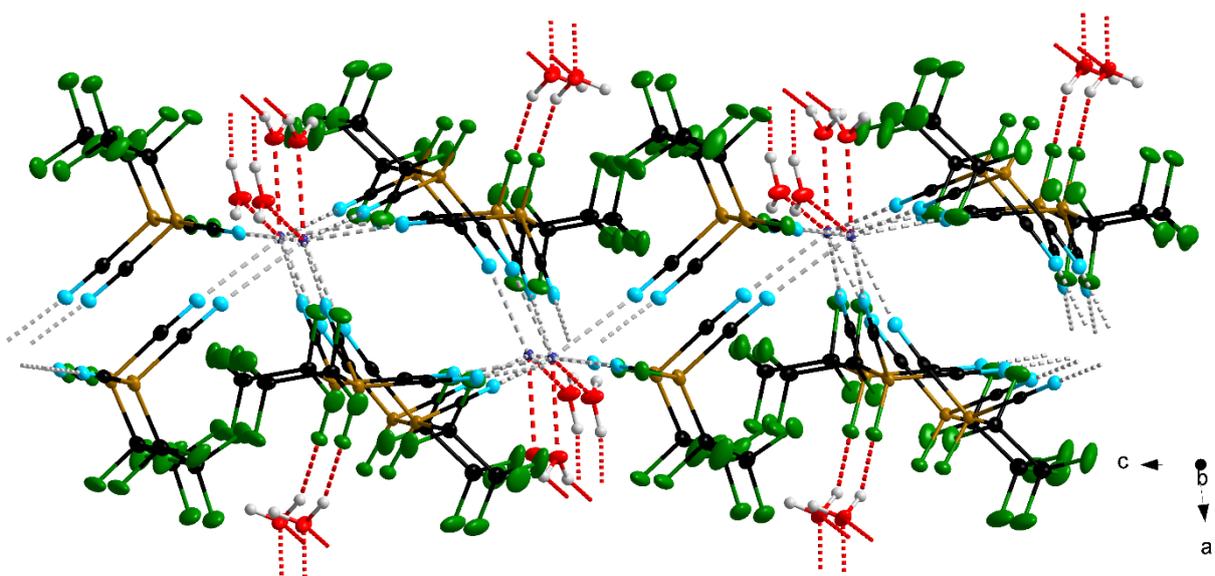
Ein anderes Strukturmotiv findet sich in der Molekülstruktur von  $\text{Ho}_7_3(\text{H}_2\text{O})_3$  im Festkörper. Diese Verbindung kristallisiert als dreidimensionales Koordinationspolymer  ${}^3[\text{Ho}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Anders als in der Struktur von  ${}^3[\text{La}_7_3(\text{H}_2\text{O})_4]$  befinden sich in der direkten Koordinationssphäre des  $\text{Ho}^{3+}$ -Kations sechs  $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen und nur zwei Aqualiganden. Das  $\text{Ho}^{3+}$ -Kation weist also aufgrund des geringeren Ionenradius eine kleinere Koordinationszahl auf und als Koordinationspolyeder resultiert ein zweifach überkapptes trigonales Prisma. Die Koordinationssphäre des  $\text{Ho}^{3+}$ -Kations ist in **Abbildung 87** gezeigt. Zusätzlich kristallisiert pro Formeleinheit ein weiteres Wassermolekül, welches sich, durch O⋯H-Wasserstoffbrückenbindungen gebunden, in der zweiten Koordinationssphäre um das Kation befindet. Ein weiterer Unterschied zu der Molekülstruktur von  ${}^3[\text{La}_7_3(\text{H}_2\text{O})_4]$  ist, dass jedes Anion über beide Cyanogruppen an ein Holmiumkation koordiniert. Die  $\text{Ho} \cdots \text{N}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.428(2)–2.490(2) Å und sind wie erwartet kürzer als die  $\text{La} \cdots \text{N}$ -Bindungsabstände. So werden auch hier zweidimensionale Schichten gebildet. Ein Querschnitt einer solchen Schicht ist in **Abbildung 88** dargestellt. Untereinander werden diese Schichten durch F⋯H-Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Diese werden ausgebildet

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

zwischen den Wasserstoffatomen des Wassermoleküls in der zweiten Koordinationsphäre und den am Boratom gebundenen Fluoratomen der Anionen. Der F...H-Bindungsabstand beträgt 1.92(3) Å, bzw. der F...O-Abstand 2.707(2) Å.



**Abbildung 87:** Koordinationssphäre des  $\text{Ho}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  ${}^3[\text{Ho}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



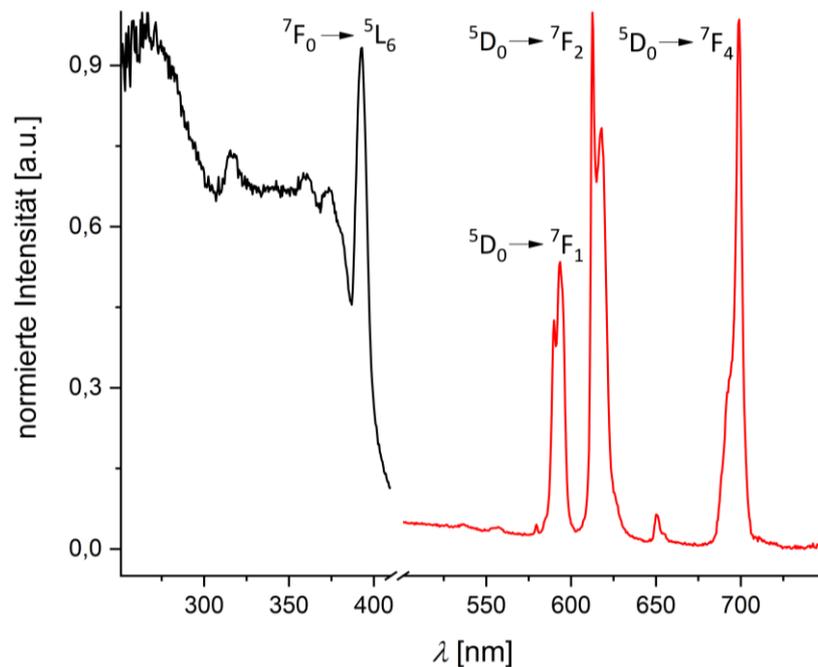
**Abbildung 88:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  ${}^3[\text{Ho}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

**Tabelle 9:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in den Molekülstrukturen von Seltenerdmetallcyanoboraten des Typs  ${}^3_{\infty}[Ln\{C_2F_5BF(CN)_2\}_3(H_2O)_3]$  ( $Ln = La, Ho$ ).

	<b>La7<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub></b>	<b>Ho7<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>
<b>d(Ln···N)<sub>min</sub></b>	2.641(6)	2.428(2)
<b>d(Ln···N)<sub>max</sub></b>	2.682(6)	2.490(2)
<b>d(Ln···O)<sub>min</sub></b>	2.505(4)	2.300(2)
<b>d(Ln···O)<sub>max</sub></b>	2.559(5)	2.331(2)
<b>d(N≡C)<sub>min</sub></b>	1.142(9)	1.136(3)
<b>d(N≡C)<sub>max</sub></b>	1.154(9)	1.145(3)
<b>d(C<sub>CN</sub>–B)<sub>min</sub></b>	1.61(1)	1.618(3)
<b>d(C<sub>CN</sub>–B)<sub>max</sub></b>	1.63(1)	1.624(4)
<b>d(F–B)<sub>min</sub></b>	1.404(9)	1.391(3)
<b>d(F–B)<sub>max</sub></b>	1.411(9)	1.398(3)
<b>d(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>–B)<sub>min</sub></b>	1.61(1)	1.624(4)
<b>d(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>–B)<sub>max</sub></b>	1.62(1)	1.633(4)
<b>d(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>–C<sub>CF<sub>3</sub></sub>)<sub>min</sub></b>	1.51(1)	1.522(4)
<b>d(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>–C<sub>CF<sub>3</sub></sub>)<sub>max</sub></b>	1.51(1)	1.533(4)
<b>d(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>–F)<sub>min</sub></b>	1.361(1)	1.357(3)
<b>d(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>–F)<sub>max</sub></b>	1.55(2)	1.376(3)
<b>d(C<sub>CF<sub>3</sub></sub>–F)<sub>min</sub></b>	1.21(3)	1.320(3)
<b>d(C<sub>CF<sub>3</sub></sub>–F)<sub>max</sub></b>	1.47(3)	1.338(3)
<b>∠(Ln–N–C)<sub>min</sub></b>	162.7(6)	167.9(2)
<b>∠(Ln–N–C)<sub>max</sub></b>	178.3(6)	176.2(2)
<b>∠(N–C–B)<sub>min</sub></b>	175.3(7)	175.7(2)
<b>∠(N–C–B)<sub>max</sub></b>	178.8(9)	178.8(2)
<b>∠(C–B–C)<sub>min</sub></b>	106.2(6)	105.7(2)
<b>∠(C–B–C)<sub>max</sub></b>	112.5(6)	110.4(2)
<b>∠(F–B–C)<sub>min</sub></b>	108.3(6)	110.0(2)
<b>∠(F–B–C)<sub>max</sub></b>	110.6(7)	111.2(2)
<b>∠(B–C<sub>CF<sub>2</sub></sub>–C<sub>CF<sub>3</sub></sub>)<sub>min</sub></b>	118.9(6)	115.8(2)
<b>∠(B–C<sub>CF<sub>2</sub></sub>–C<sub>CF<sub>3</sub></sub>)<sub>max</sub></b>	118.9(6)	118.1(2)
<b>∠(B–C<sub>CF<sub>2</sub></sub>–F)<sub>min</sub></b>	107(1)	108.8(2)
<b>∠(B–C<sub>CF<sub>2</sub></sub>–F)<sub>max</sub></b>	115.0(1)	112.1(2)
<b>∠(F–C<sub>CF<sub>2</sub></sub>–F)<sub>min</sub></b>	105.9(6)	106.0(2)
<b>∠(F–C<sub>CF<sub>2</sub></sub>–F)<sub>max</sub></b>	109.9(3)	106.7(2)
<b>∠(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>–C<sub>CF<sub>3</sub></sub>–F)<sub>min</sub></b>	106(1)	110.0(2)
<b>∠(C<sub>CF<sub>2</sub></sub>–C<sub>CF<sub>3</sub></sub>–F)<sub>max</sub></b>	117(1)	112.3(2)
<b>∠(F–C<sub>CF<sub>3</sub></sub>–F)<sub>min</sub></b>	104(1)	107.1(3)
<b>∠(F–C<sub>CF<sub>3</sub></sub>–F)<sub>max</sub></b>	116(1)	107.8(2)

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

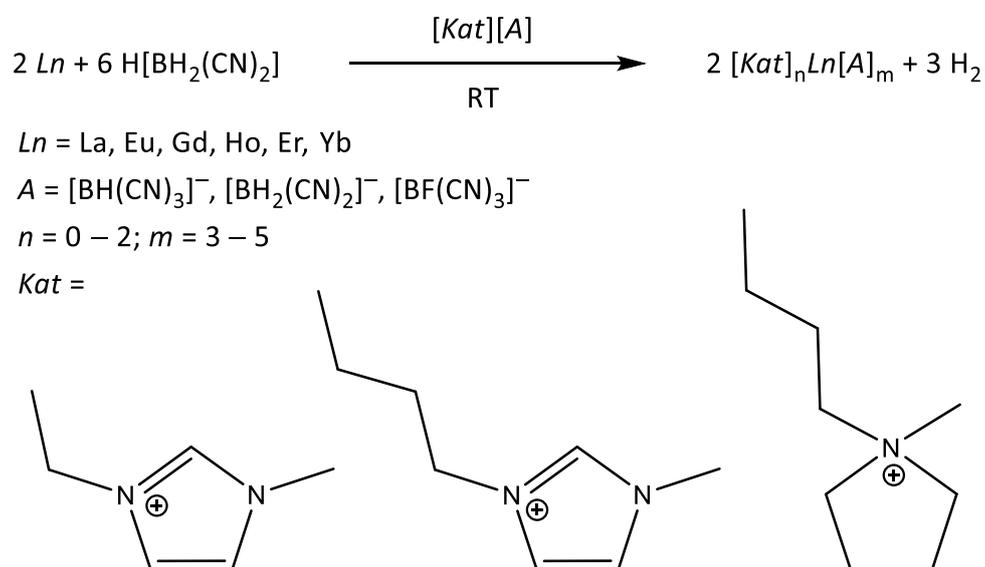
Die Verbindung  $\text{Eu}_7\text{}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  wurde hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften untersucht. Das erhaltene Anregungs- und Emissionsspektrum ist in **Abbildung 89** gezeigt. Im Anregungsspektrum wird der für das  $\text{Eu}^{3+}$ -Kation typische  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  Übergang bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 393 \text{ nm}$  detektiert. Im Emissionsspektrum können drei charakteristische Übergänge beobachtet werden. Die Intensitätsmaxima liegen bei Wellenlängen von  $\lambda = 612 \text{ nm}$  und  $\lambda = 699 \text{ nm}$  für den  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  und den  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  Übergang. Die dritte detektierte Bande bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 593 \text{ nm}$  kann dem  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  Übergang zugeordnet werden.



**Abbildung 89:** Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von  $\text{Eu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_3$ .

### 3.1.9 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen durch Oxidation der Seltenerdmetalle in ionischen Flüssigkeiten

Neben der Synthese von Seltenerdmetallkomplexen mit Cyanoborat-Anionen durch Metathese in wässrigem Milieu ist es möglich Verbindungen dieses Typs durch Oxidation herzustellen. Dazu wurden die elementaren Seltenerdmetalle in verschiedene ionische Flüssigkeiten gegeben und als Oxidationsmittel die Brønstedsäure  $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$  hinzugefügt. Diese oxidiert die Seltenerdmetalle zu den entsprechenden  $\text{Ln}^{3+}$ -Kationen, indem das Proton von  $\text{H}_2$  reduziert wird und als elementarer Wasserstoff entweicht. In **Schema 15** sind die so erhaltenen möglichen Kombinationen aus Kation und Anion gezeigt.



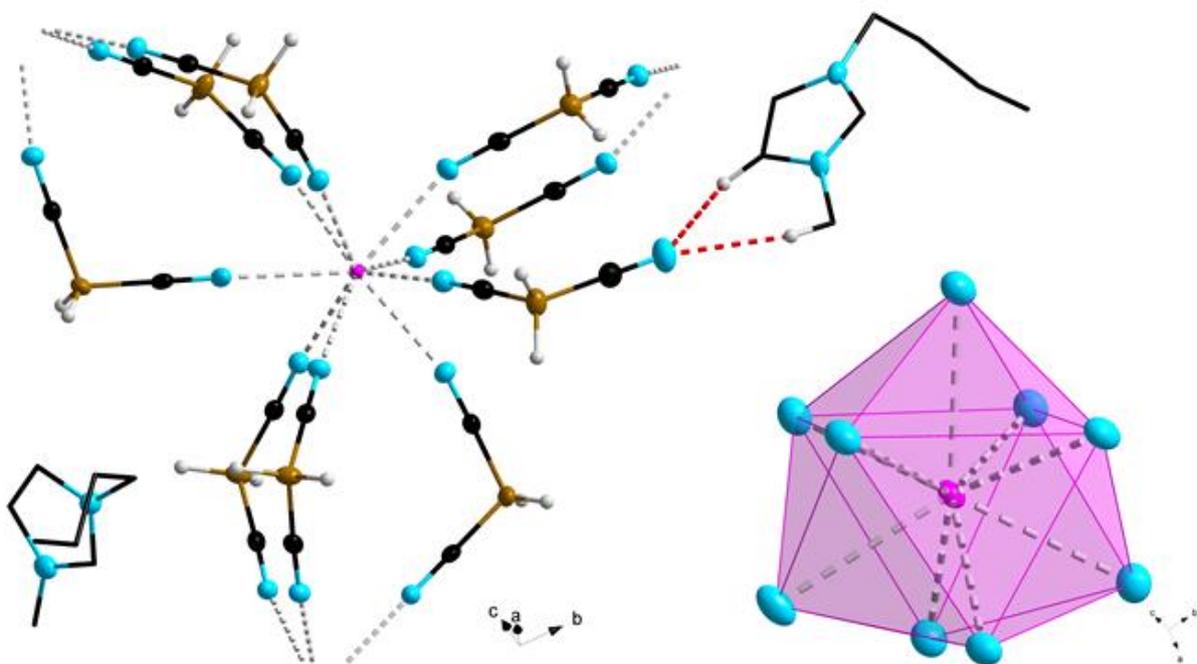
**Schema 15:** Synthese von Seltenerdmetallkomplexen mit Cyanoborat-Anionen durch Oxidation der Seltenerdmetalle in ionischen Flüssigkeiten.

Als Reaktionsmedium wurden ionische Flüssigkeiten des Typs  $[\text{Kat}][\text{A}]$  verwendet, wobei als Kationen  $[\text{Kat}]$  1-Ethyl-3-methylimidazolium ( $[\text{EMIm}]^+$ ), 1-Butyl-3-methylimidazolium ( $[\text{BMIm}]^+$ ), sowie 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium ( $[\text{BMPL}]^+$ ) und als Anionen  $[\text{A}]$  das Monohydridotricyanoborat-Anion ( $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ ), das Dihydridodicyanoborat-Anion ( $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ ) und das Monofluorotricyanoborat-Anion ( $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ ) gewählt wurden. Durch die Zugabe von Lanthan, Europium, Gadolinium, Holmium und Erbium zu jeder dieser ionischen Flüssigkeiten ergibt sich eine Anzahl von 45 möglichen Komplexverbindungen. Bei allen Ansätzen in den ionischen Flüssigkeiten mit den Hydridocyanoborat-Anionen konnte deutlich

eine Gasentwicklung und das Auflösen des Metalls beobachtet werden. Die Produkte wurden größtenteils als mikrokristallines Material, welches nicht für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignet war, erhalten. Aufgrund der beschriebenen Beobachtungen kann jedoch von einer Bildung diverser Komplexverbindungen ausgegangen werden.

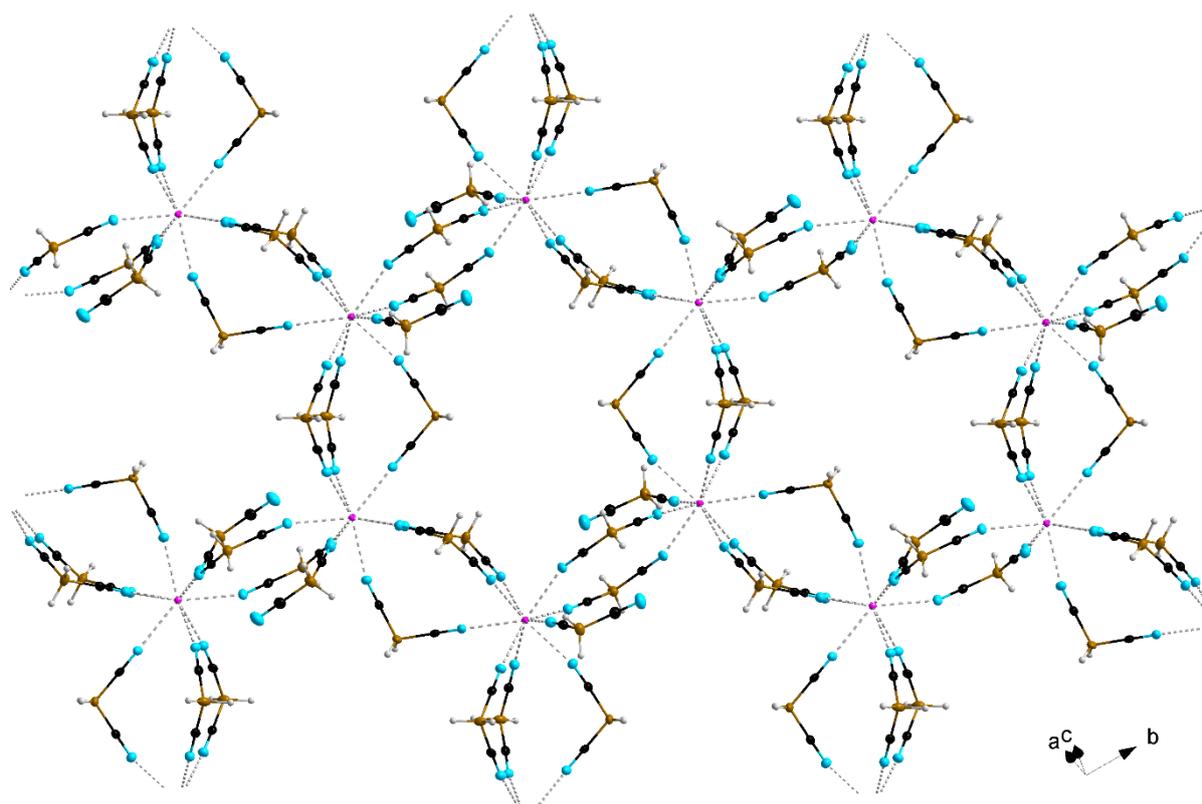
Ganz anders verhält es sich bei den Ansätzen in den ionischen Flüssigkeiten mit dem Monofluorotricyanoborat-Anion. Hier ist bei Zugabe des Metalls weder eine Gasentwicklung noch ein Auflösen des Metalls zu beobachten. Der Unterschied des  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions gegenüber dem  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ - und dem  $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anion ist, dass neben den Cyanogruppen auch der Fluoroligand potentiell koordinative Eigenschaften aufweist. Die Protonen der zugegebenen Brønstedsäure  $\text{H}_2$  liegen hier vermutlich stärker koordiniert vor, sodass sie nicht als Oxidationsmittel wirken können. Auch nach mehreren Monaten ist keine Reaktion, sondern lediglich eine Verfärbung der ionischen Flüssigkeit zu beobachten.

Nichtsdestotrotz konnten einige für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle verschiedener Zusammensetzung erhalten werden.



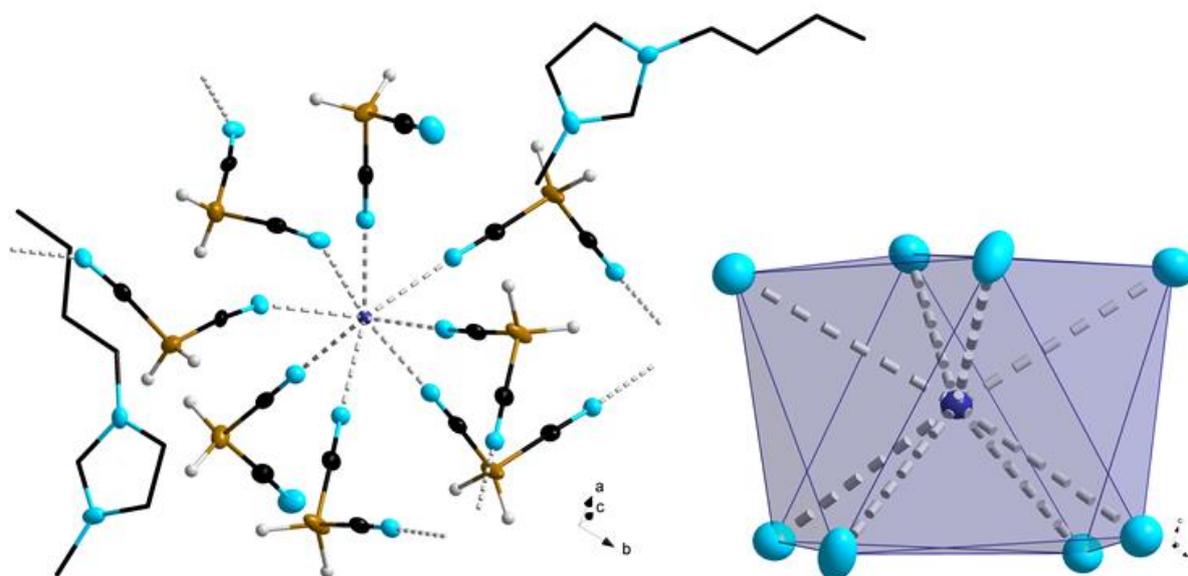
**Abbildung 90:** Koordinationssphäre des  $\text{La}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $2[(\text{BMIm})_2\text{La}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_5]$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome der  $[\text{BMIm}]^+$ -Kationen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Aus der Kombination Lanthan in [BMIm]**2** konnten Kristalle der Zusammensetzung  $\infty[(\text{BMIm})_2\text{La}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_5]$  erhalten werden. Diese kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Koordinationssphäre des  $\text{La}^{3+}$ -Kations ist in **Abbildung 90** gezeigt. Dieses ist homoleptisch von neun  $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen umgeben, welche um das Kation ein verzerrtes dreifach überkapptes trigonales Prisma bilden. Acht dieser Anionen koordinieren verbrückend über beide Cyanogruppen an zwei  $\text{La}^{3+}$ -Kationen. Eines ist ausschließlich an ein Kation gebunden. Die  $\text{La}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.637(2)–2.662(2) Å. Zusätzlich kristallisieren pro Formeleinheit zwei  $[\text{BMIm}]^+$ -Kationen, wovon eines über  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen an die freie Cyanogruppe des einfach gebundenen Anions koordiniert. Durch dieses Koordinationsmuster kommt es zur Ausbildung zweidimensionaler Schichten. Ein Ausschnitt einer solchen Schicht ist in **Abbildung 91** gezeigt, wobei die eingelagerten  $[\text{BMIm}]^+$ -Kationen der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet sind.



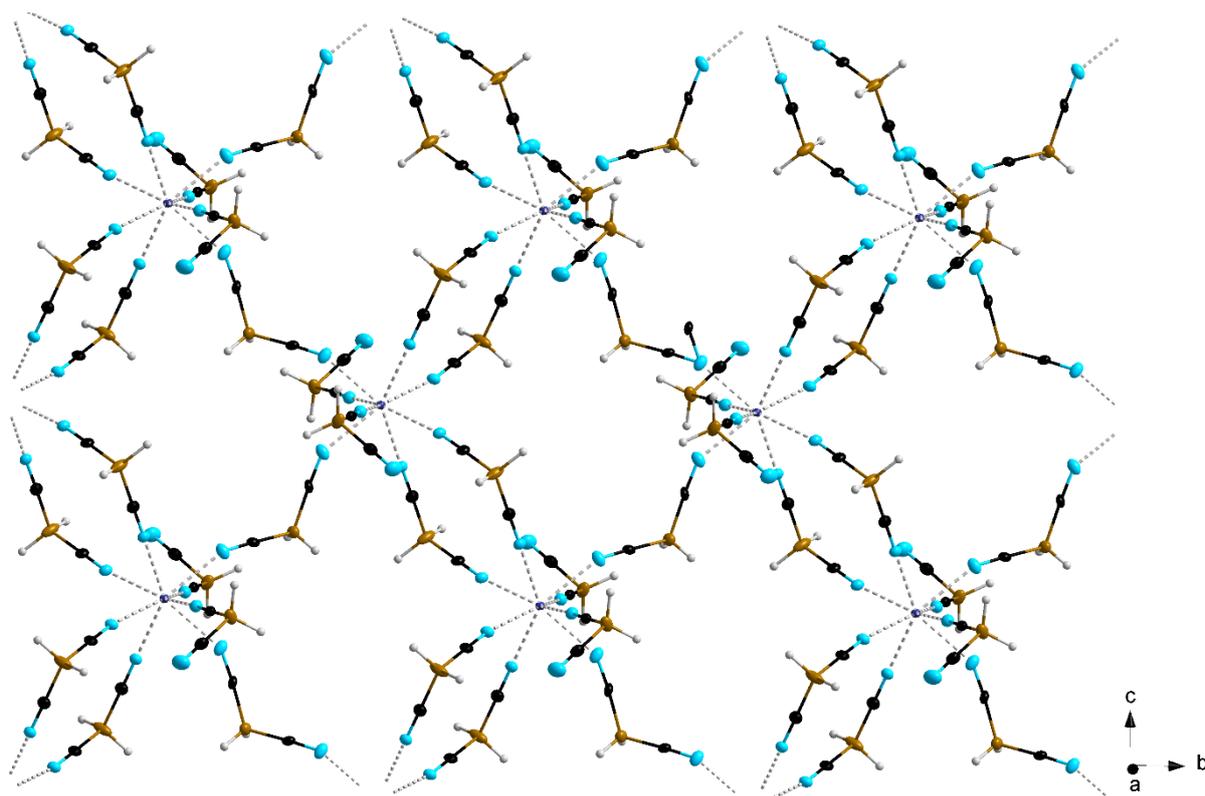
**Abbildung 91:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  $\infty[(\text{BMIm})_2\text{La}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_5]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die eingelagerten  $[\text{BMIm}]^+$ -Kationen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet).

Für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle der gleichen Zusammensetzung konnten für die Kombination Holmium in [BMIm]**2** erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert als zweidimensionales Koordinationspolymer  $\infty[(\text{BMIm})_2\text{Ho}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_5]$  in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Die Koordinationssphäre des  $\text{Ho}^{3+}$ -Kations ist in **Abbildung 92** dargestellt. Im Gegensatz zu  $\infty[(\text{BMIm})_2\text{La}_2\text{5}]$  weist das  $\text{Ho}^{3+}$ -Kation aufgrund des geringeren Ionenradius eine Koordinationszahl von acht auf. Die  $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen bilden als Koordinationspolyeder ein zweifach überkapptes trigonales Prisma.



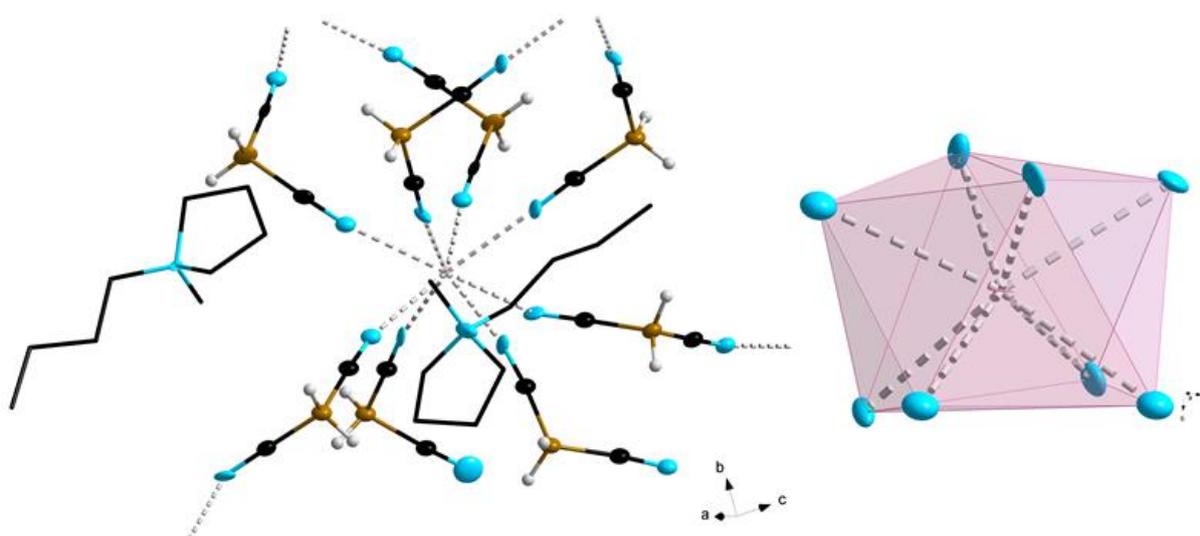
**Abbildung 92:** Koordinationssphäre des  $\text{Ho}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $\infty[(\text{BMIm})_2\text{Ho}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_5]$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der  $[\text{BMIm}]^+$ -Kationen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Sechs der Anionen koordinieren verbrückend und verknüpfen so zwei Kationenzentren miteinander, die beiden übrigen koordinieren ausschließlich über eine Cyanogruppe. Die  $\text{Ho}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.434(3)–2.451(3) Å und sind somit deutlich kürzer als die zuvor beschriebenen  $\text{La}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände, was ebenfalls auf den geringeren Ionenradius von  $\text{Ho}^{3+}$  im Vergleich zu  $\text{La}^{3+}$  zurückzuführen ist. Auch hier kristallisieren pro Formeleinheit zwei  $[\text{BMIm}]^+$ -Kationen. Ein Ausschnitt aus der durch die  $\text{Ho}^{3+}$ -Kationen und  $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen gebildeten Schicht ist in **Abbildung 93** gezeigt. Die eingelagerten  $[\text{BMIm}]^+$ -Kationen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.



**Abbildung 93:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  $2\text{[(BMIm)}_2\text{Ho}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_5]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die eingelagerten  $[\text{BMIm}]^+$ -Kationen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet).

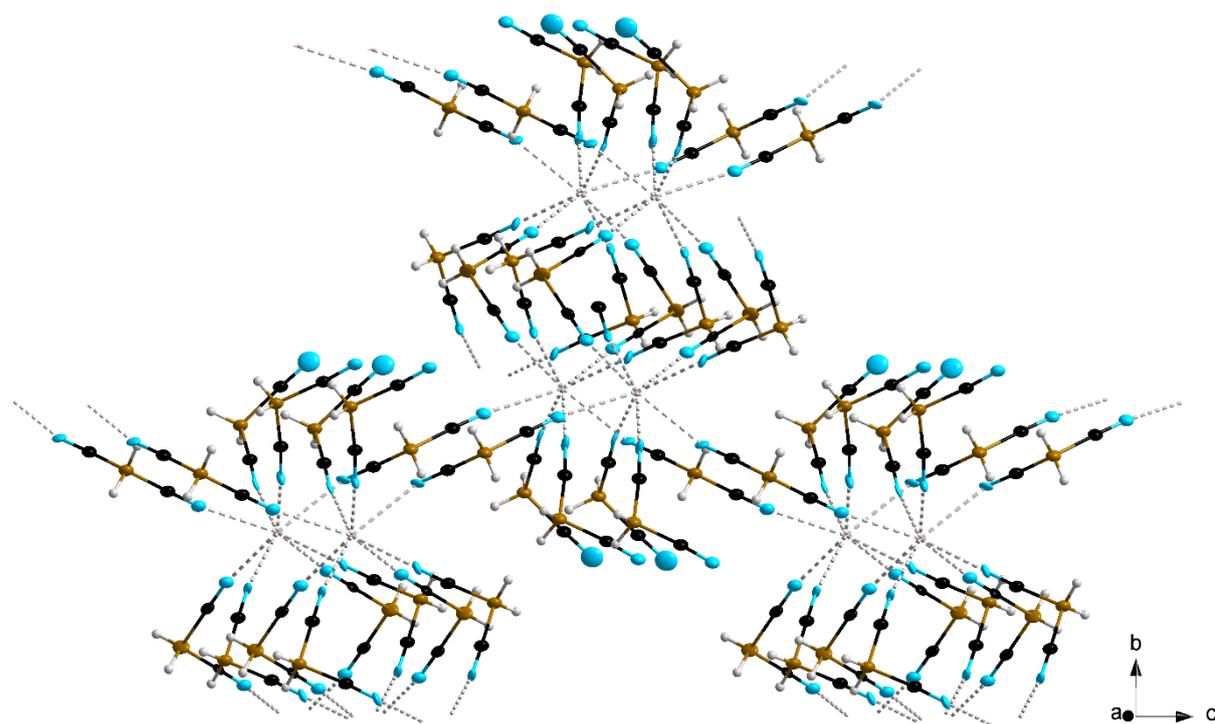
Aus der Kombination Europium in  $[\text{BMPL}]_2$  konnten für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle erhalten werden.



**Abbildung 94:** Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $3\text{[(BMPL)}_2\text{Eu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_5]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome der  $[\text{BMPL}]^+$ -Kationen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

### 3.1 Seltenerdmetallkomplexe mit Cyanoborat-Anionen

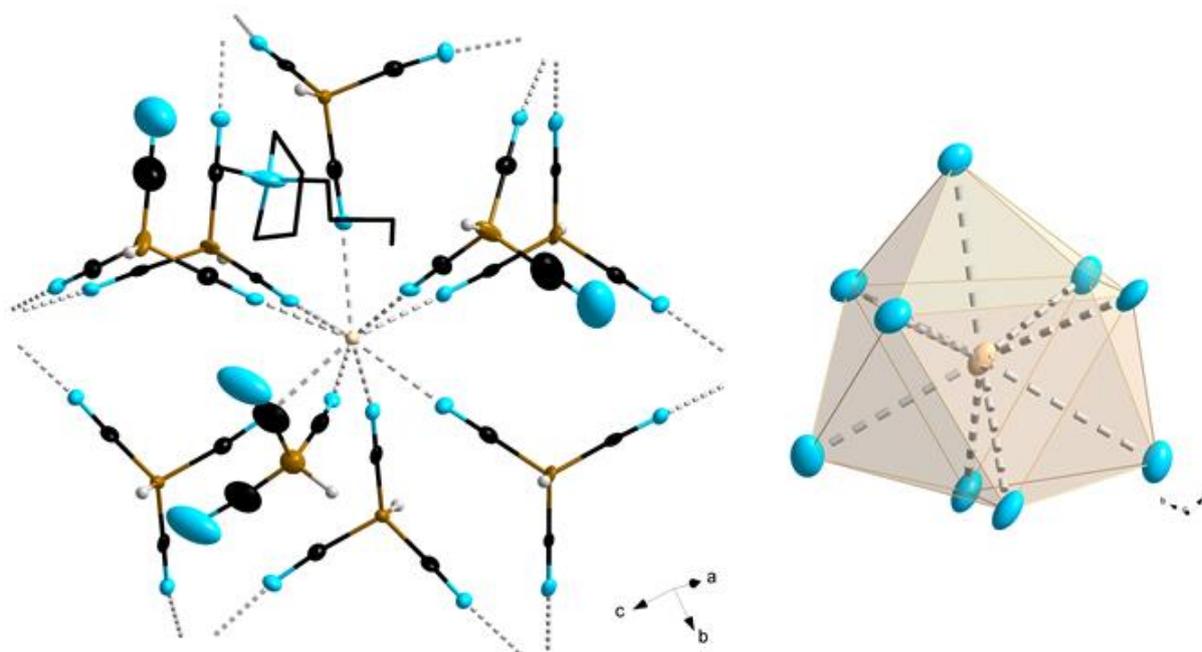
Die Verbindung kristallisiert als dreidimensionales Koordinationspolymer  $\infty[(\text{BMPL})_2\text{Eu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_5]$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Das  $\text{Eu}^{3+}$ -Kation ist homoleptisch von  $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anionen umgeben und weist eine Koordinationszahl von acht auf. Die Koordinationssphäre, sowie der Koordinationspolyeder ist in **Abbildung 94** gezeigt. Wie schon in  $\infty[(\text{BMIm})_2\text{Ho}_2\mathbf{5}]$  beobachtet koordinieren sechs der Anionen verbrückend über beide Cyanogruppen und zwei der Anionen koordinieren über nur eine Cyanogruppe an ein  $\text{Eu}^{3+}$ -Kation. Die  $\text{Eu}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.49(1)–2.51(1) Å und liegen zwischen den zuvor gezeigten  $\text{La}\cdots\text{N}$ - und  $\text{Ho}\cdots\text{N}$ -Bindungsabständen, wodurch auch hier der Trend der kürzeren  $\text{Ln}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände mit kleinerem Ionenradius bestätigt wird. Pro Formeleinheit kristallisieren zusätzlich zwei  $[\text{BMPL}]^+$ -Kationen. Ein Ausschnitt aus der dreidimensionalen Netzwerkstruktur von  $\infty[(\text{BMPL})_2\text{Eu}_2\mathbf{5}]$  ist in **Abbildung 95** dargestellt. Die eingelagerten  $[\text{BMPL}]^+$ -Kationen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.



**Abbildung 95:** Ausschnitt des dreidimensionalen Netzwerkes in der Molekülstruktur von  $\infty[(\text{BMPL})_2\text{Eu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_5]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die eingelagerten  $[\text{BMPL}]^+$ -Kationen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet).

Neben den fünf oben beschriebenen Seltenerdmetallen wurde zusätzlich Ytterbium zu der ionischen Flüssigkeit **[BMPL]1** gegeben. Die so erhaltenen für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeigneten Kristalle haben die Zusammensetzung  $\infty[(\text{BMPL})\text{Yb}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]$ . Die

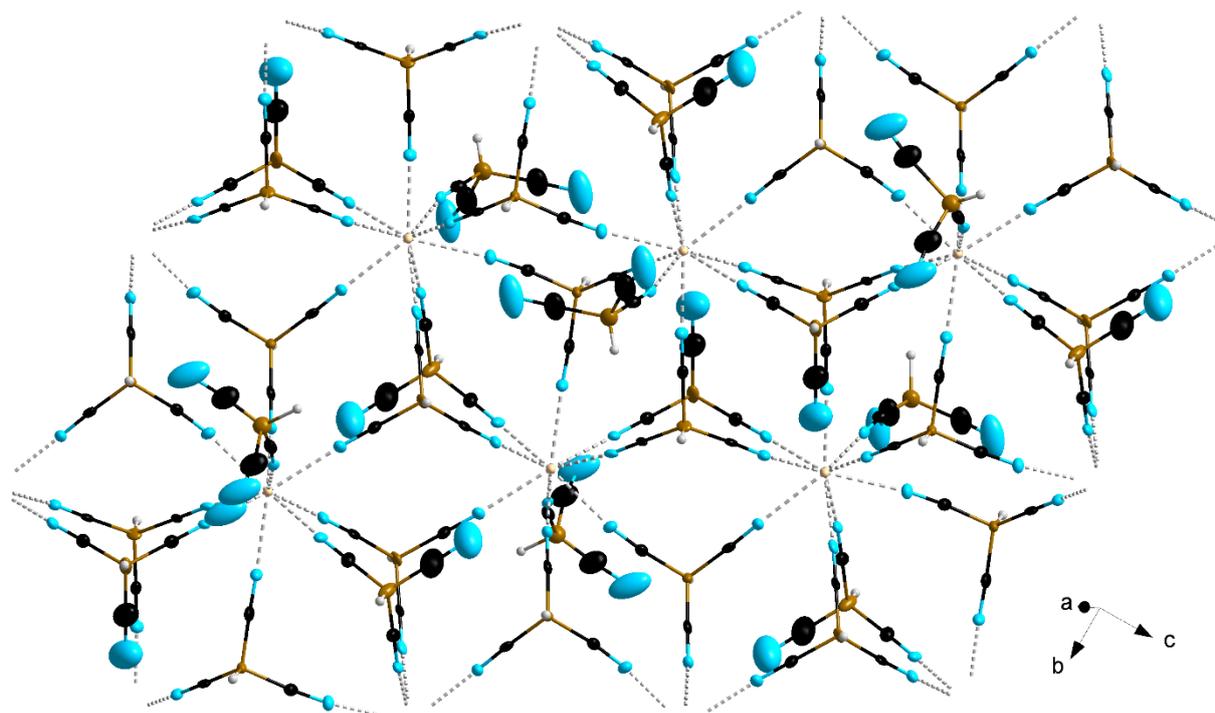
Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und die Koordinationssphäre des  $\text{Yb}^{3+}$ -Kations ist in **Abbildung 96** gezeigt. Das  $\text{Yb}^{3+}$ -Kation ist homoleptisch von  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen umgeben und weist die Koordinationszahl neun auf. Die Liganden bilden um das Kation ein dreifach überkapptes trigonales Prisma. Diese Verbindung bildet die einzige Ausnahme von dem bisher beobachteten Trend, da das  $\text{Yb}^{3+}$ -Kation trotz kleinerem Ionenradius eine höhere Koordinationszahl als beispielsweise das  $\text{Ho}^{3+}$ -Kation in  $\infty_2[(\text{BMIm})_2\text{Ho}_2\text{S}]$  aufweist. Eines der Anionen koordiniert über nur eine Cyanogruppe an das Kation, zwei koordinieren über zwei Cyanogruppen und verbrücken zwei Kationen miteinander. Sechs der Anionen koordinieren über jede ihrer Cyanogruppen und verbrücken so drei  $\text{Yb}^{3+}$ -Kationen miteinander.



**Abbildung 96:** Koordinationssphäre des  $\text{Yb}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $\infty_2[(\text{BMPL})\text{Yb}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome des  $[\text{BMPL}]^+$ -Kations sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

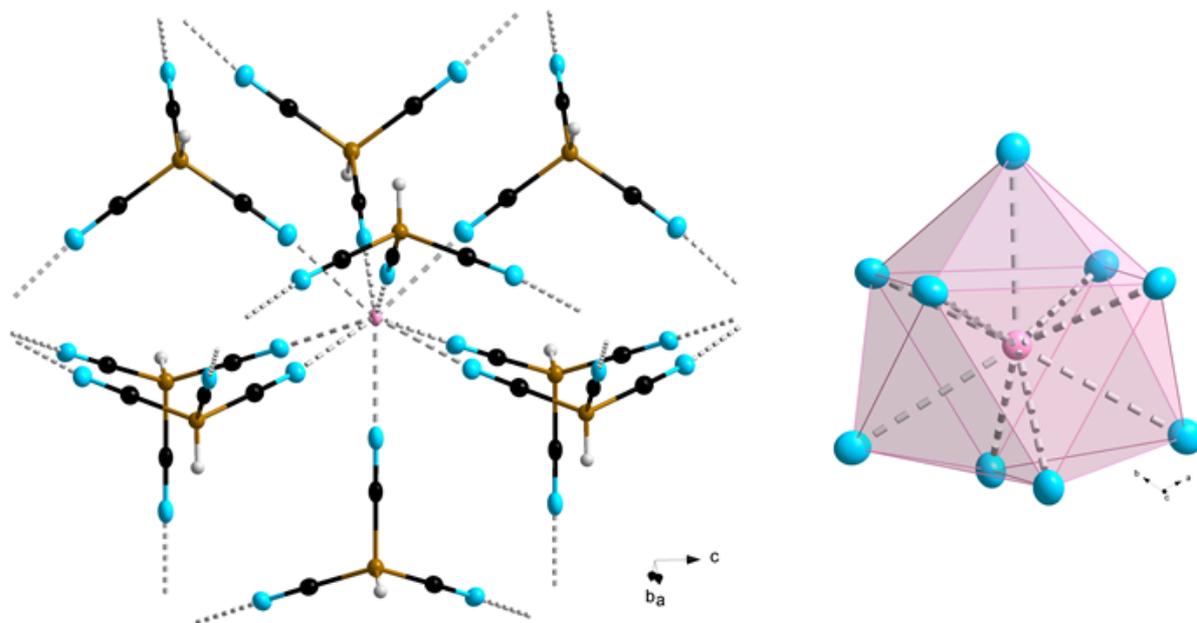
Die  $\text{Yb}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von  $2.405(5)$ – $2.471(5)$  Å, was wieder dem oben beschriebenen Trend entspricht. Pro Formeleinheit kristallisiert ein  $[\text{BMPL}]^+$ -Kation.

**Abbildung 97** zeigt einen Ausschnitt einer von den  $\text{Yb}^{3+}$ -Kationen und den  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen gebildeten Schicht, wobei die eingelagerten  $[\text{BMPL}]^+$ -Kationen der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt sind.

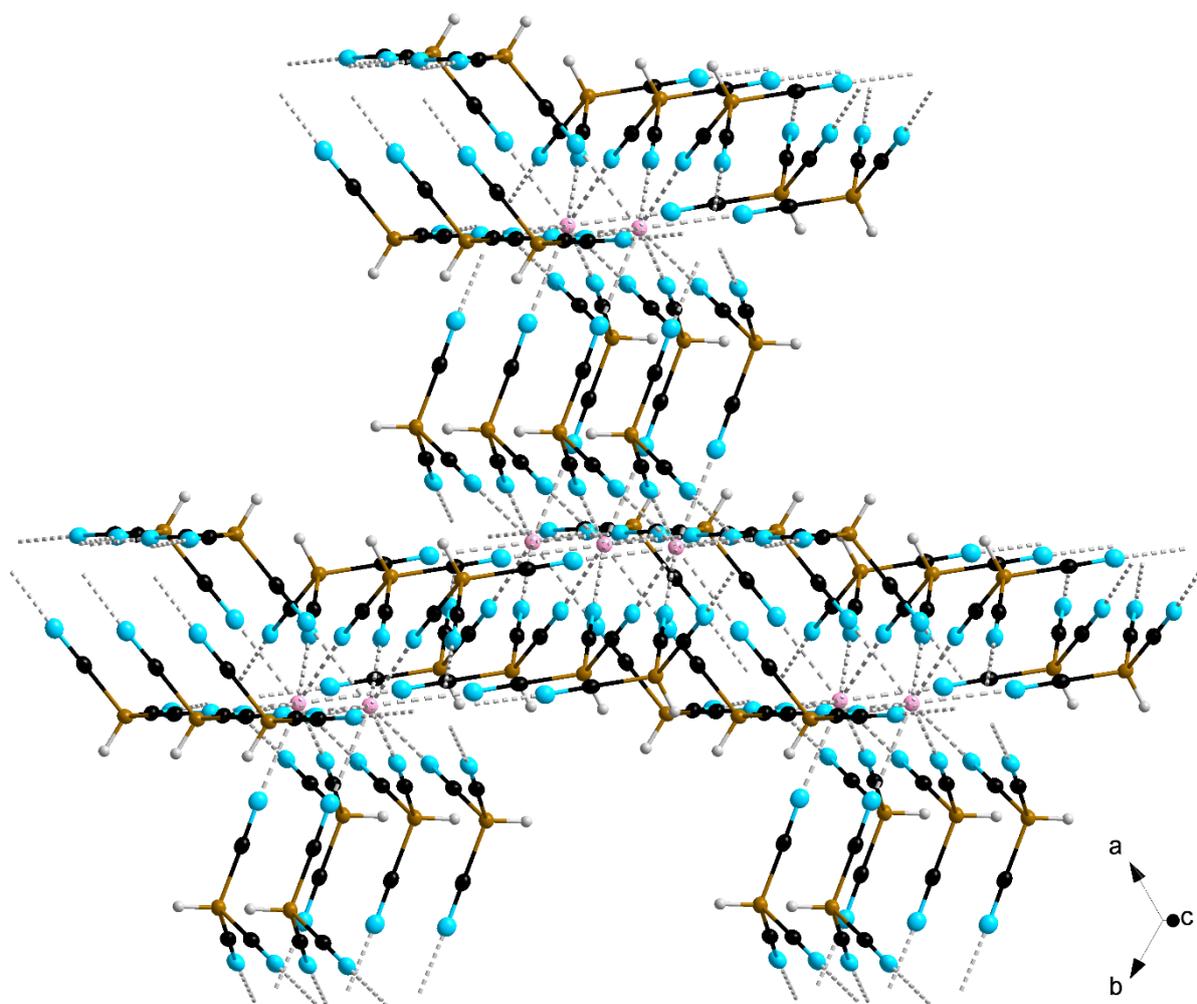


**Abbildung 97:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  $\frac{2}{3}[(\text{BMPL})\text{Yb}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]$  im Kristall; (Schwingsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die eingelagerten  $[\text{BMPL}]^+$ -Kationen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet).

In allen zuvor beschriebenen Verbindungen kommt es durch die Einlagerung verschiedener Kationen zur Bildung von organisch-anorganischen Hybridmaterialien. Trotz der gleichen Syntheseroute wird bei der Kombination Europium in  $[\text{EMIm}]\mathbf{1}$  und Zugabe von  $\text{H}_2$  ein homoleptisches Koordinationspolymer ohne eingelagerte organische Kationen erhalten. Die Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations ist in **Abbildung 98** dargestellt. Das Produkt wurde als dreidimensionales Koordinationspolymer  $\frac{3}{2}[\text{Eu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3]$  erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/m$  mit  $Z = 3$ . Wie bereits erwähnt ist das  $\text{Eu}^{3+}$ -Kation homoleptisch von neun  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen umgeben. Diese bilden um das Kation ein dreifach überkapptes trigonales Prisma. Jedes Anion koordiniert über jede seiner Cyanogruppen, sodass es jeweils drei Kationen miteinander verbrückt. Der  $\text{Eu}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstand liegt im Bereich von  $2.528(3)$ – $2.542(3)$  Å. **Abbildung 99** zeigt einen Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Koordinationspolymer.

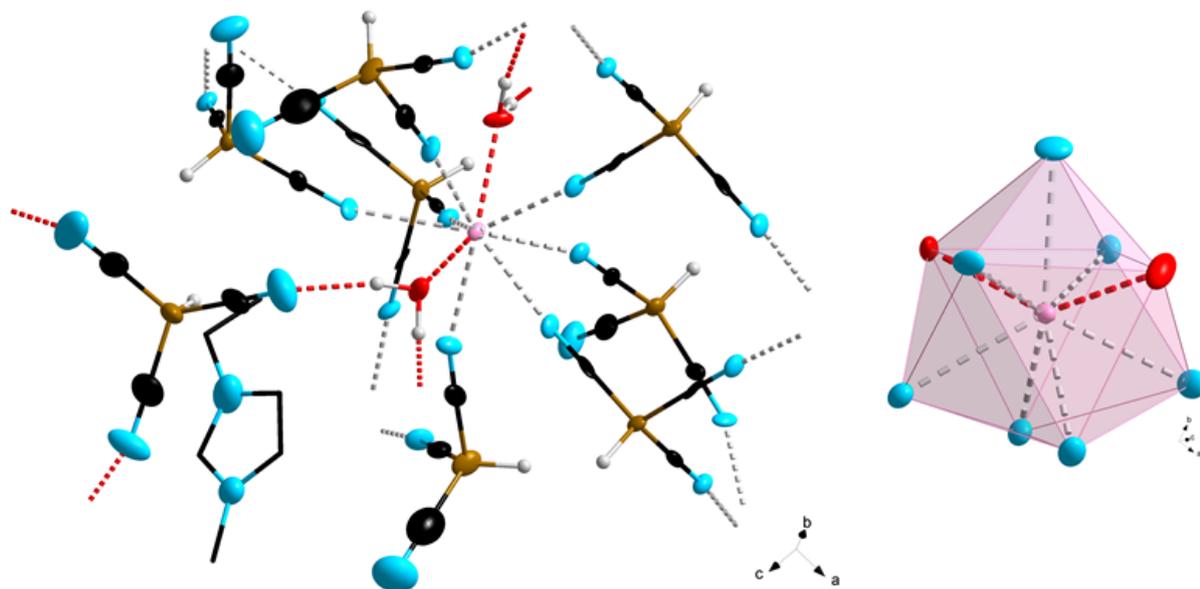


**Abbildung 98:** Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $\text{[Eu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3\text{]}_3$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



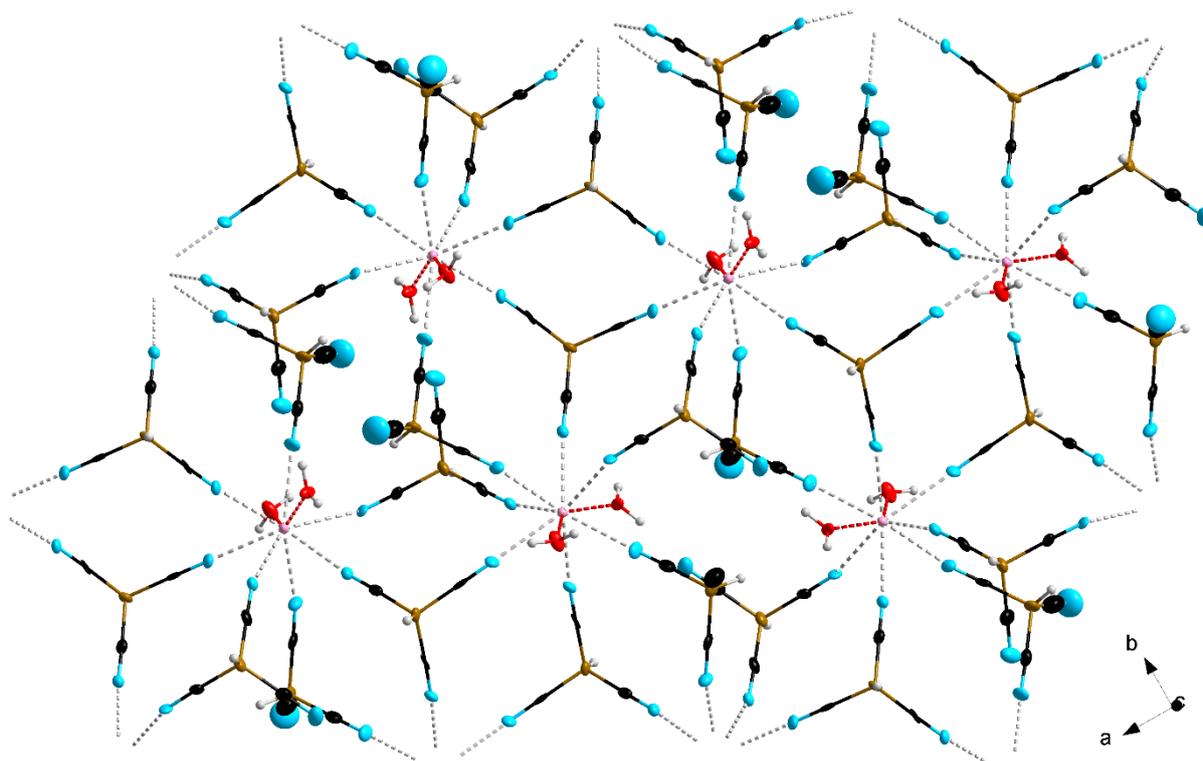
**Abbildung 99:** Ausschnitt des dreidimensionalen Netzwerkes in der Molekülstruktur von  $\text{[Eu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3\text{]}_3$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Durch Rekristallisation von mikrokristallinem Material unter nicht inerten Bedingungen durch Temperaturerhöhung und anschließendem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur konnten organisch-anorganische Hybridmaterialien mit eingelagerten Wassermolekülen erhalten werden. **Abbildung 100** zeigt die Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations im dreidimensionalen Koordinationspolymer  $\text{[EMIm]}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}\text{Eu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .



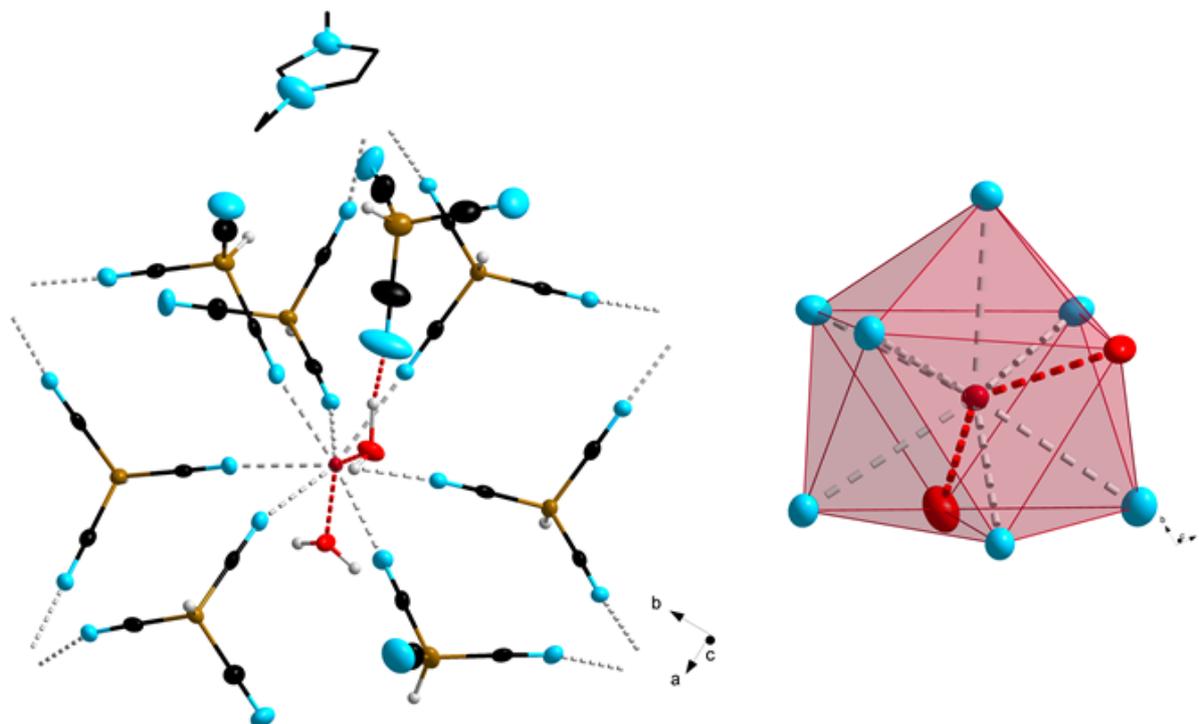
**Abbildung 100:** Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $\text{[EMIm]}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}\text{Eu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  im Kristall; (Schwingeellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome des  $[\text{EMIm}]^+$ -Kations sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$ . Das  $\text{Eu}^{3+}$ -Kation ist in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas von sieben  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen und zwei Aqualiganden umgeben. Drei dieser Anionen koordinieren über alle drei Cyanogruppen, vier der Anionen hingegen nur über zwei Cyanogruppen an die nächsten  $\text{Eu}^{3+}$ -Kationen. Die  $\text{Eu}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.534(7)–2.572(6) Å. Die  $\text{Eu}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstände betragen 2.363(5) bzw. 2.392(5) Å. Dieses Koordinationsmuster resultiert in der Ausbildung von zweidimensionalen Schichten. Über die Koordination durch  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen kommt es zur Bindung einer  $[\text{EMIm}]\mathbf{1}$ -Einheit in der zweiten Koordinationssphäre. Der  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand beträgt 2.82(1) Å. Über diese  $[\text{EMIm}]\mathbf{1}$ -Einheiten erfolgt eine Verknüpfung der einzelnen Schichten untereinander. Ein Ausschnitt einer Schicht ist in **Abbildung 101** gezeigt.

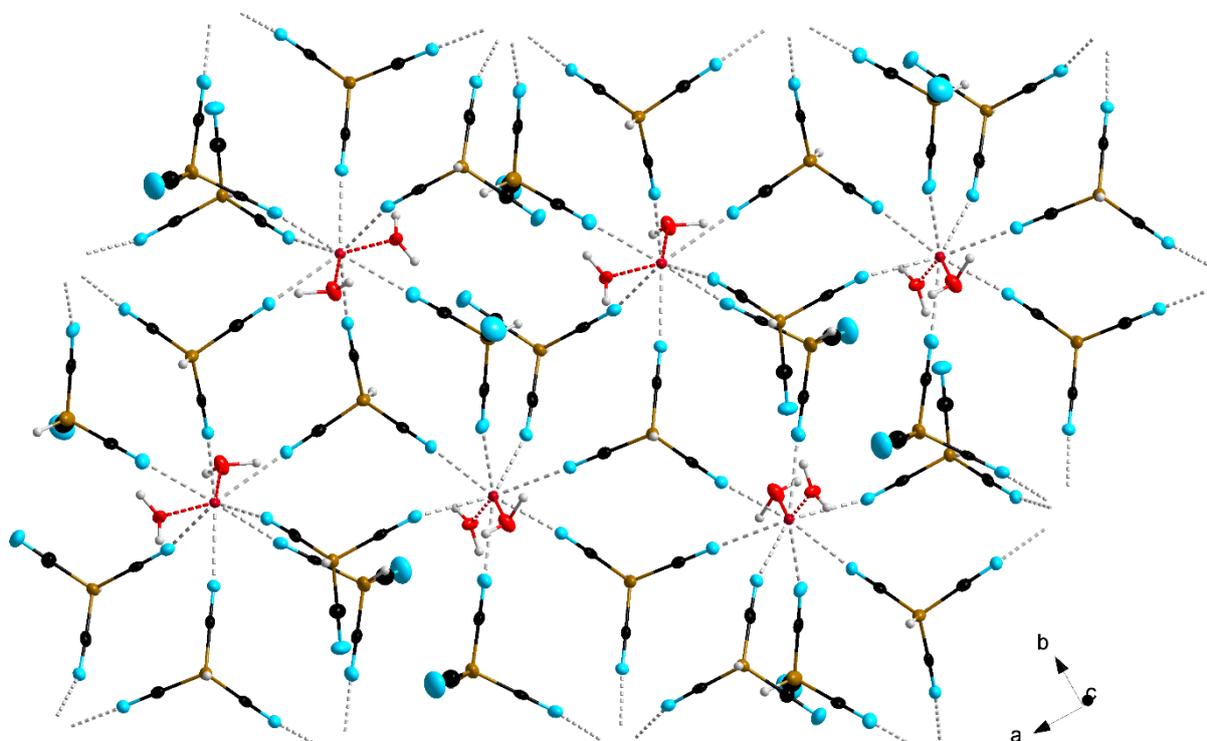


**Abbildung 101:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  $\overset{\infty}{3}[(\text{EMIm})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}\text{Eu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  im Kristall; (Schwingeellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die eingelagerten  $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ -Einheiten sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet).

Isostrukturell kristallisiert das dreidimensionale Koordinationspolymer  $\overset{\infty}{3}[(\text{EMIm})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}\text{Gd}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  ebenfalls in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die Koordinationssphäre des  $\text{Gd}^{3+}$ -Kations ist in **Abbildung 102** dargestellt. Sie setzt sich, wie die des  $\text{Eu}^{3+}$ -Kations in  $\overset{\infty}{3}[(\text{EMIm})\mathbf{1}\text{Eu}\mathbf{1}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , zusammen aus sieben  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen und zwei Aqualiganden und umgibt das  $\text{Gd}^{3+}$ -Kation in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas. Die  $\text{Gd}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstände sind mit Werten im Bereich von 2.523(5)–2.577(5) Å vergleichbar mit den  $\text{Eu}\cdots\text{N}$ -Bindungsabständen. Die  $\text{Gd}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstände betragen 2.360(5) und 2.380(5) Å. Auch hier kommt es zur Ausbildung von zweidimensionalen Schichten mit, über  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen gebundenen, eingelagerten  $[\text{EMIm}]\mathbf{1}$ -Einheiten. Der  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand beträgt 2.745(9) Å. Ein Ausschnitt aus einer zweidimensionalen Schicht ist in **Abbildung 103** gezeigt.

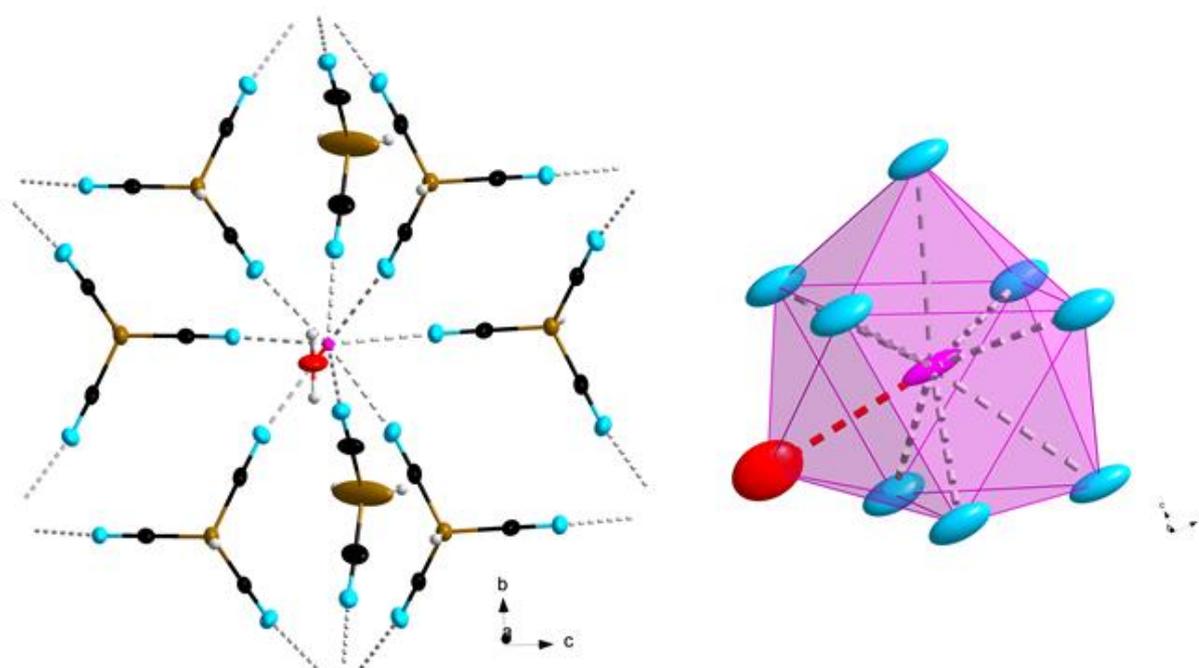


**Abbildung 102:** Koordinationssphäre des  $\text{Gd}^{3+}$ -Kations in der Molekülstruktur von  $\infty[(\text{EMIm})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}\text{Gd}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome des  $[\text{EMIm}]^+$ -Kations sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).



**Abbildung 103:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  $\infty[(\text{EMIm})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}\text{Gd}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die eingelagerten  $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ -Einheiten sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet).

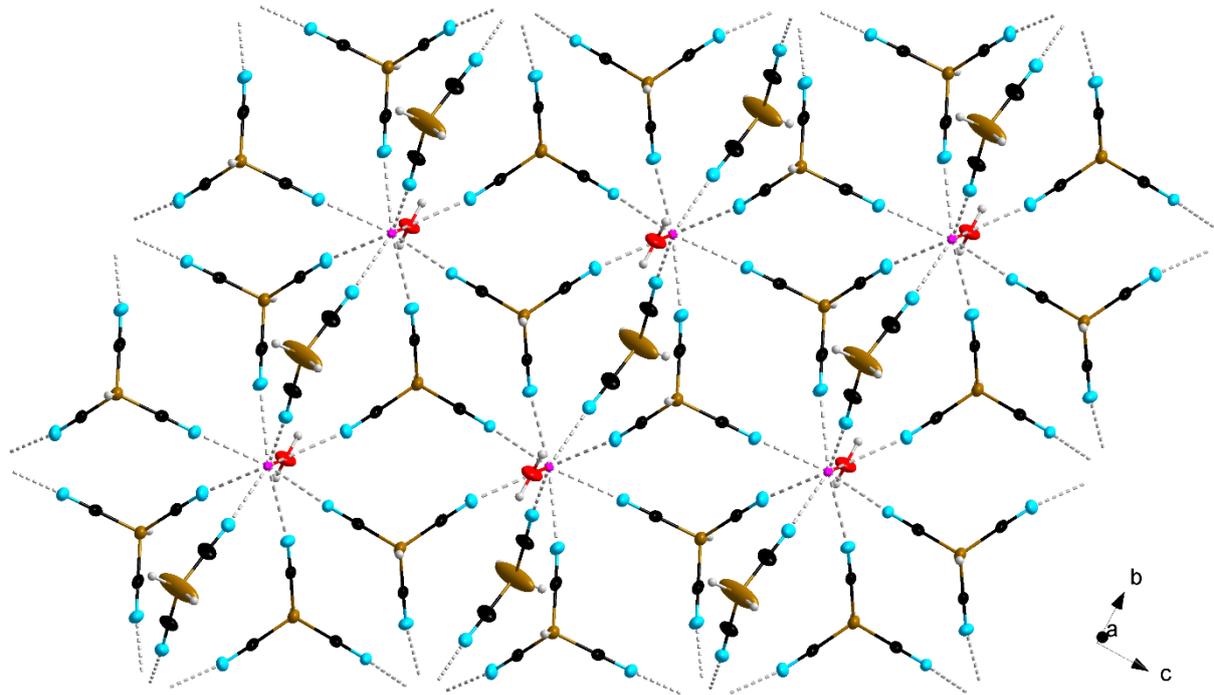
Einen Sonderfall stellt das dreidimensionale Koordinationspolymer  $\infty_3[(\text{BMPL})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}\text{La}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})]$  dar. Für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle konnten aus einem Reaktionsgemisch von Lanthan und H<sub>2</sub> in [BMPL]1 erhalten werden. Dieses kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/m*. Im Gegensatz zu allen zuvor gezeigten Verbindungen koordinieren in diesem Fall zwei Typen von Anionen an das La<sup>3+</sup>-Kation. Die Koordinationssphäre des La<sup>3+</sup>-Kations ist in **Abbildung 104** gezeigt.



**Abbildung 104:** Koordinationssphäre des La<sup>3+</sup>-Kations in der Molekülstruktur von  $\infty_3[(\text{BMPL})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}\text{La}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Diese setzt sich zusammen aus sechs Monohydridotricyanoborat-Anionen, zwei Dihydridodicyanoborat-Anionen und einem Wassermolekül. Zusätzlich befindet sich in der zweiten Koordinationssphäre eine [BMPL]1-Einheit, die jedoch aufgrund mangelnder Daten nicht eindeutig lokalisiert werden konnte. Überschüssige Elektronendichte wurde mit Hilfe der SQUEEZE Routine in Platon entfernt.<sup>[81]</sup> Jede Cyanogruppe beider Anionentypen koordiniert an ein weiteres La<sup>3+</sup>-Kation. Der La $\cdots$ N-Bindungsabstand zu den [BH(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anionen liegen im Bereich von 2.640(5)–2.674(3) Å. Verglichen dazu ist der La $\cdots$ N-Bindungsabstand zu den [BH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anionen mit 2.622(4) Å leicht verkürzt. Der La $\cdots$ O-Bindungsabstand beträgt 2.470(7) Å. Durch dieses Koordinationsmuster kommt es zur Ausbildung von

zweidimensionalen Schichten. Ein Ausschnitt einer solchen Schicht ist in **Abbildung 105** dargestellt. Aufgrund der in  $\infty[(\text{EMIm})\mathbf{1}\text{Eu}\mathbf{1}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  und  $\infty[(\text{EMIm})\mathbf{1}\text{Gd}\mathbf{1}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  gemachten Beobachtungen, dass die eingelagerten  $[\text{EMIm}]\mathbf{1}$ -Einheiten die einzelnen Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfen, kann davon ausgegangen werden, dass auch in  $\infty[(\text{BMPL})\mathbf{1}\text{La}\mathbf{2}_1\mathbf{1}_2(\text{H}_2\text{O})]$  die  $[\text{BMPL}]\mathbf{1}$ -Einheiten zur Ausbildung eines dreidimensionalen Koordinationspolymeres beitragen.



**Abbildung 105:** Ausschnitt einer zweidimensionalen Schicht in der Molekülstruktur von  $\infty[(\text{BMPL})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}\text{La}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})]$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

## 3.2 Das neue Hydroxytricyanoborat-Anion

### 3.2.1 Einleitung

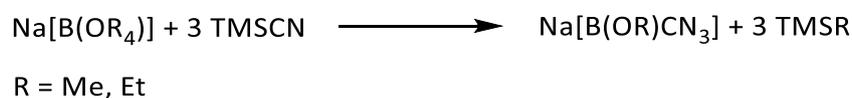
Bis zum heutigen Zeitpunkt waren keine Cyanoborat-Anionen mit einer Hydroxygruppe als funktionelle Einheit bekannt. Bereits 1981 konnten Mootz und Steffen einen strukturellen Nachweis des verwandten Addukts  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  liefern.<sup>[82]</sup> 1991 konnten Bott *et al.* dieses Addukt durch Komplexierung mit 18-Krone-6 stabilisieren.<sup>[83]</sup> Feinberg *et al.* formulierten 1993 ein Gleichgewicht zwischen dem  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Addukt und dem Ionenpaar  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ .<sup>[84]</sup>



**Schema 16:** Erste Formulierung des Borat-Anions  $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ .

Die Gruppe um Joachim Roll konnte durch Hydrolyse des Tetrafluoroborat-Komplexes  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$  hin zu  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3][\text{HOBF}_3]$  einen weiteren strukturellen Nachweis dieses Anions liefern. Das Anion koordiniert dabei über das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe an das Wolframatom.<sup>[85]</sup> Eine ähnliche Beobachtung wurde durch Oongo *et al.* für den Kupferkomplex  $[\text{CuL}_2(\text{HOBF}_3)][\text{BF}_4]$  angestellt.<sup>[86]</sup> Neben dem Hydroxytrifluoroborat wird auch von dem zweikernigen Hexafluoro( $\mu$ -hydroxy)diborat-Anion berichtet, in dem die Hydroxygruppe verbrückend zwischen zwei  $\text{BF}_3$ -Einheiten vorliegt.<sup>[87-89]</sup>

Ausgehend von den Alkoxyboraten konnten in unserer Arbeitsgruppe durch Umsetzung mit TMSCN die ersten Alkoxytricyanoborat-Anionen synthetisiert werden.<sup>[20]</sup>



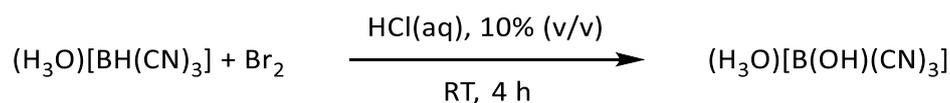
**Schema 17:** Synthese von Alkoxytricyanoborat-Anionen ausgehend von den Tetraalkoxyboraten.

Alternativ ist eine Synthese durch Ligandenaustausch an Tetrafluoroboraten möglich. Dabei wird  $\text{M}[\text{BF}_4]$  direkt mit  $\text{TMSOMe}$  und drei Äquivalenten  $\text{TMSCN}$  umgesetzt, um ebenfalls die entsprechenden Methoxytricyanoborate zu erhalten.<sup>[20]</sup>



### 3.2.2 Synthese und Charakterisierung

Die erste Synthese des Hydroxytricyanoborat-Anions gelang durch Umsetzung des Kaliumsalzes des Monohydridotricyanoborat-Anions  $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$  mit Salzsäure in wässrigem Milieu und einem Reaktionszeitraum von drei Monaten. Es wurde vermutet, dass der Luftsauerstoff als Oxidationsmittel wirkte. Versuche die Reaktionszeit durch die Zugabe der oxidierenden Säure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder des Oxidationsmittels  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu verkürzen führten zu keiner signifikanten Beschleunigung der Reaktion. Als effektive Oxidationsmittel stellten sich hingegen die elementaren Halogene heraus. Das beste Resultat bei der Synthese des Hydroxytricyanoborat-Anions wurde **Schema 18** folgend bei der Umsetzung der Brønstedsäure  $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$  ( $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{1}$ ) mit elementarem Brom in wässriger 10%iger Salzsäure mit Ausbeuten von bis zu 95% erhalten.



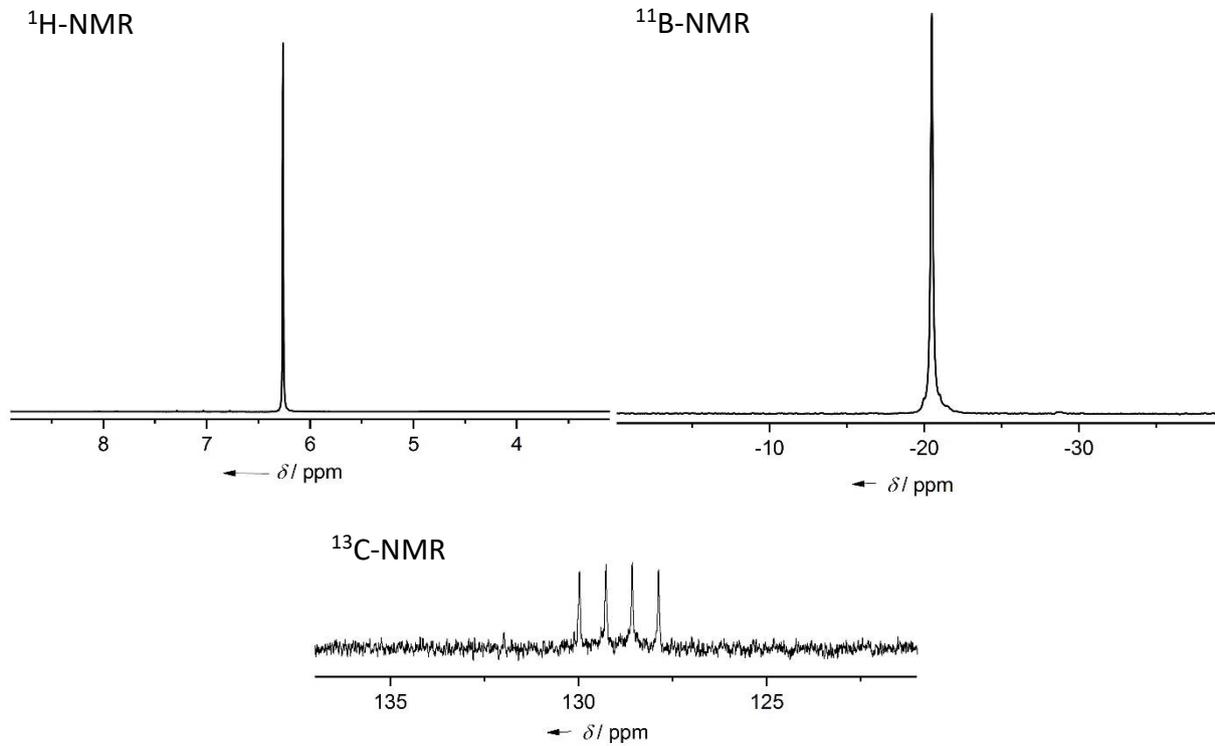
**Schema 18:** Synthese von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  ausgehend von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$  durch Umsetzung mit elementarem Brom.

$(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  ( $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}$ ) konnte nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum als farbloser kristalliner Feststoff in Reinheiten von >99% isoliert werden. Der postulierte Mechanismus der Bildung des Anions verläuft über ein intermediär gebildetes Bromotricyanoborat-Anion  $[\text{BBr}(\text{CN})_3]^-$ , was bisher jedoch nicht experimentell bestätigt werden konnte.

$^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen von  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}$  ergaben die in **Abbildung 106** dargestellten Spektren. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in DMSO- $d_6$  kann ein scharfes Singulett bei einer Verschiebung von  $\delta = 6.26$  ppm detektiert werden, welches dem Wasserstoffatom der Hydroxygruppe zugeordnet werden kann. Dieses ist abhängig von der Wahl des Lösemittels. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird für das Boratom des Anions ein Singulett bei einer Verschiebung von  $\delta = -20.4$  ppm detektiert. Im Vergleich zu den verwandten Verbindungen  $[\text{B}(\text{OMe})(\text{CN})_3]^-$  ( $\delta = -18.4$  ppm) und  $[\text{B}(\text{OEt})(\text{CN})_3]^-$  ( $\delta = -19.0$  ppm) liegt eine Hochfeldverschiebung vor.<sup>[20]</sup> Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kann für die Kohlenstoffatome der Cyanogruppen des Anions das für Cyanoborat-Anionen typische Quartett bei einer

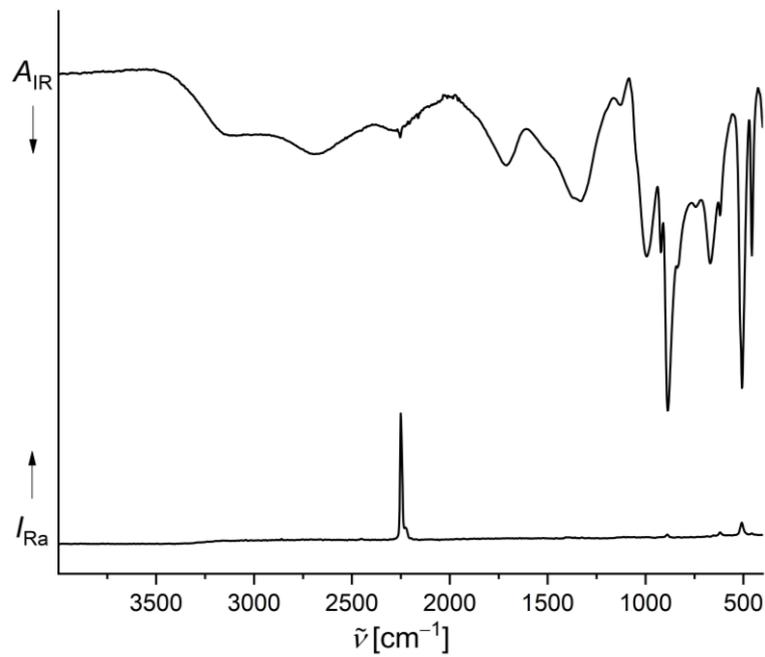
### 3.2 Das neue Hydroxytricyanoborat-Anion

Verschiebung von  $\delta = 128.9$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.5$  Hz beobachtet werden.



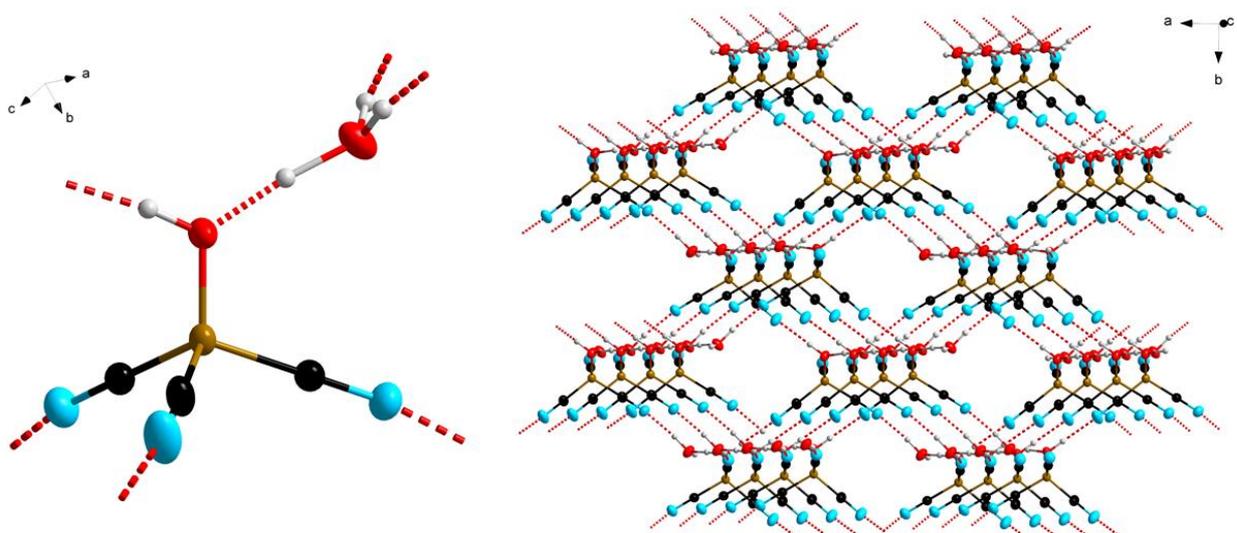
**Abbildung 106:**  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  in  $\text{DMSO-d}_6$ .

Das IR- sowie das Raman-Spektrum des Hydroxytricyanoborat-Anions sind in **Abbildung 107** dargestellt. Das Signal der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung der Cyanogruppen kann im IR- sehr schwach, im Raman-Spektrum hingegen sehr stark bei einer Wellenzahl von  $2250\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden. Neben dieser scharfen Schwingungsbande finden sich im IR-Spektrum weitere stark verbreiterte Schwingungsbanden. Die drei Banden bei  $2292$ ,  $2696$  und  $3138\text{ cm}^{-1}$  können den  $\text{O-H}$ -Streckschwingungen der Hydroxygruppe, sowie des  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Kations, zugeordnet werden.



**Abbildung 107:** IR- und Raman-Spektrum von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$ .

Für eine Strukturanalyse durch Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}$  konnten durch Abdampfen einer wässrigen Lösung dieser Verbindung erhalten werden. **Abbildung 108** zeigt eine Formeleinheit und einen Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Koordinationspolymer von  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}$ .



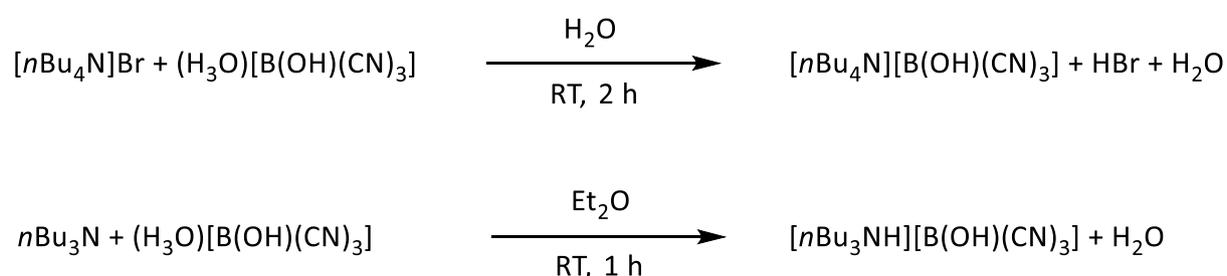
**Abbildung 108:** Eine Formeleinheit (links) und ein Ausschnitt des Koordinationspolymers (rechts) von  $\infty[(\text{H}_3\text{O})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

$\infty$ [(H<sub>3</sub>O)B(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ . Das Boratom des Cyanoborat-Anions ist verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die C–B–C-Winkel mit 106.14(9)° bis 107.87(9)° leicht gestaucht und die C–B–O-Winkel mit 109.15(9)° bis 113.52(9)° im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel leicht aufgeweitet sind. Die C≡N-Bindungsabstände der Cyanogruppen liegen mit 1.138(2) bis 1.141(2) Å, ebenso wie die B–C-Bindungsabstände mit 1.608(2) bis 1.614(2) Å, im erwarteten Bereich.<sup>[20]</sup> Der Abstand zwischen dem zentralen Boratom und dem daran gebundenen Sauerstoffatom der Hydroxygruppe beträgt 1.441(2) Å. Der O–H-Bindungsabstand beträgt 0.84(2) Å. Die Hydroxygruppe des Cyanoborat-Anions bildet über das Wasserstoffatom eine N⋯H-Wasserstoffbrückenbindung zu dem Stickstoffatom einer Cyanogruppe des nächsten Anions aus. Der Bindungsabstand zwischen Wasserstoffatom und Stickstoffatom beträgt 1.900(2) Å. Des Weiteren koordiniert über eine O⋯H-Wasserstoffbrückenbindung mit einem Abstand von 1.339(3) Å das H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Kation an die Hydroxygruppe des Anions. Die beiden verbleibenden Wasserstoffatome des Kations koordinieren wiederum durch N⋯H-Wasserstoffbrückenbindungen mit Bindungsabständen von 1.76(2) Å an jeweils eine Cyanogruppe der nächsten Anionen. Durch die Ausbildung der oben beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen kommt es zu einer Absättigung aller möglichen Koordinationsstellen und zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes.

### 3.2.3 Salze und Komplexverbindungen mit dem Hydroxytricyanoborat-Anion

#### Synthesen von Salzen und Komplexverbindungen mit dem $[B(OH)(CN)_3]^-$ -Anion

Wie die literaturbekannten Brønstedtsäuren  $H[BH_2(CN)_2]$  (**H2**) und  $(H_3O)[BH(CN)_3]$  ( $(H_3O)\mathbf{1}$ ),<sup>[69]</sup> sowie die weiteren in Kapitel 3.1 verwendeten Oxoniumsalze der Cyanoborat-Anionen, eignet sich auch das im vorherigen Abschnitt beschriebene Oxoniumsalz des Hydroxytricyanoborat-Anions  $(H_3O)\mathbf{8}$  als ausgezeichneter Ausgangsstoff für Salzmetathesen. Im Folgenden wird die Synthese einer Reihe von Salzen und Komplexverbindungen mit dem  $[B(OH)(CN)_3]^-$ -Anion vorgestellt.



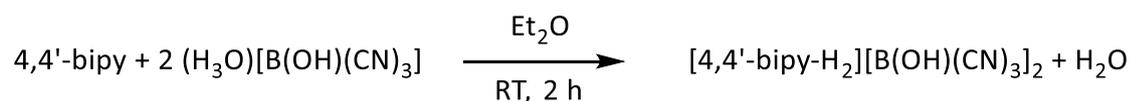
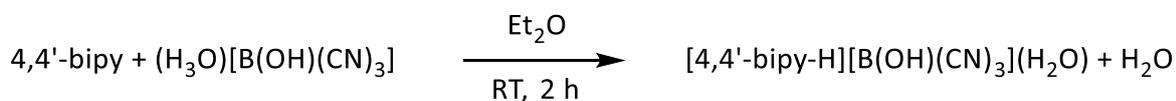
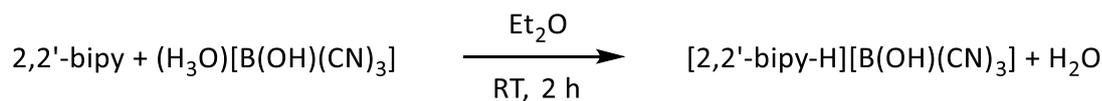
**Schema 19:** Synthese von  $[nBu_4N][B(OH)(CN)_3]$  und  $[nBu_3NH][B(OH)(CN)_3]$ .

Wie in **Schema 19** dargestellt, konnten die Ammoniumsalze des Hydroxytricyanoborat-Anions  $[nBu_4N][B(OH)(CN)_3]$  ( $[nBu_4N]\mathbf{8}$ ) und  $[nBu_3NH][B(OH)(CN)_3]$  ( $[nBu_3NH]\mathbf{8}$ ) durch Umsetzung von  $(H_3O)\mathbf{8}$  mit Tetra-*n*-butylammoniumbromid  $[nBu_4N]Br$  oder Tri-*n*-butylamin  $nBu_3N$  in Wasser bzw. Diethylether in Ausbeuten von 68% bzw. 79% synthetisiert werden.  $[nBu_4N]\mathbf{8}$  wurde als unterkühlte Schmelze erhalten, deren Kristallisation durch eine teilweise Zersetzung des Produktes ausgelöst wird.  $[nBu_3NH]\mathbf{8}$  wurde als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

Die Zugabe der bidentaten Liganden 2,2'-, und 4,4'-Bipyridin (bipy) zu einer Suspension von  $(H_3O)\mathbf{8}$  in Diethylether führte ebenfalls zu einer Säure-Base-Reaktion. Eine 1:1 Stöchiometrie ergab  $[2,2'\text{-bipy-H}][B(OH)(CN)_3]$  ( $[2,2'\text{-bipy-H}]\mathbf{8}$ ) bzw.  $[4,4'\text{-bipy-H}][B(OH)(CN)_3](H_2O)$  ( $[4,4'\text{-bipy-H}]\mathbf{8}(H_2O)$ ), wobei der Bipyridinligand jeweils einfach protoniert wurde. Analog konnte  $[4,4'\text{-bipy-H}_2][B(OH)(CN)_3]_2$  ( $[4,4'\text{-bipy-H}_2]\mathbf{8}_2$ ) mit zweifach protonierten Bipyridinliganden durch Anpassung der Stöchiometrie synthetisiert werden. **Schema 20** folgend konnten alle drei Komplexe als hellrosa Feststoff in Ausbeuten von 75–85% erhalten werden.

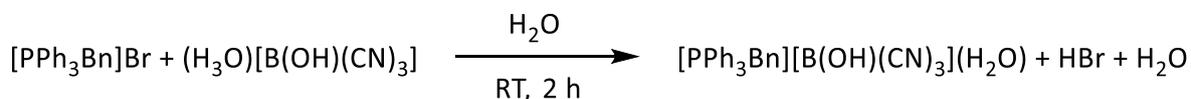
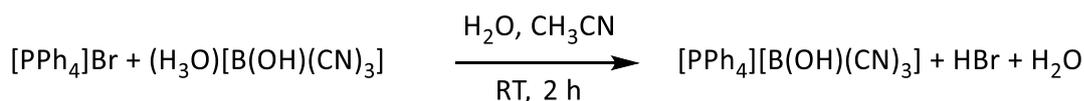
### 3.2 Das neue Hydroxytricyanoborat-Anion

---



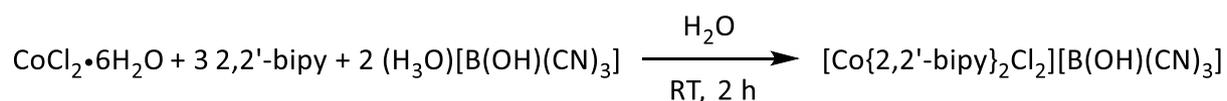
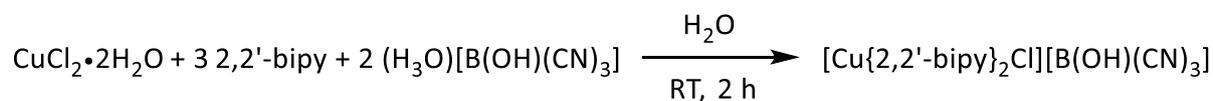
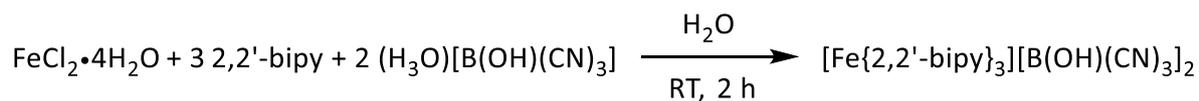
**Schema 20:** Synthese von  $[2,2'\text{-bipy-H}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$ ,  $[4,4'\text{-bipy-H}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  und  $[4,4'\text{-bipy-H}_2][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]_2$  durch Säure-Base-Reaktion von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  mit 2,2'-Bipyridin bzw. 4,4'-Bipyridin.

Neben Ammoniumsalzen des Hydroxytricyanoborat-Anions konnten auch Phosphoniumsalze mit dem  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$ -Anion synthetisiert werden. **Schema 21** zeigt die Umsetzung einer wässrigen Lösung von  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}$  mit Tetraphenylphosphoniumbromid  $[\text{PPh}_4]\text{Br}$  und Benzyltriphenylphosphoniumbromid  $[\text{PPh}_3\text{Bn}]\text{Br}$ . Die Metathese ergab nach Entfernen des Lösemittels und unter Eliminierung von  $\text{HBr}$  die Verbindungen  $[\text{PPh}_4][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  ( $[\text{PPh}_4]\mathbf{8}$ ) und  $[\text{PPh}_3\text{Bn}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3](\text{H}_2\text{O})$  ( $[\text{PPh}_3\text{Bn}]\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})$ ) als farblose kristalline Feststoffe in Ausbeuten von 81% und 91%.



**Schema 21:** Synthese von  $[\text{PPh}_4][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  und  $[\text{PPh}_3\text{Bn}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  durch Metathese von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  mit Tetraphenylphosphoniumbromid bzw. Triphenylbenzylphosphoniumbromid.

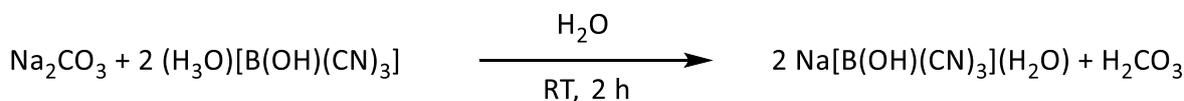
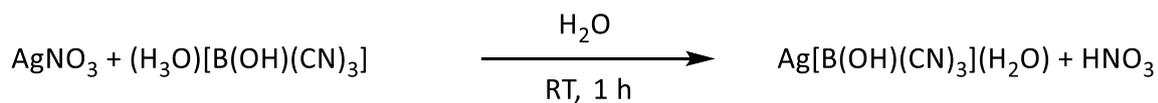
**Schema 22** zeigt, dass neben den bisher beschriebenen Salzen des Hydroxytricyanoborat-Anions mit organischen Kationen auch 2,2'-Bipyridin-stabilisierte Komplexe mit zweiwertigen Übergangsmetallkationen zugänglich sind.



**Schema 22:** Synthese von den 2,2'-Bipyridin-stabilisierten Komplexen  $[\text{Fe}\{2,2'\text{-bipy}\}_3][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]_2$  und  $[\text{Cu}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  und  $[\text{Co}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}_2][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  durch Metathese von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  mit dem jeweiligen Übergangsmetallchlorid.

Die Umsetzung von Eisen(II)-chlorid-tetrahydrat  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit zwei Äquivalenten  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}$  in Wasser unter Zugabe von drei Äquivalenten 2,2'-Bipyridin ergab  $[\text{Fe}\{2,2'\text{-bipy}\}_3][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]_2$  ( $[\text{Fe}\{2,2'\text{-bipy}\}_3]\mathbf{8}_2$ ). Das Produkt konnte als tiefroter kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 97% nach Entfernen des Lösemittels erhalten werden.

Analog wurden die Hydrate des Kupfer(II)-chlorid-dihydrats  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und des Cobalt(II)-chlorid-hexahydrats  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit zwei Äquivalenten  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}$  und drei Äquivalenten 2,2'-Bipyridin umgesetzt. In beiden Fällen war es jedoch nicht möglich die am Metallkation gebundenen Chloratome vollständig zu abstrahieren. Die erhaltenen Komplexe haben die Zusammensetzung  $[\text{Cu}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  ( $[\text{Cu}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}]\mathbf{8}$ ), welcher als blauer Feststoff vorliegt, und  $[\text{Co}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}_2][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$   $[\text{Co}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}_2]\mathbf{8}$ , welcher als roter Feststoff vorliegt. Als Nebenprodukt wurde beides mal der bereits beschriebene Komplex  $[2,2'\text{-bipy-H}]\mathbf{8}$  gebildet, was die geringeren Ausbeuten von 60% erklärt. Im Falle des komplexen Cobaltsalzes erfolgte neben der Metathese eine Oxidation des Metallkations von  $\text{Co}^{2+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$ . Als Oxidationsmittel fungierte entweder das  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$ -Anion oder Luftsauerstoff, da die Reaktion unter nicht-inerten Bedingungen durchgeführt wurde.



**Schema 23:** Synthese von  $\text{Ag}[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  und  $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  durch Metathese von  $\text{AgNO}_3$  bzw.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit  $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$ .

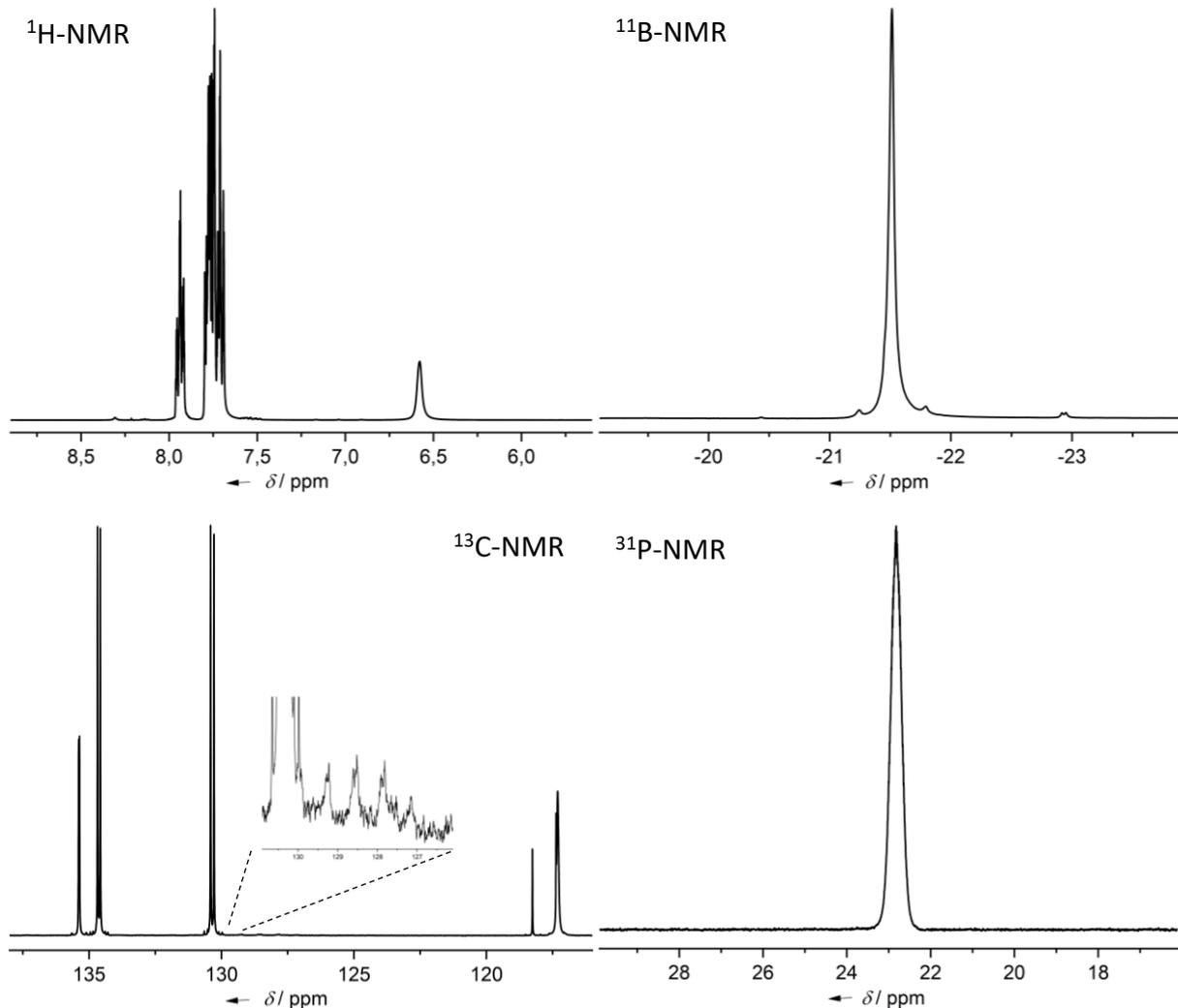
In **Schema 23** ist die Synthese des einwertigen Übergangsmetallkomplexes  $\text{Ag}[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3](\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{Ag}\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})$ ) und des Alkalimetallkomplexes  $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3](\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{Na}\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})$ ) dargestellt. Diese konnte für Ersteren durch die Zugabe einer wässrigen Silbernitratlösung zu einer ebenfalls wässrigen Lösung von  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}$  realisiert werden. Das Produkt fiel als unlöslicher farbloser Feststoff aus und konnte durch Entfernen des Lösemittels mit einer Ausbeute von 78% isoliert werden.  $\text{Na}\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})$  konnte durch Umsetzung von zwei Äquivalenten  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}$  mit Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hergestellt werden. Die entstandene Kohlensäure entwich als  $\text{CO}_2$  aus der Reaktionslösung und das Produkt konnte als farbloser kristalliner Feststoff nach Entfernen des Lösemittels quantitativ erhalten werden.

Die Synthese weiterer Alkalimetallkomplexe mit dem Hydroxytricyanoborat-Anion war im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich. Die Zugabe von Kaliumcarbonat  $\text{K}_2\text{CO}_3$  führte lediglich zur Zersetzung des Anions. Auch die Umsetzung mit den Alkalimetallchloriden  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{CsCl}$  ergab ausschließlich Zersetzungsprodukte.

#### ***Spektroskopische Untersuchungen von Salzen und Komplexverbindungen mit dem $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$ -Anion***

Alle Salze und Komplexverbindungen mit dem Hydroxytricyanoborat-Anion wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Exemplarisch ist in **Abbildung 109** das  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von  $[\text{PPh}_4]\mathbf{8}$  dargestellt. In allen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren kann für das Boratom des Anions ein Singulett detektiert werden. Dieses ist aufgrund des jeweiligen Gegenions nicht oder nur sehr schwach verschoben im Vergleich zur Ausgangsverbindung  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}$ . So liegen die Signale der Anionen in einem Verschiebungsbereich von  $\delta = -20.2$  bis  $-20.6$  ppm. Deutliche Verschiebungen sind nur in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Co}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}_2]\mathbf{8}$ , welches eine

Verschiebung von  $\delta = -18.5$  ppm aufweist und  $[\text{PPh}_4]\mathbf{8}$ , welches eine Verschiebung von  $\delta = -21.5$  ppm aufweist, zu erkennen.

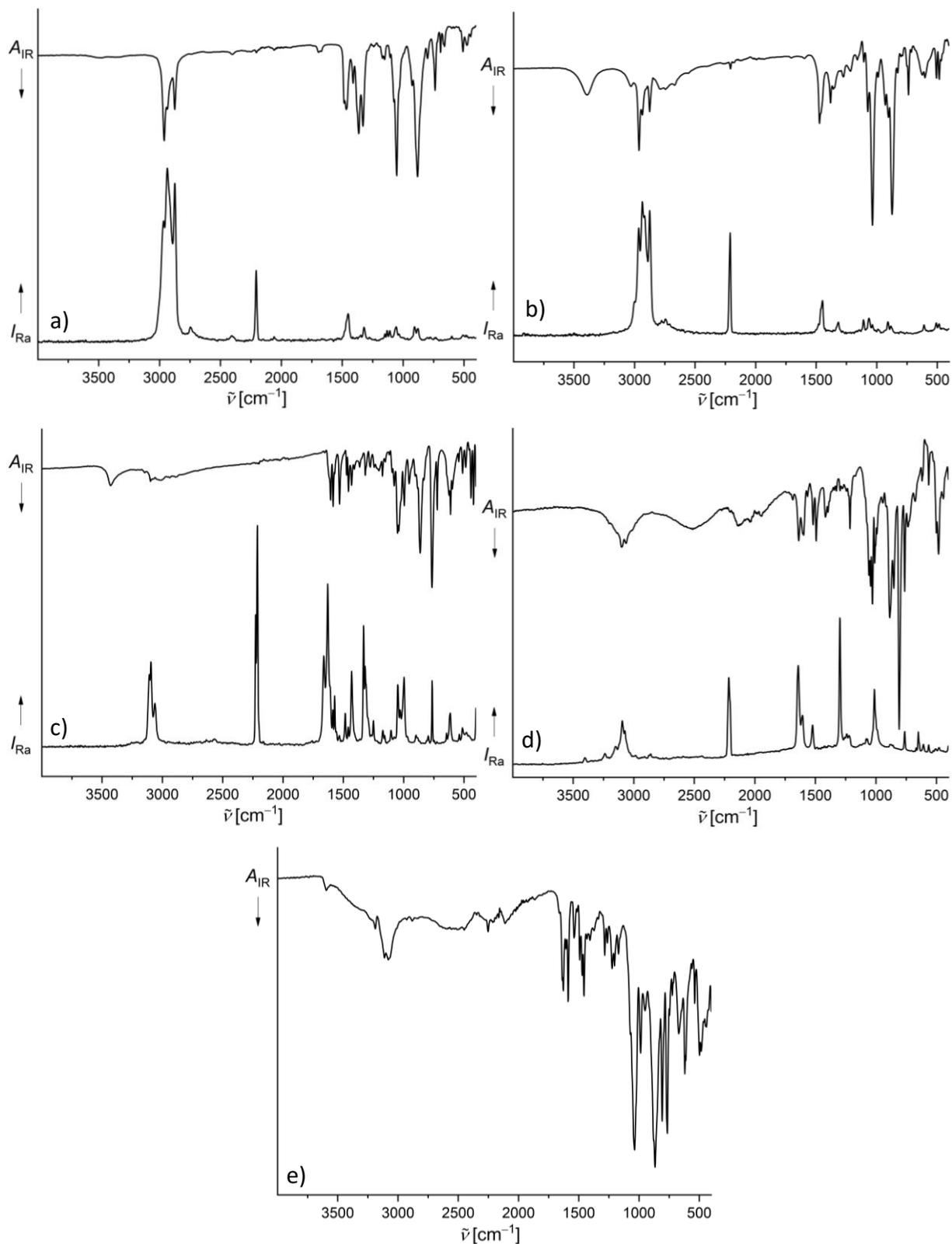


**Abbildung 109:**  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von  $[\text{PPh}_4][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Salze und Komplexverbindungen mit dem Hydroxytricyanoborat-Anion ist das Signal des Protons der Hydroxygruppe nicht in allen Fällen detektierbar. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Ausgangsverbindung  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}$  zeigt dieses eine Verschiebung von  $\delta = 6.26$  ppm. In den Spektren der Salze und Komplexverbindungen wird es im Bereich von  $\delta = 2.31$ – $8.03$  ppm detektiert. Die jeweilige Verschiebung ist von der Stärke der Einbindung der Hydroxygruppe in Wasserstoffbrückenbindungs-motive und dem gewählten Lösemittel abhängig. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird liegt die Hydroxygruppe in  $\text{Na}\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})$  unkoordiniert vor, was zu der höchsten Tieffeldverschiebung mit  $\delta = 8.03$  ppm führt. In allen Verbindungen liegt das Signal stark verbreitert vor. Zusätzlich werden in den

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren die charakteristischen Signale des jeweiligen Kations detektiert. Auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden die typischen Signale der Kationen detektiert. Zusätzlich kann in allen Spektren ein charakteristisches Quartett für die Cyanogruppen der Anionen gefunden werden. Dieses resultiert aus der Kopplung des  $^{11}\text{B}$ -Kerns mit dem  $^{13}\text{C}$ -Kern der Cyanogruppen und findet sich in einem Verschiebungsbereich von  $\delta = 128.2\text{--}134.6$  ppm mit Kopplungskonstanten im Bereich von  $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 65.8\text{--}73.3$  Hz.

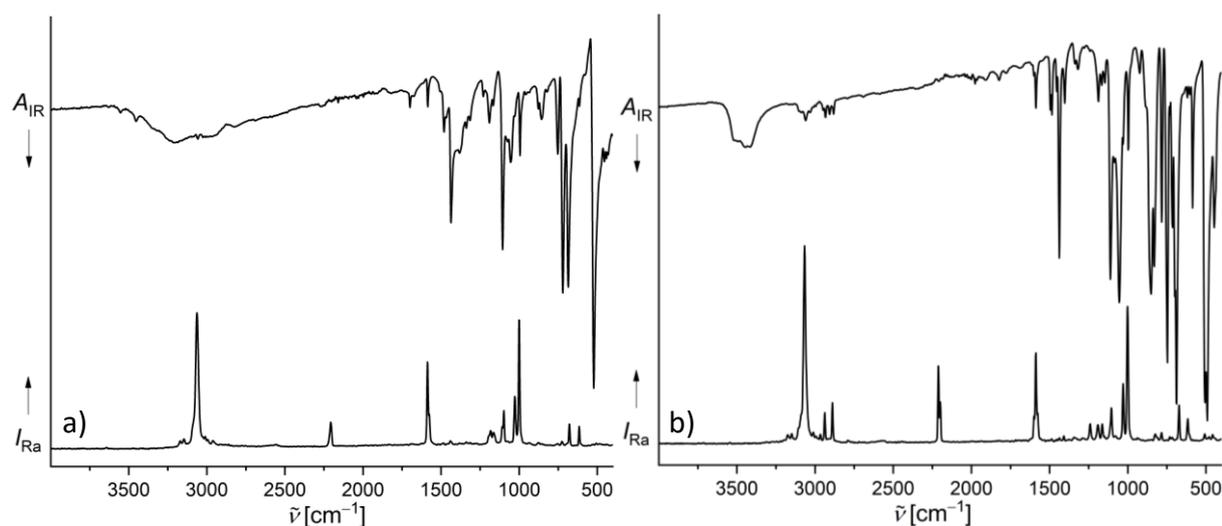
Neben NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden alle Verbindungen auch mittels IR- und größtenteils Raman-Spektroskopie untersucht, wobei in allen Fällen amorphes Bulkmaterial verwendet wurde. **Abbildung 110** zeigt die IR- und Raman-Spektren von  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{8}$  und  $[\text{nBu}_3\text{NH}]\mathbf{8}$ , sowie den Bipyridinkomplexen  $[2,2'\text{-bipy-H}]\mathbf{8}$ ,  $[4,4'\text{-bipy-H}]\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})$  und  $[4,4'\text{-bipy-H}_2]\mathbf{8}_2$ . In allen Spektren können im Bereich von  $2875\text{--}3187\text{ cm}^{-1}$  die C–H-Streckschwingungen der Kationen detektiert werden. Daneben werden charakteristische breite Banden für die O–H-Streckschwingungen der in die Komplexe eingelagerten Wassermoleküle, sowie der Hydroxygruppe bei  $2512$  bzw.  $3395\text{--}3428\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Die genaue Lage der N–H-Schwingungsbanden kann aufgrund der Überlagerung durch die breiten O–H-Banden nicht bestimmt werden. Die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungen dieser Verbindungen finden sich im Bereich von  $2206\text{--}2251\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 110:** IR- und Raman-Spektren von a)  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$ , b)  $[n\text{Bu}_3\text{NH}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$ , c)  $[2,2'\text{-bipy-H}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$ , d)  $[4,4'\text{-bipy-H}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3](\text{H}_2\text{O})$  und e)  $[4,4'\text{-bipy-H}_2][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]_2$ .

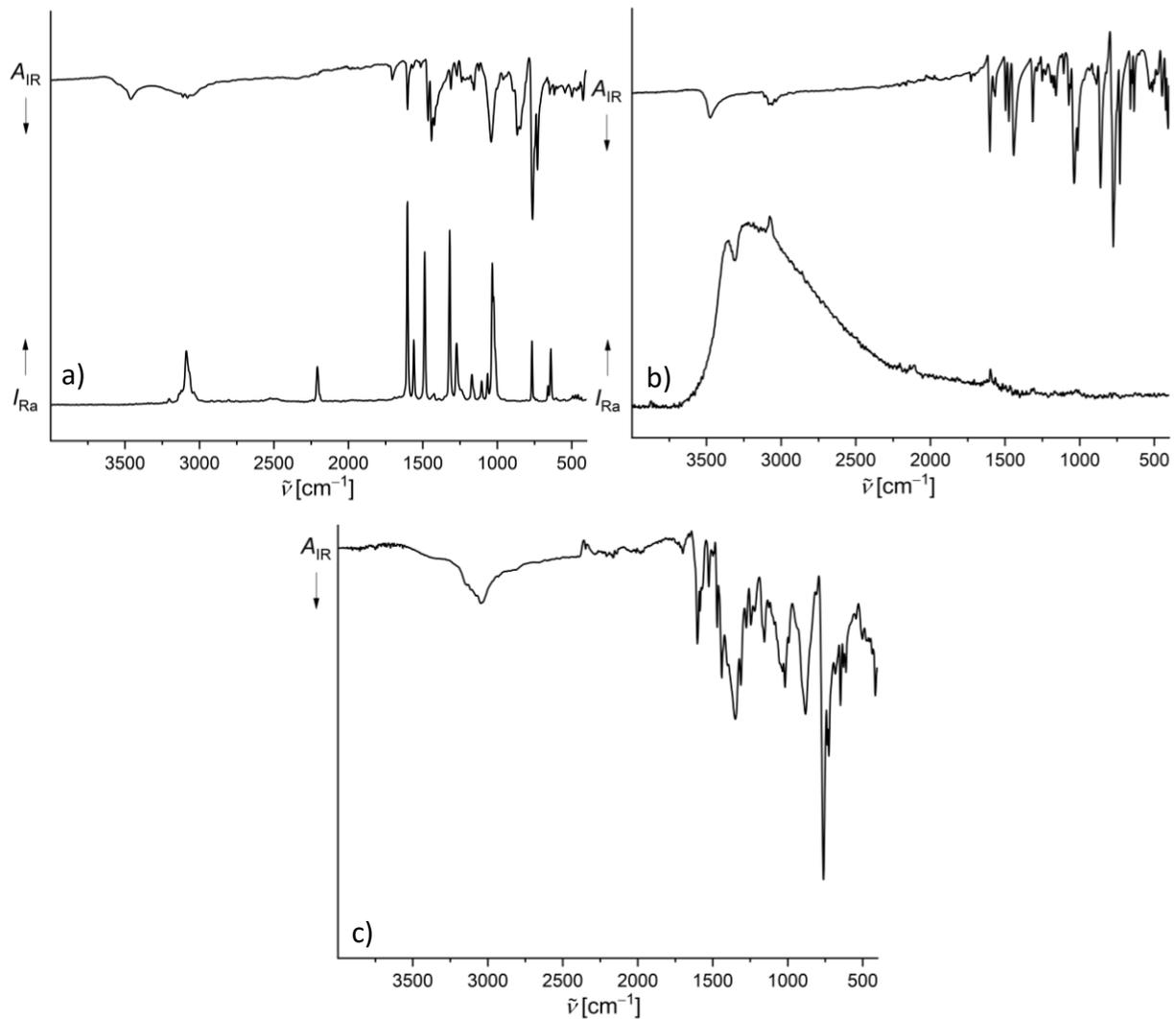
### 3.2 Das neue Hydroxytricyanoborat-Anion

Die IR- und Raman-Spektren von  $[\text{PPh}_4]\mathbf{8}$  und  $[\text{PPh}_3\text{Bn}]\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})$  sind in **Abbildung 111** gezeigt. Auch hier finden sich charakteristische Banden der C–H-Streckschwingungen für die organischen Kationen im Bereich von  $2881\text{--}3062\text{ cm}^{-1}$  und breite Banden für die O–H-Streckschwingungen bei Wellenzahlen von ca.  $3453\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungen werden bei Wellenzahlen von  $2204$  und  $2210\text{ cm}^{-1}$  detektiert.



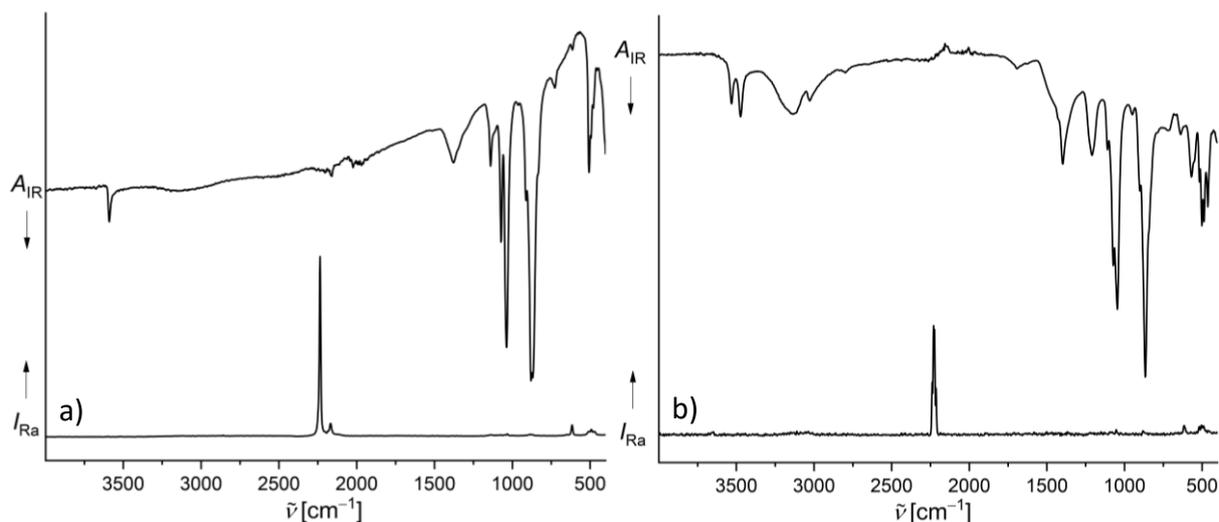
**Abbildung 111:** IR- und Raman-Spektren von a)  $[\text{PPh}_4][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  und b)  $[\text{PPh}_3\text{Bn}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3](\text{H}_2\text{O})$ .

Auch die 2,2'-Bipyridin-stabilisierten Übergangsmetallkomplexe  $[\text{Fe}\{2,2'\text{-bipy}\}_3]\mathbf{8}_2$ ,  $[\text{Cu}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}]\mathbf{8}$  und  $[\text{Co}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}_2]\mathbf{8}$  wurden IR- und Raman-spektroskopisch untersucht. Die entsprechenden Spektren sind in **Abbildung 112** dargestellt. Bei Wellenzahlen im Bereich von  $3044\text{--}3077\text{ cm}^{-1}$  werden die C–H-Streckschwingungen der Bipyridinliganden detektiert. Die Banden der O–H-Streckschwingungen liegen im Bereich von  $3365\text{--}3473\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungen können bei Wellenzahlen von  $2204$  bzw.  $2210\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden.



**Abbildung 112:** IR- und Raman-Spektren von a)  $[\text{Fe}\{2,2'\text{-bipy}\}_3][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$ , b)  $[\text{Cu}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  und c)  $[\text{Co}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}_2][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$ .

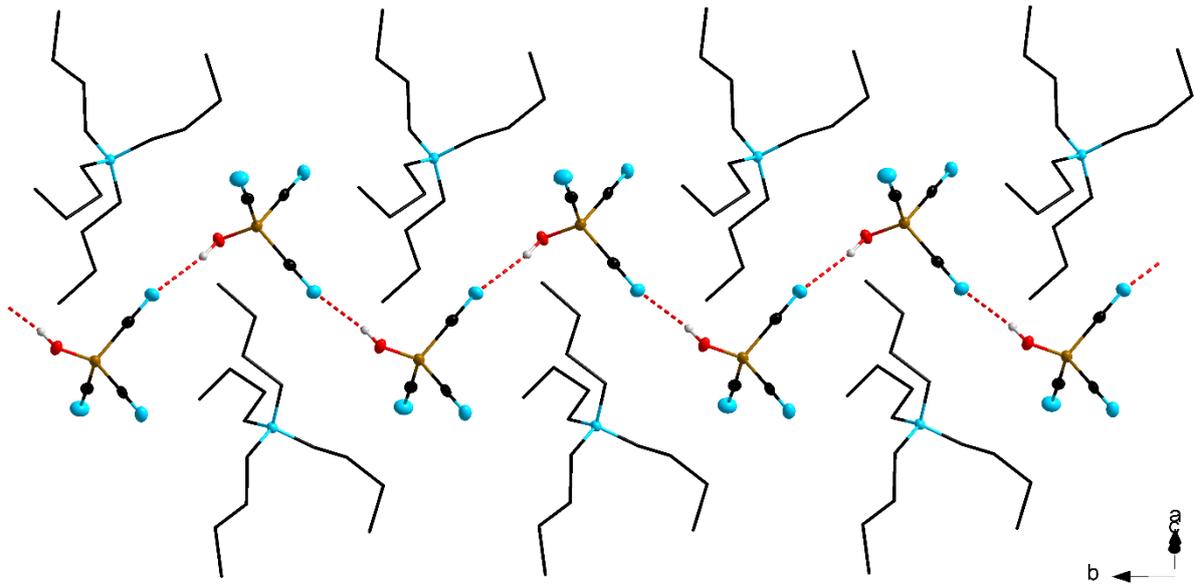
**Abbildung 113** zeigt die IR- und Raman-Spektren der einwertigen Komplexe  $\text{Ag}8(\text{H}_2\text{O})$  und  $\text{Na}8(\text{H}_2\text{O})$ . Die Banden der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungen werden bei  $2235$  und  $2229\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Wie im folgenden Abschnitt deutlich wird, sind die Wasserstoffatome der Hydroxygruppen dieser beiden Verbindungen, im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Verbindungen, nicht in Wasserstoffbrückenbindungsmotive eingebaut, was sich in den Spektren durch deutlich schärfere Banden für die  $\text{O}-\text{H}$ -Streckschwingungen widerspiegelt. Für  $\text{Ag}8(\text{H}_2\text{O})$  liegt diese bei einer Wellenzahl von  $3589\text{ cm}^{-1}$ . Im IR-Spektrum von  $\text{Na}8(\text{H}_2\text{O})$  finden sich zwei Banden bei Wellenzahlen von  $3473$  und  $3530\text{ cm}^{-1}$ . Da das IR-Spektrum von amorphem Bulkmaterial aufgenommen wurde, finden sich zusätzlich breite Banden der  $\text{O}-\text{H}$ -Streckschwingungen von eingelagertem Wasser bei ca.  $3132\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 113:** IR- und Raman-Spektren von a)  $\text{Ag}[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3](\text{H}_2\text{O})$  und b)  $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3](\text{H}_2\text{O})$ .

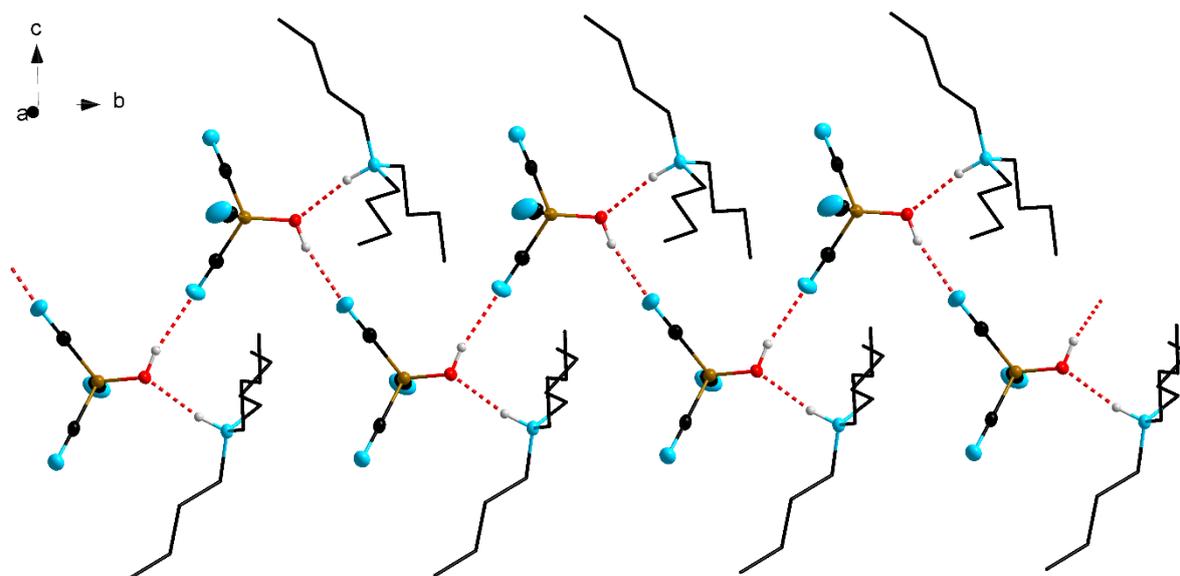
### ***Einkristallstrukturanalysen von Salzen und Komplexverbindungen mit dem $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$ -Anion***

Die Verbindung  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{8}$  wurde zunächst als unterkühlte Schmelze erhalten. Für eine Strukturanalyse durch Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{8}$  wurden durch eine spontane Kristallisation dieser erhalten. Die Kristallisation wurde durch die teilweise Zersetzung des Salzes ausgelöst. Das bei der Kristallisation entstandene Nebenprodukt  $[\text{nBu}_4\text{N}]_3[\text{B}(\text{OB}(\text{CN})_3)_3]$  wird in Kapitel 3.2.4 näher thematisiert.  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{8}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$ . Es wird als Koordinationspolymer  $\frac{1}{\infty}[(\text{nBu}_4\text{N})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$  erhalten. Ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur im Kristall ist in **Abbildung 114** dargestellt. Die Anionen des Komplexes bilden eindimensionale über  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Stränge aus. Das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe des Anions koordiniert mit einem  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Bindungsabstand von  $2.14(2)$  Å, bzw. einem  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand von  $2.924(2)$  Å, an das Stickstoffatom einer Cyanogruppe des nächsten Cyanoborat-Anions. Die beiden übrigen Cyanogruppen sind nicht in das Koordinationsmuster eingebunden. Die experimentell bestimmten Bindungsabstände im Anion von  $\frac{1}{\infty}[(\text{nBu}_4\text{N})\mathbf{8}]$  stimmen gut mit den kristallographischen Daten der Ausgangsverbindung  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}$  überein. Weitere Bindungsabstände und -winkel sind in **Tabelle 10** zusammengefasst. Die  $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$ -Kationen ordnen sich im Kristall alternierend zu beiden Seiten der Anionenkette an.



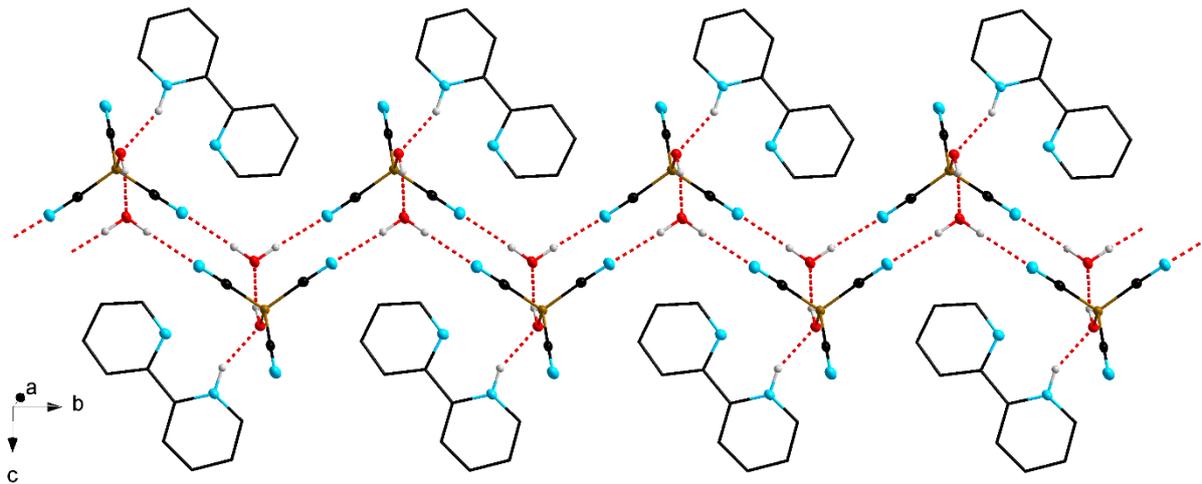
**Abbildung 114:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\frac{1}{\infty}[(n\text{Bu}_4\text{N})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Synthese von  $[n\text{Bu}_3\text{NH}]\mathbf{8}$  ergab kristallines Material, welches für strukturanalytische Untersuchungen geeignet war.  $[n\text{Bu}_3\text{NH}]\mathbf{8}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$ . **Abbildung 115** zeigt einen Ausschnitt aus der Molekülstruktur im Kristall. Wie in der Molekülstruktur von  $[n\text{Bu}_4\text{N}]\mathbf{8}$  formen die Anionen in  $\frac{1}{\infty}[(n\text{Bu}_3\text{NH})\mathbf{8}]$  einen eindimensionalen Strang durch die Ausbildung von  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen. Analog koordiniert auch hier das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe des Anions an das Stickstoffatom einer Cyanogruppe des nächsten Anions. Die experimentell bestimmten Bindungsparameter des Anions in  $\frac{1}{\infty}[(n\text{Bu}_3\text{NH})\mathbf{8}]$  stimmen ebenfalls gut mit den in  $\frac{3}{\infty}[(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}]$  gefundenen Parametern überein und sind in **Tabelle 10** zusammengefasst. Im Vergleich zu  $\frac{1}{\infty}[(n\text{Bu}_4\text{N})\mathbf{8}]$  ist der O–H-Bindungsabstand der Hydroxygruppe mit  $0.82(2) \text{ \AA}$  leicht aufgeweitet, was sich dadurch begründet, dass zusätzlich an die Hydroxygruppe des Anions das Proton des  $[n\text{Bu}_3\text{NH}]^+$ -Kations über eine  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindung koordiniert. Der Abstand zwischen dem Wasserstoffatom des Kations und dem Sauerstoffatom des Anions beträgt  $1.89(2) \text{ \AA}$ , der  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand beträgt  $2.781(2) \text{ \AA}$ . So ergibt sich auch hier eine alternierende Koordination der Kationen zu beiden Seiten des Anionenstrangs.



**Abbildung 115:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\infty[(n\text{Bu}_3\text{NH})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In **Abbildung 116** ist ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $[2,2'\text{-bipy-H}]\mathbf{8}$  dargestellt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Abdampfen einer wässrigen Lösung von  $[2,2'\text{-bipy-H}]\mathbf{8}$  erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Pro Formeleinheit kristallisiert ein Wassermolekül aus, das in das im Kristall vorhandene Wasserstoffbrückenbindungsmotiv eingebaut ist und somit zur Ausbildung eines eindimensionalen Koordinationspolymers  $\infty\{[2,2'\text{-bipy-H}]\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})\}$  beiträgt. Es koordiniert mit einem  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Bindungsabstand von  $1.90(1)$  Å, bzw. einem  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand von  $2.730(1)$  Å, an das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe des Anions. Über die Ausbildung von  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen mit  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Abständen von  $2.05(2)$  bzw.  $2.12(2)$  Å zwischen den beiden Wasserstoffatomen des Wassermoleküls und den Stickstoffatomen zweier Cyanogruppen, bzw.  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abständen von  $2.925(2)$  und  $2.977(1)$  Å, kommt es zu einer Verbrückung von jeweils zwei Anionen über ein Wassermolekül. Die dritte Cyanogruppe der Anionen weist keine Koordination auf. Durch das beschriebene Wasserstoffbrückenbindungsmotiv bilden die Anionen im Kristallgitter von  $\infty\{[2,2'\text{-bipy-H}]\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})\}$  einen leiterartigen Doppelstrang aus.



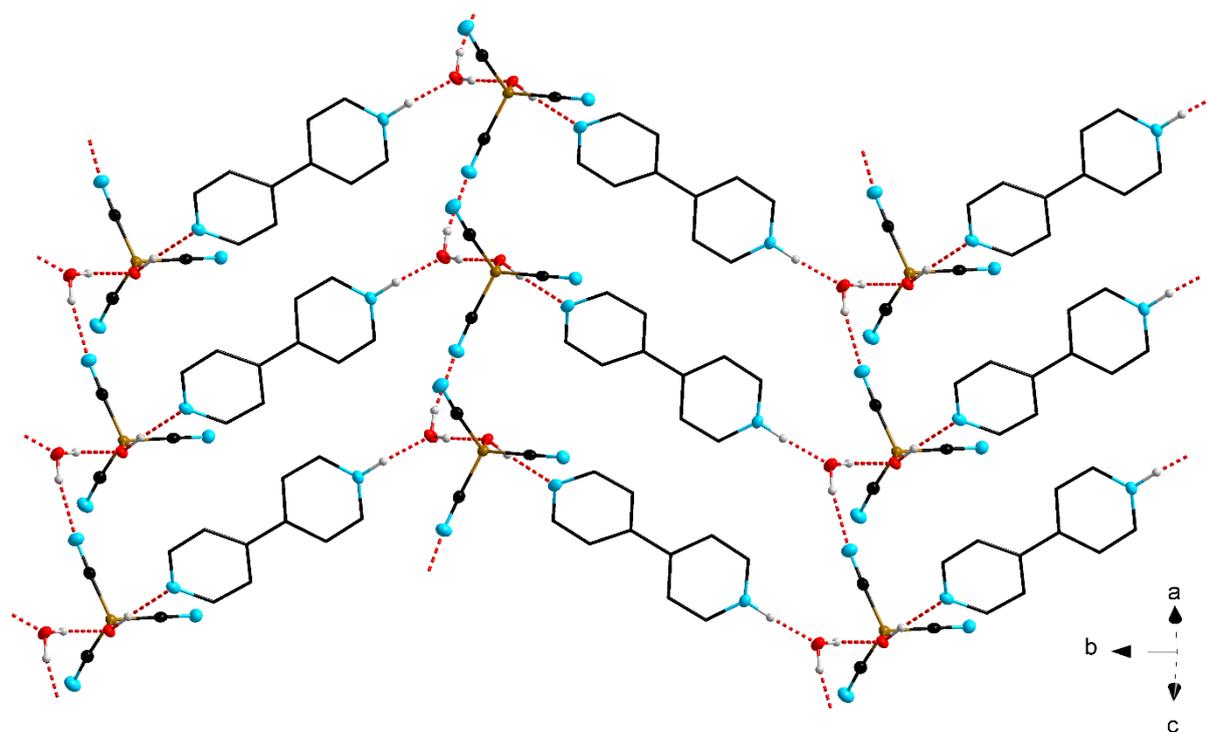
**Abbildung 116:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\frac{1}{2}[(2,2'\text{-bipy-H})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das in der Verbindung vorhandene 2,2'-Bipyridin liegt wie bereits beschrieben protoniert vor. Dieses Wasserstoffatom koordiniert über eine  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindung mit einem  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Abstand von 1.92(2) Å, bzw. einem  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand von 2.783(1) Å an das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe des Anions. Weitere Bindungsparameter können **Tabelle 10** entnommen werden.

Auch in der Molekülstruktur von  $[4,4'\text{-bipy-H}]\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})$  kristallisiert ein Wassermolekül pro Formeleinheit aus. Geeignete Kristalle von  $\frac{2}{3}[(4,4'\text{-bipy-H})\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})]$  für strukturanalytische Untersuchungen wurden ebenfalls durch Abdampfen einer wässrigen Lösung von  $[4,4'\text{-bipy-H}]\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})$  erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ . Ein Ausschnitt der erhaltenen Festkörperstruktur ist in **Abbildung 117** gezeigt. Wie in  $\frac{1}{2}[(2,2'\text{-bipy-H})\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})]$  verbrückt das in der Struktur enthaltene Wassermolekül über Wasserstoffbrückenbindungen zwei Cyanoborat-Anionen miteinander, jedoch hier über eine  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindung zu einer Cyanogruppe sowie eine  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrücke zu dem Sauerstoffatom der Hydroxygruppe eines Anions. Die  $\text{N}\cdots\text{H}$ -, bzw.  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Bindungsabstände betragen 2.06(2) bzw. 1.83(2) Å. Die entsprechenden  $\text{N}\cdots\text{O}$ - bzw.  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände betragen 2.894(1) bzw. 2.728(1) Å. Das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe des Anions koordiniert mit einem  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Bindungsabstand von 1.89(2) Å, bzw. einem  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand von 2.736(1) Å, an das nicht-protonierte Stickstoffatom des 4,4'-Bipyridinliganden. Das andere Stickstoffatom trägt das während der Synthese übertragene Proton, welches wiederum mit einem  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Abstand von 1.68(2) Å, bzw. einem

### 3.2 Das neue Hydroxytricyanoborat-Anion

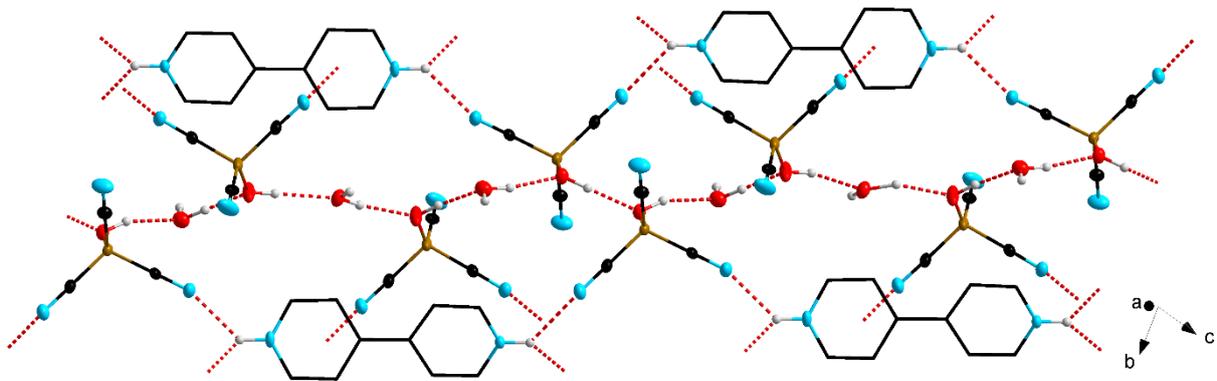
N $\cdots$ O-Abstand von 2.621(1) Å, an das Sauerstoffatom des Wassermoleküls koordiniert, was zur Ausbildung einer zweidimensionalen Schichtstruktur in  $\overset{2}{\infty}[(4,4'\text{-bipy-H})\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})]$  führt. Weitere Bindungsparameter des Anions sind in **Tabelle 10** zusammengefasst.



**Abbildung 117:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\overset{2}{\infty}[(4,4'\text{-bipy-H})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

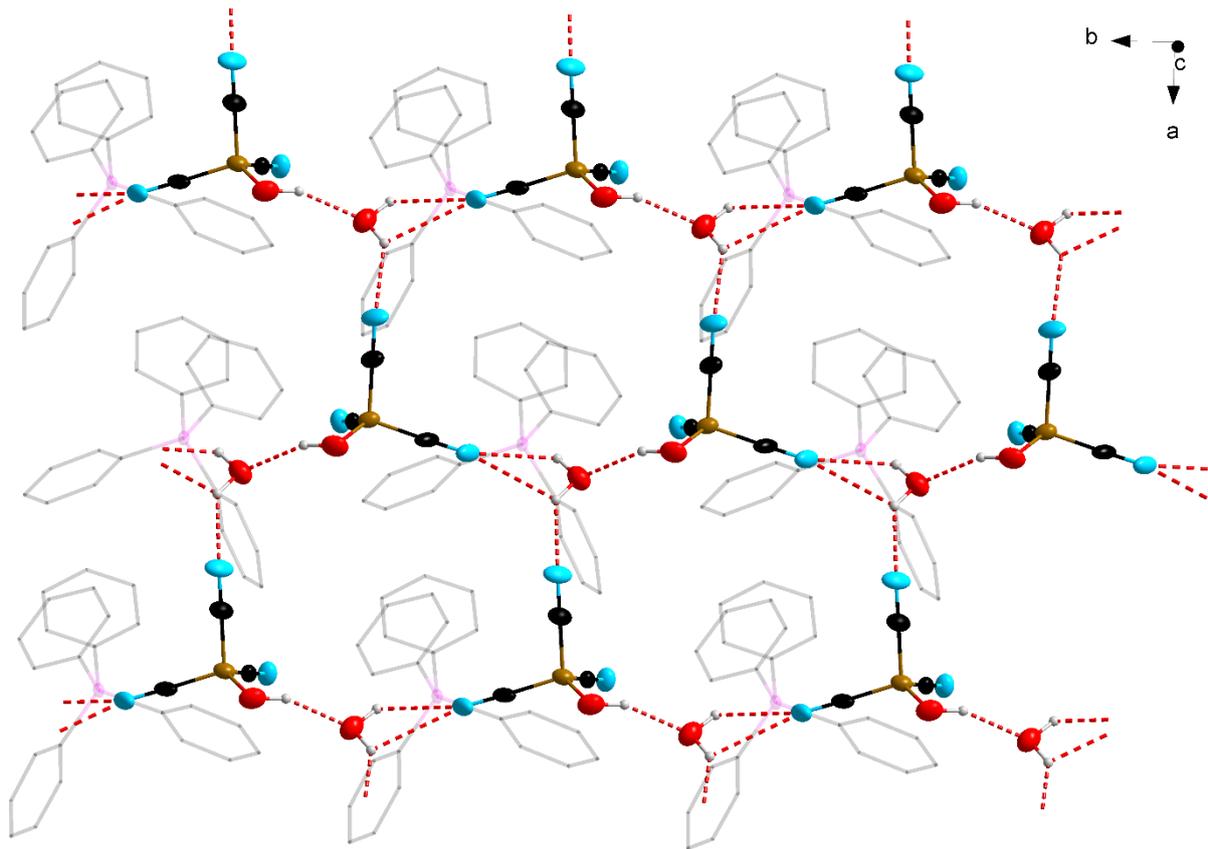
Für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeignete Kristalle konnten durch Abdampfen einer wässrigen Lösung von  $[4,4'\text{-bipy-H}_2][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]_2$  erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert als dreidimensionales Koordinationspolymer  $\overset{3}{\infty}[(4,4'\text{-bipy-H}_2)\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Pro Formeleinheit kristallisieren zwei Wassermoleküle, durch deren Koordination es zur Ausbildung von eindimensionalen Strängen kommt. Innerhalb dieses Stranges sind alternierend Wassermoleküle und  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$ -Anionen über O $\cdots$ H-Wasserstoffbrückenbindungen mit einem O $\cdots$ H-Bindungsabstand im Bereich von 1.84(2)–1.87(3) Å, bzw. einem O $\cdots$ O-Abstand im Bereich von 2.675(2)–2.699(2) Å, verknüpft. Zu beiden Seiten dieses Stranges koordiniert das zweifach protonierte 4,4'-Bipyridin über N $\cdots$ H-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen an den Stickstoffatomen und den Stickstoffatomen der Cyanogruppen der Anionen an jeweils zwei Anionen. Der N $\cdots$ H-Bindungsabstand liegt im Bereich von 2.16(2)–2.29(2) Å,

der entsprechende N...N-Abstand im Bereich von 2.876(1)–2.962(1) Å. Ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\overset{3}{\infty}[(4,4'\text{-bipy-H}_2)\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})_2]$  ist in **Abbildung 118** gezeigt. Eine Zusammenfassung weiterer Bindungsparameter der Anionen ist in **Tabelle 10** gegeben.



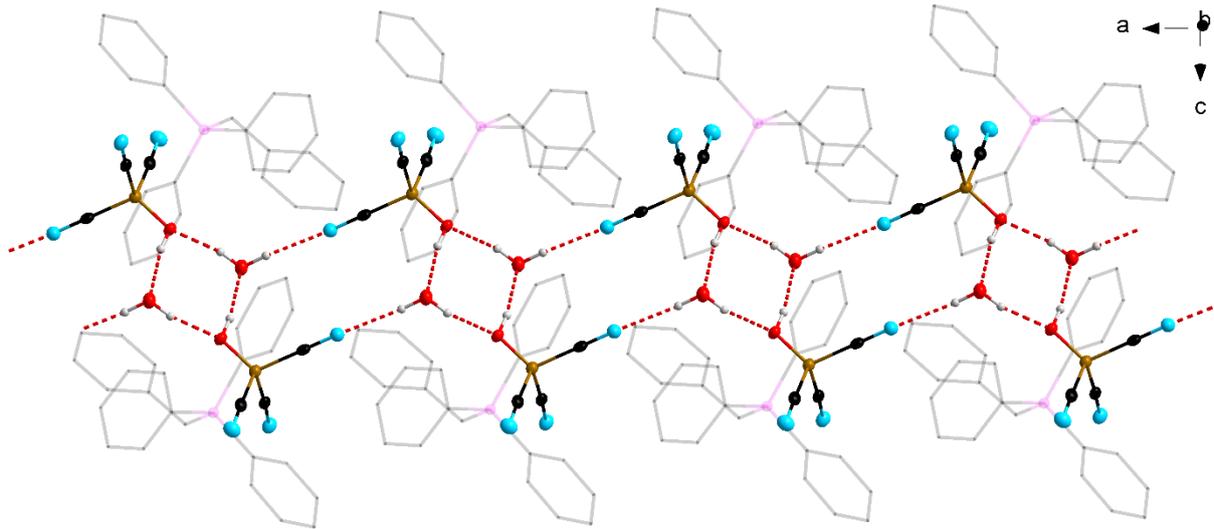
**Abbildung 118:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\overset{3}{\infty}[(4,4'\text{-bipy-H}_2)\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bei der Kristallisation der beiden Phosphoniumsalze  $[\text{PPh}_4]\mathbf{8}$  und  $[\text{PPh}_3\text{Bn}]\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})$  wird ebenfalls eine Einlagerung von einem Wassermolekül pro Formeleinheit in das Kristallgitter beobachtet. Beide Produkte wurden als kristallines Material erhalten, welches für die Untersuchung mittels Röntgenbeugung geeignet war.  $\overset{2}{\infty}[(\text{PPh}_4)\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})]$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit  $Z = 4$ . Ein Ausschnitt aus der erhaltenen Struktur ist in **Abbildung 119** dargestellt. In dem zweidimensionalen Koordinationspolymer  $\overset{2}{\infty}[(\text{PPh}_4)\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})]$  kommt es zur Bildung von wechselnden Schichten aus Kationen und Anionen. Die  $[\text{PPh}_4]^+$ -Kationen liegen als diskrete Einheiten vor. Innerhalb der Anionenschicht kommt es hingegen zur Bildung einer Reihe von Wasserstoffbrückenbindungen. So koordiniert zum einen das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe über eine O...H-Wasserstoffbrückenbindung mit einem O...H-Abstand von 1.97(7) Å, bzw. einem O...O-Abstand von 2.866(4) Å, an das Sauerstoffatom des im Kristall eingelagerten Wassermoleküls. Die beiden Wasserstoffatome des Wassermoleküls koordinieren wiederum an das Stickstoffatom einer Cyanogruppe des nächsten Anions. Die N...H-Bindungsabstände betragen hierbei 2.69(3) und 2.42(2) Å, der N...O-Abstand beträgt 3.004(4) Å.



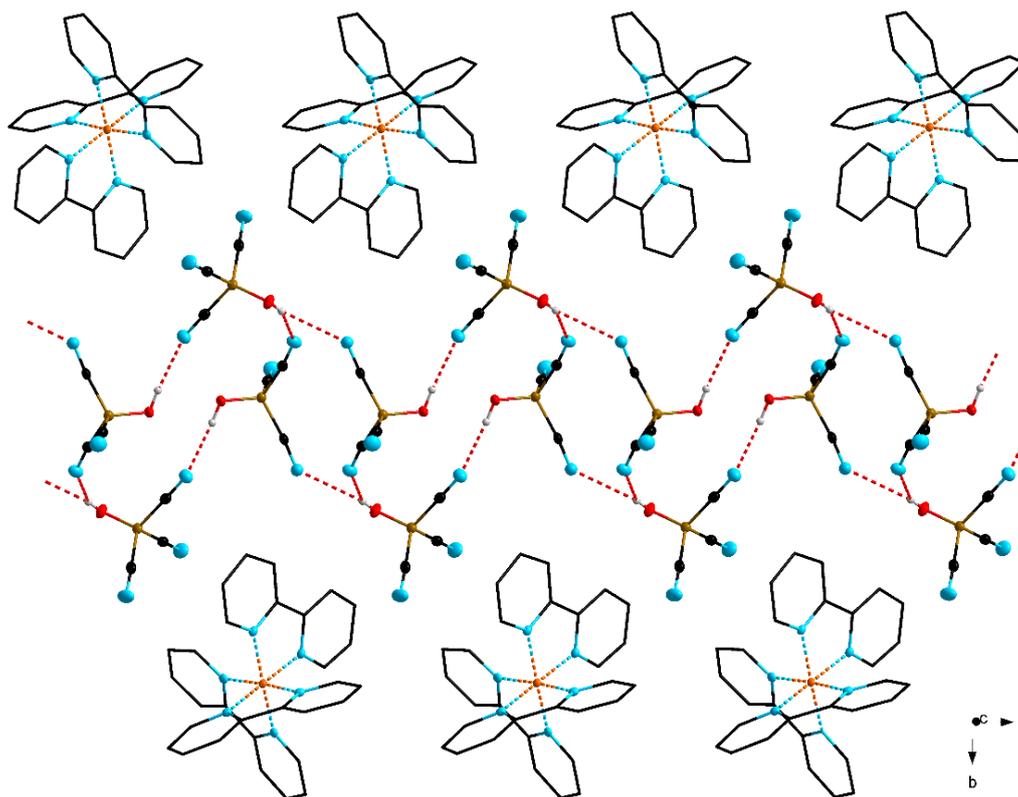
**Abbildung 119:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  ${}_{\infty}^2[(\text{PPh}_4)\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Weiterhin koordiniert eines dieser beiden Wasserstoffatome über eine N...H-Wasserstoffbrückenbindung mit einem Bindungsabstand von 2.16(4) Å, bzw. einem N...O-Abstand von 2.939(4) Å, an ein zweites Stickstoffatom einer Cyanogruppe eines weiteren Anions. Durch dieses Koordinationsmuster kommt es zur Ausbildung einer wabenartigen Verknüpfung der Anionen. Weitere Bindungsabstände und -winkel des Anions sind **Tabelle 10** zu entnehmen.



**Abbildung 120:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\frac{1}{\infty}[(\text{PPh}_3\text{Bn})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

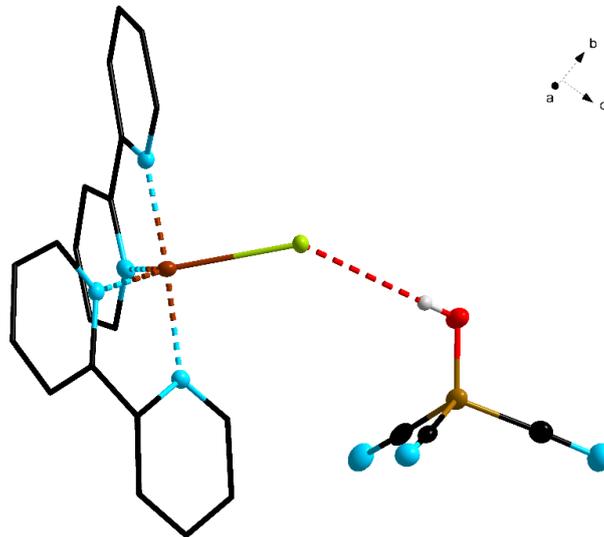
**Abbildung 120** zeigt einen Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\frac{1}{\infty}[(\text{PPh}_3\text{Bn})\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})]$  im Festkörper. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ähnlich der Struktur von  $\frac{1}{\infty}[(2,2'\text{-bipy-H})\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})]$  kommt es auch hier zu einer Verknüpfung der Anionen zu einem leiterartigen Doppelstrang. Der O $\cdots$ H-Bindungsabstand der Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoffatom der Hydroxygruppe und dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls beträgt 1.93(3) Å, der entsprechende O $\cdots$ O-Abstand 2.749(2) Å. Das Wassermolekül verbrückt auch hier über eine O $\cdots$ H-Wasserstoffbrückenbindung mit einem O $\cdots$ H-Abstand von 1.96(2) Å, bzw. einem O $\cdots$ O-Abstand von 2.767(2) Å, und eine N $\cdots$ H-Wasserstoffbrückenbindung mit einem N $\cdots$ H-Abstand von 2.10(3) Å, bzw. einem N $\cdots$ O-Abstand von 2.951(2) Å, zwei Anionen miteinander. Die beiden übrigen Cyanogruppen des Anions sind nicht in das Koordinationsmuster involviert. Die Bindungsparameter des Anions sind in **Tabelle 10** zusammengefasst. Wie in der Struktur von  $\frac{2}{\infty}[(\text{PPh}_4)\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})]$  liegen die  $[\text{PPh}_3\text{Bn}]^+$ -Kationen als diskrete Einheiten in einer zu dem Anionenstrang parallelen Schicht vor.



**Abbildung 121:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\frac{1}{2}[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})_3]\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}_2$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Fe}\{2,2'\text{-bipy}\}_3]_2$  ist in **Abbildung 121** dargestellt. Das Produkt der Synthese lag als kristalliner Feststoff vor, der für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet war. Die Verbindung kristallisiert als eindimensionales Koordinationspolymer  $\frac{1}{2}[\text{Fe}\{2,2'\text{-bipy}\}_3]_2$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die  $[\text{Fe}\{2,2'\text{-bipy}\}_3]^{2+}$ -Kationen liegen als diskrete Einheiten alternierend zu beiden Seiten des im Folgenden beschriebenen Anionenstrangs vor. Das  $\text{Fe}^{2+}$ -Kation ist hierbei oktaedrisch von den drei 2,2'-Bipyridinliganden umgeben. Die Anionen folgen auch hier dem Trend der Ausbildung von Doppelsträngen. Die beiden Anionen einer Formeleinheit sind über eine  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindung mit einem  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Abstand von 2.53(3) Å, bzw. einem  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand von 3.272(3) Å, zwischen dem Wasserstoffatom der Hydroxygruppe des einen und einer Cyanogruppe des anderen Anions verknüpft. Dieses Wasserstoffatom bildet zusätzlich eine weitere  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindung zu der Cyanogruppe eines Anions der nächsten Formeleinheit aus. Der  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Bindungsabstand beträgt 2.51(3) Å, der  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand beträgt 2.995(3) Å. Die Hydroxygruppe des zweiten Anions koordiniert ebenfalls über eine  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindung mit einem  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Abstand von 2.08(3) Å, bzw. einem  $\text{N}\cdots\text{O}$ -

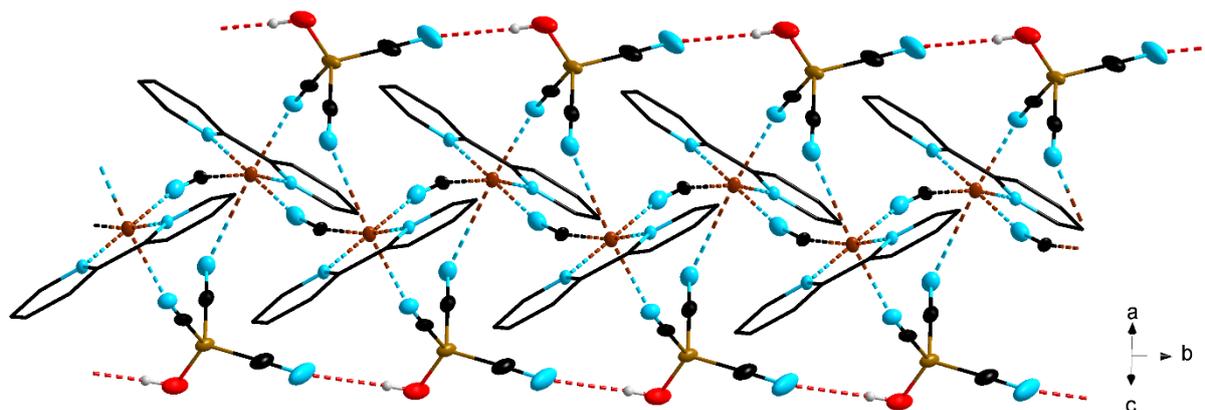
Abstand von 2.898(3) Å, an die nächste Formeleinheit, sodass sich der in **Abbildung 121** dargestellte Doppelstrang bildet. Die Bindungsparameter der Anionen können **Tabelle 10** entnommen werden.



**Abbildung 122:** Molekülstruktur von  $[\text{Cu}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

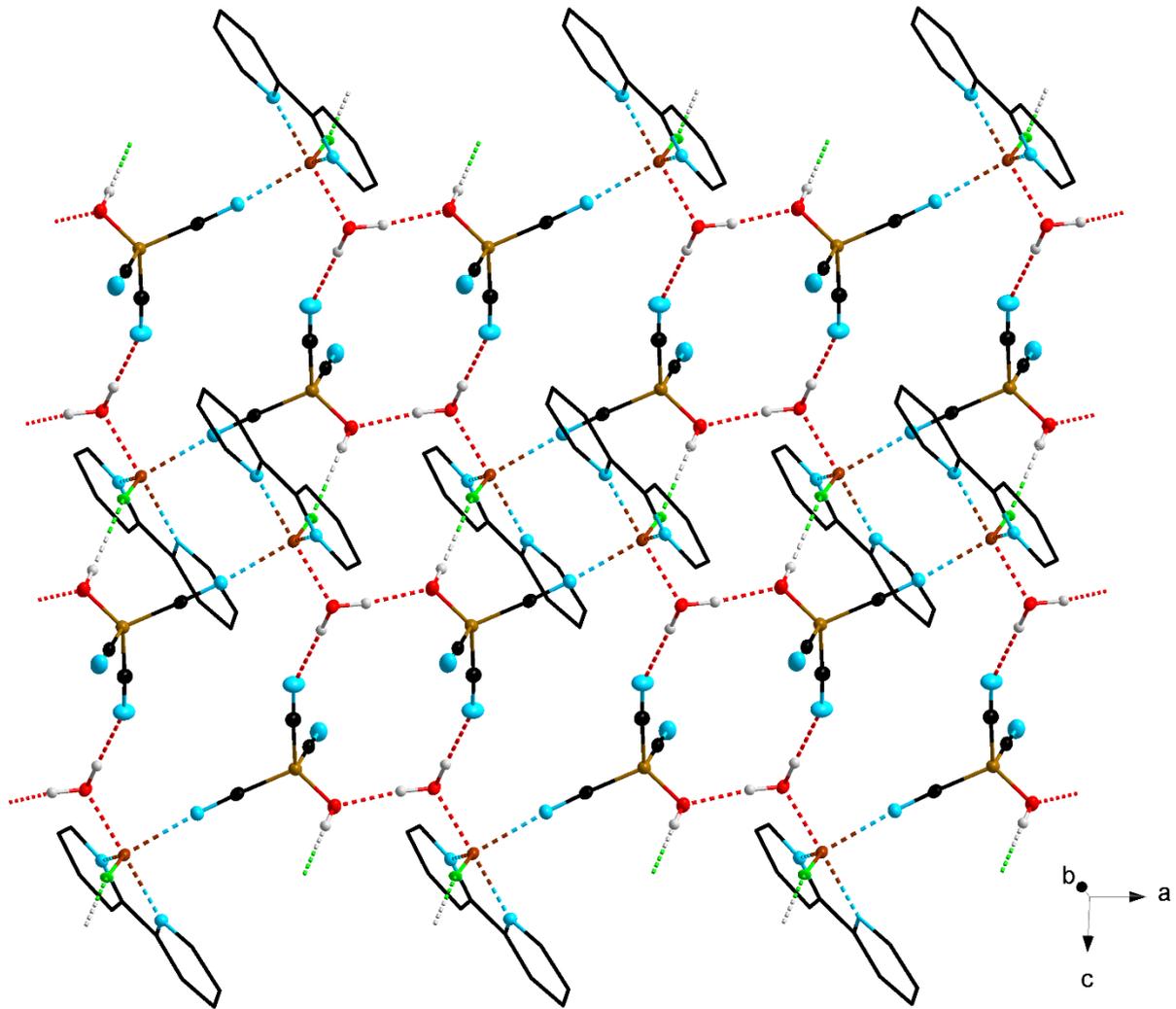
Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Koordinationsmustern liegt die Verbindung  $[\text{Cu}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}]\mathbf{8}$  als monomere Einheit im Kristall vor. Diese ist in **Abbildung 122** dargestellt. Für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Abdampfen einer wässrigen Lösung von  $[\text{Cu}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}]\mathbf{8}$  erhalten.  $[\text{Cu}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}]\mathbf{8}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Das zweiwertige  $\text{Cu}^{2+}$ -Kation ist trigonal-bipyramidal von zwei 2,2'-Bipyridinliganden, sowie einem Chloratom umgeben. Das Chloratom befindet sich in äquatorialer Position. Die Existenz von monomeren Einheiten begründet sich in der Koordination des Wasserstoffatoms der Hydroxygruppe des Anions an das Chloratom des kationischen Parts der Verbindung, wodurch die einzige mögliche Position für die Ausbildung weiterer Wasserstoffbrückenbindungen abgesättigt ist und kein Koordinationspolymer gebildet werden kann. Der  $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Abstand beträgt 2.60(3) Å, der entsprechende  $\text{Cl}\cdots\text{O}$ -Abstand beträgt 3.294(2) Å. In **Tabelle 10** sind weitere Bindungsparameter des Anions zusammengefasst.

Bei der Synthese weiterer 2,2'-Bipyridin-stabilsierter Cu(II)-Komplexe anderer Stöchiometrie mit dem Hydroxytricyanoborat-Anion konnte kein definiertes Produkt isoliert werden. Bei der Kristallisation des Produktgemisches aus Wasser konnten jedoch zwei weitere strukturell charakterisiert werden. Diese sind in **Abbildung 123** und **Abbildung 124** dargestellt.



**Abbildung 123:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\frac{1}{2}[\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})\text{CN}]\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

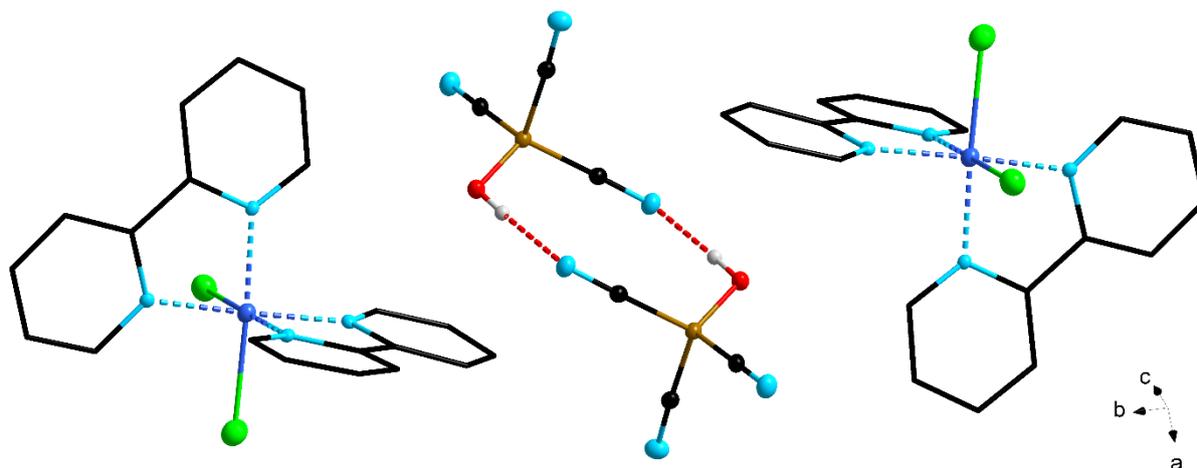
Bei der in **Abbildung 123** gezeigten Verbindung handelt es sich um das eindimensionale Koordinationspolymer  $\frac{1}{2}[\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})\text{CN}]\mathbf{8}$ . Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$ . Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Kationen sind verzerrt oktaedrisch von einem 2,2'-Bipyridinliganden, zwei Hydroxytricyanoborat-Anionen, sowie zwei Cyanogruppen koordiniert. Die Cyanogruppen wurden vermutlich bei der teilweisen Zersetzung des Edukts  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}$  während der Reaktion freigesetzt. Eine dieser Cyanogruppen koordiniert über das Stickstoffatom mit einem  $\text{Cu}\cdots\text{N}$ -Abstand von  $1.988(3)$  Å, die andere über das Kohlenstoffatom mit einem  $\text{Cu}\cdots\text{C}$ -Abstand von  $1.975(3)$  Å an das Kation, sodass es zu einer eindimensionalen Verknüpfung der Kupferatome untereinander kommt. Zusätzlich verbrückt jedes Anion zwei Kupferatome durch Koordination von zwei Cyanogruppen mit Abständen von  $2.315(3)$  und  $3.031(3)$  Å. Die beiden verbleibenden Koordinationsstellen werden durch den 2,2'-Bipyridinliganden abgesättigt. Der  $\text{Cu}\cdots\text{N}$ -Abstand beträgt hier  $1.999(2)$  Å. Die dritte Cyanogruppe des Anions koordiniert durch Ausbildung einer  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindung mit einem  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Abstand von  $2.403(4)$  Å, bzw. einem  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand von  $3.219(5)$  Å, an das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe des Anions der nächsten Formeleinheit, sodass auch hier eine kettenartige Struktur zu erkennen ist. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Hydroxytricyanoborat-Anions können **Tabelle 10** entnommen werden.



**Abbildung 124:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $\infty_2$ [Cu(2,2'-bipy)(H<sub>2</sub>O)Cl]{B(OH)(CN)<sub>3</sub>} im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

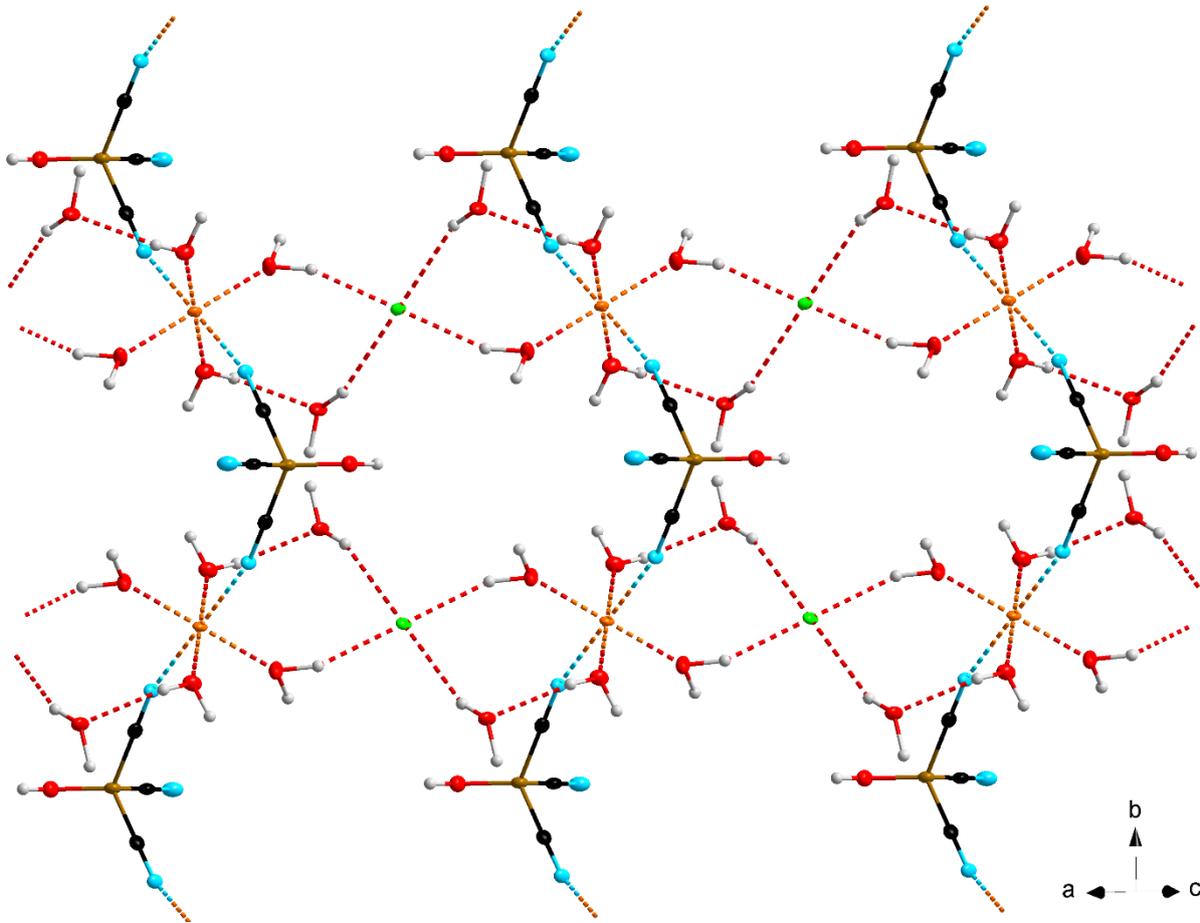
**Abbildung 124** zeigt die zweite aus dem oben beschriebenen Produktgemisch strukturell charakterisierte Verbindung. Es handelt sich um das zweidimensionale Koordinationspolymer  $\infty_2$ [Cu(2,2'-bipy)(H<sub>2</sub>O)Cl]**8**. Dieses kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Aufgrund des im Folgenden beschriebenen Koordinationsmusters ergibt sich eine treppenartige Schichtstruktur. Wie in [Cu{2,2'-bipy}Cl]**8** sind die Cu<sup>2+</sup>-Kationen verzerrt trigonal bipyramidal umgeben. Die Koordinationssphäre wird von einem 2,2'-Bipyridinliganden, einem Chloratom, einem Wassermolekül, sowie einem Hydroxytricyanoborat-Anion, welches über das Stickstoffatom einer Cyanogruppe mit einem Cu⋯N-Abstand von 2.162(3) Å an das Kation koordiniert, gebildet. Der Cu⋯O-Abstand zu dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls beträgt 1.962(3) Å. Durch die Ausbildung einer N⋯H-Wasserstoffbrückenbindung mit einem N⋯H-Abstand von 1.86(6) Å, bzw. einem N⋯O-Abstand von 2.793(5) Å zu einer Cyanogruppe und

einer O⋯H-Wasserstoffbrückenbindung mit einem O⋯H-Abstand von 1.75(6) Å, bzw. einem O⋯O-Abstand von 2.630(4) Å zu dem Sauerstoffatom der Hydroxygruppe, werden zwei Anionen über das Wassermolekül verbrückt. Das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe wiederum koordiniert mit einem Cl⋯H-Abstand von 2.30(6) Å an das Chloratom der nächsten Formeleinheit. Die dritte Cyanogruppe des Anions ist nicht in das Koordinationsmotiv eingebunden. Weitere Bindungsparameter des Anions sind in **Tabelle 10** zusammengefasst.



**Abbildung 125:** Molekülstruktur von  $[\{\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_2\text{Cl}_2\}\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]_2$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Für eine Strukturanalyse durch Röntgenbeugung geeignete Kristalle von  $[\text{Co}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}_2]\mathbf{8}$  konnten durch Abdampfen einer gesättigten wässrigen Lösung dieser Verbindung erhalten werden.  $[\{\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_2\text{Cl}_2\}\mathbf{8}]_2$  kristallisiert als dimere Einheit in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Molekülstruktur im Kristall ist in **Abbildung 125** gezeigt. Die beiden kationischen  $[\text{Co}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}_2]^+$ -Ionen liegen als diskrete Einheiten vor. Das  $\text{Co}^{3+}$ -Kation ist oktaedrisch von zwei 2,2'-Bipyridinliganden und zwei Chloratomen umgeben. Der  $\text{Co}\cdots\text{N}$ -Abstand beträgt 1.953(2) Å, der  $\text{Co}\text{--Cl}$ -Abstand 2.264(1) Å. Das tatsächliche Dimer wird von den beiden  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$ -Anionen gebildet. Hierbei koordiniert das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe jeweils an das Stickstoffatom einer Cyanogruppe des anderen Anions. Der Abstand der  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindung beträgt 2.07(4) Å, der entsprechende  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand beträgt 2.969(4) Å. Weitere Bindungsparameter des Anions können **Tabelle 10** entnommen werden.

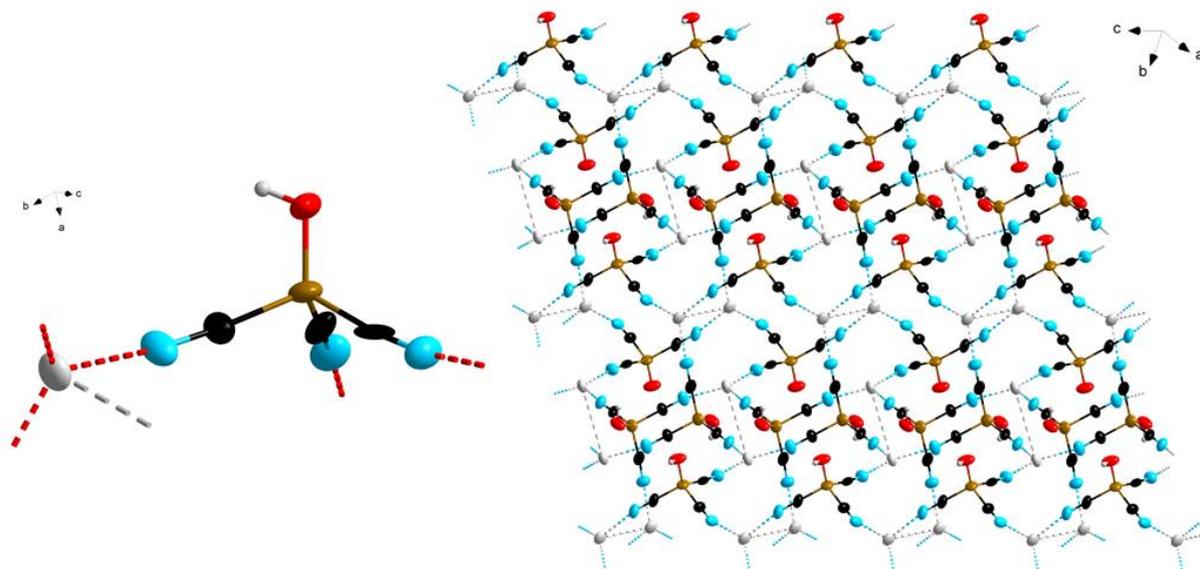


**Abbildung 126:** Ausschnitt des Koordinationspolymers von  ${}^2_{\infty}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bei der Synthese eines nicht 2,2'-Bipyridin-stabilisierten  $\text{Fe}^{2+}$ -Komplexes mit dem Hydroxytricyanoborat-Anion konnte kein definiertes Produkt isoliert werden. Durch Kristallisation des amorphen Produktgemisches konnte jedoch das in **Abbildung 126** gezeigte Koordinationspolymer  ${}^2_{\infty}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]$  erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  mit  $Z = 2$ . Pro  $\text{Fe}^{2+}$ -Kation kristallisiert ein  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$ -Anion, die zweite positive Ladung wird durch ein in der zweiten Koordinationssphäre koordiniertes Chloridion ausgeglichen. Weiterhin kristallisieren je Formeleinheit sechs Wassermoleküle, wovon vier als Aqualiganden an des  $\text{Fe}^{2+}$ -Kation koordinieren und sich zwei, über  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen gebunden, in der zweiten Koordinationssphäre befinden. Jedes  $\text{Fe}^{2+}$ -Kation ist somit oktaedrisch von vier Wassermolekülen, die sich auf den äquatorialen Positionen befinden, und zwei  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$ -Anionen auf den axialen Positionen umgeben. Durch den  $\text{Fe}\cdots\text{N}$ -Bindungsabstand von 2.152(5) Å und dem  $\text{Fe}\cdots\text{O}$ -Bindungsabstand im Bereich von 2.097(4)–2.130(4) Å liegt das

### 3.2 Das neue Hydroxytricyanoborat-Anion

Koordinationspolyeder um das Kation als gestauchtes Oktaeder vor. Jedes Anion verbrückt über zwei seiner Cyanogruppen zwei Kationenzentren miteinander, die dritte Cyanogruppe weist keine weitere Koordination auf. Das in der zweiten Koordinationssphäre befindliche Chloridion ist quadratisch planar von Wassermolekülen umgeben, wobei der  $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Bindungsabstand 2.19(5) bzw. 2.4807(6) Å beträgt. Weitere Bindungsparameter des Anions können **Tabelle 10** entnommen werden.

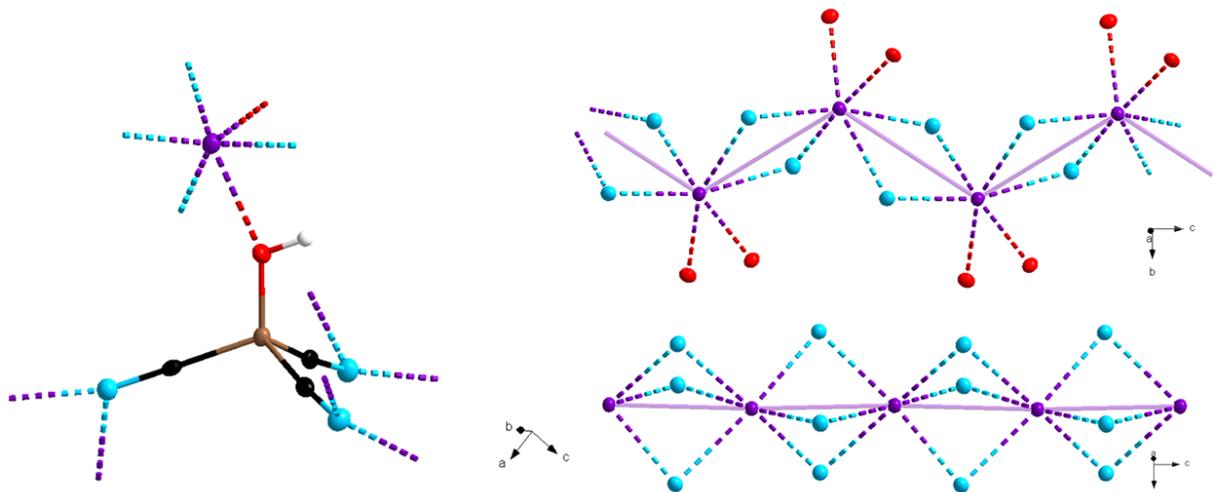


**Abbildung 127:** Eine Formeleinheit (links) und ein Ausschnitt des Koordinationspolymers (rechts) von  $[\text{Ag}\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; zur Verdeutlichung der Verknüpfung zweier Schichten wurden gestrichelte  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Linien eingefügt).

Eine Formeleinheit und ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $[\text{Ag}\mathbf{8}]$  im Kristall sind in **Abbildung 127** dargestellt. Geeignete Kristalle für eine röntgenkristallographische Untersuchung konnten durch Abdampfen einer wässrigen Suspension von  $\text{Ag}\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})$  erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert als zweidimensionales Netzwerk in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Im Gegensatz zu allen zuvor beschriebenen Strukturen findet die Koordination der Cyanoborat-Anionen an das  $\text{Ag}^+$ -Kation ausschließlich über die Cyanogruppe des Anions mit einem  $\text{N}\cdots\text{Ag}$ -Abstand von 2.20(1) Å statt. Die Silberatome sind so jeweils von drei Anionen umgeben. Je drei Formeleinheiten bilden durch dieses Koordinationsmuster sechsgliedrige sesselförmige Ringe aus, die wiederum zu einer zweidimensionalen Schicht verknüpft sind. Zwei dieser Schichten sind versetzt ineinander verschoben, wobei der  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstand 3.632(2) Å beträgt, was nicht mehr in den Definitionsbereich argentophiler Wechselwirkungen fällt.<sup>[90]</sup> Aufgrund mangelnder Daten konnte in der Struktur vorhandene

überschüssige Elektronendichte nicht zugeordnet werden, welche mittels der SQUEEZE Routine in Platon aus der Verfeinerung ausgeschlossen wurde.<sup>[81]</sup>

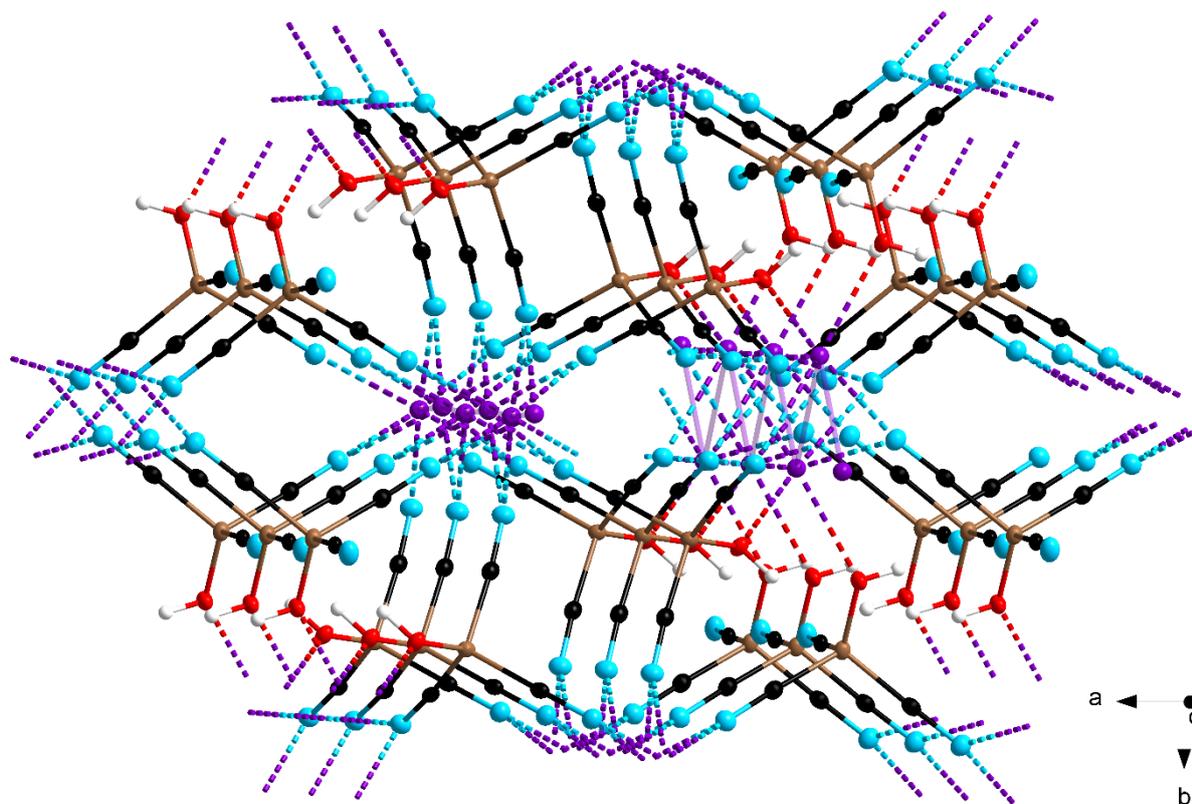
Wie  ${}^2[\text{Ag}_8]$  kommt es auch in der Struktur von  $\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})$  im Festkörper nicht zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Nichtsdestotrotz kristallisiert  ${}^3[\text{Na}_8]$  als dreidimensionales Koordinationspolymer in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Eine Formeleinheit der Molekülstruktur im Kristall ist in **Abbildung 128** dargestellt. Jedes Stickstoffatom der Cyanogruppen koordiniert verbrückend an zwei  $\text{Na}^+$ -Kationen. Die  $\text{N}\cdots\text{Na}$ -Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.437(2) bis 2.685(2) Å. Zusätzlich koordiniert das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe mit einem  $\text{O}\cdots\text{Na}$ -Abstand von 2.300(1) Å an ein weiteres Natriumkation.



**Abbildung 128:** Eine Formeleinheit von  ${}^3[\text{Na}\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$  im Kristall (links), sowie die Koordinationssphären der Natriumkationen (rechts); (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; zur Verdeutlichung der Natriumketten wurden transparente  $\text{Na}\cdots\text{Na}$ -Linien eingefügt).

Durch dieses Koordinationsmuster kommt es zur Ausbildung eines Netzwerkes, welches in **Abbildung 129** dargestellt ist. Die  $\text{Na}^+$ -Kationen bilden innerhalb des Netzwerkes zwei verschiedene, abwechselnde Ketten aus. Die Koordinationssphären der Natriumkationen sind vereinfacht in **Abbildung 128** gezeigt. Jedes Natriumkation besitzt die Koordinationszahl 6, jedoch werden die Natriumkationen des linearen Strangs ausschließlich von Stickstoffatomen umgeben. Die  $\text{Na}\cdots\text{Na}$ -Abstände betragen 3.2743(3) Å. In der gewinkelten Kette hingegen koordinieren vier Stickstoffatome und zwei Sauerstoffatome an das Kation. Der  $\text{Na}\cdots\text{Na}$ -

Abstand ist hier mit 3.8806(7) Å länger als in der linearen Kette. Weitere Bindungsparameter des Anions können **Tabelle 10** entnommen werden.



**Abbildung 129:** Ausschnitt des Koordinationspolymers von  ${}^3_3[\text{Na}\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; zur Verdeutlichung der Natriumketten wurden transparente Na...Na-Linien eingefügt).

Durch die oben beschriebenen Strukturen wird deutlich, dass das Hydroxytricyanoborat-Anion eine Vielzahl von Koordinationsmotiven ausbilden kann. Diese reichen von Monomeren Einheiten, sowie Dimeren, bis hin zu ein-, zwei- und dreidimensionalen Koordinationspolymeren. Grundlage dieser Netzwerke sind in den meisten Fällen Wasserstoffbrückenbindungen über das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe des Anions. Ausnahmen stellen hier lediglich die Verbindungen  ${}^2_8[\text{Ag}8]$  und  ${}^3_8[\text{Na}8]$  mit einwertigen Kationen dar. Häufig trägt jedoch auch die Koordination über die Stickstoffatome der Cyanogruppen zur Ausbildung komplexer Strukturen bei. Die Bindungslängen und -winkel der Anionen aller strukturell charakterisierten Verbindungen sind in **Tabelle 10** zusammengefasst.

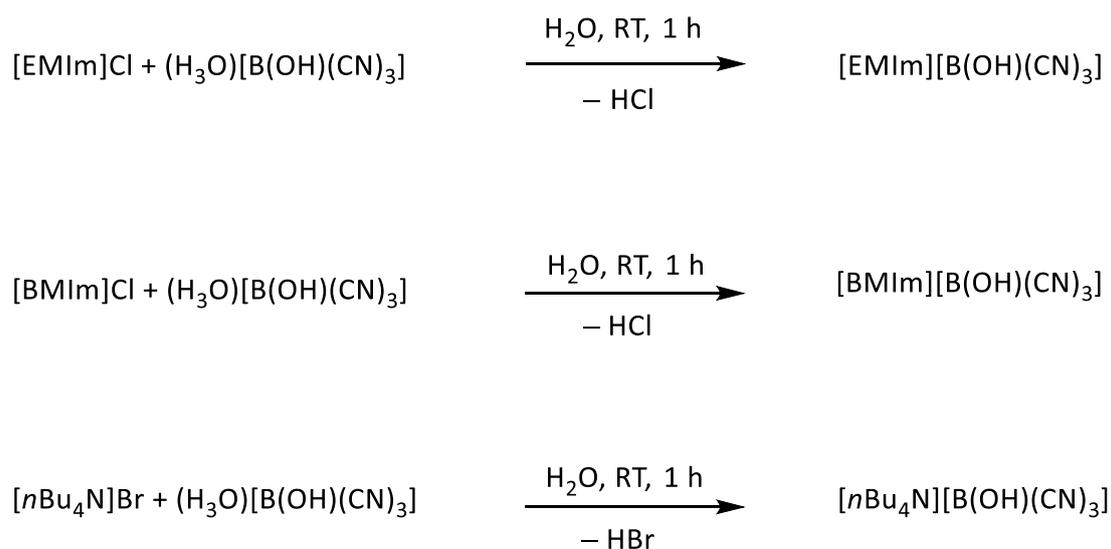
**Tabelle 10:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Anionen in Salzen und Komplexverbindungen mit dem [B(OH)(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anion.

Verbindung	d(O–H)	d(B–O)	d(B–C)	d(C≡N)	d(H···X)	d(O···X)	∠(H–O–B)	∠(O–B–C)	∠(B–C≡N)	∠(O–H···X)
<sup>1</sup> ∞[(nBu <sub>4</sub> N)8]	0.80(2)	1.417(2)	1.620(2)– 1.626(2)	1.148(2)– 1.150(2)	2.14(2) <i>X = NC</i>	2.924(2) <i>X = NC</i>	116.1(1)	109.0(1)– 114.6(1)	177.1(2)– 179.7(2)	168(2) <i>X = NC</i>
<sup>1</sup> ∞[(nBu <sub>3</sub> NH)8]	0.82(2)	1.434(2)	1.608(2)– 1.615(2)	1.138(2)– 1.144(2)	2.01(2) <i>X = NC</i>	2.781(2) <i>X = NC</i>	113.2(2)	109.2(1)– 113.9(1)	179.1(2)– 179.4(2)	168(2) <i>X = NC</i>
<sup>1</sup> ∞[(2,2'-bipy-H)8(H <sub>2</sub> O)]	0.84(1)	1.439(2)	1.608(2)– 1.622(2)	1.143(2)– 1.146(2)	1.90(1) <i>X = N(bipy)</i>	2.894(1) <i>X = N(bipy)</i>	109.5(9)	107.9(1)– 113.6(1)	176.5(1)– 177.8(1)	155(1) <i>X = N(bipy)</i>
<sup>2</sup> ∞[(4,4'-bipy-H)8(H <sub>2</sub> O)]	0.85(2)	1.430(2)	1.613(2)– 1.624(2)	1.143(2)– 1.147(2)	1.89(2) <i>X = O</i>	2.687(2) <i>X = O</i>	109.5(5)	109.8(1)– 113.6(1)	175.5(1)– 179.1(1)	176(2) <i>X = O</i>
<sup>3</sup> ∞[(4,4'-bipy-H <sub>2</sub> )8 <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0.85(3)	1.424(2)	1.617(2)– 1.623(2)	1.140(2)– 1.145(2)	1.84(2) <i>X = O</i>	2.675(2) <i>X = O</i>	116(2)	110.1(1)– 113.1(1)	177.6(1)– 178.3(1)	165(2) <i>X = O</i>
<sup>2</sup> ∞[(PPh <sub>4</sub> )8(H <sub>2</sub> O)]	0.96(5)	1.430(5)	1.607(5)– 1.641(6)	1.137(5)– 1.145(5)	1.96(7) <i>X = OH<sub>2</sub></i>	2.866(4) <i>X = O</i>	102.4(3)	112.6(3)– 113.6(3)	177.2(2)– 179.6(4)	156(3) <i>X = O</i>
<sup>1</sup> ∞[(PPh <sub>3</sub> Bn)8(H <sub>2</sub> O)]	0.83(3)	1.427(3)	1.615(3)– 1.632(2)	1.142(3)– 1.149(2)	1.93(3) <i>X = OH<sub>2</sub></i>	2.749(2) <i>X = O</i>	110.2(2)	110.3(2)– 113.9(1)	177.0(2)– 178.8(2)	170(2) <i>X = O</i>
<sup>1</sup> ∞[{Fe(2,2'-bipy) <sub>3</sub> }]8 <sub>2</sub>	0.80(3)	1.430(3)	1.611(3)– 1.620(3)	1.140(3)– 1.148(3)	2.08(3) <i>X = NC</i>	3.272(3) <i>X = NC</i>	113.7(2)	108.5(2)– 113.9(2)	176.3(3)– 179.3(3)	156(3) <i>X = NC</i>
[Cu{2,2'-bipy} <sub>2</sub> Cl][8]	0.69(3)	1.429(3)	1.612(4)– 1.631(4)	1.142(3)– 1.147(4)	2.60(3) <i>X = Cl</i>	3.294(2) <i>X = Cl</i>	113.0(3)	110.8(2)– 113.9(2)	176.3(3)– 179.3(3)	180(3) <i>X = Cl</i>
<sup>1</sup> ∞[{Cu(2,2'-bipy)CN}]8	0.820(3)	1.436(4)	1.611(5)– 1.626(4)	1.134(4)– 1.139(5)	2.403(4) <i>X = NC</i>	3.219(5) <i>X = NC</i>	109.5(3)	111.7(3)– 112.9(3)	177.8(3)– 178.6(4)	174.0(2) <i>X = NC</i>
<sup>2</sup> ∞[{Cu(2,2'-bipy)(H <sub>2</sub> O)Cl}]8	0.82(6)	1.436(5)	1.613(6)– 1.618(5)	1.139(5)– 1.148(5)	2.30(6) <i>X = Cl</i>	3.093(3) <i>X = Cl</i>	114.0(4)	109.1(3)– 112.9(3)	177.0(4)– 178.6(4)	162(2) <i>X = Cl</i>
[{Co(2,2'-bipy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> }]8 <sub>2</sub>	0.89(4)	1.430(4)	1.612(4)– 1.627(4)	1.140(4)– 1.146(4)	2.07(4) <i>X = NC</i>	2.969(4) <i>X = NC</i>	109.5(1)	109.2(2)– 113.3(2)	177.0(3)– 179.7(3)	178(3) <i>X = NC</i>
<sup>2</sup> ∞[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> 8Cl(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0.85(3)	1.42(1)	1.626(8)– 1.63(1)	1.14(1)– 1.147(8)	-	-	132(2)	112.2(2)– 113.6(8)	177.8(9)– 179.2(6)	-
<sup>2</sup> ∞[Ag8]	0.839(8)	1.42(1)	1.63(2)– 1.64(2)	1.11(2)– 1.13(2)	-	-	109.4(9)	111.2(9)– 113.2(1)	173.7(1)– 179.5(1)	-
<sup>3</sup> ∞[Na8]	0.76(2)	1.434(2)	1.618(2)– 1.630(3)	1.142(2)– 1.145(2)	-	2.300(1) <i>X = Na</i>	109.3(2)	111.7(1)– 113.0(1)	176.9(2)– 178.2(2)	-



### 3.2.4 Ionische Flüssigkeiten mit dem Hydroxytricyanoborat-Anion

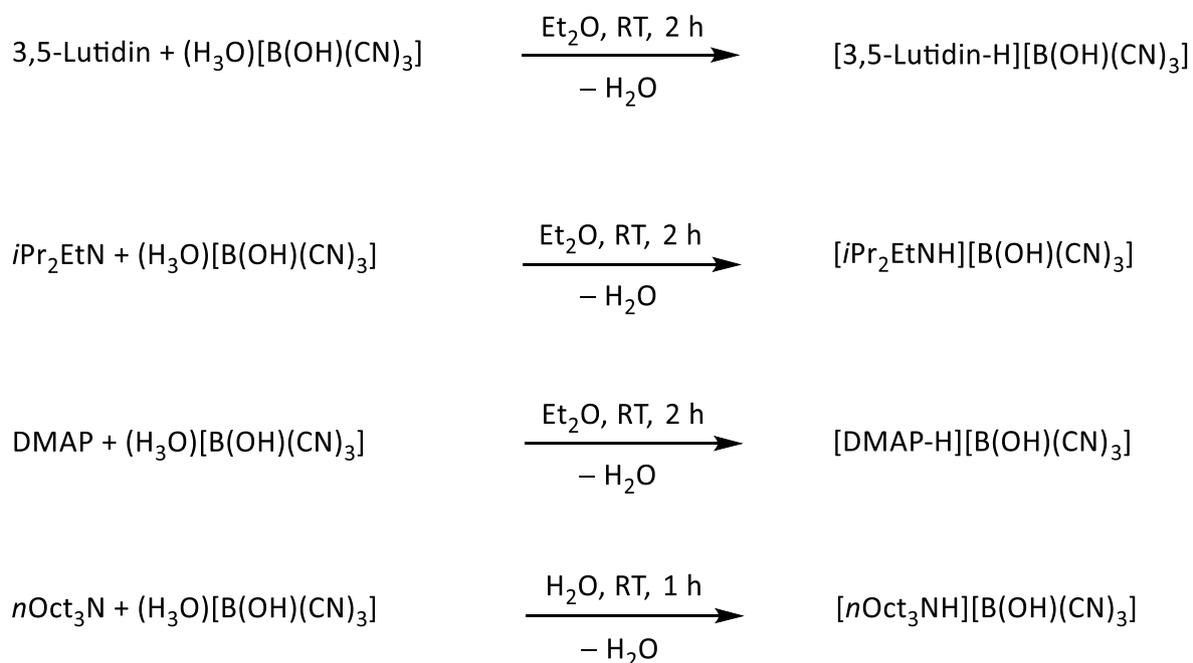
Alle im vorherigen Kapitel beschriebenen Verbindungen liegen, mit Ausnahme von  $[n\text{Bu}_4\text{N}]\mathbf{8}$ , bei Raumtemperatur als Feststoff vor. Wie jedoch in der Einleitung beschrieben, eignen sich Cyanoborat-Anionen auch als Bausteine für ionische Flüssigkeiten. So lag es nahe, ionische Flüssigkeiten mit dem Hydroxytricyanoborat-Anion zu synthetisieren und hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Dies gelingt entweder durch Metathese ausgehend von den Halogenidsalzen des jeweiligen Kations oder durch Säure-Base-Reaktion von Stickstoffbasen mit der Brønstedsäure  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}$ . **Schema 24** zeigt die Synthesen von ionischen Flüssigkeiten, die durch Metathese hergestellt wurden. Als Gegenionen wurden hier die großen organischen Kationen 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMIm), 1-Butyl-3-methylimidazolium (BMIm) und Tetra-*n*-butylammonium gewählt.



**Schema 24:** Synthese von ionischen Flüssigkeiten mit dem  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$ -Anion ausgehend von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  durch Metathese mit dem jeweiligen Halogenidsalz des Kations.

Nach Extraktion der Reaktionsgemische mit Dichlormethan konnten die Produkte 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxytricyanoborat ( $[\text{EMIm}]\mathbf{8}$ ), 1-Butyl-3-methylimidazoliumhydroxytricyanoborat ( $[\text{BMIm}]\mathbf{8}$ ), und Tetra-*n*-butylammoniumhydroxytricyanoborat ( $[n\text{Bu}_4\text{N}]\mathbf{8}$ ) in Ausbeuten von 84%, 82% und 79% und sehr guten Reinheiten isoliert werden.

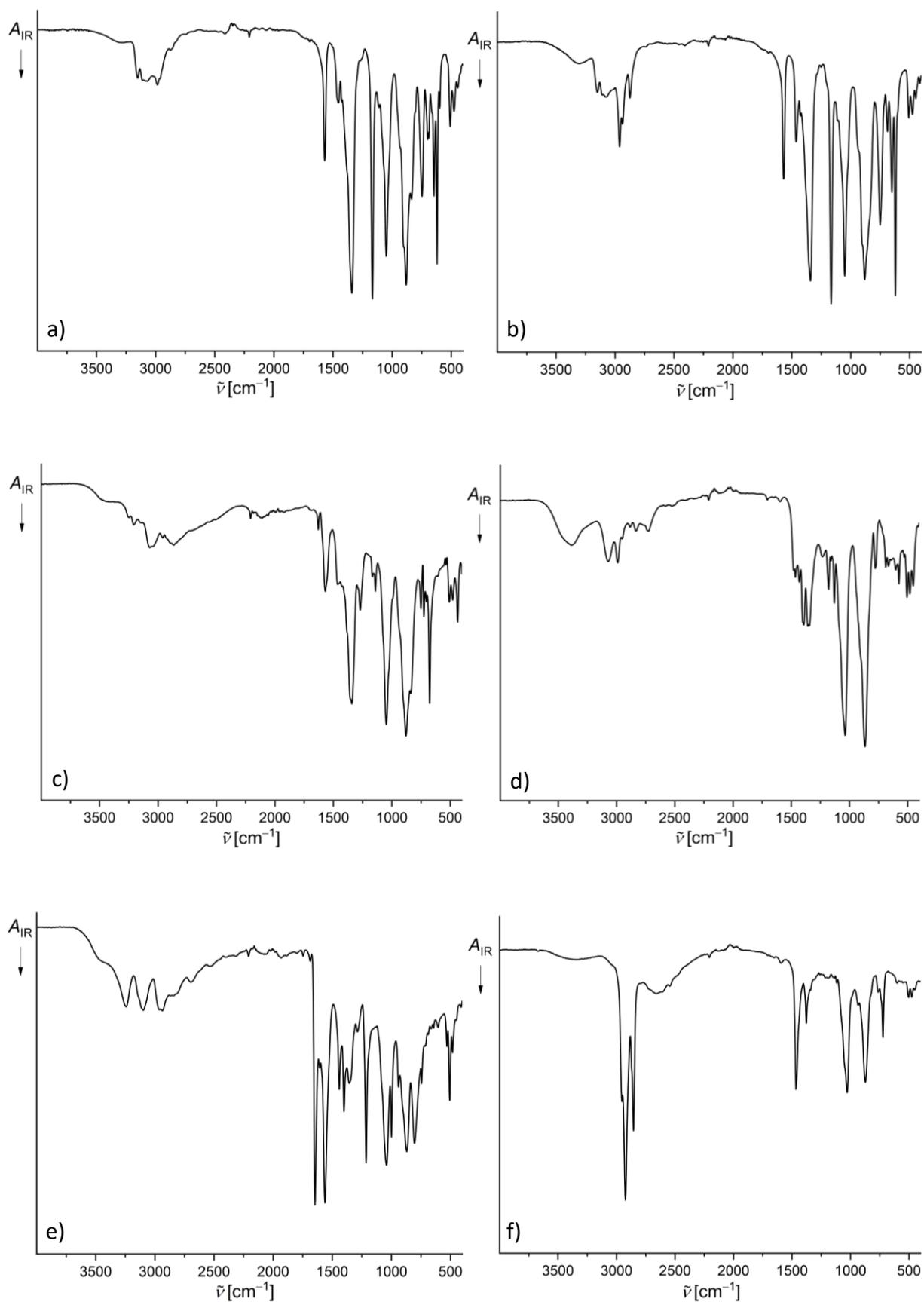
Wie bereits erwähnt wurden ionische Flüssigkeiten mit dem  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$ -Anion auch durch die Protonierung einfacher Stickstoffbasen erhalten. Die Synthesen dieser ionischen Flüssigkeiten sind in **Schema 25** gezeigt.



**Schema 25:** Synthese von ionischen Flüssigkeiten mit dem  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$ -Anion ausgehend von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  durch Säure-Base-Reaktion mit der entsprechenden Stickstoffbase.

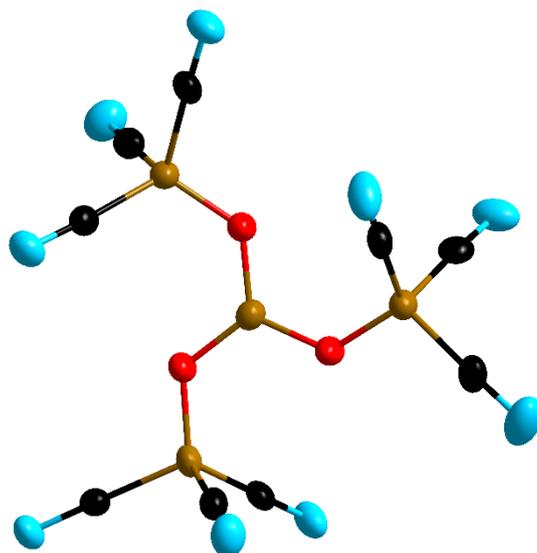
$[3,5\text{-Lutidin-H}]\mathbf{8}$  wurde mit einer Ausbeute von 83% erhalten. Die Ausbeuten von  $[i\text{Pr}_2\text{EtNH}]\mathbf{8}$  und  $[n\text{Oct}_3\text{NH}]\mathbf{8}$  betragen jeweils 88%, die von  $[\text{DMAP-H}]\mathbf{8}$  99%.

In **Abbildung 130** sind die IR-Spektren der ionischen Flüssigkeiten mit dem Hydroxytricyanoborat-Anion gezeigt. In allen Spektren kann die Bande der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung bei Wellenzahlen von 2206 bzw. 2208  $\text{cm}^{-1}$  detektiert werden. Die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung des Edukts  $(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}$  liegt mit 2250  $\text{cm}^{-1}$  bei deutlich höheren Wellenzahlen, was auf eine schwächere Koordination der Cyanogruppen in den ionischen Flüssigkeiten hindeutet. Die Lage der Banden der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung ist jedoch vergleichbar mit der anderer ionischer Flüssigkeiten mit Cyanoborat-Anionen.<sup>[13]</sup> Daneben finden sich in allen Spektren die für das jeweilige Kation charakteristischen C–H-Streckschwingungsbanden.



**Abbildung 130:** IR-Spektren von a) [EMIm][B(OH)(CN)<sub>3</sub>], b) [BMIm][B(OH)(CN)<sub>3</sub>], c) [3,5-Lutidin-H][B(OH)(CN)<sub>3</sub>], d) [*i*Pr<sub>2</sub>EtNH][B(OH)(CN)<sub>3</sub>], e) [DMAP-H][B(OH)(CN)<sub>3</sub>] und f) [*n*Oct<sub>3</sub>NH][B(OH)(CN)<sub>3</sub>].

Alle Produkte wurden als hochviskose hellgelbe Flüssigkeiten erhalten. Durch diese hohe Viskosität konnten keine weiteren Untersuchungen der ionischen Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer Dichte, Viskosität oder Leitfähigkeit durchgeführt werden, da die Produkte nicht blasenfrei in das jeweilige Messinstrument eingebracht werden konnten und somit eine Messung verfälscht wäre. Ein weiterer limitierender Faktor für die vollständige Untersuchung der ionischen Flüssigkeiten liegt in ihrer geringen Stabilität. Bereits nach kurzer Zeit ist die Zersetzung des jeweiligen Produkts zu beobachten. Diese äußert sich durch eine unvollständige Kristallisation der ionischen Flüssigkeit und die Ausbildung einer zweiten Phase. Eine Untersuchung der entstandenen Einkristalle durch Röntgenbeugung erklärt diese Beobachtungen. In der ionischen Flüssigkeit kommt es zu einer Kondensation der Hydroxytricyanoborat-Anionen zu dem in **Abbildung 131** gezeigten Trianion und Wasser, welches die zweite Phase darstellt. Das Zersetzungsprodukt  $[\text{B}(\text{OB}(\text{CN})_3)_3]^{3-}$  ( $\mathbf{9}^{3-}$ ) beinhaltet ein zentrales trigonal planar umgebenes Boratom. Dieses ist von drei  $[\text{OB}(\text{CN})_3]^-$ -Einheiten umgeben, in denen die Boratome, wie in anderen Cyanoborat-Anionen, verzerrt tetraedrisch umgeben sind.

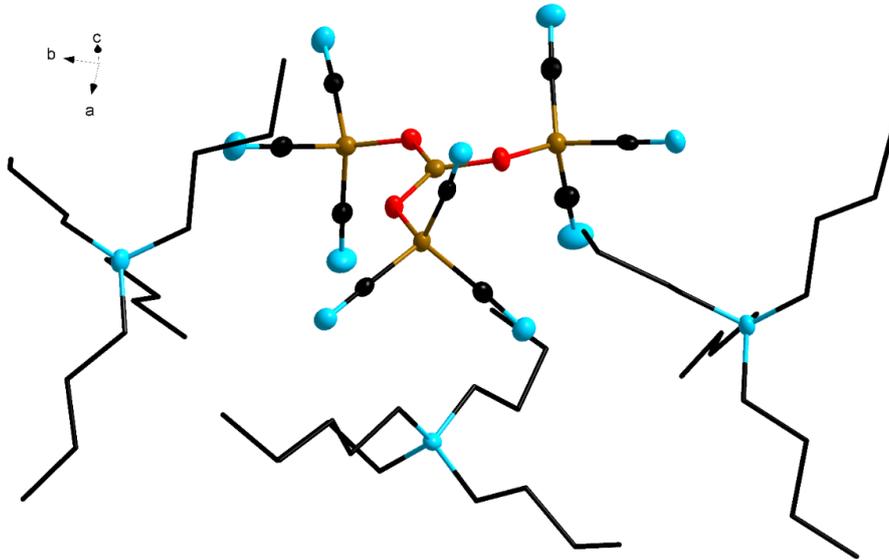


**Abbildung 131:** Molekülstruktur des Kondensationsproduktes  $[\text{B}(\text{OB}(\text{CN})_3)_3]^{3-}$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Dieses Strukturmotiv konnte bei der Zersetzung von  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{8}$  und  $[\text{DMAP-H}]\mathbf{8}$  beobachtet werden.

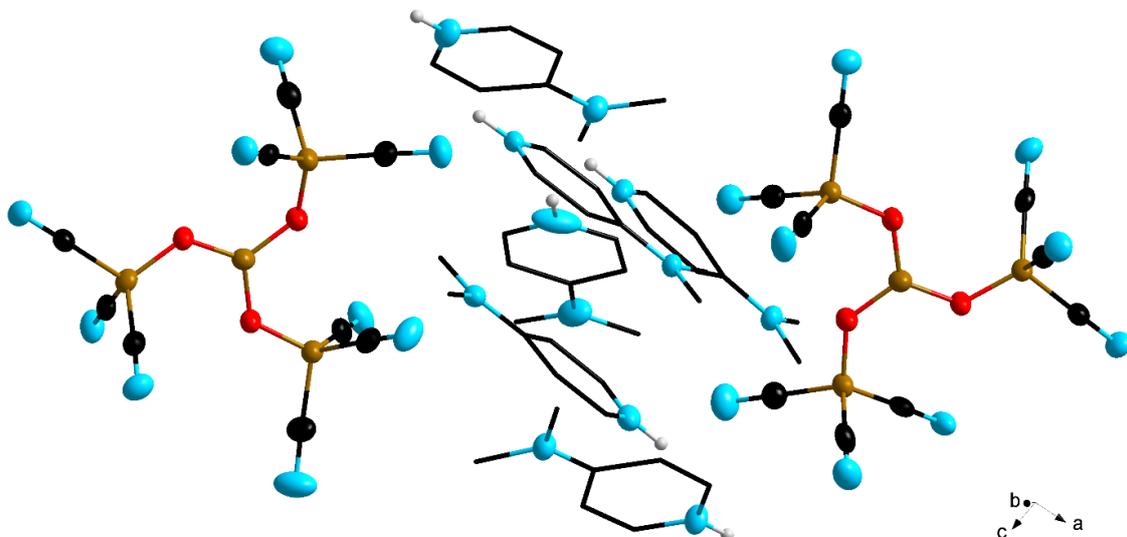
**Abbildung 132** zeigt die Molekülstruktur von  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{3}\mathbf{9}$  im Festkörper. Die Verbindung

kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ . Eine Zusammenstellung aller Bindungslängen und -winkel des Trianions ist in **Tabelle 11** gegeben.



**Abbildung 132:** Molekülstruktur von  $[n\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{B}(\text{OB}(\text{CN})_3)_3]$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In **Abbildung 133** ist die Molekülstruktur von  $[\text{DMAP-H}]_6\mathbf{9}_2$  dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Bindungsparameter der Anionen dieser Verbindung sind **Tabelle 11** zu entnehmen.



**Abbildung 133:** Molekülstruktur von  $[\text{DMAP-H}]_6[\text{B}(\text{OB}(\text{CN})_3)_3]_2$  im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

### 3.2 Das neue Hydroxytricyanoborat-Anion

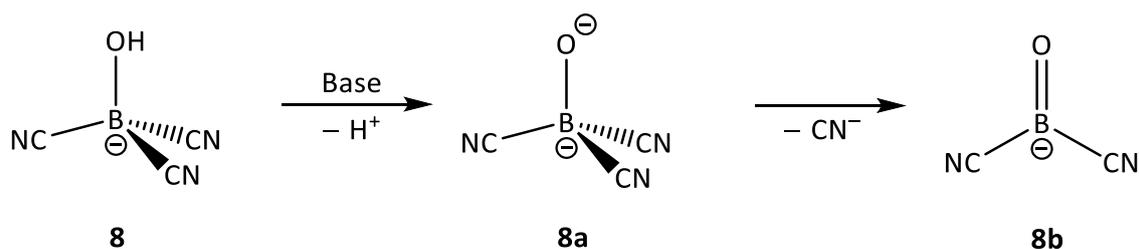
**Tabelle 11:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Trianions in den Verbindungen  $[n\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{B}(\text{OB}(\text{CN})_3)_3]$  und  $[\text{DMAP-H}]_6[\text{B}(\text{OB}(\text{CN})_3)_3]_2$ .

Verbindung	$[n\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{B}(\text{OB}(\text{CN})_3)_3]$	$[\text{DMAP-H}]_6[\text{B}(\text{OB}(\text{CN})_3)_3]_2$	
		Anion 1	Anion 2
$d(\text{B}_{\text{trig}}-\text{O})$	1.358(2)–1.371(2)	1.356(3)–1.360(3)	1.349(3)–1.363(3)
$d(\text{B}_{\text{quart}}-\text{O})$	1.436(2)–1.442(2)	1.429(3)–1.442(3)	1.430(3)–1.437(3)
$d(\text{B}_{\text{quart}}-\text{C})$	1.606(3)–1.636(3)	1.606(4)–1.627(3)	1.606(4)–1.620(3)
$d(\text{C}\equiv\text{N})$	1.116(2)–1.150(2)	1.128(3)–1.148(3)	1.121(3)–1.150(3)
$\angle(\text{O}-\text{B}_{\text{trig}}-\text{O})$	118.5(2)–121.6(2)	119.1(2)–121.7(2)	119.6(2)–120.4(2)
$\angle(\text{B}_{\text{trig}}-\text{O}-\text{B}_{\text{quart}})$	120.5(1)–129.7(1)	122.9(2)–130.0(2)	124.4(2)–129.5(2)
$\angle(\text{O}-\text{B}_{\text{quart}}-\text{C})$	109.0(1)–115.1(1)	108.9(2)–114.6(2)	108.7(2)–115.2(2)
$\angle(\text{B}_{\text{quart}}-\text{C}\equiv\text{N})$	175.5(2)–179.1(2)	176.0(2)–179.9(3)	176.5(3)–179.3(3)

### 3.2.5 Funktionalisierung der Hydroxygruppe des Hydroxytricyanoborat-Anions

Wie durch die im vorherigen Kapitel beschriebene Kondensation des Hydroxytricyanoborat-Anions deutlich wird, ist es potentiell möglich Funktionalisierungen an der Hydroxygruppe des Anions durchzuführen. Dazu wurde zunächst die Deprotonierung der Hydroxygruppe untersucht. Als Basen wurden diverse Amine, Kaliumhydroxid, Natriumhydrid, sowie das zweifach negativ geladene  $B(CN)_3^{2-}$ -Anion getestet. Die Umsetzung erfolgte jeweils ausgehend von dem Tetrabutylammoniumsalz des Hydroxytricyanoborat-Anions  $[nBu_4N]8$ , um andere Säure-Base-Reaktionen zu vermeiden.

In **Schema 26** ist der theoretische Reaktionsverlauf der Deprotonierung des Anions dargestellt.

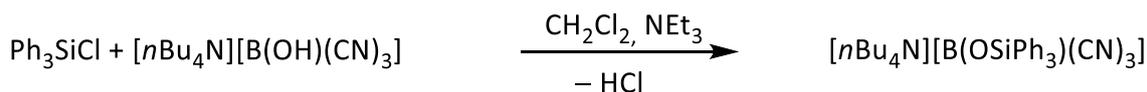
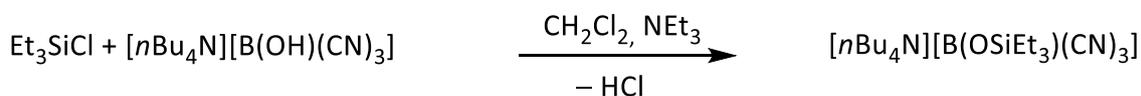
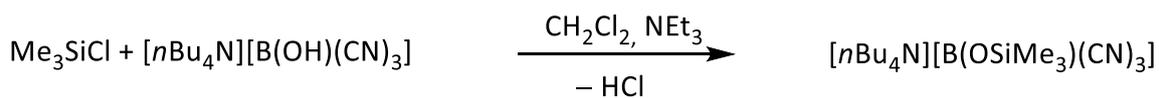


**Schema 26:** Theoretische Überlegungen zum Reaktionsverlauf der Deprotonierung des Hydroxytricyanoborat-Anions.

Durch die Deprotonierung des Anions **8** käme es im ersten Schritt zur Bildung einer dianionischen Spezies **8a**, die aufgrund der benachbarten negativen Ladungen energetisch sehr ungünstig wäre. Diese könnte sich durch Abspaltung einer Cyanogruppe zu der einfach negativ geladenen Verbindung **8b** stabilisieren. Der Energiegewinn dieses Reaktionschrittes konnte mittels DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311++G(d,p), CPCM( $H_2O$ )) bestimmt werden. So beträgt der Energieunterschied zwischen den Verbindungen **8a** und **8b**  $\Delta H = -322.38 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Unter Berücksichtigung des Lösemittels ergibt sich ein theoretischer Energieunterschied von  $\Delta H_{(H_2O)} = -44.54 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Neben den Energien der Verbindungen **8a** und **8b** wurden auch deren theoretische Verschiebungen im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum berechnet. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **8**, welche eine Verschiebung von  $\delta = -20.4 \text{ ppm}$  aufweist, sind diese mit  $\delta = -18.4 \text{ ppm}$  (**8a**) und  $\delta = 6.2 \text{ ppm}$  (**8b**) zu höheren Frequenzen verschoben.

Experimentell konnte jedoch keine der beiden Verbindungen detektiert werden. Sowohl bei der Zugabe von Stickstoffbasen wie Triethylamin, sowie bei Zugabe von *n*-Butyllithium wurde keine Reaktion beobachtet. Das Signal des  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$ -Anions konnte unverändert beobachtet werden. Die Umsetzung mit Kaliumhydroxid führte zur vollständigen Zersetzung des Ausgangsstoffes, wobei im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ausschließlich ein Signal bei  $\delta = 19.1$  ppm detektiert wurde, welches auf die Bildung von Borsäure schließen lässt. Anders verhält es sich bei dem Einsatz von Natriumhydrid als Base. Hier konnte die Bildung eines Produktgemisches beobachtet werden. Neben dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = -20.8$  ppm, welches dem Edukt zugeordnet werden kann, wurden zwei weitere Signale bei  $\delta = -21.8$  ppm und  $\delta = -28.1$  ppm detektiert. Diese entsprechen jedoch nicht den Signalen der oben beschriebenen, theoretisch gebildeten Verbindungen. Das erste Signal kann dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Kondensationsprodukt zugeordnet werden, das zweite konnte nicht weiter zugeordnet werden. Eine ähnliche Signalverteilung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wurde bei der Umsetzung von  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{8}$  mit  $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$  erhalten. Auch hier wurden neben dem Eduktsignal ein Signal bei  $\delta = -21.1$  ppm und eines bei  $\delta = -27.2$  ppm beobachtet.

Neben der Deprotonierung der Hydroxygruppe wurde auch deren Funktionalisierung durch die Einführung typischer Silylschutzgruppen untersucht. Als Ausgangsstoffe wurden die Siliziumverbindungen Trimethylsilylchlorid, Triethylsilylchlorid und Triphenylsilylchlorid gewählt. Auch hier wurde nicht von dem Oxoniumsalz, sondern von dem Tetrabutylammoniumsalz des Hydroxytricyanoborat-Anions ausgegangen. Da, wie zuvor beschrieben, keine Reaktion durch die Zugabe von Stickstoffbasen beobachtet wurde, wurde Triethylamin als Hilfsbase zugesetzt. In **Schema 27** sind die Synthesen von  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiMe}_3)(\text{CN})_3]$  ( $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{10}$ ),  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiEt}_3)(\text{CN})_3]$  ( $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{11}$ ) und  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiPh}_3)(\text{CN})_3]$  ( $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{12}$ ) gezeigt. Die Verbindungen  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{10}$  und  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{11}$  wurden in Ausbeuten von 68% und 28% als hellgelbe ionische Flüssigkeit erhalten.  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{12}$  konnte mit einer Ausbeute von 59% als hellgelber kristalliner Feststoff isoliert werden. Die geringen Ausbeuten lassen sich dadurch erklären, dass vermutlich das Edukt anteilig bereits als das im vorherigen Kapitel beschriebene Kondensationsprodukt vorlag.

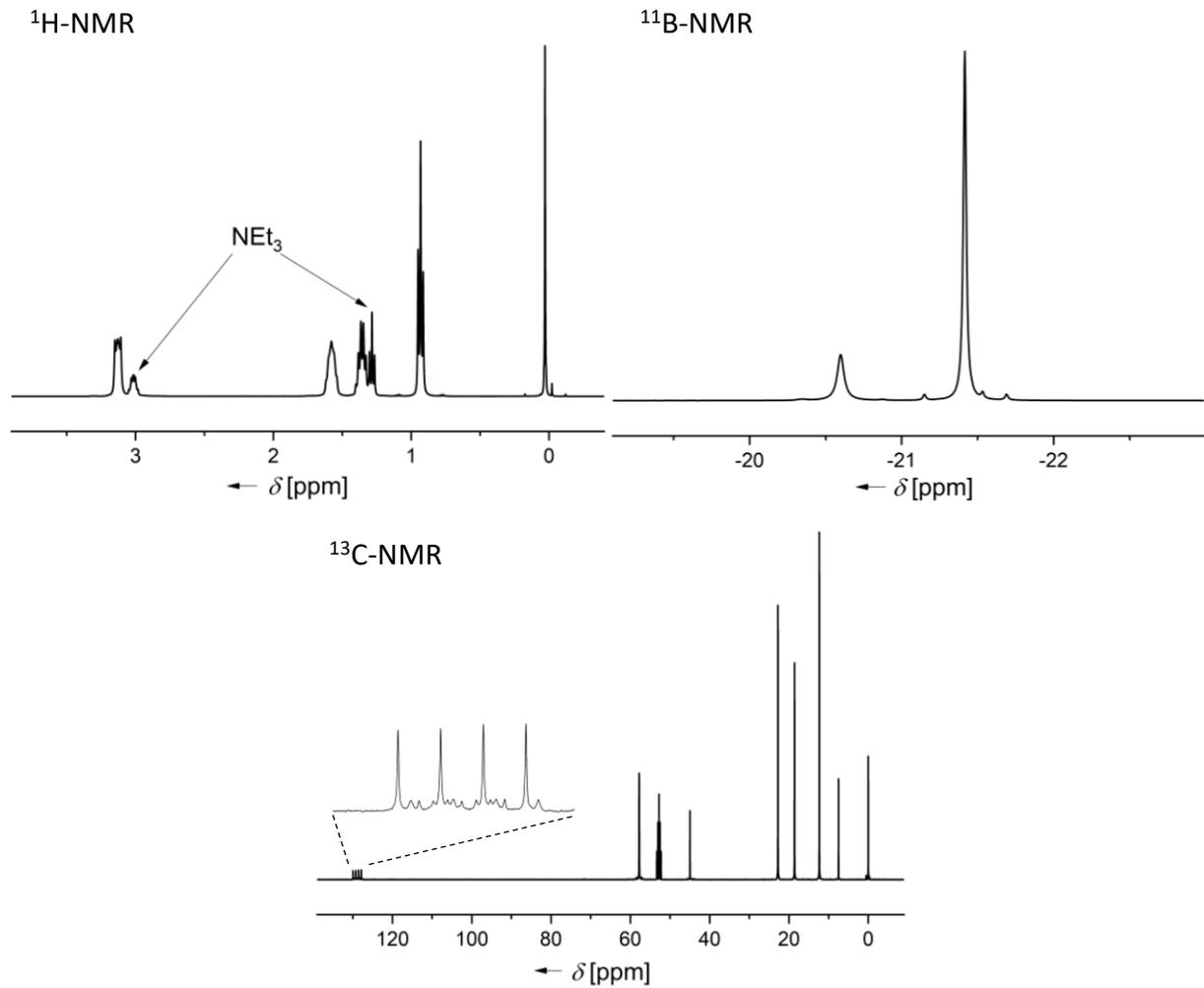


**Schema 27:** Synthese von  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiMe}_3)(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiEt}_3)(\text{CN})_3]$  und  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiPh}_3)(\text{CN})_3]$ .

Durch Untersuchungen der Produkte mittels hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) durch Electro Spray Ionization (ESI) konnte die Bildung des jeweiligen Anions nachgewiesen werden.

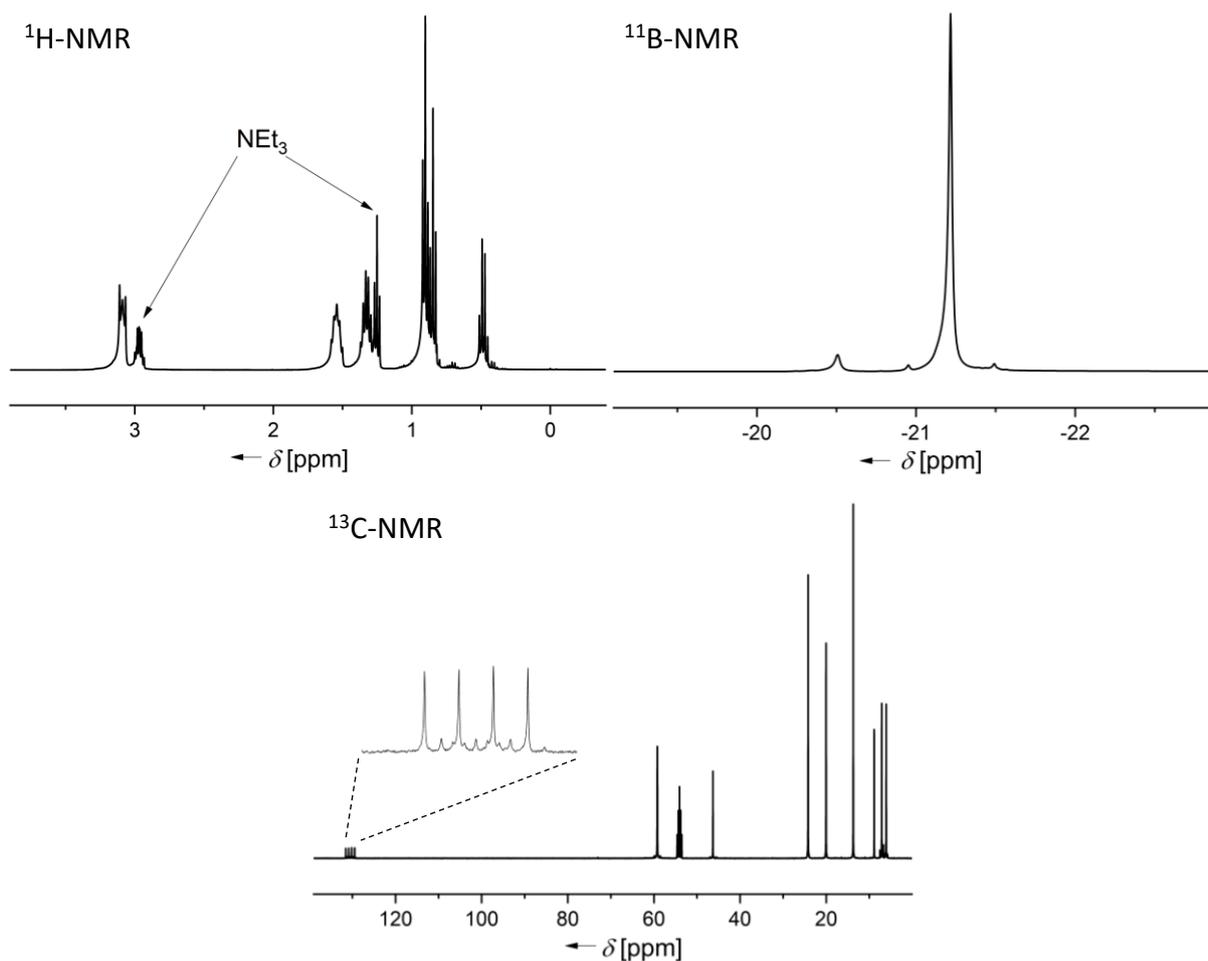
In **Abbildung 134** sind das  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{10}$  gezeigt. Für das Produkt kann im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei einer Verschiebung von  $\delta = -21.4$  ppm detektiert werden, das im Vergleich zur Ausgangsverbindung hochfeldverschoben ist. Das Signal der Protonen der Methylgruppe der Silylfunktion findet sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von  $\delta = 0.03$  ppm. Des Weiteren können die charakteristischen Signale für die Wasserstoffatome der Butylgruppen des Kations detektiert werden. Auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung weist die typischen Signale der Butylgruppen, sowie ein Singulett für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen der Silylgruppe bei einer Verschiebung von  $\delta = 0.0$  ppm auf. Für die Kohlenstoffatome der Cyanogruppen des Anions kann bei einer Verschiebung von  $\delta = 129.8$  ppm ein Quartett mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 69.9$  Hz beobachtet werden.

### 3.2 Das neue Hydroxytricyanoborat-Anion



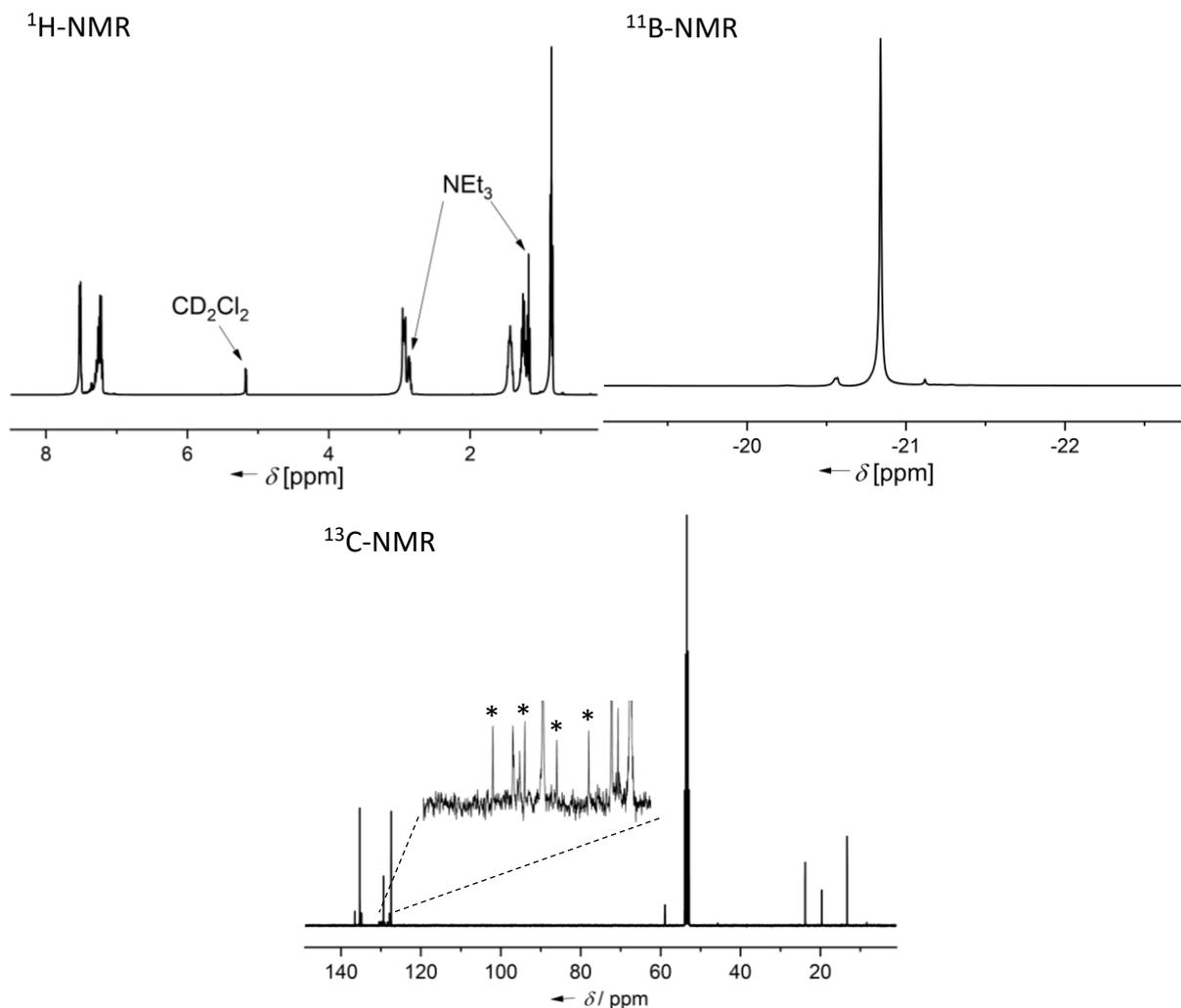
**Abbildung 134:**  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiMe}_3)(\text{CN})_3]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Das  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[n\text{Bu}_4\text{N}]\mathbf{11}$  ist in **Abbildung 135** dargestellt. Wie auch für  $[n\text{Bu}_4\text{N}]\mathbf{10}$  kann im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[n\text{Bu}_4\text{N}]\mathbf{11}$  ein, im Vergleich zum Edukt, hochfeldverschobenes Singulett bei einer Verschiebung von  $\delta = -21.2$  ppm detektiert werden.



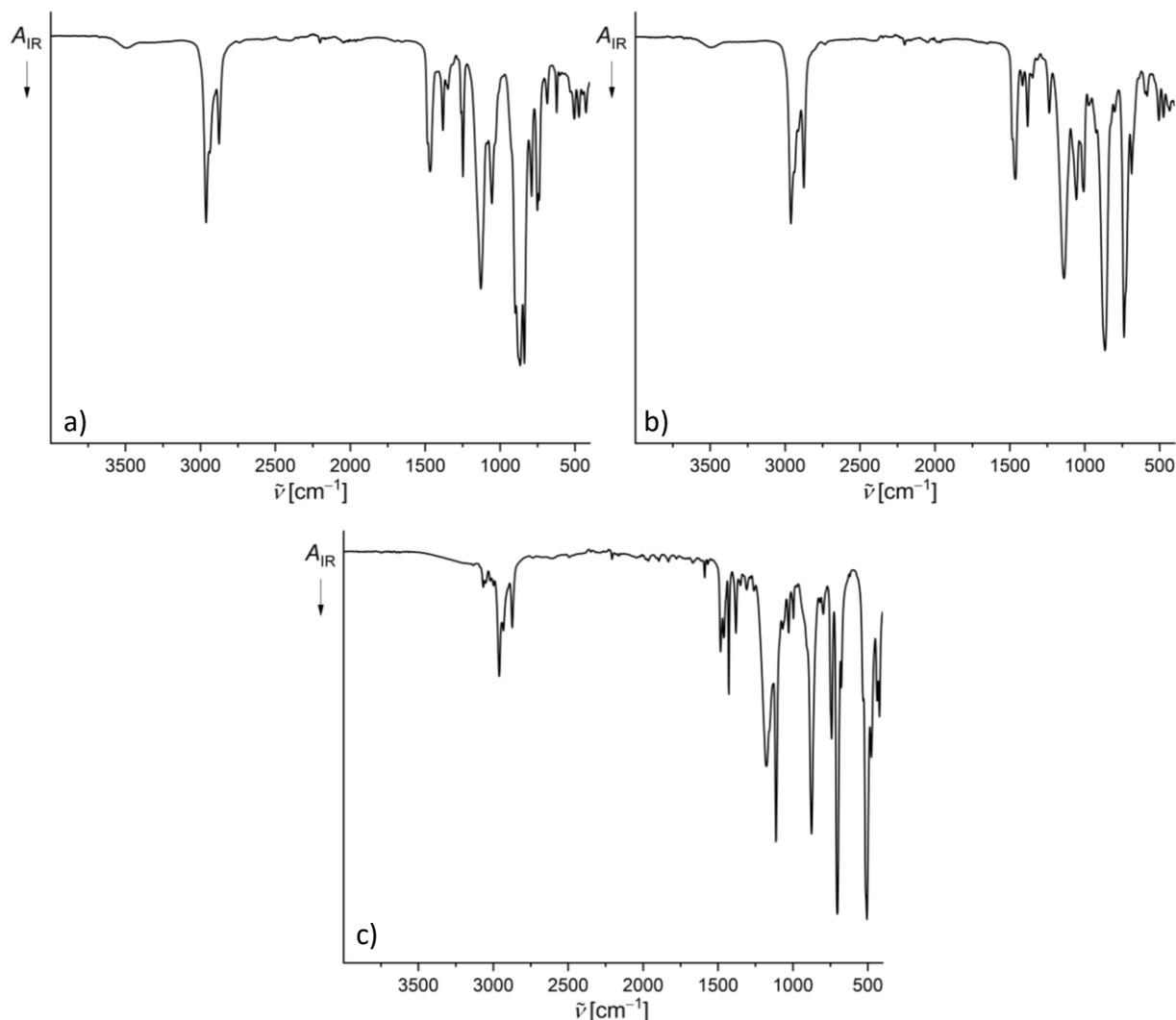
**Abbildung 135:**  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiEt}_3)(\text{CN})_3]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

In **Abbildung 136** sind das  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{12}$  dargestellt. Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können die charakteristischen Signale des Kations detektiert werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum finden sich zusätzlich die Signale der Protonen der Phenylringe der Silylgruppe im aromatischen Bereich. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen der Kohlenstoffatome der Phenylringe ein Quartett bei einer Verschiebung von  $\delta = 129.3$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.2$  Hz, welches den Kohlenstoffatomen der Cyanogruppe zugeordnet werden kann.



**Abbildung 136:**  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiPh}_3)(\text{CN})_3]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , (die Signale der Cyanogruppe im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurden mit \* markiert).

**Abbildung 137** zeigt die IR-Spektren von  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{10}$ ,  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{11}$  und  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{12}$ . Bei Wellenzahlen von 2202 bzw. 2206  $\text{cm}^{-1}$  kann in allen drei Spektren eine sehr schwache Bande für die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung detektiert werden. Zusätzlich können im Bereich von 2875–3067  $\text{cm}^{-1}$  mehrere starke Banden beobachtet werden, die den C–H-Streckschwingungen der Alkylketten des Kations, sowie den Alkyl- bzw. Phenylsubstituenten der Anionen zugeordnet werden können. In den Spektren von  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{10}$  und  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{11}$  ist weiterhin eine schwache stark verbreiterte Bande bei 3491 bzw 3497  $\text{cm}^{-1}$  zu finden, die darauf hindeutet, dass noch das Edukt  $[\text{nBu}_4\text{N}]\mathbf{8}$  vorhanden ist, da sie der O–H-Streckschwingung der Hydroxygruppe des Hydroxytricyanoborat-Anions zugeordnet werden kann.



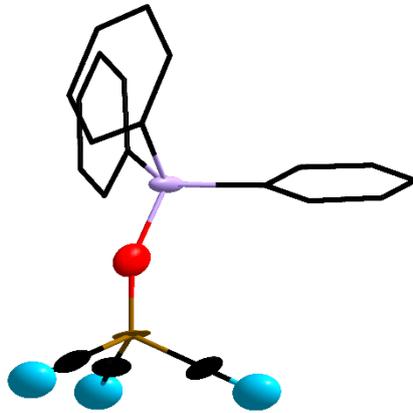
**Abbildung 137:** IR-Spektren von a)  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiMe}_3)(\text{CN})_3]$ , b)  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiEt}_3)(\text{CN})_3]$  und c)  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiPh}_3)(\text{CN})_3]$ .

Die Verbindung  $[n\text{Bu}_4\text{N}]\mathbf{12}$  wurde als kristallines Produkt erhalten. Dieses eignete sich für die Untersuchung von Einkristallen mittels Röntgenbeugung. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $Cc$  mit  $Z = 4$ . Die Molekülstruktur des Anions ist in **Abbildung 138** gezeigt. Der B–O-Bindungsabstand beträgt  $1.40(3) \text{ \AA}$  und weist somit keine signifikante Änderung im Vergleich zum Edukt auf. Die B–C-Bindungsabstände sind mit Werten im Bereich von  $1.57(3)–1.60(3) \text{ \AA}$  leicht verkürzt im Vergleich zur Ausgangsverbindung. Die C≡N-Bindungsabstände liegen im Bereich von  $1.13(3)–1.18(3) \text{ \AA}$  und der O–Si-Bindungsabstand beträgt  $1.61(2) \text{ \AA}$ . Auf eine Diskussion der Bindungsabstände in den Phenylringen wird an dieser Stelle verzichtet. Der B–O–Si-Bindungswinkel beträgt  $154(2)^\circ$  und ist aufgrund des sterischen Anspruchs der Silylgruppe deutlich aufgeweitet im Vergleich zum B–O–H-Bindungswinkel im Edukt. Die C–B–O-Bindungswinkel liegen im Bereich von

### 3.2 Das neue Hydroxytricyanoborat-Anion

---

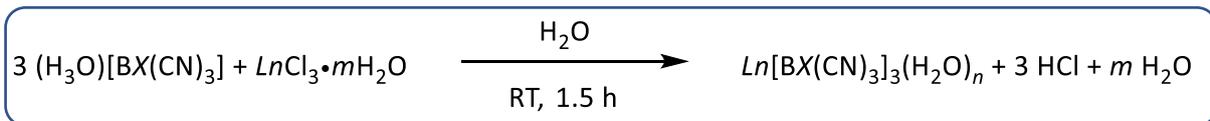
109(2)–114(2)°, wobei der kleinste Winkel zwischen dem Sauerstoffatom und der Cyanogruppe transständig zur Silylgruppe zu finden ist. Die B–C≡N-Bindungswinkel sind mit 176(2)–179(2)° in guter Übereinstimmung mit den Werten der Ausgangsverbindung.



**Abbildung 138:** Molekülstruktur des Anions im Kristall von  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiPh}_3)(\text{CN})_3]$ ; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

## 4. Zusammenfassung

Cyanoborat-Anionen bieten ein weitgefächertes Anwendungsspektrum. So eignen sie sich beispielsweise ausgezeichnet als Bausteine für ionische Flüssigkeiten, metallorganische Netzwerke (MOF's) oder Übergangsmetallkomplexe. Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch Metathese, wie in **Schema 28** dargestellt, eine ganze Reihe von Seltenerdmetallkomplexen mit Cyanoborat-Anionen synthetisiert werden.

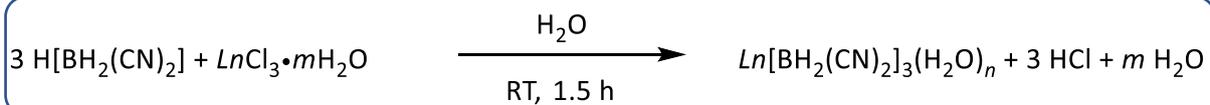


$X = \text{H, F, CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$

$n = 0 - 9$

$\text{Ln} = \text{La, Gd, Ho, Er}; m = 0$

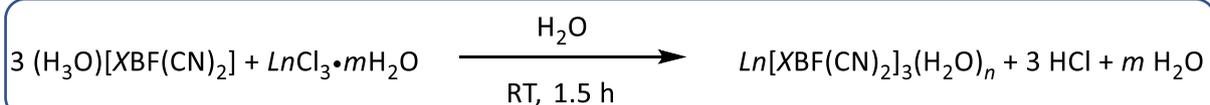
$\text{Ln} = \text{Eu}; m = 6$



$\text{Ln} = \text{La, Gd, Ho, Er}; m = 0$

$n = 0 - 6$

$\text{Ln} = \text{Eu}; m = 6$



$X = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$

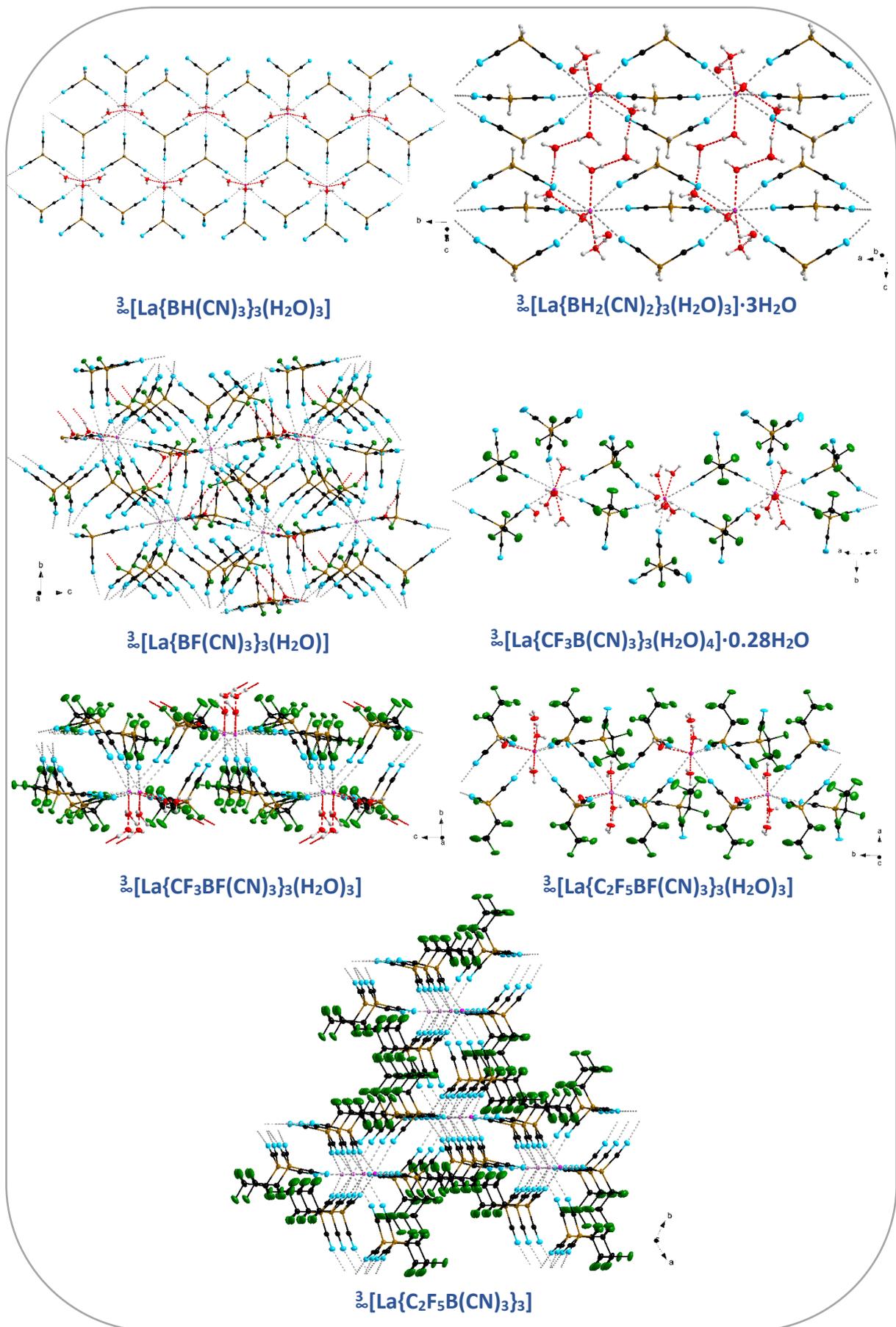
$n = 3$

$\text{Ln} = \text{La, Ho}; m = 0$

$\text{Ln} = \text{Eu}; m = 6$

**Schema 28:** Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit Cyanoborat-Anionen.

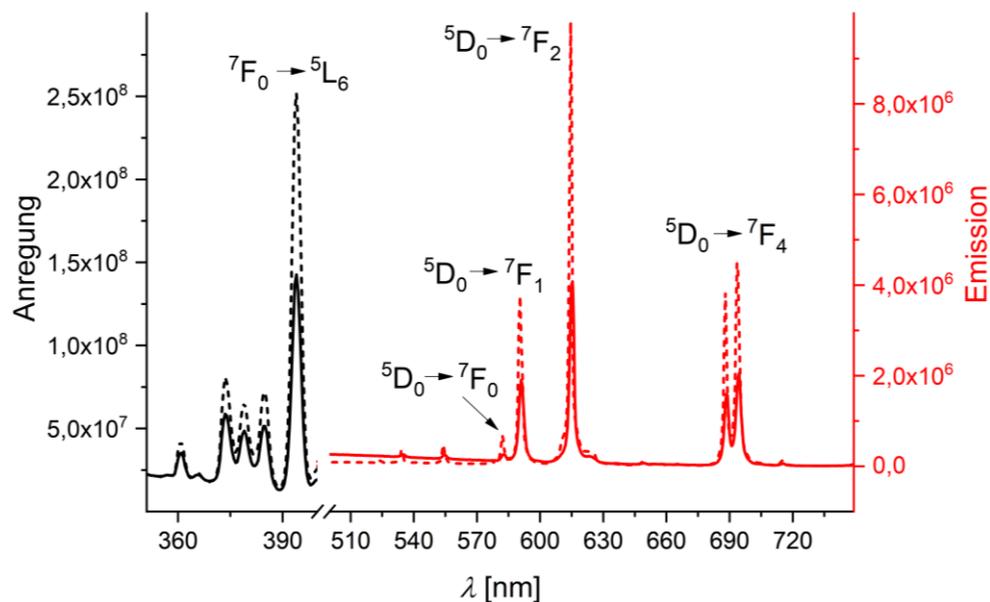
Dies gelang durch Umsetzung der Brønstedsäure des jeweiligen Anions mit den Seltenerdmetallchloriden in wässrigem Milieu. Aufgrund der Oxophilie der Seltenerdmetallkationen wurden diese Komplexe meist als Aquakomplexe mit an das  $\text{Ln}^{3+}$ -Kation koordinierten Wassermolekülen erhalten. Wie am Beispiel von Komplexen des Typs  $\text{Ln}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3$  und  $\text{Ln}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Eu, Ho}$ ) gezeigt, ist es jedoch möglich einen vollständigen Verlust der Wassermoleküle durch Erhitzen der Aquakomplexe im Feinvakuum zu erreichen und wasserfreie Seltenerdmetallcyanoborate zu generieren.



**Abbildung 139:** Molekülstrukturen von Lanthankomplexen mit Cyanoborat-Anionen im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

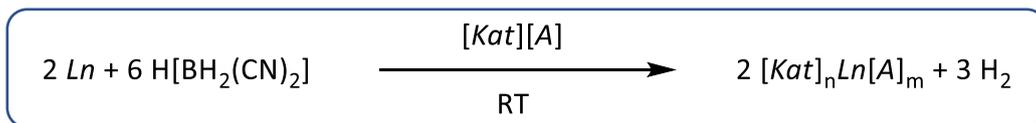
Im Gegensatz zu anderen bislang untersuchten Seltenerdmetallcyanoboraten ist es möglich Seltenerdmetallkomplexe des Typs  $Ln[BH_2(CN)_2]_3$  ( $Ln = La, Eu, Ho$ ) in der korrespondierenden ionischen Flüssigkeit  $[EMIm][BH_2(CN)_2]$  zu lösen und die Dichte, Viskosität und Leitfähigkeit der erhaltenen Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration des gelösten Komplexes zu bestimmen. In allen Fällen kann eine höhere Dichte und Viskosität bei steigender Konzentration und im Vergleich zur reinen ionischen Flüssigkeit beobachtet werden. Die Leitfähigkeit der Lösungen nimmt mit steigender Konzentration des gelösten Seltenerdmetallkomplexes und im Vergleich zur reinen ionischen Flüssigkeit ab.

Alle Seltenerdmetallcyanoborate mit Europiumkationen wurden hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften untersucht. Dabei konnten in allen Spektren die für das  $Eu^{3+}$ -Kation charakteristischen Übergänge beobachtet werden. Die Lage der Intensitätsmaxima, sowie deren Intensität ist abhängig von der jeweiligen Koordinationssphäre des Kations. Eingelagerte Wassermoleküle können eine quenchende Wirkung auf die Lumineszenz haben, wie ein Vergleich der Lumineszenz des Aquakomplexes  $Eu[C_2F_5B(CN)_3]_3(H_2O)_3$  mit dem wasserfreien Komplex  $Eu[C_2F_5B(CN)_3]_3$  zeigt.



**Abbildung 140:** Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (rot) von  $Eu[C_2F_5B(CN)_3]_3(H_2O)_3$  (durchgezogene Linie) und  $Eu[C_2F_5B(CN)_3]_3$  (gestrichelte Linie).

Neben der Synthese von Seltenerdmetallcyanoboraten durch Metathese ist ebenfalls eine Synthese dieser durch Oxidation der elementaren Seltenerdmetalle in ionischen Flüssigkeiten durch Einsatz von  $H[BH_2(CN)_2]$  als Oxidationsmittel möglich.

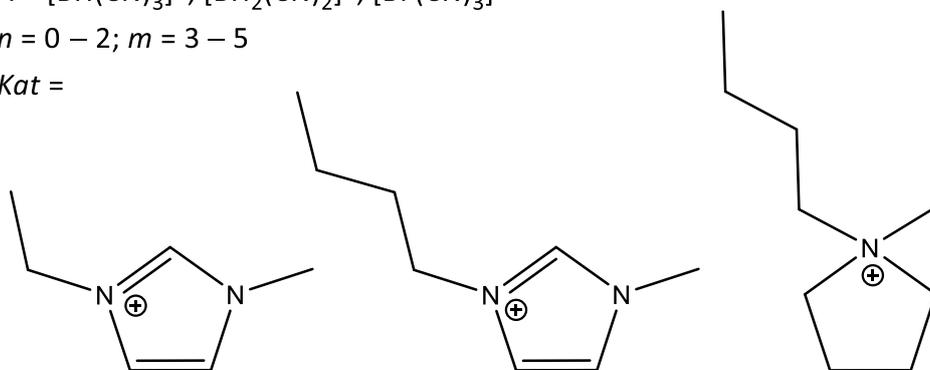


$Ln = La, Eu, Gd, Ho, Er, Yb$

$A = [BH(CN)_3]^- , [BH_2(CN)_2]^- , [BF(CN)_3]^-$

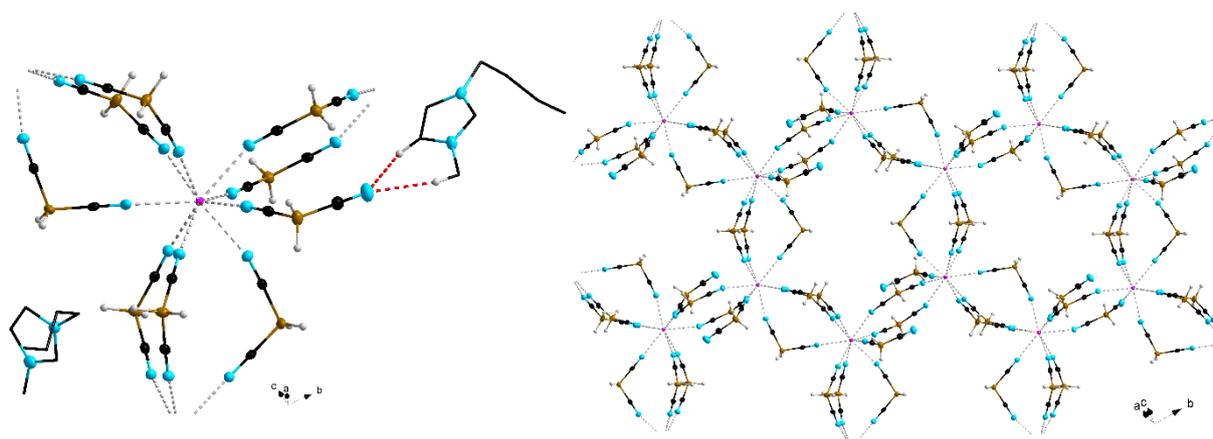
$n = 0 - 2; m = 3 - 5$

$Kat =$



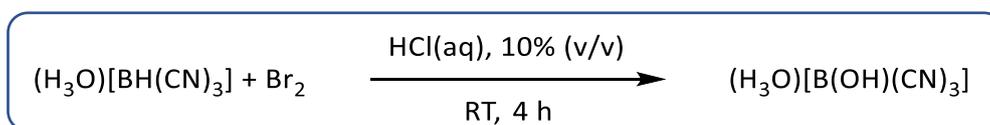
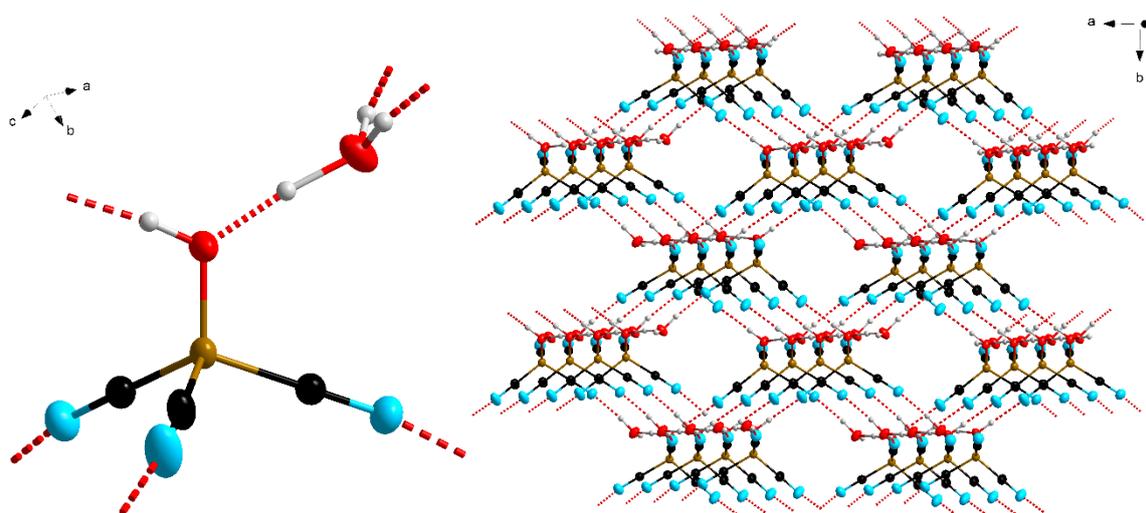
**Schema 29:** Synthese von Seltenerdmetallkomplexen mit Cyanoborat-Anionen durch Oxidation der Seltenerdmetalle in ionischen Flüssigkeiten.

Erfolgreich war diese Syntheseroute in den ionischen Flüssigkeiten mit Hydridocyanoborat-Anionen, wobei die Produkte meist als mikrokristallines Material erhalten wurden. Keine Reaktion hingegen konnte in ionischen Flüssigkeiten mit dem Monofluorotricyanoborat-Anion beobachtet werden, was auf eine stärkere Koordination des Protons der Brønstedtsäure durch die Fluoroliganden schließen lässt.



**Abbildung 141:** Koordinationssphäre des  $La^{3+}$ -Kations (links) und ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur von  $2[BMIm]_2La[BH_2(CN)_2]_5$  im Kristall (rechts); (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die eingelagerten  $[BMIm]^+$ -Kationen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet).

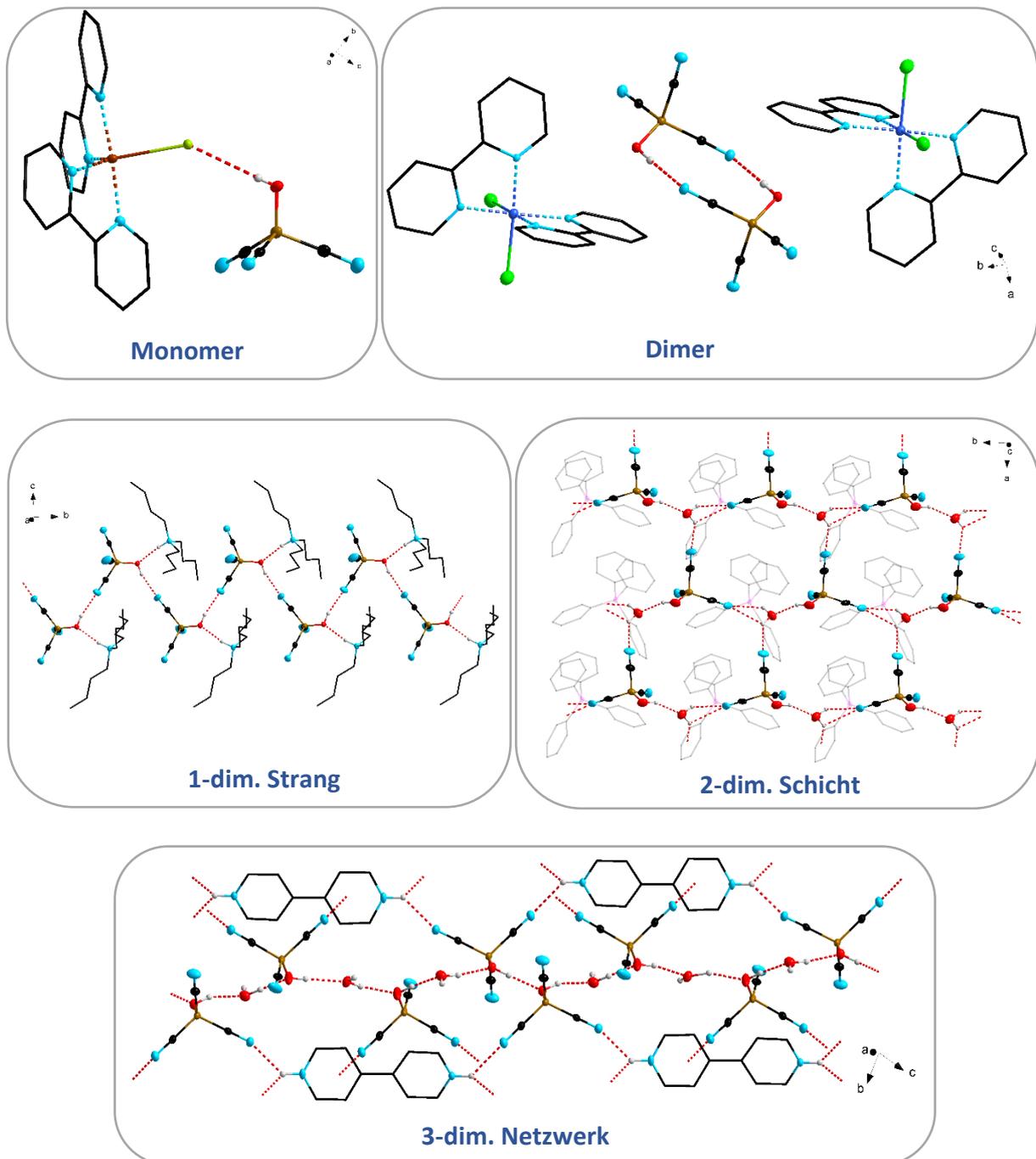
Neben der Synthese von Seltenerdmetallkomplexen mit Cyanoborat-Anionen ist es im Rahmen dieser Arbeit erstmals gelungen das Hydroxytricyanoborat-Anion  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$  selektiv zu synthetisieren und zu charakterisieren. Durch Oxidation der Brønstedsäure  $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$  mit Brom als Oxidationsmittel kann die entsprechende Brønstedsäure des Hydroxytricyanoborat-Anions  $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  erhalten werden.



**Schema 30:** Synthese von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  und Molekülstruktur von  ${}^3_{\infty}[(\text{H}_3\text{O})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Wie andere literaturbekannte Brønstedsäuren von Cyanoborat-Anionen, eignet sich auch  $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  als Ausgangsmaterial für diverse Metathesen oder Säure-Base-Reaktionen. So konnten Ammoniumsalze, Phosphoniumsalze und 2,2'-Bipyridin-stabilisierte Übergangsmetallkomplexe mit dem Hydroxytricyanoborat-Anion isoliert und charakterisiert werden. In den Molekülstrukturen im Festkörper weist das  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$ -Anion ganz unterschiedliche Koordinationsmotive auf. Diese reichen von monomeren Einheiten über Dimere bis hin zu ein- zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken. Die Verknüpfung zu komplexen Netzwerkstrukturen basiert meist auf der Ausbildung von  $\text{N}\cdots\text{H}$ - oder  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen.

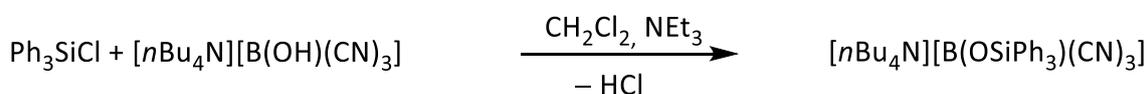
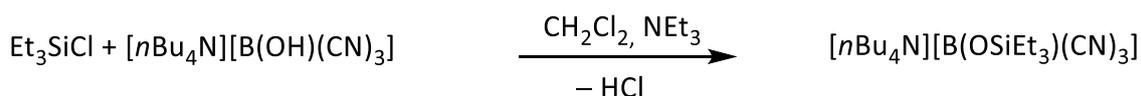
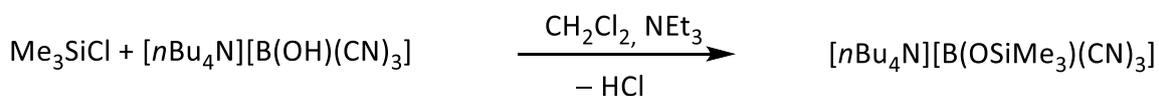
#### 4. Zusammenfassung



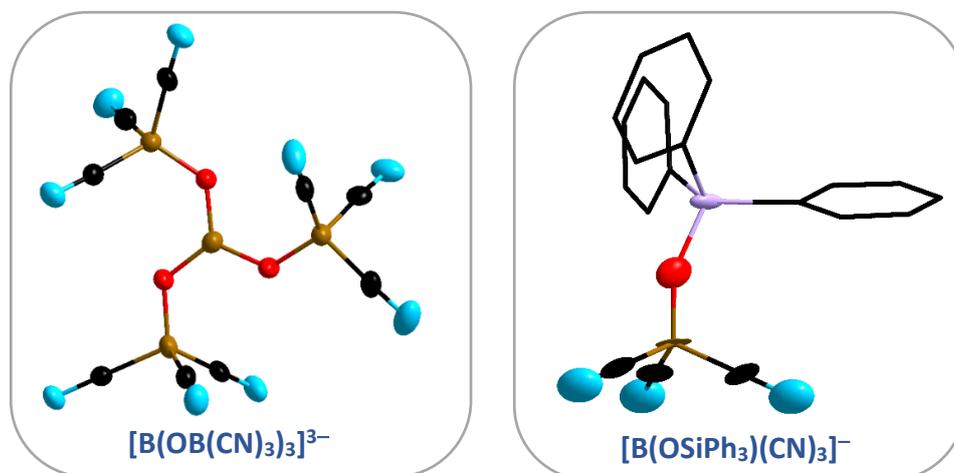
**Abbildung 142:** Unterschiedliche Koordinationsmotive von  $[B(OH)(CN)_3]^-$ -Anionen in den Molekülstrukturen von  $[Cu\{2,2'\text{-bipy}\}_2Cl][B(OH)(CN)_3]$  (Monomer),  $[\{Co(2,2'\text{-bipy}\}_2Cl_2)\{B(OH)(CN)_3\}]_2$  (Dimer),  $^1[(nBu_3NH)\{B(OH)(CN)_3\}]$  (eindimensionaler Strang),  $^2[(PPh_4)\{B(OH)(CN)_3\}(H_2O)]$  (zweidimensionale Schicht) und  $^3[(4,4'\text{-bipy-H}_2)\{B(OH)(CN)_3\}_2(H_2O)_2]$  (dreidimensionales Netzwerk) im Kristall; (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Neben der Synthese von Salzen und Komplexverbindungen ist es auch gelungen ionische Flüssigkeiten mit dem Hydroxytricyanoborat-Anion herzustellen. Die hohe Viskosität und gleichzeitig geringe Stabilität dieser ließ jedoch keine Untersuchungen hinsichtlich Dichte, Viskosität und Leitfähigkeit zu. Die beginnende Zersetzung wird durch eine teilweise

Kristallisation der ionischen Flüssigkeit indiziert. Es kommt zu einer Kondensation der Anionen zu dem in **Abbildung 143** gezeigten Trianion  $[\text{B}(\text{OB}(\text{CN})_3)_3]^{3-}$ . Aufgrund dieser Beobachtungen wurde weiterhin die Deprotonierung und Funktionalisierung der Hydroxygruppe des Hydroxytricyanoborat-Anions untersucht. Eine Deprotonierung zu dem energetisch ungünstigen  $[\text{B}(\text{O})(\text{CN})_3]^{2-}$ -Dianion konnte nicht beobachtet werden. Die Funktionalisierung der Hydroxygruppe hingegen konnte durch die Einführung diverser Silylschutzgruppen realisiert werden und die Produkte  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiMe}_3)(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiEt}_3)(\text{CN})_3]$  und  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiPh}_3)(\text{CN})_3]$  erhalten werden. Letzteres konnte mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden.



**Schema 31:** Synthese von  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiMe}_3)(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiEt}_3)(\text{CN})_3]$  und  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiPh}_3)(\text{CN})_3]$ .

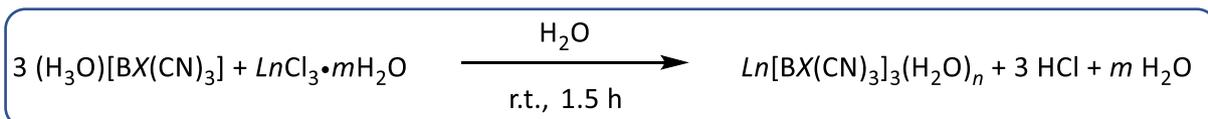


**Abbildung 143:** Molekülstruktur des Kondensationsproduktes  $[\text{B}(\text{OB}(\text{CN})_3)_3]^{3-}$  und von  $[\text{B}(\text{OSiPh}_3)(\text{CN})_3]^-$  im Kristall; (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



## 5. Summary

Cyanoborate anions cover a huge field of applications. For example, they are excellent building blocks for ionic liquids, metalorganic frameworks (MOF's) and transition metal complexes. Within this thesis a wide range of rare earth metal complexes with cyanoborate anions were synthesized via metathesis.

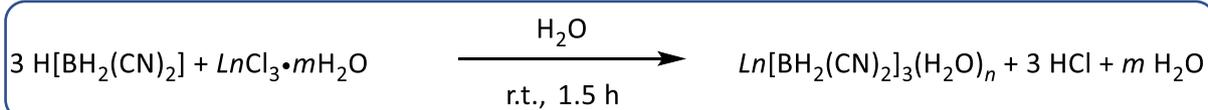


$X = \text{H, F, CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$

$n = 0 - 9$

$\text{Ln} = \text{La, Gd, Ho, Er}; m = 0$

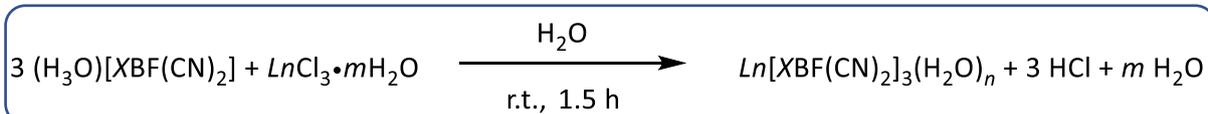
$\text{Ln} = \text{Eu}; m = 6$



$\text{Ln} = \text{La, Gd, Ho, Er}; m = 0$

$n = 0 - 6$

$\text{Ln} = \text{Eu}; m = 6$



$X = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$

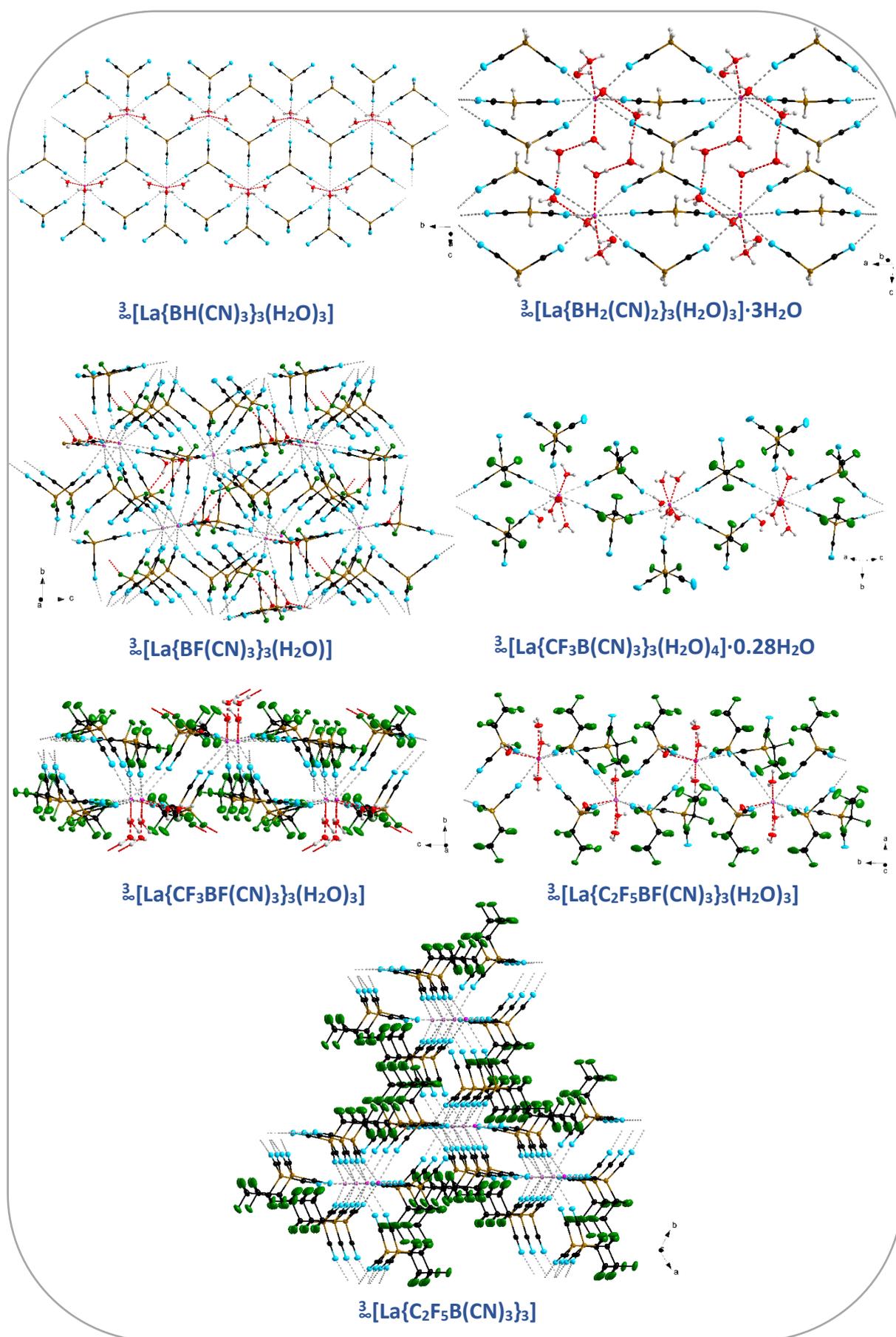
$n = 3$

$\text{Ln} = \text{La, Ho}; m = 0$

$\text{Ln} = \text{Eu}; m = 6$

**Scheme 32:** Syntheses of rare earth metal complexes with cyanoborate anions.

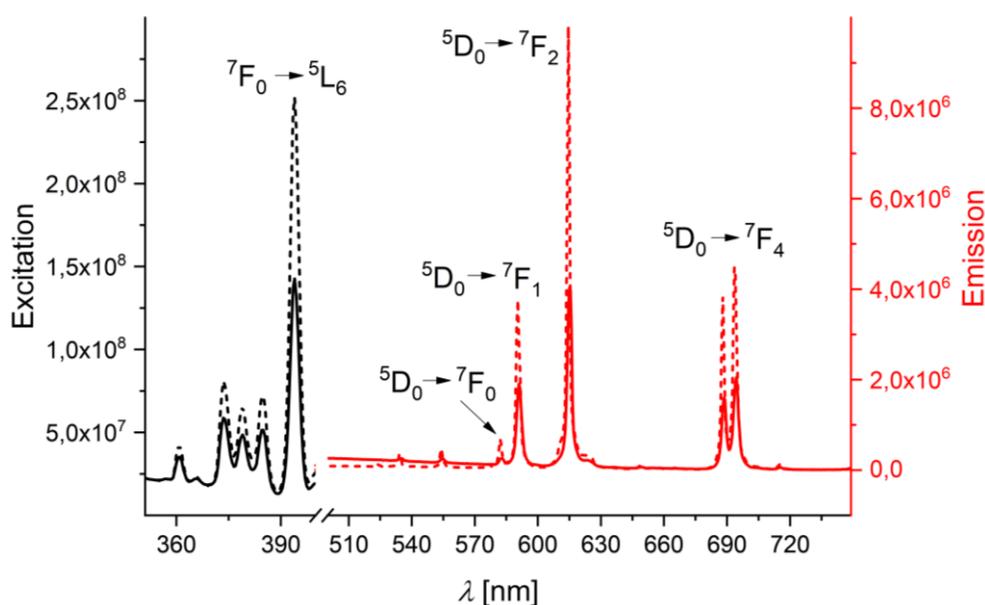
Synthesis of these complexes was realized by the reaction of the Brønsted acid of the respective anion with the lanthanide chlorides in an aqueous environment, as shown in **Scheme 32**. Due to the oxophilic character of the rare earth cations most of the compounds were obtained as aqua complexes in whose aqua ligands are coordinated to the  $\text{Ln}^{3+}$  cation. As demonstrated on complexes of the type  $\text{Ln}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3$  and  $\text{Ln}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Eu, Ho}$ ), it is possible to achieve a total loss of the aqua ligands by heating aqueous material in a vacuum to obtain anhydrous rare earth metal cyanoborates.



**Figure 144:** Molecular structures of Lanthanum complexes with cyanoborate anions in the crystal; (displacement ellipsoids with 50% probability level).

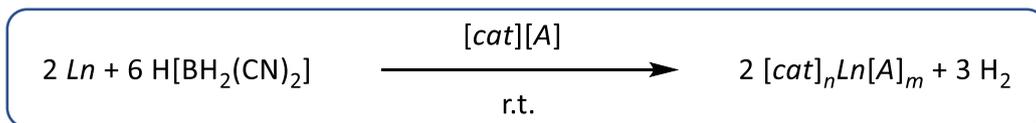
In contrast to other rare earth cyanoborates it is possible to dissolve anhydrous complexes of the type  $Ln[BH_2(CN)_2]_3$  ( $Ln = La, Eu, Ho$ ) in the corresponding ionic liquid  $[EMIm][BH_2(CN)_2]$  and examine the density, viscosity and conductivity of these solutions depending on the concentration of the dissolved complex. In all cases a higher density and viscosity with increasing concentration of the dissolved complex and in comparison to the pure ionic liquid was observed. The conductivity decreases with increasing concentrations of the dissolved complex and in comparison to the pure ionic liquid.

All rare earth metal complexes containing europium cations were investigated concerning their luminescence properties. All spectra revealed the characteristic transition bands for  $Eu^{3+}$  cations. The position of the maxima as well as their intensity is dependent on the coordination sphere of the cation. Enclosed water molecules result in a quenching of the luminescence what is demonstrated by a comparison of the luminescence of the aqua complex  $Eu[C_2F_5B(CN)_3]_3(H_2O)_3$  and the anhydrous complex  $Eu[C_2F_5B(CN)_3]_3$ .



**Figure 145:** Excitation- (black) and emissionsspectra (red) of  $Eu[C_2F_5B(CN)_3]_3(H_2O)_3$  (solid line) and  $Eu[C_2F_5B(CN)_3]_3$  (dashed line).

In addition to the synthesis of rare earth cyanoborates via metathesis they can be obtained by oxidation of the elemental rare earth metals in ionic liquids using the Brønsted acid  $H[BH_2(CN)_2]$  as an oxidating agent.

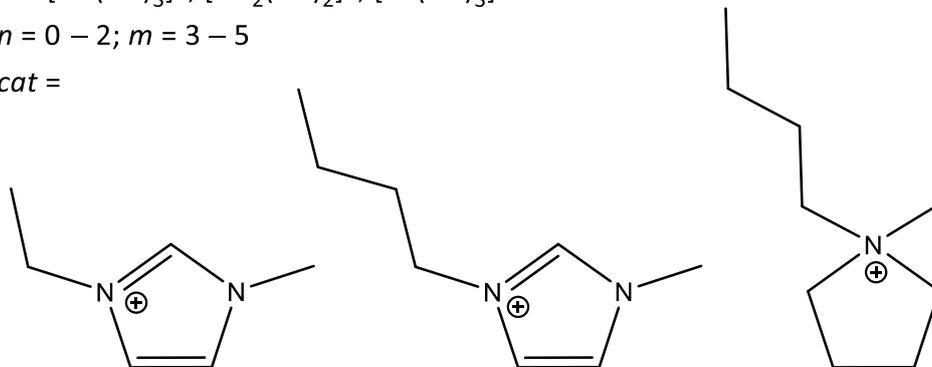


$Ln = La, Eu, Gd, Ho, Er, Yb$

$A = [BH(CN)_3]^- , [BH_2(CN)_2]^- , [BF(CN)_3]^-$

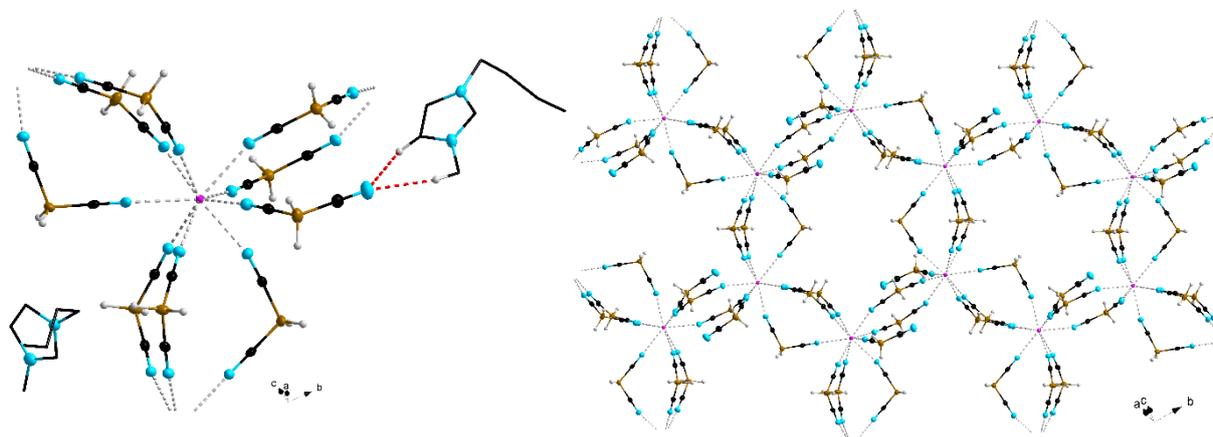
$n = 0 - 2 ; m = 3 - 5$

$cat =$



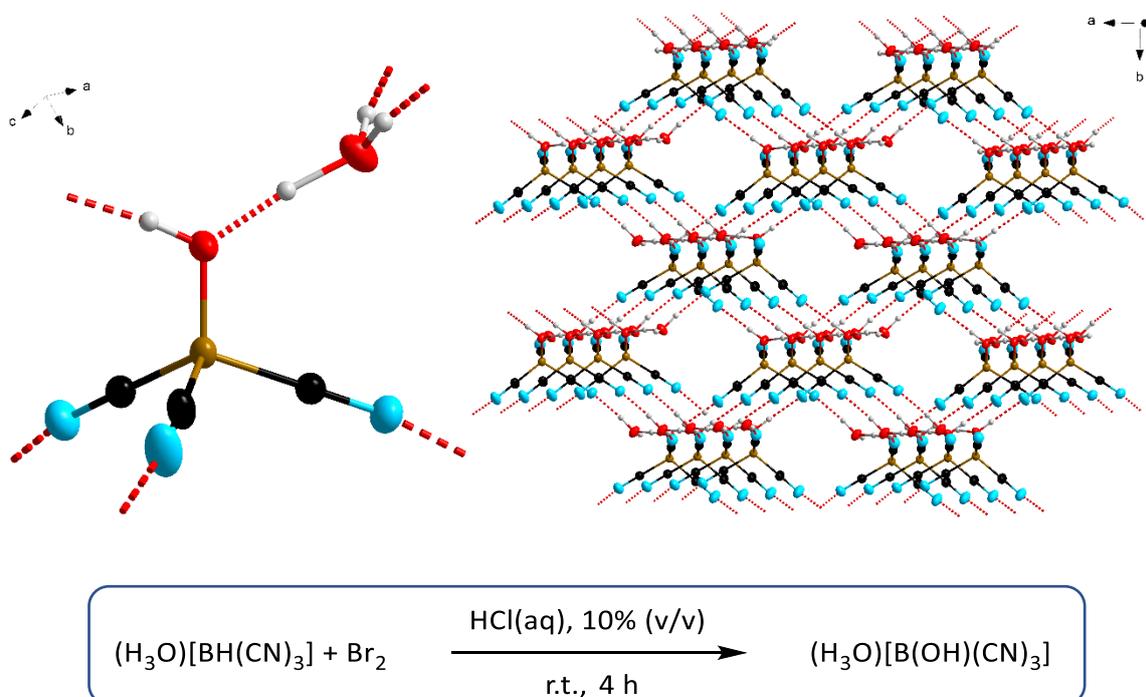
**Scheme 33:** Synthesis of rare earth metal complexes with cyanoborate-anions by oxidation of the rare earth metals in ionic liquids.

This routine was successful in ionic liquids with hydridocyanoborate anions, where most of the products were obtained as microcrystalline material. No reaction was observed in ionic liquids with the monofluorotricyanoborate anion, which indicates a stronger coordination of the proton of the Brønsted acid due to the fluoro ligands.



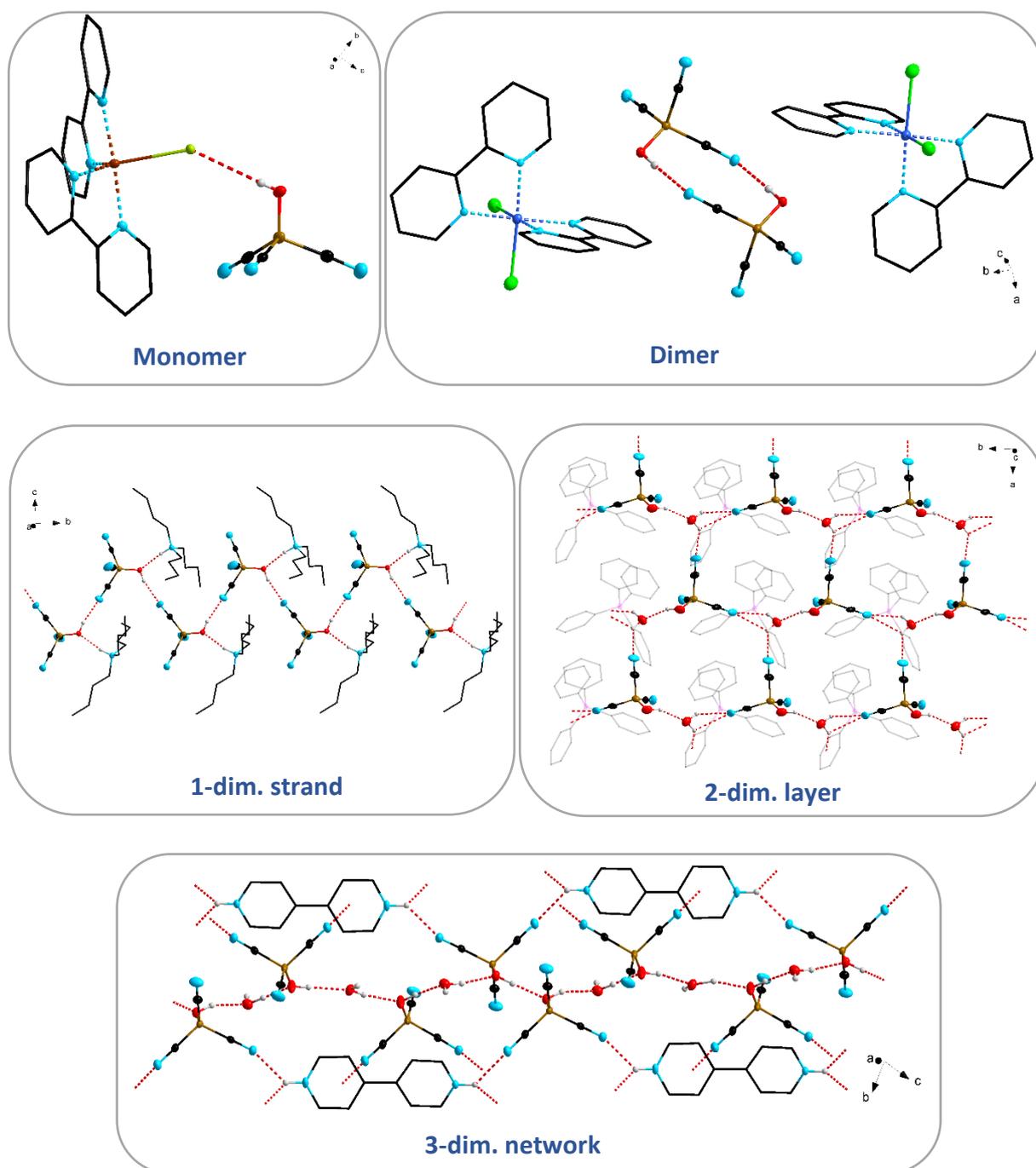
**Figure 146:** Coordination sphere of the  $La^{3+}$  cation (left) and a sequence of the molecular structure of  $\infty[(BMIm)_2La\{BH_2(CN)_2\}_5]$  in the crystal (right); (displacement ellipsoids with 50% probability level; enclosed  $[BMIm]^+$  cations are not depicted for clarity).

The second part of this thesis includes the first synthesis and characterization of the hydroxytricyanoborate anion  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$ . Oxidation of the Brønsted acid  $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$  with bromine as an oxidating agent led to the respective Brønsted acid of the hydroxytricyanoborate anion  $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$ .



**Scheme 34:** Synthesis of  $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  and a sequence of the molecular structure of  $3[[\text{H}_3\text{O}]\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$  in the crystal; (displacement ellipsoids with 50% probability level).

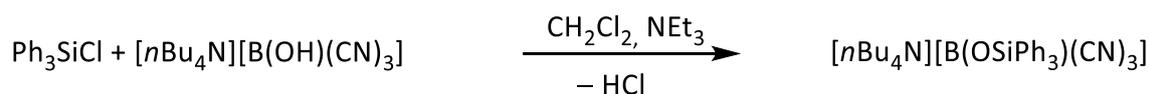
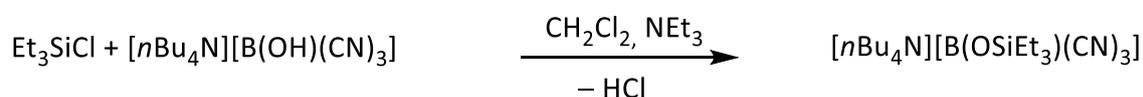
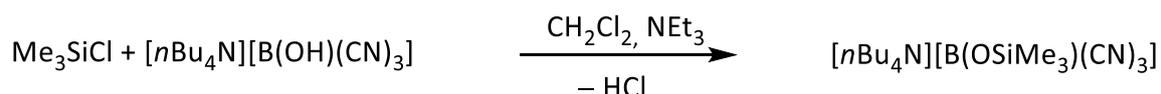
Like other literature known Brønsted acids of cyanoborate anions,  $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  serves as a starting material for metathesis or acid-base reactions. Following this routine, it was possible to isolate and characterize ammonium salts, phosphonium salts and 2,2'-Bipyridin-stabilized transition metal complexes with the hydroxytricyanoborate anion. The  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$  anion exhibits a huge diversity of coordinating motifs in the solid state structures in the crystals. They include monomeric units and dimers as well as one-, two- or threedimensional networks. The connectivity of these polymeric structures very often is based on the formation of  $\text{N}\cdots\text{H}$  or  $\text{O}\cdots\text{H}$  hydrogenbonds.



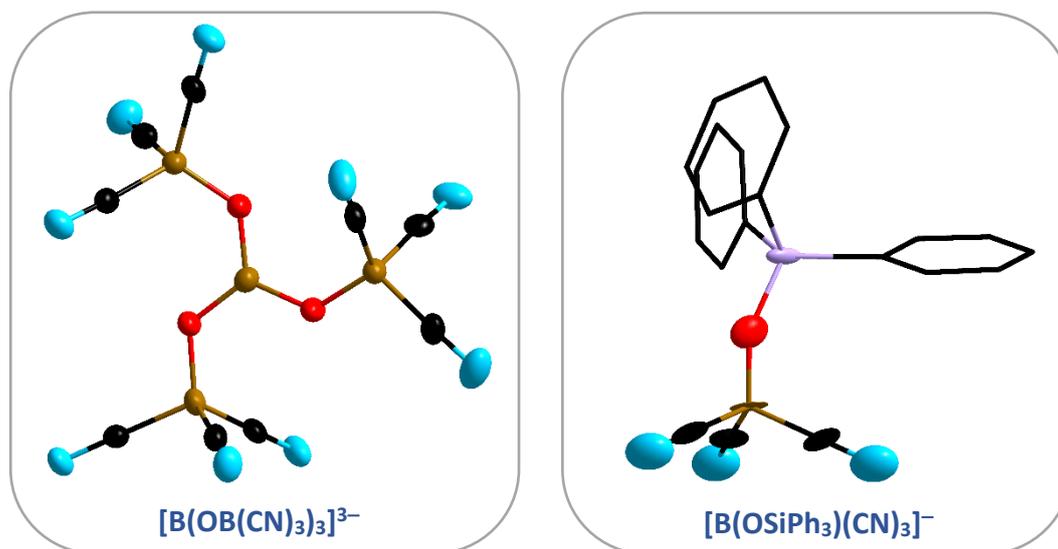
**Figure 147:** Coordination motifs of the  $[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]^-$  anions in the molecular structures of  $[\text{Cu}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  (Monomer),  $[\{\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_2\text{Cl}_2\}\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]_2$  (Dimer),  $\frac{1}{\infty}[(n\text{Bu}_3\text{NH})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$  (onedimensional strand),  $\frac{2}{\infty}[(\text{PPh}_4)\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})]$  (twodimensional layer) and  $\frac{3}{\infty}[(4,4'\text{-bipy-H}_2)\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (threedimensional network) in the crystal; (displacement ellipsoids with 50% probability level).

Besides the synthesis of salts and complexes it was possible to prepare ionic liquids with the hydroxytricyanoborate anion. Due to their extraordinary high viscosity combined with a low stability further investigations concerning their density, viscosity and conductivity could not be realized. Decomposition of the ionic liquid is indicated by an incomplete crystallization.

Condensation of the anions results in the trianion  $[\text{B}(\text{OB}(\text{CN})_3)_3]^{3-}$  shown in **Figure 148**. Based on these results the deprotonation and functionalization of the hydroxy group of the anion was examined. Theoretical studies on a deprotonation lead to the energetically unfavorable  $[\text{B}(\text{O})(\text{CN})_3]^{2-}$  dianion, which was not observed. However, the functionalization of the hydroxy group was successful and resulted in the silylfunctionalized anions  $[\text{B}(\text{OSiMe}_3)(\text{CN})_3]^-$ ,  $[\text{B}(\text{OSiEt}_3)(\text{CN})_3]^-$  and  $[\text{B}(\text{OSiPh}_3)(\text{CN})_3]^-$ . The last one was characterized by X-ray diffraction.



**Scheme 35:** Synthesis of  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiMe}_3)(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiEt}_3)(\text{CN})_3]$  and  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiPh}_3)(\text{CN})_3]$ .



**Figure 148:** Molecular structure of  $[\text{B}(\text{OB}(\text{CN})_3)_3]^{3-}$  and  $[\text{B}(\text{OSiPh}_3)(\text{CN})_3]^-$  in the crystal; (displacement ellipsoids with 50% probability level).



## 6. Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeitsschritte wurden, soweit nicht explizit erwähnt, bei Raumtemperatur an Luft durchgeführt. Aufgrund der Hygroskopie, sowie der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit einiger Edukte und Produkte wurden alle Arbeiten mit diesen Stoffen unter einer Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0, Linde) mit Hilfe der Schlenk-Technik an einer modifizierten Stockschen Vakuumapparatur mit Glasventilen mit PTFE-Spindeln (Young, London und Rettberg, Göttingen) durchgeführt.<sup>[91-93]</sup> Das verwendete Argon wurde ohne weitere Trocknung verwendet. Die Einwaage der Edukte, sowie die Lagerung der Produkte erfolgte unter Schutzgasatmosphäre in Inertgasboxen der Firma Innovative Technology.

#### *Lösemittel und Startmaterialien*

Alle Lösemittel, deuterierte Lösemittel, sowie Startmaterialien wurden von kommerziellen Quellen erworben. Die für die Arbeiten mit hydrolyse- und oxidationssempfindlichen Substanzen verwendeten Lösemittel wurden nach den gängigen Methoden getrocknet und in Rundkolben mit Glasventil mit PTFE-Spindel (Young, London und Rettberg, Göttingen) aufbewahrt.<sup>[94]</sup> Der Restwassergehalt der Lösemittel wurde mittels Titration nach Karl-Fischer mit einem 831 KF COULOMETER der Firma Metrohm ermittelt.

Die Edukte  $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ ,<sup>[95]</sup>  $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ,<sup>[15]</sup>  $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ ,<sup>[28]</sup>  $\text{K}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ ,<sup>[21]</sup>  $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ ,<sup>[21]</sup>  $\text{K}[\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$ <sup>[21]</sup> und  $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$ ,<sup>[21]</sup> sowie die jeweiligen Brønsted-Säuren  $(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$ ,<sup>[69]</sup>  $\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ,<sup>[69]</sup>  $(\text{H}_3\text{O})[\text{BF}(\text{CN})_3]$ ,<sup>[69]</sup>  $(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$ ,  $(\text{H}_3\text{O})[\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$  und  $(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$  wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Des Weiteren wurden die ionischen Flüssigkeiten  $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{BMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ ,  $[\text{EMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{BMIm}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{EMIm}][\text{BF}(\text{CN})_3]$  und  $[\text{BMIm}][\text{BF}(\text{CN})_3]$  nach literaturbekannten Synthesen hergestellt.<sup>[96]</sup>

### ***Kernresonanzspektroskopie***

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren wurden an einem Bruker DPX 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,  $^{31}\text{P}$ : 162.0 MHz) oder einem Bruker Avance 200 ( $^1\text{H}$ : 199.9 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 64.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50.8 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 188.1 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 80.94 MHz) NMR-Spektrometer der Firma Bruker bei Raumtemperatur aufgenommen. Als externer Standard dienen für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$  mit  $\delta(^1\text{H}) = 100.000000$  MHz und  $^{13}\text{C}$  mit  $\delta(^{13}\text{C}) = 25.145020$  MHz), für  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  in  $\text{CDCl}_3$  ( $^{11}\text{B}$  mit  $\delta(^{11}\text{B}) = 32.083974$  MHz), für  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren  $\text{CFCl}_3$  mit  $\delta(^{19}\text{F}) = 94.094011$  MHz) und für  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$  mit  $\delta(^{31}\text{P}) = 40.480742$  MHz). Die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren wurden auf die Restprotonensignale bzw. die  $^{13}\text{C}$ -NMR Signale der verwendeten deuterierten Lösemittel wie folgt kalibriert:<sup>[97]</sup>

$\text{D}_2\text{O}$ :  $\delta(^1\text{H}) = 4.79$  ppm

$\text{CD}_3\text{CN}$ :  $\delta(^1\text{H}) = 1.94$  ppm;  $\delta(^{13}\text{C}) = 1.32$  und  $118.26$  ppm

$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ :  $\delta(^1\text{H}) = 2.05$  ppm;  $\delta(^{13}\text{C}) = 29.84$  und  $206.26$  ppm

$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ :  $\delta(^1\text{H}) = 2.50$  ppm;  $\delta(^{13}\text{C}) = 39.52$  ppm.

Die Aufnahmen von Spektren von hydrolyse- oder oxidationsempfindlichen Substanzen erfolgte unter inerten Bedingungen in NMR-Rohren mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young, London).

### ***Kernresonanzspektroskopie am Festkörper***

Die MAS-NMR spektroskopischen Untersuchungen (magic angle spinning) wurden an einem DSX 400 ( $^1\text{H}$ : 400.1 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 128.4 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz,  $^{15}\text{N}$ : 40.6 MHz) der Firma Bruker bei Raumtemperatur durchgeführt. Als externer Standard dienen Adamantan ( $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 38.48$  ppm) bzw. Glycin ( $^{15}\text{N}$ :  $\delta = -342.0$  ppm). Die Messungen wurden in einem „Bottom-Layer“-Rotor aus Zirkoniumoxid mit einem Durchmesser von 4 mm angestellt.

### ***Schwingungsspektroskopie***

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit einem Bruker Alpha Spektrometer, ausgestattet mit der ATR-Technik (Diamant- oder Germaniumkristall), mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  in einem Messbereich von  $400$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  unter Schutzgasatmosphäre. Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte mit einem Bruker IFS-120 mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  in einem Messbereich von  $200$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  und einer Anregungswellenlänge von  $1064\text{ nm}$  (Nd/YAG Laser). Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Einteilung der Signalintensitäten erfolgt wie folgt:

vs	(very strong)	sehr stark
s	(strong)	stark
m	(medium)	mittel
w	(weak)	schwach
vw	(very weak)	sehr schwach.

### ***Elementaranalyse***

Die Elementaranalysen wurden durch Verbrennungsanalyse an einem Vario Micro Cube der Firma ELEMENTAR (C,H,N,S) durchgeführt. Alle Ergebnisse werden in Gewichtsprozent angegeben.

### ***Viskositäts- und Dichtemessungen***

Viskositäts- und Dichtemessungen von ionischen Flüssigkeiten oder von Lösungen in ionischen Flüssigkeiten wurden mit einem Kugelroll-Viskosimeter Lovis 2000 ME in Kombination mit einem Dichtemessgerät DMA 4100 M der Firma Anton Paar im Temperaturbereich von  $25$  bis  $80\text{ °C}$  und Winkeln von  $20^\circ$  bis  $70^\circ$  durchgeführt.

### ***Konduktometrie***

Leitfähigkeitsmessungen von ionischen Flüssigkeiten und Lösungen in ionischen Flüssigkeiten wurden mit einer TSC 70 Zelle (rhd Instrumente, Deutschland), die unter Schutzgasatmosphäre mit 0.1 mL der zu untersuchenden Probe befüllt wurde, und einem PGSTAT30 Potentiostat der Firma Methrom durchgeführt. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 25 bis 80 °C durchgeführt. Für die Temperaturregelung wurde ein Mikrozellen-HC-Zellenständer verwendet. Die Bestimmung der Zellkonstante erfolgte durch Messung einer Standardlösung ( $1.278 \text{ mS cm}^{-1}$  bei 20 °C, Hanna Instruments, HI 70031).

### ***Pulverdiffraktometrie***

Die Aufnahme der pulverdiffraktometrischen Spektren erfolgte mit einem Bruker AXS D8 Discover Diffraktometer, ausgestattet mit einem Lynx-Eye Detektor in Transmissions-Geometrie. Die Röntgenstrahlung ( $\text{CuK}\alpha_1$ ;  $\lambda = 154.06 \text{ pm}$ ) wurde mittels eines Goebel Spiegels fokussiert, wobei die  $\text{CuK}\alpha_2$  Strahlung durch einen Nickelabsorber eliminiert wurde. Die erhaltenen Beugungsmuster wurden mittels Bruker AXS Diffrac-Suite ausgewertet.<sup>[98-99]</sup> Simulierte Pulverdiffraktogramme wurden mittels Mercury 3.10.1 aus den Daten der jeweiligen Einkristallstrukturanalysen erstellt.<sup>[100-101]</sup>

### ***Lumineszenzspektroskopie***

Anregungs- und Emissionsspektren wurden an einem HORIBA Jobin Yvon Spex Fluorolog 3 Spektrometer, ausgestattet mit einer 450 W Xenonlampe, Anregungs- und Emissionsmonochromatoren und einem Photomultiplier Rohr (R928P), mittels der FluorEssence Software aufgenommen. Die erhaltenen Spektren wurden mittels Standardkorrekturen des Herstellers korrigiert. Die Untersuchung der Proben erfolgte in Quartzküvetten bei Raumtemperatur. Für die Emissionsspektren wurde zusätzlich ein Kantenfilter (GG400, Reichmann Optics) genutzt.

### ***Dynamische Differenzkalorimetrie und DTA/TG-Messungen***

DTA/TG-Messungen (kombinierte Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie) und DSC-Messungen (*differential scanning calorimetry*) wurden mit Heizraten von 2 bzw. 10 K min<sup>-1</sup> an den Differenzkalorimetern DSC214 Polyma, DSC 204 F1 Phoenix und STA 409 der Firma Netzsch durchgeführt.

### ***Quantenchemische Rechnungen***

Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT)<sup>[102]</sup> wurden mit dem Gaussian 09 Programmpaket<sup>[103]</sup> unter Verwendung des B3LYP-Funktional durchgeführt.<sup>[104-106]</sup> Optimierte Geometrien und Energien wurden mit den 6-311++G(d,p) Basissätzen berechnet. Lösemittleffekte wurden unter Implementierung des CPC-Modells (CPCM = conductor polarizable continuum model)<sup>[107-108]</sup> in Gaussian 09 mit dem B3LYP/6-311++G(d,p)-Dichtefunktional unter Verwendung der Standardeinstellungen für Wasser berechnet. Die Geometrien wurden optimiert. Die DFT-GIAO-NMR-Abschirmungskonstanten<sup>[109]</sup>  $\sigma(^1\text{H})$  und  $\sigma(^{11}\text{B})$  wurden mit dem Gaussian 09 Programmpaket (B3LYP/6-311++G(2d,p)) berechnet. Die <sup>1</sup>H und <sup>11</sup>B NMR-Abschirmungskonstanten wurden auf die jeweilige chemische Verschiebungsskala  $\delta(^1\text{H})$  und  $\delta(^{11}\text{B})$  unter Verwendung der Vorhersagen für TMS ( $\delta(^1\text{H}) = 0$  ppm) und Diboran(6) ( $\delta(^{11}\text{B}) = 16.6$  ppm) kalibriert.

### ***Hochaufgelöste Massenspektrometrie***

Hochaufgelöste Massenspektrometrische Untersuchungen wurden an einem Thermo Scientific Exactive Plus Spektrometer mittels Elektrospray-Ionisation (ESI) durchgeführt.

### ***Einkristallstrukturanalyse***

Die Kristallstrukturanalysen durch Röntgenbeugung an Einkristallen erfolgten mit einem Bruker SMART Diffraktometer mit einem APEX-Detektor oder einem Bruker X8-Apex II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Mehrschichtspiegel oder Graphit monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) bei 100 K. Die Lösung der Strukturen erfolgte mittels intrinsischen Phasenverfahren (SHELXT)<sup>[110]</sup> und die Verfeinerung basiert auf

der Methode der kleinsten Quadrate von  $F^2$  (SHELXL).<sup>[111-112]</sup> Alle Atome, außer der Wasserstoffatome, wurden anisotrop verfeinert. Strukturverfeinerungen wurden mit dem Programm ShelXle durchgeführt.<sup>[113]</sup> Die bildliche Darstellung der Strukturen erfolgte mit dem Programm Diamond 4.5.1.<sup>[114]</sup> Die kristallographischen Daten der in den Publikationen beschriebenen Verbindungen wurden bei Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) hinterlegt und können unter [http://www.ccdc.cam.ac.uk./data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk./data_request/cif) abgerufen werden.

## 6.2 Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit Cyanoborat-Anionen

### 6.2.1 Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Monohydrido-tricyanoborat-Anion

#### *Synthese von La[BH(CN)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)*

(H<sub>3</sub>O)[BH(CN)<sub>3</sub>] (326 mg, 3.0 mmol) und LaCl<sub>3</sub> (245 mg, 1.0 mmol) wurden in H<sub>2</sub>O (15 mL) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 333 mg (0.78 mmol, 78%) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): 1.68 (q, 3H,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.3$  Hz, BH);

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): -39.9 (d, 3B,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.7$  Hz);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): 130.4 (q, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 67.1$  Hz, BCN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2245$  (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2434 (m,  $\nu(\text{B}-\text{H})$ ) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>B<sub>3</sub>LaN<sub>9</sub>O: C, 25.34; H, 1.18; N, 29.56%. Gefunden: C, 25.37; H, 1.63; N, 30.40%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\frac{2}{3}[\text{La}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

#### *Synthese von Eu[BH(CN)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>*

(H<sub>3</sub>O)[BH(CN)<sub>3</sub>] (326 mg, 3.0 mmol) und EuCl<sub>3</sub> (258 mg, 1.0 mmol) wurden in H<sub>2</sub>O (15 mL) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 313 mg (0.74 mmol, 74%) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): 1.68 (q, 3H,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.3$  Hz, BH);

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): -39.9 (d, 3B,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.0$  Hz);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): 130.4 (q, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 67.1$  Hz, BCN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2253$  (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2432 (m,  $\nu(\text{B}-\text{H})$ ), 3201 (br,  $\nu(\text{O}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_3\text{B}_3\text{EuN}_9$ : C, 25.64; H, 0.72; N, 29.90%. Gefunden: C, 25.84; H, 1.07; N, 29.71%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\overset{\infty}{3}[\text{Eu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

### **Synthese von $\text{Gd}[\text{BH}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_2$**

$(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$  (248 mg, 2.3 mmol) und  $\text{GdCl}_3$  (200 mg, 0.8 mmol) wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 355 mg (0.76 mmol, 96%) eines farblosen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 18.7 (q, 3H,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 96.0$  Hz, BH);

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): -23.6 (d, 3B,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.3$  Hz);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 143.8 (q, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65.0$  Hz, BCN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2253$  (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2445 (m,  $\nu(\text{B}-\text{H})$ ), 2533 (br,  $\nu(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O})$ ), 3195 (br,  $\nu(\text{O}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_7\text{B}_3\text{GdN}_9\text{O}_2$ : C, 23.35; H, 1.52; N, 27.23%. Gefunden: C, 23.52; H, 2.28; N, 27.93%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\overset{\infty}{3}[\text{Gd}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

### **Synthese von $\text{Ho}[\text{BH}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_2$**

$(\text{H}_3\text{O})[\text{BH}(\text{CN})_3]$  (980 mg, 9.0 mmol) und  $\text{HoCl}_3$  (813 mg, 3.0 mmol) wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 1.25 g (2.88 mmol, 96%) eines hellrosa Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 1.63 (q, 3H,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.4$  Hz, BH);

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): -39.9 (d, 3B,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 96.2$  Hz);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 130.6 (q, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 66.0$  Hz, BCN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2245$  (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2442 (m,  $\nu(\text{B}-\text{H})$ ), 3127–3421 (br,  $\nu(\text{O}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_7\text{B}_3\text{HoN}_9\text{O}_2$ : C, 22.97; H, 1.50; N, 26.79%. Gefunden: C, 190

22.38; H, 2.40; N, 26.77%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\infty$ [Ho{BH(CN)<sub>3</sub>}(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].

### **Synthese von Er[BH(CN)<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>**

(H<sub>3</sub>O)[BH(CN)<sub>3</sub>] (239 mg, 2.2 mmol) und ErCl<sub>3</sub> (200 mg, 0.7 mmol) wurden in H<sub>2</sub>O (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 351 mg (0.64 mmol, 92%) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): 1.73 (q, 3H,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 96.9$  Hz, BH);

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): -39.8 (d, 3B,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 96.6$  Hz);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): 127.3 (q, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 67.3$  Hz, BCN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2253$  (m,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2439 (w,  $\nu(\text{B}-\text{H})$ ), 3120 (br,  $\nu(\text{O}-\text{H})$ ) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>B<sub>3</sub>ErN<sub>9</sub>O<sub>6</sub>: C, 19.84; H, 2.77; N, 23.13%. Gefunden: C, 19.12; H, 2.71; N, 22.73%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\infty$ [Er{BH(CN)<sub>3</sub>}(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl].

## **6.2.2 Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Dihydrido-dicyanoborat-Anion**

### **Synthese von La[BH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>**

H[BH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] (1.00 g, 15.18 mmol) und LaCl<sub>3</sub> (1.24 g, 5.06 mmol) wurden in H<sub>2</sub>O (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 1.53 g (4.60 mmol, 91%) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): 4.08 (s br, H<sub>2</sub>O), 0.90 (q, 6H,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.1$  Hz, BH<sub>2</sub>);

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): -41.4 (t, 3B,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$  Hz);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): 133.4 (q, 6C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 60.8$  Hz, BCN).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 2227$  (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2372 (m,  $\nu(\text{B}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_6\text{B}_3\text{LaN}_6$ : C, 21.61; H, 1.81; N, 25.20%. Gefunden: C, 21.69; H, 3.46; N, 25.21%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\overset{\infty}{3}[\text{La}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

### **Synthese von $\text{Eu}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3$**

$\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$  (1.00 g, 15.18 mmol) und  $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.85 g, 5.06 mmol) wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 1.526 g (4.4 mmol, 87%) eines farblosen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 4.02 (s br,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 0.93 (q, 6H,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 93.9$  Hz,  $\text{BH}_2$ );

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): -41.4 (t, 3B,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.0$  Hz);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 133.3 (q, 6C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 61.4$  Hz, BCN).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 2220$  (m,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2289 (m,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2414 (m,  $\nu(\text{B}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_6\text{B}_3\text{EuN}_6$ : C, 20.80; H, 1.75; N, 24.25%. Gefunden: C, 21.97; H, 2.09; N, 24.82%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\overset{\infty}{3}[\text{Eu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

### **Synthese von $\text{Gd}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_6$**

$\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$  (190 mg, 2.3 mmol) und  $\text{GdCl}_3$  (200 mg, 0.8 mmol) wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 235 mg (0.51 mmol, 64%) eines farblosen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 25.70 (s br,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 20.59 (br, 6H,  $\text{BH}_2$ );

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): -22.7 (br, 3B, Kopplung nicht aufgelöst);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 152.5 (br, 6C, BCN).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 2229$  (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2253 (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2412 (s,  $\nu(\text{B}-\text{H})$ ), 3524 (m,  $\nu(\text{O}-\text{H})$ ), 3595 (m, 192

$\nu(\text{O-H}) \text{ cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_3\text{GdN}_6\text{O}_6$ : C, 15.67; H, 3.94; N, 18.27%. Gefunden: C, 15.61; H, 4.99; N, 17.31%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\overset{3}{\text{Gd}}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .

### **Synthese von $\text{Ho}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3$**

$\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$  (500 mg, 7.59 mmol) und  $\text{HoCl}_3$  (710 mg, 2.63 mmol) wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 945 mg (5.16 mmol, 75%) eines hellrosa Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 4.81 (s br,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.37 (q, 6H,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 92.5$  Hz,  $\text{BH}_2$ );

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-40.7$  (t, 3B,  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 92.9$  Hz);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 133.4 (q, 6C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 60.8$  Hz, BCN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2225$  (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2274 (w,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2396 (m,  $\nu(\text{B-H})$ ), 3532 (br,  $\nu(\text{O-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_6\text{B}_3\text{HoN}_6$ : C, 20.04; H, 1.68; N, 23.38%. Gefunden: C, 20.48; H, 2.85; N, 23.27%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\overset{3}{\text{Ho}}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .

### **Synthese von $\text{Er}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_2$**

$\text{H}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$  (184 mg, 2.2 mmol) und  $\text{ErCl}_3$  (200 mg, 0.7 mmol) wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 246 mg (0.62 mmol, 88%) eines farblosen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 13.69 (br, 6H,  $\text{BH}_2$ );

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-39.9$  (br, 3B, Kopplung nicht aufgelöst);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 136.2 (br, 6C, BCN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2227$  (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2292 (m,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2402 (m,  $\nu(\text{B-H})$ ), 3540 (br,  $\nu(\text{O-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{B}_3\text{ErN}_6\text{O}_2$ : C, 18.11; H, 2.53; N, 21.12%. Gefunden: C,

18.26; H, 4.08; N, 21.47%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\infty$ [Er{BH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

### 6.2.3 Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Monofluorotricyanoborat-Anion

#### *Synthese von La[BF(CN)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>*

(H<sub>3</sub>O)[BF(CN)<sub>3</sub>] (380 mg, 3.0 mmol) und LaCl<sub>3</sub> (245 mg, 1.0 mmol) wurden in H<sub>2</sub>O (15 mL) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 330 mg (0.66 mmol, 66%) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): -17.9 (d, 3B,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 43.5$  Hz);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): 126.9 (dq, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 74.8$  Hz,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 36.7$  Hz, BCN);

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): -210.8 (q, 3F,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 45.4$  Hz, BF).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2253$  (w,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 3189 (br,  $\nu(\text{O}-\text{H})$ ), 3570 (w,  $\nu(\text{O}-\text{H})$ ) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>B<sub>3</sub>LaF<sub>3</sub>N<sub>9</sub>O<sub>2</sub>: C, 21.68; H, 0.81; N, 25.29%. gefunden: C, 21.26; H, 0.54; N, 25.59%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\infty$ [La{BF(CN)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)].

#### *Synthese von Eu[BF(CN)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)*

(H<sub>3</sub>O)[BF(CN)<sub>3</sub>] (380 mg, 3.0 mmol) und EuCl<sub>3</sub> (258 mg, 1.0 mmol) wurden in H<sub>2</sub>O (15 mL) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 380 mg (0.76 mmol, 76%) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): -17.9 (d, 3B,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.8$  Hz);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$  ppm): 126.8 (dq, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 73.2$  Hz,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) =$

37.1 Hz, BCN);

$^{19}\text{F-NMR}$  (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-210.8$  (q, 3F,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 45.1$  Hz, BF).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2259$  (w,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2554 (br,  $\nu(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O})$ ), 3521 (w,  $\nu(\text{O-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_2\text{B}_3\text{EuF}_3\text{N}_9\text{O}$ : C, 21.90; H, 0.41; N, 25.54%. gefunden: C, 22.01; H, 0.42; N, 25.84%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\overset{\infty}{3}[\text{Eu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})]$ .

### **Synthese von $\text{Gd}[\text{BF}(\text{CN})_3]_3$**

$(\text{H}_3\text{O})[\text{BF}(\text{CN})_3]$  (250 mg, 1.97 mmol) und  $\text{GdCl}_3$  (173 mg, 0.65 mmol) wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 316 mg (0.65 mmol, 100%) eines farblosen Feststoffs.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-17.7$  (br, 3B, Kopplung nicht aufgelöst);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 127.0 (br, 9C, Kopplung nicht aufgelöst, BCN);

$^{19}\text{F-NMR}$  (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-210.7$  (br, 3F, Kopplung nicht aufgelöst, BF).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2220$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2258 (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2563 (br,  $\nu(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O})$ ), 3522 (w,  $\nu(\text{O-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_9\text{B}_3\text{GdF}_3\text{N}_9$ : C, 22.48; H, 0.00; N, 26.22%. Gefunden: C, 22.72; H, 1.43; N, 27.59%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\overset{\infty}{3}[\text{Gd}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})]$ .

### **Synthese von $\text{Ho}[\text{BF}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_2$**

$(\text{H}_3\text{O})[\text{BF}(\text{CN})_3]$  (380 mg, 3.0 mmol) und  $\text{HoCl}_3$  (271 mg, 1.0 mmol) wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 344 mg (0.65 mmol, 65%) eines hellrosa Feststoffs.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-18.0$  (d, 3B,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.3$  Hz);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 126.9 (dq, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 75.8$  Hz,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) =$

38.7 Hz, BCN);

$^{19}\text{F-NMR}$  (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-210.8$  (q, 3F,  $^1J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F}) = 44.4$  Hz, BF).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2221$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ),  $2264$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ),  $3202$  (br,  $\nu(\text{O-H})$ ),  $3522$  (w,  $\nu(\text{O-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_4\text{B}_3\text{HoF}_3\text{N}_9\text{O}_2$ : C, 20.61; H, 0.77; N, 24.03%. Gefunden: C, 21.76; H, 1.20; N, 23.59%.

### **Synthese von $\text{Er}[\text{BF}(\text{CN})_3](\text{H}_2\text{O})$**

$(\text{H}_3\text{O})[\text{BF}(\text{CN})_3]$  (250 mg, 1.97 mmol) und  $\text{HoCl}_3$  (179 mg, 0.65 mmol) wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 335 g (0.65 mmol, 100%) eines farblosen Feststoffs.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-17.9$  (d, 3B,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.5$  Hz);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $133.4$  (dq, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 74.5$  Hz,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 36.0$  Hz, BCN);

$^{19}\text{F-NMR}$  (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-210.7$  (q, 3F,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44.5$  Hz, BF).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2220$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ),  $2258$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ),  $2569$  (br,  $\nu(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O})$ ),  $3526$  (w,  $\nu(\text{O-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_2\text{B}_3\text{ErF}_3\text{N}_9\text{O}$ : C, 21.24; H, 0.40; N, 24.77%. Gefunden: C, 20.59; H, 1.05; N, 25.16%.

## **6.2.4 Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Trifluormethyltricyanoborat-Anion**

### **Synthese von $(\text{H}_3\text{O})[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3$**

$\text{K}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]$  (2.00 g, 10.1 mmol) wurde in wässriger HCl (10% v/v, 50 mL) gelöst und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert (3  $\times$  30 mL) und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar)

getrocknet.

**Ausbeute:** 1.67 g (9.4 mmol, 94%) eines hellgelben Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ ppm): 4.21 (br, 3H, H<sub>3</sub>O);

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ ppm): -32.1 (q, 1B, <sup>2</sup>J(<sup>19</sup>F, <sup>11</sup>B) = 36.1 Hz);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ ppm): 122.3 (q, 3C, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B) = 66.2 Hz, BCN), 128.5 (q, 1C, Kopplung nicht aufgelöst, CF<sub>3</sub>);

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ ppm): -64.7 (q, 3F, <sup>2</sup>J(<sup>19</sup>F, <sup>11</sup>B) = 36.0 Hz, CF<sub>3</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2268 (ν(C≡N)), 2540 (ν(O⋯H⋯O)) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>BNF<sub>3</sub>O: C, 27.16; H, 1.71; N, 23.76%. Gefunden: C, 27.17; H, 1.63; N, 24.05%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\infty$ [(H<sub>3</sub>O){CF<sub>3</sub>B(CN)<sub>3</sub>}].

### **Synthese von La[CF<sub>3</sub>B(CN)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>**

(H<sub>3</sub>O)[CF<sub>3</sub>B(CN)<sub>3</sub>] (400 mg, 2.26 mmol) und LaCl<sub>3</sub> (185 mg, 0.75 mmol) wurden in H<sub>2</sub>O (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 460 mg (0.63 mmol, 84%) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ ppm): -32.1 (q, 3B, <sup>2</sup>J(<sup>19</sup>F, <sup>11</sup>B) = 36.0 Hz);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ ppm): 122.8 (q, 9C, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B) = 68.8 Hz, BCN), 128.8 (q, 3C, Kopplung nicht aufgelöst, CF<sub>3</sub>);

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ ppm): -64.7 (q, 9F, <sup>2</sup>J(<sup>19</sup>F, <sup>11</sup>B) = 36.0 Hz, CF<sub>3</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2267 (ν(C≡N)), 2542 (ν(O⋯H⋯O)), 3421 (ν(O-H)) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>B<sub>3</sub>F<sub>9</sub>LaN<sub>9</sub>O<sub>6</sub>: C, 20.00; H, 1.68; N, 17.49%. Gefunden: C, 19.17; H, 1.70; N, 18.02%.

Umkristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\infty$ [La{CF<sub>3</sub>B(CN)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].0.28H<sub>2</sub>O.

### **Synthese von $\text{Eu}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_6$**

$(\text{H}_3\text{O})[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]$  (400 mg, 2.26 mmol) und  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (271 mg, 0.74 mmol) wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 479 mg (0.65 mmol, 87%) eines hellgelben Feststoffs.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-32.0$  (q, 3B,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 36.1$  Hz);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 122.7 (q, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 69.8$  Hz, BCN), 128.8 (q, 3C, Kopplung nicht aufgelöst,  $\text{CF}_3$ );

$^{19}\text{F-NMR}$  (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-64.7$  (q, 9F,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 36.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2267$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2561 ( $\nu(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O})$ ), 3323 ( $\nu(\text{O}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{B}_3\text{F}_9\text{EuN}_9\text{O}_6$ : C, 19.65; H, 1.65; N, 17.18%. Gefunden: C, 19.48; H, 1.22; N, 16.39%.

Rekristallisation in Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\frac{3}{2}[\text{Eu}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

### **Synthese von $\text{Gd}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_4$**

$(\text{H}_3\text{O})[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]$  (250 mg, 1.40 mmol) und  $\text{GdCl}_3$  (124 mg, 0.50 mmol) wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 336 mg (0.47 mmol, 94%) eines hellgelben Feststoffs.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-32.0$  (q, 3B,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 36.0$  Hz);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 122.7 (q, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 68.8$  Hz, BCN), 128.5 (q, 3C, Kopplung nicht aufgelöst,  $\text{CF}_3$ );

$^{19}\text{F-NMR}$  (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-64.6$  (q, 9F,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 36.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2267$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2543 ( $\nu(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O})$ ), 3328 ( $\nu(\text{O}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{B}_3\text{F}_9\text{GdN}_9\text{O}_4$ : C, 20.50; H, 1.15; N, 17.93%. Gefunden: C, 21.09; H, 1.33; N, 17.88%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\frac{3}{2}[\text{Gd}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

**Synthese von  $\text{Ho}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_5$** 

$(\text{H}_3\text{O})[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]$  (400 mg, 2.26 mmol) und  $\text{HoCl}_3$  (204 mg, 0.75 mmol) wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 436 mg (0.60 mmol, 79%) eines hellrosa Feststoffs.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-32.0$  (q, 3B,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 35.5$  Hz);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 122.8 (q, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 68.1$  Hz, BCN), 129.0 (q, 3C, Kopplung nicht aufgelöst,  $\text{CF}_3$ );

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-64.5$  (q, 9F,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 35.8$  Hz,  $\text{CF}_3$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2267$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2548 ( $\nu(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O})$ ), 3368 ( $\nu(\text{O}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{B}_3\text{F}_9\text{HoN}_9\text{O}_5$ : C, 18.85; H, 1.85; N, 16.49%. Gefunden: C, 20.04; H, 1.42; N, 16.58%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $3[\text{Ho}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot 1.23\text{H}_2\text{O}$ .

**Synthese von  $\text{Er}[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_7$** 

$(\text{H}_3\text{O})[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]$  (250 mg, 1.40 mmol) und  $\text{ErCl}_3$  (129 mg, 0.50 mmol) wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 347 mg (0.45 mmol, 97%) eines hellgelben Feststoffs.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-32.0$  (q, br, 3B, Kopplung nicht aufgelöst);

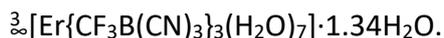
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 122.8 (q, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 68.3$  Hz, BCN), 128.2 (q, 3C, Kopplung nicht aufgelöst,  $\text{CF}_3$ );

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-64.7$  (br, 9F, Kopplung nicht aufgelöst,  $\text{CF}_3$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2267$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2549 ( $\nu(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O})$ ), 3328 ( $\nu(\text{O}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{B}_3\text{F}_9\text{ErN}_9\text{O}_7$ : C, 18.79; H, 1.84; N, 16.44%. Gefunden: C, 19.03; H, 1.84; N, 14.70%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung



### 6.2.5 Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Pentafluorethyltrianoborat-Anion

#### *Synthese von $\text{La}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_3$*

Zu einer Lösung von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$  (680 mg, 3 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL) wurde  $\text{LaCl}_3$  (245 mg, 1.00 mmol) gegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 626 mg (0.82 mmol, 82%) eines hellgelben Feststoffs.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-32.1$  (t, 3B,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.2$  Hz);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $122.8$  (q, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 69.5$  Hz, BCN);

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-81.1$  (d, 9F,  $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 6.5$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $-122.9$  (q, 6F,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.0$  Hz,  $\text{CF}_2$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2259, 2262$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{15}\text{B}_3\text{F}_{15}\text{LaN}_9$ : C, 23.63; N, 16.53%. Gefunden: C, 23.59; N, 16.39%.

Rekristallisation in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$  ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\infty[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ .

#### *Synthese von $\text{Eu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_3$*

Zu einer Lösung von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$  (1.0 g, 4.4 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL) wurde  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (538 mg, 1.5 mmol) gegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 995 mg (1.2 mmol, 80%) eines hellgelben Feststoffs.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-32.0$  (t, 3B,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.0$  Hz);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 123.2 (q, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 69.4$  Hz, BCN);

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-80.5$  (s, 9F,  $\text{CF}_3$ ),  $-122.4$  (q, 6F,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.0$  Hz,  $\text{CF}_2$ );

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2263, 2264$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{B}_3\text{F}_{15}\text{EuN}_9\text{O}_3$ : C, 22.20; H, 0.50; N, 15.53%. Gefunden: C, 21.72; H, 0.73; N, 15.19%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\overset{\infty}{3}[\text{Eu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ . Trocknung von  $\text{Eu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  bei  $110^\circ\text{C}$  für fünf Tage ergab die wasserfreie Verbindung  $\text{Eu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{15}\text{B}_3\text{F}_{15}\text{EuN}_9$ : C, 23.23; N, 16.53%. Gefunden: C, 23.58; N, 16.43%.

### **Synthese von $\text{Gd}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3$**

Zu einer Lösung von  $(\text{H}_3\text{O})\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}$  (250 mg, 1.10 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) wurde  $\text{GdCl}_3$  (96 mg, 0.37 mmol) gegeben und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 286 mg (0.37 mmol, 100%) eines hellgelben Feststoffs.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-32.0$  (s, br, Kopplung nicht aufgelöst, 3B);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 122.6 (q, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 67.5$  Hz, BCN);

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-81.1$  (br, Kopplung nicht aufgelöst, 9F,  $\text{CF}_3$ ),  $-122.9$  (s, 6F,  $\text{CF}_2$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2261$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2535 ( $\nu(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O})$ ), 3332 ( $\nu(\text{O}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{15}\text{B}_3\text{F}_9\text{GdN}_9$ : C, 23.07; N, 16.14%. Gefunden: C, 23.06; N, 14.77%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\overset{\infty}{3}[\text{Gd}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$ .

### **Synthese von $\text{Ho}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_3$**

Zu einer Lösung von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$  (680 mg, 3.00 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) wurde  $\text{HoCl}_3$  (271 mg, 1.00 mmol) gegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 630 mg (0.74 mmol, 74%) eines hellrosa Feststoffs.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-32.1$  (t, 3B,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 24.0$  Hz);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 119.4 (br, 3C, Kopplung nicht aufgelöst,  $\text{CF}_2$ ), 121.6 (br, 3C, Kopplung nicht aufgelöst,  $\text{CF}_3$ ), 123.1 (q, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 64.4$  Hz, BCN);

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-81.2$  (s, 9F,  $\text{CF}_3$ ),  $-123.0$  (q, 6F,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.0$  Hz,  $\text{CF}_2$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2263, 2264$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{B}_3\text{F}_{15}\text{HoN}_9\text{O}_3$ : C, 21.38; H, 0.72; N, 14.96%. Gefunden: C, 22.50; H, 0.85; N, 15.94%.

Trocknung von  $\text{Ho}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_3$  bei  $110^\circ\text{C}$  für fünf Tage ergab die wasserfreie Verbindung  $\text{Ho}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_3$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{15}\text{B}_3\text{F}_{15}\text{HoN}_9$ : C, 22.85; N, 15.99%. Gefunden: C, 24.14; N, 17.02%.

### **Synthese von $\text{Er}[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]_3(\text{H}_2\text{O})_9$**

Zu einer Lösung von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]$  (250 mg, 1.1 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) wurde  $\text{ErCl}_3$  (100 mg, 0.4 mmol) gegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 323 mg (0.33 mmol, 83%) eines hellrosa Feststoffs.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-24.0$  (t, 3B,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 24.5$  Hz);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 124.0 (br, 3C, Kopplung nicht aufgelöst,  $\text{CF}_2$ ), 126.2 (br, 3C, Kopplung nicht aufgelöst,  $\text{CF}_3$ ), 130.2 (q, 9C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 69.4$  Hz, BCN);

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-73.1$  (s, 9F,  $\text{CF}_3$ ),  $-114.9$  (q, 6F,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 24.7$  Hz,  $\text{CF}_2$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2263$  (m,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ),  $2524$  (br,  $(\nu(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}))$ ),  $3330$  (m,  $\nu(\text{O}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{B}_3\text{F}_{15}\text{ErN}_9\text{O}_9$ : C, 18.90; H, 1.90; N, 13.23%. Gefunden: C, 17.93; H, 1.40; N, 11.45%.

## 6.2.6 Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Trifluormethylmonofluorodicyanoborat-Anion

### Synthese von $\text{La}[\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_3$

Zu einer Lösung von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$  (490 mg, 2.89 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) wurde  $\text{LaCl}_3$  (236 mg, 0.96 mmol) gegeben und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 579 mg (0.89 mmol, 92%) eines hellgelben Feststoffes.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-13.0$  (dq, 3B,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 49.4$  Hz,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 35.4$  Hz);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $127.6$  (qd, 6C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 73.4$  Hz,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 37.8$  Hz, BCN),  $130.6$  (br, 3C, Kopplung nicht aufgelöst,  $\text{CF}_3$ );

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-72.3$  (qd, 9F,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 35.3$  Hz,  $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 8.8$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $-218.6$  (qq, 3F,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 49.4$  Hz,  $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 8.7$  Hz, BF).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2269$  (w,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ),  $3323$ – $3654$  (w,  $\nu(\text{O}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_6\text{B}_3\text{F}_{12}\text{LaN}_6\text{O}_3$ : C, 16.75, H, 0.94, N, 13.02%; Gefunden: C, 15.83, H, 1.08, N, 12.51%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\frac{3}{2}[\text{La}\{\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

### **Synthese von $\text{Ho}[\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_3$**

Zu einer Lösung von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$  (490 mg, 2.89 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) wurden  $\text{HoCl}_3$  (261 mg, 0.96 mmol) gegeben und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 552 mg (0.82 mmol, 85%) eines hellrosa Feststoffs.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): -13.1 (m, 3B, Kopplung nicht aufgelöst);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 141.1 (br, 6C, Kopplung nicht aufgelöst, BCN);

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): -72.3 (q, 9F,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 35.2$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), -218.6 (q, 6F,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 48.5$  Hz, BF).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2269$  (w,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 3321 (br,  $\nu(\text{O}-\text{H})$ ), 3660 (w,  $\nu(\text{O}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_6\text{B}_3\text{F}_{12}\text{HoN}_6\text{O}_3$ : C, 16.10, H, 0.90, N, 12.52%; Gefunden: C, 16.56, H, 1.41, N, 12.20%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\frac{3}{2}[\text{Ho}\{\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

## **6.2.7 Synthesen von Seltenerdmetallkomplexen mit dem Pentafluorethylmonofluorodicyanoborat-Anion**

### **Synthese von $\text{La}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_3$**

Zu einer Lösung von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$  (587 mg, 2.67 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) wurde  $\text{LaCl}_3$  (215 mg, 0.88 mmol) gegeben und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 680 mg (0.85 mmol, 96%) eines hellgelben Feststoffes.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): -12.2 ppm (tt, 3B,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 50.8$  Hz,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 25.4$  Hz);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 128.1 (br, 6C, Kopplung nicht aufgelöst, BCN);

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (376.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): -81.3 (d, 9F,  $^4J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 6.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), -130.9 (q, 6F,

${}^2J({}^{19}\text{F}, {}^{11}\text{B}) = 23.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_2$ ),  $-218.1 \text{ ppm}$  (q, 3F,  ${}^1J({}^{19}\text{F}, {}^{11}\text{B}) = 50.4 \text{ Hz}$ , BF).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2252$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ),  $3521$  (m,  $\nu(\text{O}-\text{H})$ ),  $3649$  (m,  $\nu(\text{O}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{B}_3\text{LaF}_{18}\text{N}_6\text{O}_3$ : C, 18.12, H, 0.76, N, 10.56%. Gefunden: C, 17.47; H, 0.77; N, 10.45%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\infty[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

### **Synthese von $\text{Eu}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_3$**

Zu einer Lösung von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$  (2.523 g, 11.5 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) wurde  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.4 g, 3.8 mmol) gegeben und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 3.07 g (3.8 mmol, 99%) eines hellgelben Feststoffs.

**${}^{11}\text{B}$ -NMR** (128.38 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-12.1 \text{ ppm}$  (tt, 3B,  ${}^1J({}^{19}\text{F}, {}^{11}\text{B}) = 50.7 \text{ Hz}$ ,  ${}^2J({}^{19}\text{F}, {}^{11}\text{B}) = 24.8 \text{ Hz}$ );

**${}^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm): 119.5 (t, 3C,  ${}^2J({}^{19}\text{F}, {}^{13}\text{C}) = 33.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_2$ ), 122.4 (t, 3C,  ${}^2J({}^{19}\text{F}, {}^{13}\text{C}) = 31.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ ), 127.5 (dq, 6C,  ${}^1J({}^{13}\text{C}, {}^{11}\text{B}) = 74.6 \text{ Hz}$ ,  ${}^2J({}^{19}\text{F}, {}^{13}\text{C}) = 39.0 \text{ Hz}$ , BCN);

**${}^{19}\text{F}$ -NMR** (376.45 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-81.3$  (d, 9F,  ${}^4J({}^{19}\text{F}, {}^{19}\text{F}) = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ ),  $-130.9$  (q, 6F,  ${}^2J({}^{19}\text{F}, {}^{11}\text{B}) = 22.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_2$ ),  $-218.1 \text{ ppm}$  (q, 3F,  ${}^1J({}^{19}\text{F}, {}^{11}\text{B}) = 50.1 \text{ Hz}$ , BF).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2213$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 3339–3645 (br,  $\nu(\text{O}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{B}_3\text{EuF}_{18}\text{N}_6\text{O}_3$ : C, 17.83; H, 0.75; N, 10.39%. Gefunden: C, 16.55; H, 0.55; N, 9.07%.

### **Synthese von $\text{Ho}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_3$**

Zu einer Lösung von  $(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2]$  (587 mg, 2.67 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) wurde  $\text{HoCl}_3$  (238 mg, 0.88 mmol) gegeben und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 646 mg (0.78 mmol, 88%) eines hellgelben Feststoffs.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.38 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ ppm): -12.3 (tt, 3B, <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F, <sup>11</sup>B) = 51.6 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>19</sup>F, <sup>11</sup>B) = 22.0 Hz);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ ppm): 126.8 (br, 6C, Kopplung nicht aufgelöst, BCN);

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.45 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ ppm): -81.3 (d, 9F, Kopplung nicht aufgelöst, CF<sub>3</sub>), -130.9 (q, 6F, Kopplung nicht aufgelöst, CF<sub>2</sub>), -218.1 (q, 3F, <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F, <sup>11</sup>B) = 50.4 Hz, BF).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2213 (vw,  $\nu$ (C≡N)), 3386–3656 (w,  $\nu$ (O–H)) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>B<sub>3</sub>HoF<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>: C, 17.54; H, 0.74; N, 10.23%. Gefunden: C, 17.56; H, 1.00; N, 10.02%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\infty$ [Ho{C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>BF(CN)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O.

## 6.3 Das neue Hydroxytricyanoborat-Anion

### 6.3.1 Synthese des Hydroxytricyanoborat-Anions

#### *Synthese von (H<sub>3</sub>O)[B(OH)(CN)<sub>3</sub>]*

(H<sub>3</sub>O)[BH(CN)<sub>3</sub>] (2.15 g, 19.7 mmol) wurde in wässriger HCl (10% v/v, 30 mL) gelöst, elementares Brom (3.15 g, 19.7 mmol, 1.01 mL) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 2.359 g (18.8 mmol, 95%) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ ppm): 6.26 (s, 1H, OH);

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ ppm): -20.4 (s, 1B);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ ppm): 128.9 (q, 3C, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B) = 70.5 Hz, BCN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2250 (vw,  $\nu$ (C≡N)), 2292 (m,  $\nu$ (O⋯H⋯O)), 2696 (m,  $\nu$ (O⋯H⋯O)), 3138 (m,  $\nu$ (O–H)) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>BN<sub>3</sub>O<sub>2.5</sub>: C, 26.91; H, 3.76; N, 31.38%. Gefunden: C, 27.07; H, 3.53; N, 31.19%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\frac{2}{\infty}[(\text{H}_3\text{O})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$ .

### 6.3.2 Synthesen von Salzen und Komplexverbindungen

#### *Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$*

$\text{K}[\text{B}(\text{CN})_3]$  (1.78 g, 13.8 mmol) wurde in wässriger HCl (10% v/v, 30 mL) gelöst, elementares Brom (1.98 g, 12.3 mmol, 0.64 mL) hinzugegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Lösung wurde  $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$  (4.44 g, 13.8 mmol) hinzugegeben und weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 3.83 g (10.9 mmol, 79%) eines gelben Öls.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$  ppm): 0.99 (t, 12H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.43 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.81 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.31 (s br, 1H,  $\text{BOH}$ ), 3.43 (m, 8H,  $\text{NCH}_2$ );

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$  ppm): -20.2 (s, 1B);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$  ppm): 13.9 (s, 4C,  $\text{CH}_3$ ), 20.3 (s, 4C,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 24.5 (s, 4C,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 59.4 (s, 4C,  $\text{NCH}_2$ ), 130.9 (q, 3C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65.8$  Hz,  $\text{BCN}$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2206$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2875 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2932 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2961 (s,  $\nu(\text{C-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{BN}_4\text{O}$ : C, 65.51; H, 10.71; N, 16.08%. Gefunden: C, 65.18; H, 10.91; N, 16.06%.

Kristallisation der unterkühlten Schmelze ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\frac{1}{\infty}[(n\text{Bu}_4\text{N})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$ .

#### *Synthese von $[n\text{Bu}_3\text{NH}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$*

$(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  (500 mg, 4.0 mmol) und  $n\text{Bu}_3\text{N}$  (742 mg, 4.0 mmol, 0.95 mL) wurden in  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 796 mg (2.7 mmol, 68%) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, δ ppm): 0.97 (t, 9H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7.5 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.44 (m, 6H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.83 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.30 (m, 6H, NCH<sub>2</sub>), 5.74 (br, 2H, BOH/NH);

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, δ ppm): -20.5 (s, 1B);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, δ ppm): 13.9 (s, 3C, CH<sub>3</sub>), 20.5 (s, 3C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.4 (s, 3C, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 53.7 (s, 3C, NCH<sub>2</sub>), 130.4 (q, 3C, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>11</sup>B) = 69.5 Hz, BCN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2210 (vw,  $\nu$ (C≡N)), 2875 (m,  $\nu$ (C–H)), 2934 (m,  $\nu$ (C–H)), 2963 (s,  $\nu$ (C–H)), 3387 (br,  $\nu$ (O–H)) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>BN<sub>4</sub>O: C, 61.65; H, 10.0; N, 19.17%. Gefunden: C, 59.27; H, 10.0; N, 18.35%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\frac{1}{2}[(n\text{Bu}_3\text{NH})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$ .

### **Synthese von [2,2'-bipy-H][B(OH)(CN)<sub>3</sub>]**

(H<sub>3</sub>O)[B(OH)(CN)<sub>3</sub>] (500 mg, 4.00 mmol) und 2,2'-Bipyridin (625 mg, 4.00 mmol) wurden in Et<sub>2</sub>O (15 mL) suspendiert und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Et<sub>2</sub>O (2 × 15 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 920 mg (3.4 mmol, 85%) eines hellrosa Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, δ ppm): 7.87 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 8.41 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 8.47 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 8.82 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>);

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, δ ppm): -20.5 (s, 1B);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN, δ ppm): 124.27 (s, 2C, CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (s, 2C, CH<sub>Ar</sub>), 144.5 (s, 2C, CH<sub>Ar</sub>), 147.0 (s, 2C, CH<sub>Ar</sub>), 147.5 (s, 2C, C<sub>CAr</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2212 (vw,  $\nu$ (C≡N)), 2227 (vw,  $\nu$ (C≡N)), 3062 (vw,  $\nu$ (C–H)), 3095 ( $\nu$ (C–H)), 3109 (vw,  $\nu$ (C–H)), 3428 (br,  $\nu$ (O–H)) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BN<sub>5</sub>O: C, 59.35; H, 3.83; N, 26.62%. Gefunden: C, 58.48; H, 3.91; N, 26.72%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung

$\infty[(2,2'\text{-bipy-H})\{\text{B(OH)(CN)}_3\}(\text{H}_2\text{O})]$ .

### **Synthese von [4,4'-bipy-H][B(OH)(CN)<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)**

(H<sub>3</sub>O)[B(OH)(CN)<sub>3</sub>] (250 mg, 2.00 mmol) und 4,4'-Bipyridin (312 mg, 2.00 mmol) wurden in Et<sub>2</sub>O (15 mL) suspendiert und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Et<sub>2</sub>O (2 × 15 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 416 mg (1.5 mmol, 75%) eines hellrosa Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$  ppm): 5.55 (s br, 4H, BOH/NH/H<sub>2</sub>O), 8.15 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 8.87 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>);

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$  ppm): -20.6 (s, 1B);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$  ppm): 125.3 (s, 4C, CH<sub>Ar</sub>), 130.3 (q, 3C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 72.9$  Hz, BCN), 146.7 (s, 4C, CH<sub>Ar</sub>), 150.6 (s, 2C, CC<sub>Ar</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2216$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2512 (br,  $\nu(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O})$ ), 3061 (m,  $\nu(\text{C}-\text{H})$ ), 3100 (m,  $\nu(\text{C}-\text{H})$ ) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>BN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>: C, 55.55; H, 4.30; N, 24.92%. Gefunden: C, 55.59; H, 3.88; N, 27.97%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\infty[(4,4'\text{-bipy-H})\{\text{B(OH)(CN)}_3\}(\text{H}_2\text{O})]$ .

### **Synthese von [4,4'-bipy-H<sub>2</sub>][B(OH)(CN)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>**

(H<sub>3</sub>O)[B(OH)(CN)<sub>3</sub>] (431 mg, 3.50 mmol) und 4,4'-Bipyridin (270 mg, 1.75 mmol) wurden in Et<sub>2</sub>O (15 mL) suspendiert und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Et<sub>2</sub>O (2 × 15 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 560 mg (1.51 mmol, 86%) eines hellrosa Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$  ppm): 6.23 (br, BOH/NH/H<sub>2</sub>O), 8.41 (d, 4H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.6$  Hz, CH<sub>Ar</sub>), 8.95 (d, 4H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.9$  Hz, CH<sub>Ar</sub>);

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$  ppm): –20.8 (s, 1B);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$  ppm): 123.9 (s, 4C, CH<sub>Ar</sub>), 127.4 (s, 2C, CC<sub>Ar</sub>), 128.1 (s, 4C, CH<sub>Ar</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2251 (w,  $\nu$ (C≡N)), 3079–3187 (s,  $\nu$ (C–H)), 3595 (w,  $\nu$ (O–H)) cm<sup>–1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>B<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>: C, 51.95; H, 3.27; N, 30.29%. Gefunden: C, 52.05; H, 3.58; N, 29.02%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\infty$ [(4,4'-bipy-H<sub>2</sub>){B(OH)(CN)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

### **Synthese von [PPh<sub>4</sub>][B(OH)(CN)<sub>3</sub>]**

(H<sub>3</sub>O)[B(OH)(CN)<sub>3</sub>] (300 mg, 2.4 mmol) und PPh<sub>4</sub>Br (1.0 g, 2.4 mmol) wurden in einer Mischung aus H<sub>2</sub>O (15 mL) und CH<sub>3</sub>CN (5 mL) gelöst und vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O (2 × 20 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10<sup>–3</sup> mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 866 mg (1.9 mmol, 81%) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$  ppm): 6.58 (s br, 1H, BOH), 7.69–7.80 (m, 16H, PhH<sub>ortho/meta</sub>), 7.93 (m, 4H, PhH<sub>para</sub>);

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$  ppm): –21.5 (s, 1B);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$  ppm): 117.3 (br, 4C, PC<sub>ipso</sub>), 128.2 (q, 3C, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B) = 73.3 Hz, BCN), 130.4 (d, 8C, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 12.9 Hz, PhC<sub>ortho</sub>); 134.6 (d, 8C, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 10.5 Hz, PhC<sub>meta</sub>), 135.3 (d, 4C, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 3.0 Hz, PhC<sub>para</sub>);

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$  ppm): 22.8 (br, 1P, PPh<sub>4</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2206 (vw,  $\nu$ (C≡N)), 3062 (br,  $\nu$ (C–H)), 3453 (w,  $\nu$ (O–H)), 3555 (vw,  $\nu$ (O–H)) cm<sup>–1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>BN<sub>3</sub>OP: C, 73.22; H, 5.05; N, 9.15%. Gefunden: C, 72.78; H, 5.17; N, 9.05%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\infty$ [(PPh<sub>4</sub>){B(OH)(CN)<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)].

**Synthese von  $[PPh_3Bn][B(OH)(CN)_3](H_2O)$** 

$(H_3O)[B(OH)(CN)_3]$  (537 mg, 4.26 mmol) und  $PPh_3BnBr$  (1.66 g, 4.26 mmol) wurden in  $H_2O$  (20 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit  $H_2O$  ( $2 \times 20$  mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 1.78 g (3.86 mmol, 91%) eines farblosen Feststoffs.

**$^1H$ -NMR** (400.1 MHz,  $CD_3CN$ ,  $\delta$  ppm): 4.63 (d, 2H,  $^2J(^1H, ^1H) = 15.0$  Hz,  $PCH_2Ar$ ), 6.95 (m, 2H,  $BnH_{ortho}$ ), 7.23 (t, 2H,  $^3J(^1H, ^1H) = 7.0$  Hz,  $BnH_{meta}$ ), 7.33 (m, 1H,  $BnH_{para}$ ), 7.62 (m, 12H,  $PhH_{ortho/meta}$ ), 7.88 (m, 3H,  $PhH_{para}$ );

**$^{11}B$ -NMR** (128.4 MHz,  $CD_3CN$ ,  $\delta$  ppm):  $-20.5$  (s, 1B);

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $CD_3CN$ ,  $\delta$  ppm): 29.47 (d, 1C,  $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 49.6$  Hz,  $PCH_2$ ), 117.0 (d, 3C, Kopplung durch Lösemittel überlagert,  $PhC_{ipso}$ ), 126.8 (d, 1C,  $^5J(^{31}P, ^{13}C) = 8.5$  Hz,  $BnC_{para}$ ), 128.4 (d, 1C,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 3.7$  Hz,  $BnC_{ipso}$ ); 128.7 (d, 2C,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 3.2$  Hz,  $BnC_{ortho}$ ), 129.4 (q, 3C, Kopplung überlagert, BCN), 129.8 (d, 6C,  $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 12.6$  Hz,  $PhC_{ortho}$ ), 130.5 (d, 2C,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 5.5$  Hz,  $BnC_{meta}$ ), 133.8 (d, 6C,  $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 9.7$  Hz,  $PhC_{meta}$ ), 134.9 (d, 3C,  $^4J(^{31}P, ^{13}C) = 3.0$  Hz,  $PhC_{para}$ );

**$^{31}P$ -NMR** (162.0 MHz,  $CD_3CN$ ,  $\delta$  ppm): 22.5 (s, 1P,  $PPh_3Bn$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2198$  (vw,  $\nu(C\equiv N)$ ), 2212 (vw,  $\nu(C\equiv N)$ ), 2889 (w,  $\nu(C-H)$ ), 2937 (w,  $\nu(C-H)$ ), 3066 (m,  $\nu(C-H)$ ), 3463 (br,  $\nu(O-H)$ )  $cm^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_{28}H_{25}BN_3O_2P$ : C, 70.46; H, 5.28; N, 8.80%. Gefunden: C, 70.99; H, 5.23; N, 8.92%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\frac{1}{\infty}[(PPh_3Bn)\{B(OH)(CN)_3\}(H_2O)]$ .

**Synthese von  $[Fe\{2,2'-bipy\}_3][B(OH)(CN)_3]_2(H_2O)_2$** 

$FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (150 mg, 0.75 mmol),  $(H_3O)[B(OH)(CN)_3]$  (188 mg, 1.51 mmol) und 2,2'-Bipyridin (353 mg, 2.26 mmol) wurden in  $H_2O$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Rückstände wurden abfiltriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar)

getrocknet.

**Ausbeute:** 540 mg (0.73 mmol, 97%) eines dunkelroten Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, δ ppm): 2.68 (s br, 2H, BOH), 7.41 (s, 12H, CH(CH)<sub>2</sub>CH), 8.11 (s, 6H, NCHCH), 8.52 (s, 6H, N(CH)<sub>3</sub>CH);

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, δ ppm): -20.5 (s, 2B);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN, δ ppm): 123.7 (s, 6C, N(CH)<sub>3</sub>CH), 127.2 (s, 6C, NCHCH), 129.2 (q, 6C, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>11</sup>B) = 68.4 Hz, BCN), 138.4 (s, 6C, N(CH)<sub>2</sub>CH), 154.0 (s, 6C, NCH), 158.7 (s, 6C, NCCH).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2208 (vw,  $\nu$ (C≡N)), 3087 (vw,  $\nu$ (C–H)), 3459 (br,  $\nu$ (O–H)) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>FeN<sub>12</sub>O<sub>4</sub>: C, 56.00; H, 3.92; N, 21.77%. Gefunden: C, 55.63; H, 3.89; N, 21.59%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\frac{1}{2}\{[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})_3]\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}_2\}$ .

### **Synthese von [Cu{2,2'-bipy}<sub>2</sub>Cl][B(OH)(CN)<sub>3</sub>]**

CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (150 mg, 0.88 mmol), zwei Äquivalente (H<sub>3</sub>O)[B(OH)(CN)<sub>3</sub>] (219 mg, 1.75 mmol) und drei Äquivalente 2,2'-Bipyridin (412 mg, 2.64 mmol) wurden in H<sub>2</sub>O (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O (2 × 20 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 268 mg (0.52 mmol, 60%) eines blauen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, δ ppm): 11.86 (s br, 16H, CH<sub>Ar</sub>);

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, δ ppm): -20.5 (s, 1B);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, δ ppm): Aufgrund des Paramagnetismus von Cu<sup>2+</sup> wurden keine Signale beobachtet.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3074 (w,  $\nu$ (C–H)), 3475 (br,  $\nu$ (O–H)) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>BClCuN<sub>7</sub>O: C, 53.41; H, 3.31; N, 18.96%. Gefunden: C, 52.88; H, 3.38; N, 19.06%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung

[Cu{2,2'-bipy}<sub>2</sub>Cl][B(OH)(CN)<sub>3</sub>].

### **Synthese von [Co{2,2'-bipy}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][B(OH)(CN)<sub>3</sub>]**

CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (150 mg, 0.63 mmol), zwei Äquivalente (H<sub>3</sub>O)[B(OH)(CN)<sub>3</sub>] (157 mg, 1.26 mmol) und drei Äquivalente 2,2'-Bipyridin (295 mg, 1.88 mmol) wurden in H<sub>2</sub>O (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Rückstände wurden abfiltriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 489 mg (0.78 mmol, 123%, es konnte kein sauberes Produkt isoliert werden, was die hohe Ausbeute erklärt) eines blauen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, δ ppm): 4.31 (s br, 1H, BOH), 7.54 (br, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 8.01 (br, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 8.55 (br, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 8.93 (br, 4H, CH<sub>Ar</sub>);

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, δ ppm): -18.5 (s, 1B);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, δ ppm): 124.7 (s, 4C, N(CH)<sub>3</sub>CH), 128.5 (s, 4C, NCHCH), 144.4 (s, 4C, N(CH)<sub>2</sub>CH), 147.6 (s, 4C, NCH), 148.2 (s, 4C, NCCH).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2208 (vw,  $\nu$ (C≡N)), 3044 (br,  $\nu$ (C-H)) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>BCl<sub>2</sub>CoN<sub>7</sub>O: C, 50.40; H, 3.13; N, 17.89%. Gefunden: C, 51.03; H, 3.70; N, 19.58%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung [Co(2,2'-bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][B(OH)(CN)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.

### **Synthese von Na[B(OH)(CN)<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)**

(H<sub>3</sub>O)[B(OH)(CN)<sub>3</sub>] (250 mg, 2.0 mmol) wurde in H<sub>2</sub>O (10 mL) gelöst, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (105 mg, 1.0 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 258 mg (2.0 mmol, 100%) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, δ ppm): 8.03 (s br, BOH);

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, δ ppm): -20.7 (s, 1B);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, δ ppm): 129.1 (q, 3C, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>11</sup>B) = 68.8 Hz, BCN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2214 (vw,  $\nu$ (C≡N)), 2229 (vw,  $\nu$ (C≡N)), 2239 (vw,  $\nu$ (C≡N)), 3130 (br,  $\nu$ (O-H)), 3473 (m,  $\nu$ (O-H)), 3530 (m,  $\nu$ (O-H)) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>BN<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub>: C, 24.53; H, 2.06; N, 28.61%. Gefunden: C, 23.78; H, 1.77; N, 29.25%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\frac{3}{2}$ [Na{B(OH)(CN)<sub>3</sub>}].

### **Synthese von Ag[B(OH)(CN)<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)**

Eine Lösung von AgNO<sub>3</sub> (766 mg, 4.51 mmol) in H<sub>2</sub>O (10 mL) wurde tropfenweise zu einer Lösung von (H<sub>3</sub>O)[B(OH)(CN)<sub>3</sub>] (564 mg, 4.51 mmol) in H<sub>2</sub>O (15 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O (2 × 15 mL) und Et<sub>2</sub>O (2 × 15 mL) gewaschen und das Produkt im Feinvakuum (1 × 10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 757 mg (3.5 mmol, 78%) eines farblosen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-MAS-NMR** (400.1 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 14$  kHz, δ ppm): .2.83 (br, 1H, BOH);

**<sup>11</sup>B-MAS-NMR** (128.4 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 14$  kHz, δ ppm): .-20.0 (br, 1B);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-MAS-NMR** (100.6 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 11$  kHz, δ ppm):. 127.8 (br, 3C, BCN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2235 (vw,  $\nu$ (C≡N)), 3589 (m,  $\nu$ (O-H)) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>AgBN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C, 15.55; H, 1.30; N, 18.13%. Gefunden: C, 15.68; H, 0.80; N, 18.38%.

Kristallisation aus Wasser ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $\frac{3}{2}$ [Ag{B(OH)(CN)<sub>3</sub>}].

### 6.3.3 Synthesen von ionischen Flüssigkeiten

#### *Synthese von [EMIm][B(OH)(CN)<sub>3</sub>]*

(H<sub>3</sub>O)[B(OH)(CN)<sub>3</sub>] (1.5 g, 12.0 mmol) und [EMIm]Cl (1.72 g, 12.0 mmol) wurden in H<sub>2</sub>O (10 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) gelöst und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 2.19 g (10.1 mmol, 84%) eines hellgelben Öls.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, D<sub>2</sub>O,  $\delta$  ppm): 1.56 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.94 (s br, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.29 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 7.48 (s, 1H, NCHCHN), 7.54 (s, 1H, NCHCHN), 8.74 (s, 1H, NCHN);

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, D<sub>2</sub>O,  $\delta$  ppm): -20.9 (s, 1B);

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.6 MHz, D<sub>2</sub>O,  $\delta$  ppm): 14.5 (s, 1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 35.7 (s, 1C, NCH<sub>3</sub>), 44.8 (s, 1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 121.9 (s, 1C, NCHCHN), 123.5 (s, 1C, NCHCHN), 129.0 (q, 3C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.3$  Hz, BCN), 135.5 (s, 1C, NCHN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2208$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2985–3150 (m,  $\nu(\text{C}-\text{H})$ ) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>BN<sub>5</sub>O: C, 49.81; H, 5.57; N, 32.27%. Gefunden: C, 49.49; H, 5.88; N, 32.04%.

#### *Synthese von [BMIm][B(OH)(CN)<sub>3</sub>]*

(H<sub>3</sub>O)[B(OH)(CN)<sub>3</sub>] (426 mg, 3.4 mmol) und [BMIm]Cl (595 mg, 3.4 mmol) wurden in H<sub>2</sub>O (10 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) gelöst und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 696 mg (2.8 mmol, 82%) eines gelben Öls.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$  ppm): 0.95 (t, 3H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.2$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.85 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.15 (t, 2H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.0$  Hz, NCH<sub>2</sub>),

7.38 (d, 2H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13.6$  Hz, NCHCHN), 8.51 (s, 1H, NCHN);

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  ppm):  $-20.5$  (s, 1B);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  ppm): 12.3 (s, 1C,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 18.5 (s, 1C,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 31.2 (s, 1C,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 35.5 (s, 1C, NCH<sub>3</sub>), 48.9 (s, 1C, NCH<sub>2</sub>), 121.9 (s, 1C, NCHCHN), 123.3 (s, NCHCHN), 129.3 (q, 3C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 68.5$  Hz, BCN), 135.5 (s, 1C, NCHN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2206$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2873 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2936 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2961 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 3079 (br,  $\nu(\text{C-H})$ ), 3150 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 3303 (br,  $\nu(\text{O-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BN}_5\text{O}$ : C, 53.91; H, 6.58; N, 28.57%. Gefunden: C, 53.82; H, 6.52; N, 28.86%.

### **Synthese von [3,5-Lutidin-H][B(OH)(CN)<sub>3</sub>]**

$(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  (500 mg, 4.0 mmol) und 3,5-Lutidin (429 mg, 4.0 mmol, 0.46 mL) wurden in  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 704 mg (3.3 mmol, 83%) eines gelben Öls.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  ppm): 2.42 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 8.07 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 8.31 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ );

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  ppm):  $-21.03$  (s, 1B);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  ppm): 17.5 (s, 2C,  $\text{CH}_3$ ), 128.7 (q, 3C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.2$  Hz, BCN), 137.6 (s, 1C,  $C_{\text{para}}$ ), 138.7 (s, 2C,  $C_{\text{meta}}$ ), 146.8 (s, 2C,  $C_{\text{ortho}}$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2208$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2867 (br,  $\nu(\text{C-H})$ ), 3069 (br,  $\nu(\text{C-H})$ ), 3444 (br,  $\nu(\text{O-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BN}_4\text{O}$ : C, 56.12; H, 5.18; N, 26.18%. Gefunden: C, 55.69; H, 5.44; N, 24.68%.

### **Synthese von [iPr<sub>2</sub>EtNH][B(OH)(CN)<sub>3</sub>]**

$(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  (500 mg, 4.0 mmol) und *iPr*<sub>2</sub>EtN (517 mg, 4.0 mmol, 0.68 mL) wurden in  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 836 mg (3.5 mmol, 88%) eines farblosen Öls.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$  ppm): 1.47 (t, 3H, Kopplung überlagert,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.49 (d, 12H, Kopplung überlagert,  $\text{CHCH}_3$ ), 2.83 (s br,  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ ), 3.43 (q, 2H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 3.94 (sep, 2H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.7$  Hz,  $\text{NCH}$ ), 7.56 (s br, 1H,  $\text{NH}$ );

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-20.4$  (s, 1B);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$  ppm): 13.2 (s, 1C,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 29.8 (4C, Kopplung überlagert,  $\text{CHCH}_3$ ), 43.9 (s, 1C,  $\text{NCH}_2$ ), 55.9 (s, 2C,  $\text{NCH}$ ), 130.5 (q, 3C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 68.8$  Hz, BCN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2208$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2724 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2832 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2990 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 3069 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 3381 (br,  $\nu(\text{O-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BN}_4\text{O}$ : C, 55.95; H, 8.96; N, 23.73%. Gefunden: C, 54.56; H, 8.78; N, 23.61%.

### **Synthese von $[\text{DMAP-H}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$**

$(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  (500 mg, 4.0 mmol) und DMAP (489 mg, 4.0 mmol) wurden  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 918 mg (4.0 mmol, 100%) eines gelben Öls.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$  ppm): 3.25 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 6.97 (d, 2H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.76$  Hz,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 8.19 (d, 2H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.74$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ ), 9.01 (s, 1H,  $\text{NH}$ );

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-20.4$  (s, 1B);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$  ppm): 40.1 (s, 2C,  $\text{NCH}_3$ ), 107.6 (s, 2C,  $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 130.4 (q, 3C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 68.9$  Hz, BCN), 140.0 (s, 2C,  $\text{C}_{\text{ortho}}$ ), 157.8 (s, 1C,  $\text{C}_{\text{para}}$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2208$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2937 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 3096 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 3242 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 3471 (br,  $\nu(\text{O-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BN}_5\text{O}$ : C, 52.44; H, 5.28; N, 30.58%. Gefunden: C, 51.25; H, 5.58; N, 29.91%

### **Synthese von $[n\text{Oct}_3\text{NH}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$**

$(\text{H}_3\text{O})[\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  (500 mg, 4.0 mmol) und  $n\text{Oct}_3\text{N}$  (1.42 g, 4.0 mmol, 1.75 mL) wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 10$  mL) extrahiert und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 1.63 g (3.5 mmol, 88%) eines hellgelben Öls.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$  ppm): 0.89 (br, 9H, Kopplung nicht aufgelöst,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.34 (br, 30H, Kopplung nicht aufgelöst,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (br, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.07 (br, 6H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.58 (br, 1H,  $\text{NH}$ );

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$  ppm):  $-20.5$  (s, 1B);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$  ppm): 14.4 (s, 3C,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 23.3 (3C,  $\text{CH}_2$ ), 25.2 (s, 3C,  $\text{CH}_2$ ), 27.6 (s, 3C,  $\text{CH}_2$ ), 29.9 (s, 6C,  $\text{CH}_2$ ), 32.5 (s, 3C,  $\text{CH}_2$ ), 54.0 (s, 3C,  $\text{NCH}_2$ ), 130.5 (q, 3C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 70.1$  Hz, BCN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2206$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2655 (br,  $\nu(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O})$ ), 2855 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2924 (vs,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2953 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 3356 (br,  $\nu(\text{O-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{BN}_4\text{O}$ : C, 70.41; H, 11.60; N, 12.17%. Gefunden: C, 70.25; H, 11.67; N, 12.04%.

### **6.3.4 Funktionalisierung der Hydroxygruppe**

#### **Synthese von $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiMe}_3)(\text{CN})_3]$**

$[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  (1.68 g, 4.81 mmol) und Triethylamin (0.2 mL) wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) gelöst und Trimethylsilylchlorid (523 mg, 4.81 mmol, 0.61 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in THF (10 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile entfernt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 1.38 g (3.27 mmol, 68%) eines hellgelben Öls.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm): 0.03 (s, 9H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.93 (t, 12H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.34 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.58 (m br, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.13 (m, 8H,  $\text{NCH}_2$ );

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm):  $-21.4$  (s, 1B);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm): 0.00 (s, 3C,  $\text{SiCH}_3$ ), 12.3 (4C,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 18.6 (s, 4C,  $\text{CH}_2$ ), 22.8 (s, 4C,  $\text{CH}_2$ ), 57.8 (s, 4C,  $\text{NCH}_2$ ), 129.8 (q, 3C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 69.9$  Hz, BCN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2202$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2875 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2961 (s,  $\nu(\text{C-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**HRMS ((-)-ESI)** berechnet für  $[\text{B}(\text{OSiMe}_3)(\text{CN})_3]^-$ :  $m/z = 178.06$  (100%), 177.06 (24.8%), 179.06 (6.5%). Gefunden:  $m/z = 178.06$  (100%), 177.06 (24.8%), 179.06 (6.5%).

### **Synthese von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiEt}_3)(\text{CN})_3]$**

$[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  (1.86 g, 5.35 mmol) und Triethylamin (0.2 mL) wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) gelöst und Triethylsilylchlorid (806 mg, 5.35 mmol, 0.9 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in THF (10 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile entfernt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 939 mg (2.02 mmol, 28%) eines hellgelben Öls.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm): 0.48 (q, 6H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$  Hz,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.85 (t, 9H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.0$  Hz,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.90 (t, 12H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.32 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.54 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.09 (m, 8H,  $\text{NCH}_2$ );

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm):  $-21.2$  (s, 1B);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm): 6.0 (s, 3C,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.1 (s, 3C,  $\text{SiCH}_2$ ), 13.7 (s, 4C,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 20.0 (s, 4C,  $\text{CH}_2$ ), 24.2 (s, 6C,  $\text{CH}_2$ ), 59.2 (s, 4C,  $\text{NCH}_2$ ), 130.5 (q, 3C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 68.6$  Hz, BCN).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2202$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2857 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2961 (s,  $\nu(\text{C-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**HRMS ((-)-ESI)** berechnet für  $[\text{B}(\text{OSiEt}_3)(\text{CN})_3]^-$ :  $m/z = 220.11$  (100%), 219.11 (24.8%), 221.11 (9.7%). Gefunden:  $m/z = 220.11$  (100%), 219.11 (24.8%), 221.11 (9.7%).

**Synthese von  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiPh}_3)(\text{CN})_3]$** 

$[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$  (1.44 g, 4.13 mmol) und Triethylamin (0.2 mL) wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) gelöst und Triphenylsilylchlorid (1.22 g, 4.13 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in THF (10 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile entfernt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Ausbeute:** 1.49 mg (2.45 mmol, 59%) eines hellgelben Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm): 0.85 (t, 12H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.24 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.44 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.94 (m, 8H,  $\text{NCH}_2$ ), 7.24 (m, 9H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.51 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ );

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm):  $-20.8$  (s, 1B);

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm): 13.3 (s, 4C,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.7 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 23.8 (s, 4C,  $\text{CH}_2$ ), 58.9 (s, 4C,  $\text{NCH}_2$ ), 127.4 (s, 6C,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.3 (q, 3C,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 68.8$  Hz, BCN), 129.4 (s, 3C,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.3 (s, 6C,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 136.5 (s, 3C,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2206$  (vw,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 2873 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2930 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2959 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 3067 (vw,  $\nu(\text{C-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**HRMS ((-)-ESI)** berechnet für  $[\text{B}(\text{OSiPh}_3)(\text{CN})_3]^-$ :  $m/z = 364.11$  (100%), 363.11 (24.8%), 365.11 (22.7%). Gefunden:  $m/z = 364.11$  (100%), 363.11 (24.8%), 365.11 (22.7%).

Kristallisation aus THF ergab Einkristalle der Zusammensetzung  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiPh}_3)(\text{CN})_3]$ .

## 7. Kristallographischer Teil

**Tabelle 7.1:** Kristallographische Daten von  $\overset{3}{\infty}[\text{La}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  und  $\overset{3}{\infty}[\text{Eu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

Verbindung	$\overset{3}{\infty}[\text{La}_1\text{3}(\text{H}_2\text{O})_3]$	$\overset{3}{\infty}[\text{Eu}_1\text{3}(\text{H}_2\text{O})_3]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_9\text{B}_3\text{LaN}_9\text{O}_3$	$\text{C}_9\text{H}_9\text{B}_3\text{EuN}_9\text{O}_3$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	462.59	475.64
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
$a$ [Å]	14.816(1)	14.746(1)
$b$ [Å]	8.5580(6)	8.3640(8)
$c$ [Å]	16.116(1)	15.992(2)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	90
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2043.3(3)	1972.4(3)
$Z$	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.504	1.602
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.115	3.205
$F(000)$ [e]	888	912
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.5275 – 26.7375	2.5465 – 26.7635
Reflexe gemessen / unabhängig	16099 / 2317	8267 / 2220
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2295	2056
$R(\text{int})$	0.0287	0.0275
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2317 / 0 / 151	2220 / 0 / 151
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0182	0.0205
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0446 <sup>[b1]</sup>	0.0474 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.251	1.106
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.359 / -1.163	0.469 / -1.261

[a]  $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0168$ ,  $b = 1.8624$ ; [b2]  $a = 0.0201$ ,  $b = 1.4514$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.2:** Kristallographische Daten von  $\overset{\infty}{3}[\text{Gd}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  und  $\overset{\infty}{3}[\text{Ho}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

Verbindung	$\overset{\infty}{3}[\text{Gd}\mathbf{1}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	$\overset{\infty}{3}[\text{Ho}\mathbf{1}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_9\text{B}_3\text{GdN}_9\text{O}_3$	$\text{C}_9\text{H}_9\text{B}_3\text{HoN}_9\text{O}_3$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	480.93	488.61
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
$a$ [Å]	14.734(2)	9.9633(6)
$b$ [Å]	8.342(1)	12.2531(7)
$c$ [Å]	15.983(3)	15.3397(9)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	100.531(1)
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1964.4(5)	1841.2(2)
$Z$	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.626	1.763
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3.401	4.324
$F(000)$ [e]	916	928
Strahlung/ Wellenlänge	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.5485 – 26.766	2.662 – 26.8095
Reflexe gemessen / unabhängig	65944 / 2265	23762 / 3937
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2000	3578
$R(\text{int})$	0.0825	0.0330
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2265 / 0 / 151	3937 / 0 / 262
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0222	0.0151
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0527 <sup>[b1]</sup>	0.0355 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.120	1.063
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	1.215 / -0.863	0.612 / -0.429

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0259$ ,  $b = 1.5673$ ; [b2]  $a = 0.0126$ ,  $b = 1.2971$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.3:** Kristallographische Daten von  $\overset{3}{\text{Er}}[\text{Er}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]$ .

Verbindung	$\overset{3}{\text{Er}}[\text{Er}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]$
CCDC-Nummer	-
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{B}_2\text{ErN}_6\text{O}_4\text{Cl}$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	454.53
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
$a$ [Å]	8.599(2)
$b$ [Å]	7.254(1)
$c$ [Å]	13.141(2)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	107.553(4)
$\gamma$ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	781.5(2)(5)
$Z$	2
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.932
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	5.557
$F(000)$ [e]	430
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.484 – 25.7255
Reflexe gemessen / unabhängig	24421 / 1696
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1611
$R(\text{int})$	0.0646
Daten / Einschränkungen / var. Par.	1611 / 33 / 124
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0615
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.1483 <sup>[b1]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.120
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	4.416 / -7.290

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0001$ ,  $b = 1.7097$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.4:** Kristallographische Daten von  $\overset{\infty}{3}[\text{La}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\overset{\infty}{3}[\text{Eu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Verbindung	$\overset{\infty}{3}[\text{La}_2_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\overset{\infty}{3}[\text{Eu}_2_3(\text{H}_2\text{O})_2]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{B}_3\text{LaN}_6\text{O}_4$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{B}_3\text{EuN}_6\text{O}_2$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	405.58	382.59
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
$a$ [Å]	8.2993(5)	8.5049(5)
$b$ [Å]	9.0172(6)	14.4006(8)
$c$ [Å]	12.3679(8)	11.9167(7)
$\alpha$ [°]	73.825(1)	90
$\beta$ [°]	80.099(1)	101.523(2)
$\gamma$ [°]	71.251(1)	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	838.30(9)	1430.1(1)
$Z$	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.607	1.777
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.564	4.385
$F(000)$ [e]	392	728
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.4565 – 26.7745	2.824 – 26.7285
Reflexe gemessen / unabhängig	12683 / 3567	6817 / 3021
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3407	2447
$R(\text{int})$	0.0262	0.0338
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3567 / 0 / 237	3021 / 15 / 189
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0151	0.0270
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0360 <sup>[b1]</sup>	0.0514 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.002	1.030
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.302 / -0.587	0.862 / -0.896

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0176$ ,  $b = 0.1713$ ; [b2]  $a = 0.0144$ ,  $b = 0.1560$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m = \text{reflections}$ ,  $n = \text{variables}$ ).

**Tabelle 7.5:** Kristallographische Daten von  $\overset{3}{\infty}[\text{Gd}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  und  $\overset{3}{\infty}[\text{Eu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Verbindung	$\overset{3}{\infty}[\text{Gd}_2\text{3}(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\overset{3}{\infty}[\text{Ho}_2\text{3}(\text{H}_2\text{O})_2]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{B}_3\text{GdN}_6\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{B}_3\text{HoN}_6\text{O}_2$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	387.88	395.55
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$
$a$ [Å]	8.471(1)	8.4605(5)
$b$ [Å]	14.404(2)	14.2588(9)
$c$ [Å]	13.136(1)	11.8416(8)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	117.765(8)	102.018(1)
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1418.3(4)	1397.2(2)
$Z$	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.816	1.880
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	4.675	5.662
$F(000)$ [e]	732	744
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.7175 – 26.6585	2.2655 – 26.7865
Reflexe gemessen / unabhängig	22428 / 2997	18170 / 2980
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2677	2729
$R(\text{int})$	0.0485	0.0264
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2997 / 0 / 163	2980 / 0 / 203
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0183	0.0130
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0400 <sup>[b1]</sup>	0.0272 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.063	1.052
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.663 / -0.572	0.482 / -0.457

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0131$ ,  $b = 1.0034$ ; [b2]  $a = 0.0087$ ,  $b = 0.6954$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m = \text{reflections}$ ,  $n = \text{variables}$ ).

**Tabelle 7.6:** Kristallographische Daten von  $\text{[Er}\{BH_2(CN)_2\}_3(H_2O)_2]$ .

Verbindung	$\text{[Er}_2\text{}_3(H_2O)_2]$
CCDC-Nummer	-
Summenformel	$C_6H_{10}B_3ErN_6O_2$
Formelgewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	397.89
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a$ [Å]	8.4390(9)
$b$ [Å]	14.231(1)
$c$ [Å]	13.013(1)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	117.469(5)
$\gamma$ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1386.6(2)
$Z$	4
$\rho_{\text{ber}}$ [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.906
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	6.051
$F(000)$ [e]	748
Strahlung/ Wellenlänge	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.852 – 26.173
Reflexe gemessen / unabhängig	45708 / 2972
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2605
$R(\text{int})$	0.0626
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2972 / 0 / 203
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0192
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0370 <sup>[b1]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.058
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å <sup>-3</sup> ]	0.624 / -0.820

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0072$ ,  $b = 2.7145$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m = \text{reflections}$ ,  $n = \text{variables}$ ).

**Tabelle 7.7:** Kristallographische Daten von  $\overset{3}{\infty}[\text{La}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})]$  und  $\overset{3}{\infty}[\text{Eu}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})]$ .

Verbindung	$\overset{3}{\infty}[\text{La}_3(\text{H}_2\text{O})]$	$\overset{3}{\infty}[\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_2\text{B}_3\text{LaF}_3\text{N}_9\text{O}$	$\text{C}_9\text{H}_2\text{B}_3\text{EuF}_3\text{N}_9\text{O}$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	480.54	493.95
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$Pnnm$
$a$ [Å]	10.0496(7)	14.133(1)
$b$ [Å]	12.6805(9)	15.110(1)
$c$ [Å]	15.017(1)	8.0790(7)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	90
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1913.6(2)	1725.2(3)
$Z$	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.668	1.900
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.276	3.684
$F(000)$ [e]	904	928
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.4385 – 26.7415	2.696 – 26.065
Reflexe gemessen / unabhängig	42384 / 4074	7844 / 1715
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4048	1355
$R(\text{int})$	0.0435	0.0557
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4074 / 0 / 243	1715 / 2 / 145
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0126	0.0303
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0322 <sup>[b1]</sup>	0.0618 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	0.812	1.011
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.506 / -0.330	1.185 / -1.493

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0221$ ,  $b = 1.2997$ ; [b2]  $a = 0.0294$ ,  $b = 0.3658$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.8:** Kristallographische Daten von  $\overset{\infty}{3}[\text{Gd}\{\text{BF}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})]$ .

Verbindung	$\overset{\infty}{3}[\text{Gd}\mathbf{3}_3(\text{H}_2\text{O})]$
CCDC-Nummer	-
Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_2\text{B}_3\text{GdF}_3\text{N}_9\text{O}$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	498.88
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
$a$ [Å]	9.8664(3)
$b$ [Å]	12.5002(4)
$c$ [Å]	14.7785(4)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1822.66(9)
$Z$	4
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.818
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3.684
$F(000)$ [e]	932
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.4815 – 26.6555
Reflexe gemessen / unabhängig	23680 / 3887
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3748
$R(\text{int})$	0.0484
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3887 / 0 / 243
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0183
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0340 <sup>[b1]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	0.941
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.329 / -0.587

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0104$ ,  $b = 0$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.9:** Kristallographische Daten von  $\overset{2}{\infty}[(\text{H}_3\text{O})\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}]$  und  $\overset{3}{\infty}[\text{La}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 0.28\text{H}_2\text{O}$ .

Verbindung	$\overset{2}{\infty}[(\text{H}_3\text{O})\mathbf{4}]$	$\overset{3}{\infty}[\text{La}\mathbf{4}_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 0.28\text{H}_2\text{O}$
CCDC-Nummer	1874719	1874720
Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_3\text{BF}_3\text{N}_3\text{O}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{8.56}\text{B}_3\text{LaF}_9\text{N}_9\text{O}_{4.28}$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	176.90	689.64
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	hexagonal	monoklin
Raumgruppe	$P6_3mc$	$P2_1/n$
$a$ [Å]	8.754(2)	11.8809(8)
$b$ [Å]	8.754(2)	17.0959(10)
$c$ [Å]	5.886(1)	12.5380(7)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	120	92.850(3)
$\gamma$ [°]	120	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	390.6(2)	2543.5(3)
$Z$	2	4
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.504	1.801
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.154	1.784
$F(000)$ [e]	176	1323
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.687 – 26.561	2.016 – 26.000
Reflexe gemessen / unabhängig	1489 / 322	30210 / 5429
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	306	4133
$R(\text{int})$	0.0516	0.0732
Daten / Einschränkungen / var. Par.	322 / 1 / 31	5429 / 15 / 384
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0363	0.0324
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0882 <sup>[b1]</sup>	0.0604 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.174	1.019
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.438 / -0.163	0.549 / -0.615

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0494$ ,  $b = 0$ ; [b2]  $a = 0.0142$ ,  $b = 2.6362$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.10:** Kristallographische Daten von  $\overset{3}{\infty}[\text{Eu}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$  und  $\overset{3}{\infty}[\text{Gd}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

Verbindung	$\overset{3}{\infty}[\text{Eu}\mathbf{4}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$	$\overset{3}{\infty}[\text{Gd}\mathbf{4}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$
CCDC-Nummer	1874721	1874724
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{B}_3\text{EuF}_9\text{N}_9\text{O}_4$	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{B}_3\text{GdF}_9\text{N}_9\text{O}_4$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	697.66	702.95
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [Å]	19.548(2)	19.501(1)
<i>b</i> [Å]	14.912(1)	14.8800(8)
<i>c</i> [Å]	9.0527(7)	9.0422(6)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	90
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2638.8(4)	2623.8(3)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.756	1.780
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.476	2.627
<i>F</i> (000) [e]	1336	1340
Strahlung/ Wellenlänge	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.479 – 26.839	2.089 – 26.839
Reflexe gemessen / unabhängig	27375 / 2941	40892 / 2919
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2645	2485
<i>R</i> (int)	0.0461	0.0783
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2941 / 45 / 284	2919 / 15 / 275
<i>R</i> <sub>1</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0196	0.0252
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0482 <sup>[b1]</sup>	0.0674 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2[c]</sup>	1.072	1.023
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.671 / -0.905	0.808 / -0.834

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0229$ ,  $b = 1.7092$ ; [b2]  $a = 0.0429$ ,  $b = 0$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.11:** Kristallographische Daten von  $\overset{3}{\text{Ho}}[\text{Ho}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot 1.23\text{H}_2\text{O}$  und  $\overset{3}{\text{Er}}[\text{Er}\{\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot 1.34\text{H}_2\text{O}$ .

Verbindung	$\overset{3}{\text{Ho}}[\text{Ho}\mathbf{4}_3(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot 1.23\text{H}_2\text{O}$	$\overset{3}{\text{Er}}[\text{Er}\mathbf{4}_3(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot 1.34\text{H}_2\text{O}$
CCDC-Nummer	1874722	1874725
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{16.46}\text{B}_3\text{HoF}_9\text{N}_9\text{O}_{8.23}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16.69}\text{B}_3\text{ErF}_9\text{N}_9\text{O}_{8.34}$
Formelgewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	786.83	791.22
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	9.1159(5)	9.0979(9)
$b$ [Å]	11.8179(8)	11.773(1)
$c$ [Å]	14.444(1)	14.489(2)
$\alpha$ [°]	92.334(2)	92.473(3)
$\beta$ [°]	91.160(2)	91.402(3)
$\gamma$ [°]	107.081(2)	106.805(3)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1485.4(2)	1483.1(3)
$Z$	2	2
$\rho_{\text{ber}}$ [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.759	1.771
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.770	2.937
$F(000)$ [e]	761	765
Strahlung/ Wellenlänge	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.773 – 26.823	2.684 – 27.024
Reflexe gemessen / unabhängig	18658 / 6342	26063 / 6405
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5102	5601
$R(\text{int})$	0.0612	0.0475
Daten / Einschränkungen / var. Par.	6342 / 71 / 486	6405 / 95 / 588
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0477	0.0287
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.1030 <sup>[b1]</sup>	0.0594 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.058	1.032
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å <sup>-3</sup> ]	1.341 / -1.807	0.749 / -0.885

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0385$ ,  $b = 3.9121$ ; [b2]  $a = 0.0222$ ,  $b = 1.4224$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.12:** Kristallographische Daten von  $\overset{\infty}{3}[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3]$  und  $\overset{\infty}{3}[\text{Eu}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

Verbindung	$\overset{\infty}{3}[\text{La}_5]$	$\overset{\infty}{3}[\text{Eu}_5(\text{H}_2\text{O})_3]$
CCDC-Nummer	1518443	1519370
Summenformel	$\text{C}_{15}\text{B}_3\text{LaF}_{15}\text{N}_9$	$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{B}_3\text{EuF}_{15}\text{N}_9\text{O}_3$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	762.58	829.68
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	hexagonal	triklin
Raumgruppe	$P6_3/m$	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	13.162(4)	10.695(1)
$b$ [Å]	13.162(4)	10.799(1)
$c$ [Å]	8.359(2)	12.983(2)
$\alpha$ [°]	90	79.437(3)
$\beta$ [°]	90	84.777(3)
$\gamma$ [°]	120	80.451(3)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1254.2(4)	1450.8(3)
$Z$	4	2
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	2.019	1.899
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.840	2.294
$F(000)$ [e]	720	792
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	3.022 – 28.071	2.2935 – 25.763
Reflexe gemessen / unabhängig	18408 / 1120	10094 / 5695
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1045	4835
$R(\text{int})$	0.0455	0.0389
Daten / Einschränkungen / var. Par.	1120 / 0 / 75	5695 / 12 / 418
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0199	0.0431
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0542 <sup>[b1]</sup>	0.1159 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	0.995	1.032
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.49 / -0.42	2.034 / -1.777

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0307$ ,  $b = 1.1433$ ; [b2]  $a = 0.0651$ ,  $b = 0.4791$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.13:** Kristallographische Daten von  $\text{[Gd}\{C_2F_5B(CN)_3\}_3$ .

Verbindung	$\text{[Gd}_5\text{]}$
CCDC-Nummer	1874723
Summenformel	$C_{15}B_3GdF_{15}N_9O$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	780.92
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$
$a$ [Å]	12.936(2)
$b$ [Å]	12.936(2)
$c$ [Å]	8.184(1)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	120
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1185.9(4)
$Z$	2
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	2.187
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.941
$F(000)$ [e]	734
Strahlung/ Wellenlänge	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	3.083 – 26.726
Reflexe gemessen / unabhängig	8425 / 915
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	774
$R(\text{int})$	0.1158
Daten / Einschränkungen / var. Par.	915 / 0 / 75
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0344
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0671 <sup>[b1]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.054
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	1.090 / -0.868

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0226$ ,  $b = 0.7511$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m = \text{reflections}$ ,  $n = \text{variables}$ ).

**Tabelle 7.14:** Kristallographische Daten von  $\overset{3}{\infty}[\text{La}\{\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  und  $\overset{3}{\infty}[\text{Ho}\{\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

Verbindung	$\overset{3}{\infty}[\text{La}\mathbf{6}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	$\overset{3}{\infty}[\text{Ho}\mathbf{6}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_6\text{B}_3\text{LaF}_{12}\text{N}_6\text{O}_3$	$\text{C}_9\text{H}_6\text{B}_3\text{HoF}_{12}\text{N}_6\text{O}_3$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	645.54	671.56
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a$ [Å]	10.2152(7)	10.0910(4)
$b$ [Å]	17.806(1)	17.4602(8)
$c$ [Å]	12.3777(8)	12.0704(5)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	92.849(3)	93.215(2)
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2248.7(3)	2123.4(2)
$Z$	4	8
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.907	2.101
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.021	3.854
$F(000)$ [e]	1224	1264
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.5245 – 25.4645	2.561 – 25.9985
Reflexe gemessen / unabhängig	36763 / 4813	4236 / 4236
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3743	3742
$R(\text{int})$	0.2278	-
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4813 / 0 / 325	4236 / 0 / 311
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0452	0.0351
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.1115 <sup>[b1]</sup>	0.0646 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	0.982	1.058
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	2.007 / -1.516	0.955 / -1.482

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0338$ ,  $b = 0$ ; [b2]  $a = 0.0119$ ,  $b = 8.8012$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.15:** Kristallographische Daten von  $\overset{\infty}{3}[\text{La}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$  und  $\overset{\infty}{3}[\text{Ho}\{\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Verbindung	$\overset{\infty}{3}[\text{La}\mathbf{7}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$	$\overset{\infty}{3}[\text{Ho}\mathbf{7}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{H}_2\text{O})$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{B}_3\text{LaF}_{18}\text{N}_6\text{O}_4$	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{B}_3\text{HoF}_{18}\text{N}_6\text{O}_3$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	813.58	821.59
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a$ [Å]	11.687(2)	10.2244(7)
$b$ [Å]	11.929(1)	9.9524(7)
$c$ [Å]	19.607(3)	25.371(2)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	94.438(7)	96.030(2)
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2725.3(6)	2567.4(3)
$Z$	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.983	2.126
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.723	3.241
$F(000)$ [e]	1552	1552
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.4435 – 24.306	2.437 – 26.839
Reflexe gemessen / unabhängig	39454 / 4682	22154 / 5502
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3431	4901
$R(\text{int})$	0.2503	0.0436
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4682 / 156 / 467	5502 / 0 / 412
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0503	0.0252
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.1382 <sup>[b1]</sup>	0.0507 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	0.975	1.028
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	1.783 / -2.658	2.007 / -1.516

[a]  $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0605$ ,  $b = 0$ ; [b2]  $a = 0.0179$ ,  $b = 0.9460$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m = \text{reflections}$ ,  $n = \text{variables}$ ).

**Tabelle 7.16:** Kristallographische Daten von  $\overset{\infty}{3}[(\text{BMIm})_2\text{La}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_5]$  und  $\overset{\infty}{3}[(\text{BMIm})_2\text{Ho}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_5]$ .

Verbindung	$\overset{\infty}{3}[(\text{BMIm})_2\text{La}_2\text{5}]$	$\overset{\infty}{3}[(\text{BMIm})_2\text{Ho}_2\text{5}]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_{8.67}\text{H}_{13.33}\text{B}_{1.67}\text{La}_{0.33}\text{N}_{4.67}$	$\text{C}_{6.50}\text{H}_{10}\text{B}_{1.25}\text{Ho}_{0.25}\text{N}_{3.50}$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	247.23	191.92
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$
$a$ [Å]	12.500(3)	24.319(3)
$b$ [Å]	24.640(7)	12.232(2)
$c$ [Å]	13.437(3)	13.026(2)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	112.931(8)	102.956(4)
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	3812(2)	3776.2(8)
$Z$	12	16
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.292	1.350
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.158	2.132
$F(000)$ [e]	1504	1544
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.3325 – 26.0145	2.338 – 21.57
Reflexe gemessen / unabhängig	153797 / 8157	30449 / 4023
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	6800	3503
$R(\text{int})$	0.0836	0.0858
Daten / Einschränkungen / var. Par.	8157 / 0 / 443	4023 / 12 / 252
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0256	0.0294
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0670 <sup>[b1]</sup>	0.0836 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.071	1.123
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.663 / -1.005	0.457 / -1.137

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0360$ ,  $b = 1.1145$ ; [b2]  $a = 0.0420$ ,  $b = 0$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.17:** Kristallographische Daten von  $\overset{3}{\infty}[(\text{BMPL})_2\text{Eu}\{\text{BH}_2(\text{CN})_2\}_5]$  und  $\overset{2}{\infty}[(\text{BMPL})\text{Yb}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_4]$ .

Verbindung	$\overset{3}{\infty}[(\text{BMPL})_2\text{Eu}2_5]$	$\overset{2}{\infty}[(\text{BMPL})\text{Yb}1_4]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{B}_5\text{EuN}_{12}$	$\text{C}_{10.50}\text{H}_{12}\text{B}_2\text{Yb}_{0.50}\text{N}_{6.50}$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	759.80	337.49
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a$ [Å]	11.909(2)	14.029(2)
$b$ [Å]	20.163(3)	16.082(1)
$c$ [Å]	16.808(3)	13.848(2)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	96.316(5)	11.509(4)
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	4011(1)	2906(5)
$Z$	4	8
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.258	1.542
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.598	3.253
$F(000)$ [e]	1556	1324
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.3575 – 25.1325	2.53 – 21.9825
Reflexe gemessen / unabhängig	46403 / 7951	18637 / 6175
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	6576	4318
$R(\text{int})$	0.1031	0.0728
Daten / Einschränkungen / var. Par.	7951 / 36 / 317	6175 / 206 / 471
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.1489	0.0454
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.3070 <sup>[b1]</sup>	0.1018 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	4.613	1.003
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	7.912 / -3.755	0.871 / -1.278

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0100$ ,  $b = 0$ ; [b2]  $a = 0.0400$ ,  $b = 0$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.18:** Kristallographische Daten von  $\text{[Eu}\{BH(CN)_3\}_3$ .

Verbindung	$\text{[Eu1}_3$
CCDC-Nummer	-
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_2\text{B}_2\text{Eu}_{0.67}\text{N}_6$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	281.06
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$
$a$ [Å]	13.207(2)
$b$ [Å]	13.207(2)
$c$ [Å]	8.052(2)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	120
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1216.3(5)
$Z$	3
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.151
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.582
$F(000)$ [e]	396
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	3.0845 – 24.898
Reflexe gemessen / unabhängig	13815 / 934
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	827
$R(\text{int})$	0.0928
Daten / Einschränkungen / var. Par.	934 / 0 / 42
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0244
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0535 <sup>[b1]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.069
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	1.166 / -0.621

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0188$ ,  $b = 1.2791$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.19:** Kristallographische Daten von  $\overset{3}{\infty}[(\text{EMIm})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}\text{Eu}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  und  $\overset{3}{\infty}[(\text{EMIm})\{\text{BH}(\text{CN})_3\}\text{Gd}\{\text{BH}(\text{CN})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Verbindung	$\overset{3}{\infty}[(\text{EMIm})\mathbf{1Eu}\mathbf{1}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\overset{3}{\infty}[(\text{EMIm})\mathbf{1Gd}\mathbf{1}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{B}_4\text{EuN}_{14}\text{O}_2$	$\text{C}_{6.86}\text{H}_{7.24}\text{B}_{1.52}\text{Gd}_{0.38}\text{N}_{5.33}\text{O}_{0.76}$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	657.66	252.94
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	15.135(9)	15.126(2)
<i>b</i> [Å]	17.02(1)	16.968(2)
<i>c</i> [Å]	23.10(1)	23.104(3)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	90
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	5951(6)	5930(1)
<i>Z</i>	8	21
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.468	1.487
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.149	2.278
<i>F</i> (000) [e]	2584	2600
Strahlung/ Wellenlänge	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.218 – 25.702	2.2185 – 20.313
Reflexe gemessen / unabhängig	92943 / 5933	103582 / 6279
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3451	3973
<i>R</i> (int)	0.2494	0.1589
Daten / Einschränkungen / var. Par.	5933 / 10 / 377	6279 / 5 / 386
<i>R</i> <sub>1</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0457	0.0434
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.1329 <sup>[b1]</sup>	0.0934 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup> <sup>[c]</sup>	1.057	1.122
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	1.143 / -1.856	2.350 / -1.592

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0565$ ,  $b = 0$ ; [b2]  $a = 0.0054$ ,  $b = 34.8287$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.20:** Kristallographische Daten von  $\text{[BMPL]La(BH(CN)}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

Verbindung	$\text{[BMPL]La(BH(CN)}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$
CCDC-Nummer	-
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_6\text{B}_3\text{LaN}_8\text{O}$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	401.55
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
$a$ [Å]	21.838(3)
$b$ [Å]	8.3569(8)
$c$ [Å]	15.524(2)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	93.307(4)
$\gamma$ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2828.4(5)
$Z$	4
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	0.943
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.514
$F(000)$ [e]	760
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.6285 – 26.781
Reflexe gemessen / unabhängig	34369 / 3260
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2978
$R(\text{int})$	0.0404
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3260 / 0 / 109
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0419
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.1031 <sup>[b1]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.102
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	3.366 / -4.219

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0258$ ,  $b = 27.7863$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.21:** Kristallographische Daten von  $\overset{3}{\infty}[(\text{H}_3\text{O})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$  und  $\overset{1}{\infty}[(n\text{Bu}_4\text{N})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$ .

Verbindung	$\overset{3}{\infty}[(\text{H}_3\text{O})\mathbf{8}]$	$\overset{1}{\infty}[(n\text{Bu}_4\text{N})\mathbf{8}]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_3\text{H}_3\text{BN}_3\text{O}_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{BN}_4\text{O}$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	124.90	348.33
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$
$a$ [Å]	10.506(1)	12.027(2)
$b$ [Å]	8.863(1)	9.986(2)
$c$ [Å]	8.006(1)	18.371(3)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	111.909(3)	91.262(5)
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	691.6(1)	2205.9(6)
$Z$	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.200	1.049
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.097	0.065
$F(000)$ [e]	256	768
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	3.11 – 26.75	2.3215 – 26.086
Reflexe gemessen / unabhängig	9172 / 1471	24565 / 4389
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1342	3312
$R(\text{int})$	0.0282	0.0648
Daten / Einschränkungen / var. Par.	915 / 0 / 75	4389 / 0 / 234
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0353	0.0418
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0912 <sup>[b1]</sup>	0.1055 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.066	1.028
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.297 / -0.193	0.214 / -0.195

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0392$ ,  $b = 0.2729$ ; [b2]  $a = 0.0468$ ,  $b = 0.4375$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m = \text{reflections}$ ,  $n = \text{variables}$ ).

**Tabelle 7.22:** Kristallographische Daten von  $\overset{1}{\infty}[(n\text{Bu}_3\text{NH})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$  und  $\overset{1}{\infty}[(\text{PPh}_3\text{Bn})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})]$ .

Verbindung	$\overset{1}{\infty}[(n\text{Bu}_3\text{NH})\mathbf{8}]$	$\overset{1}{\infty}[(\text{PPh}_3\text{Bn})\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{BN}_4\text{O}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{BN}_3\text{O}_2\text{P}$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	292.23	477.29
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	11.710(1)	8.225(2)
$b$ [Å]	8.7020(9)	12.270(3)
$c$ [Å]	18.640(2)	13.819(3)
$\alpha$ [°]	90	115.255(7)
$\beta$ [°]	90.054(4)	90.667(6)
$\gamma$ [°]	90	91.410(7)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1899.4(3)	1260.5(4)
$Z$	4	2
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.022	1.257
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.065	0.139
$F(000)$ [e]	640	500
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.583 – 26.7855	2.4775 – 26.7705
Reflexe gemessen / unabhängig	25064 / 4056	17451 / 5424
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3409	4019
$R(\text{int})$	0.0561	0.0596
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4056 / 0 / 201	5424 / 0 / 328
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0496	0.0415
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.1216 <sup>[b1]</sup>	0.0978 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.097	1.023
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.262 / -0.185	0.398 / -0.343

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0322$ ,  $b = 1.2639$ ; [b2]  $a = 0.0379$ ,  $b = 0.3788$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m = \text{reflections}$ ,  $n = \text{variables}$ ).

**Tabelle 7.23:** Kristallographische Daten von  $\overset{2}{\infty}[(\text{PPh}_4)\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})]$  und  $\overset{1}{\infty}[(2,2'\text{-bipy-H})\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}(\text{H}_2\text{O})]$ .

Verbindung	$\overset{2}{\infty}[(\text{PPh}_4)\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})]$	$\overset{1}{\infty}[(2,2'\text{-bipy-H})\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{BN}_3\text{O}_2\text{P}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BN}_5\text{O}$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	463.26	281.09
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	$Pna2_1$	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	13.552(2)	7.4768(8)
$b$ [Å]	8.953(1)	9.389(1)
$c$ [Å]	20.102(2)	10.308(1)
$\alpha$ [°]	90	89.468(3)
$\beta$ [°]	90	86.3088(3)
$\gamma$ [°]	90	74.793(3)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	2438.8(5)	696.8(1)
$Z$	4	1
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.262	1.340
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.142	0.094
$F(000)$ [e]	968	292
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.4895 – 25.5125	2.248 – 26.7155
Reflexe gemessen / unabhängig	30135 / 4815	10205 / 2973
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4485	2473
$R(\text{int})$	0.0371	0.0247
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4815 / 5 / 319	2973 / 0 / 204
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0356	0.0341
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0956 <sup>[b1]</sup>	0.0918 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.055	1.033
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.917 / -0.255	0.249 / -0.237

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0573$ ,  $b = 0.7273$ ; [b2]  $a = 0.0472$ ,  $b = 0.1570$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.24:** Kristallographische Daten von  $\overset{2}{\infty}[(4,4'-\text{bipy-H})\{\text{B(OH)(CN)}_3\}(\text{H}_2\text{O})]$  und  $\overset{3}{\infty}[(4,4'-\text{bipy-H}_2)\{\text{B(OH)(CN)}_3\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Verbindung	$\overset{2}{\infty}[(4,4'-\text{bipy-H})\mathbf{8}(\text{H}_2\text{O})]$	$\overset{3}{\infty}[(4,4'-\text{bipy-H}_2)\mathbf{8}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BN}_5\text{O}_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{B}_2\text{N}_8\text{O}_{3.5}$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	281.09	396.98
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	8.4076(9)	7.4373(6)
$b$ [Å]	23.796(2)	9.4258(8)
$c$ [Å]	7.3596(7)	14.932(1)
$\alpha$ [°]	90	78.520(3)
$\beta$ [°]	94.192(3)	77.331(3)
$\gamma$ [°]	90	89.885(3)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1468.5(3)	999.9(2)
$Z$	4	2
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.271	1.319
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.089	0.095
$F(000)$ [e]	584	410
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.429 – 26.324	2.372 – 26.8755
Reflexe gemessen / unabhängig	21620 / 3156	15128 / 4301
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2558	3647
$R(\text{int})$	0.0392	0.0251
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3156 / 0 / 204	4301 / 10 / 315
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0345	0.0354
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0986 <sup>[b1]</sup>	0.0890 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.013	1.032
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.291 / -0.186	0.247 / -0.223

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0592$ ,  $b = 0.2064$ ; [b2]  $a = 0.0390$ ,  $b = 0.3281$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.25:** Kristallographische Daten von  $\infty\{[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})_3]\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}_2\}$  und  $[\text{Cu}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}][\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3]$ .

Verbindung	$\infty\{[\text{Fe}(2,2'\text{-bipy})_3]\mathbf{8}_2\}$	$[\text{Cu}\{2,2'\text{-bipy}\}_2\text{Cl}]\mathbf{8}$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_{12}\text{FeO}_2$	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{BN}_7\text{CuOCl}$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	736.16	517.23
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	rot	blau
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a$ [Å]	9.4768(9)	13.080(1)
$b$ [Å]	26.773(2)	8.9187(8)
$c$ [Å]	13.780(1)	19.750(2)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	93.578(3)	99.663(3)
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	3489.4(6)	2271.4(3)
$Z$	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.401	1.513
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.485	1.111
$F(000)$ [e]	1512	1052
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.2835 – 25.8515	2.512 – 26.6165
Reflexe gemessen / unabhängig	47005 / 6879	18633 / 4854
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5393	3916
$R(\text{int})$	0.0682	0.0441
Daten / Einschränkungen / var. Par.	6879 / 0 / 486	4854 / 0 / 311
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0407	0.0349
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0848 <sup>[b1]</sup>	0.0827 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.047	1.021
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.303 / -0.429	0.433 / -0.534

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0219$ ,  $b = 3.5375$ ; [b2]  $a = 0.0355$ ,  $b = 1.6934$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.26:** Kristallographische Daten von  $\overset{1}{\infty}[\{\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})\text{CN}\}\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$  und  $\overset{2}{\infty}[\{\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\}\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$ .

Verbindung	$\overset{1}{\infty}[\{\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})\text{CN}\}\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$	$\overset{2}{\infty}[\{\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\}\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BN}_6\text{CuO}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BN}_5\text{CuO}_2\text{Cl}$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	351.62	379.07
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	blau	blau
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	11.221(1)	8.905(1)
$b$ [Å]	6.4357(8)	9.472(2)
$c$ [Å]	20.975(3)	9.773(2)
$\alpha$ [°]	90	99.924(4)
$\beta$ [°]	102.157(4)	92.654(4)
$\gamma$ [°]	90	100.897(4)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1480.8(3)	794.7(2)(9)
$Z$	4	2
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.577	1.584
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.487	1.556
$F(000)$ [e]	708	382
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.2825 – 26.724	2.3365 – 26.5505
Reflexe gemessen / unabhängig	44844 / 3126	17404 / 3397
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2519	2917
$R(\text{int})$	0.0963	0.0426
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3126 / 0 / 209	3397 / 0 / 220
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0395	0.0426
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0851 <sup>[b1]</sup>	0.1151 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.058	1.077
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.506 / -0.493	1.632 / -0.756

[a]  $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0265$ ,  $b = 2.8031$ ; [b2]  $a = 0.0422$ ,  $b = 3.3134$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.27:** Kristallographische Daten von  $[\{\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_2\text{Cl}_2\}_2\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}_2]$  und  $[\text{Fe}\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6]$ .

Verbindung	$[\{\text{Co}(2,2'\text{-bipy})_2\text{Cl}_2\}_2]$	$[\text{Fe}\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BN}_7\text{CoOCl}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{BClFeN}_3\text{O}_7$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	548.08	298.22
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	rot	braun
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/m$
$a$ [Å]	8.436(4)	6.081(2)
$b$ [Å]	11.563(5)	14.545(5)
$c$ [Å]	13.270(6)	6.874(2)
$\alpha$ [°]	104.35(1)	90
$\beta$ [°]	92.49(1)	92.80(1)
$\gamma$ [°]	111.32(1)	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1155.4(9)	607.3(3)
$Z$	4	2
$\rho_{\text{ber}}$ [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.575	1.631
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.007	1.482
$F(000)$ [e]	556	298
Strahlung/ Wellenlänge	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.6205 – 26.692	2.8005 – 26.835
Reflexe gemessen / unabhängig	41673 / 4940	13132 / 1369
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4234	1088
$R(\text{int})$	0.0398	0.0664
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4940 / 0 / 318	1369 / 12 / 97
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0370	0.0741
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0943 <sup>[b1]</sup>	0.1692 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.060	1.866
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å <sup>-3</sup> ]	1.130 / -0.652	3.127 / -0.820

[a]  $R_1 = (\sum |F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0380$ ,  $b = 1.9594$ ; [b2]  $a = 0.0004$ ,  $b = 3.2761$ . [c] Goof:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.28:** Kristallographische Daten von  ${}^2_8[\text{Ag}\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$  und  ${}^3_8[\text{Na}\{\text{B}(\text{OH})(\text{CN})_3\}]$ .

Verbindung	${}^2_8[\text{A}8]$	${}^3_8[\text{Na}8]$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_3\text{HBN}_3\text{AgO}$	$\text{C}_3\text{HBN}_3\text{NaO}$
Formelgewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	213.75	128.87
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/c$
$a$ [Å]	14.876(4)	13.631(1)
$b$ [Å]	12.262(3)	13.233(1)
$c$ [Å]	8.252(2)	6.5464(6)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	102.469(7)	91.458(2)
$\gamma$ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	1469.7(6)	1180.4(2)
$Z$	1	8
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.932	1.450
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.663	0.169
$F(000)$ [e]	800	512
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.8045 – 26.094	2.99 – 26.748
Reflexe gemessen / unabhängig	1551 / 1551	11293 / 2520
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1314	2018
$R(\text{int})$	-	0.0447
Daten / Einschränkungen / var. Par.	1551 / 0 / 82	2520 / 0 / 171
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0723	0.0360
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.1583 <sup>[b1]</sup>	0.0854 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.298	1.025
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	1.226 / -1.358	0.335 / -0.219

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0379$ ,  $b = 0.4955$ ; [b2]  $a = 0$ ,  $b = 67.5417$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.29:** Kristallographische Daten von  $[n\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{B}(\text{OB}(\text{CN})_3)_3]$  und  $[\text{DMAP-H}]_6[\text{B}(\text{OB}(\text{CN})_3)_3]_2$ .

Verbindung	$[n\text{Bu}_4\text{N}]_3\mathbf{9}$	$[\text{DMAP-H}]_6\mathbf{9}_2$
CCDC-Nummer	-	-
Summenformel	$\text{C}_{57}\text{H}_{108}\text{B}_4\text{N}_{12}\text{O}_3$	$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{B}_4\text{N}_{15}\text{O}_3$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	1052.79	231.65
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	11.1101(8)	10.8562(7)
$b$ [Å]	24.815(2)	17.117(1)
$c$ [Å]	24.560(2)	20.451(1)
$\alpha$ [°]	90	92.334(3)
$\beta$ [°]	90.405(2)	99.429(3)
$\gamma$ [°]	90	95.510(3)
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	6770.8(9)	3725.3(2)
$Z$	4	12
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.033	1.239
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.064	0.084
$F(000)$ [e]	2312	1448
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.168 – 25.8145	2.2905 – 26.786
Reflexe gemessen / unabhängig	59156 / 13351	51231 / 15977
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	8824	10641
$R(\text{int})$	0.0679	0.0502
Daten / Einschränkungen / var. Par.	13351 / 0 / 697	15997 / 0 / 957
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.0490	0.0625
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.0978 <sup>[b1]</sup>	0.1452 <sup>[b2]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.007	1.035
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.295 / -0.228	0.504 / -0.365

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0445$ ,  $b = 1.4082$ ; [b2]  $a = 0.0431$ ,  $b = 2.8634$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

**Tabelle 7.30:** Kristallographische Daten von  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{OSiPh}_3)(\text{CN})_3]$ .

Verbindung	$[n\text{Bu}_4\text{N}]\mathbf{12}$
CCDC-Nummer	-
Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{49}\text{BN}_{14}\text{OSi}$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	604.70
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$Cc$
$a$ [Å]	20.1124(6)
$b$ [Å]	10.772(4)
$c$ [Å]	16.622(5)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90.882(9)
$\gamma$ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å <sup>3</sup> ]	3603(2)
$Z$	4
$\rho_{\text{ber}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.115
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.098
$F(000)$ [e]	1304
Strahlung/ Wellenlänge	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)
Theta-Bereich [°]	2.802 – 26.1985
Reflexe gemessen / unabhängig	43967 / 5989
Reflexe beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4471
$R(\text{int})$	0.1370
Daten / Einschränkungen / var. Par.	5989 / 44 / 347
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>[a]</sup>	0.1454
$wR_2$ (alle Reflexe) <sup>[b]</sup>	0.2915 <sup>[b1]</sup>
Goodness-of-fit $F^2$ <sup>[c]</sup>	1.238
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.972 / -0.649

[a]  $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ . [b]  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$ , weight-Karte:  $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$ ;  $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$ ; [b1]  $a = 0.0233$ ,  $b = 50.0666$ . [c] GooF:  $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$ ; ( $m$  = reflections,  $n$  = variables).

## 8. Literatur

- [1] W. Beck, K. Suenkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405-1421.
- [2] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927-942.
- [3] J. Zhou, S. J. Lancaster, D. A. Walker, S. Beck, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 223-237.
- [4] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13982-14024.
- [5] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9180-9196.
- [6] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245-250.
- [7] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696-4705.
- [8] N. Ignat'ev, P. Sartori, *J. Fluor. Chem.* **2000**, *103*, 57-61.
- [9] C. Yao, W. R. Pitner, J. L. Anderson, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 5054-5063.
- [10] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560-568.
- [11] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1229-1234.
- [12] M. Drisch, L. A. Bischoff, L. Herkert, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignat'ev, R. v. Hal, Merck Patent GmbH, WO2016074760A1, **2016**.
- [13] L. A. Bischoff, M. Drisch, C. Kerpen, P. T. Hennig, J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, M. Grüne, Q. Yuan, J. Warneke, X.-B. Wang, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3560-3574.
- [14] B. F. Spielvogel, F. U. Ahmed, M. K. Dus, A. T. McPhail, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3263-3265.
- [15] J. A. P. Sprenger, L. A. Bischoff, M. Finze, N. Ignat'ev, M. Schulte, Merck Patent GmbH, WO2016015811, **2016**.
- [16] N. Ignat'ev, J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze, Merck Patent GmbH, DE102013009959A1, **2014**.
- [17] J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3403-3412.
- [18] J. A. P. Sprenger, L. A. Bischoff, M. Drisch, L. Herkert, M. Finze, H. Willner, E. Bernhardt, N. Ignat'ev, M. Schulte, Merck Patent GmbH, WO2016058555A1, **2016**.
- [19] U. Welz-Biermann, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, Merck Patent GmbH, DE10306617A1, **2004**.
- [20] J. A. P. Sprenger, *Neue Boratanionen mit Cyano-, Oxalato- und Perfluoralkyl-Gruppen für Ionische Flüssigkeiten*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2010**.
- [21] 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.
- [22] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10268-10273.
- [23] N. Ignatyev, M. Schulte, J. A. P. Sprenger, M. Finze, W. Frank, WO2011085966A1, **2011**.
- [24] W. Wenger, C. z. Täschler, Lonza Ltd, WO2010/086131A1, **2010**.
- [25] S. Ellinger, K. Sievert, J. Harloff, A. Schulz, C. Rijksen, L. Ott, Lonza Ltd, EP2772495A1, **2013**.
- [26] B. H. Hamilton, C. J. Ziegler, *Chem. Commun.* **2002**, *8*, 842-843.
- [27] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 677-685.

- [28] J. A. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3403-3412.
- [29] J. A. P. Sprenger, L. A. Bischoff, M. Finze, N. Ignat'ev, M. Schulte, Merck Patent GmbH, WO2016058665A1, **2016**.
- [30] J. A. P. Sprenger, J. Landmann, L. A. Bischoff, M. Finze, N. Ignat'ev, Merck Patent GmbH, WO2015185183A1, **2015**.
- [31] J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignat'ev, Merck Patent GmbH, DE102015016400A1, **2017**.
- [32] 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.
- [33] E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085-12088.
- [34] 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.
- [35] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11259-11264.
- [36] C. Kerpen, *Cyanoborate - Salze reaktiver Kationen sowie Übergangsmetallkomplexe* Julius-Maximilians Universität Würzburg (Würzburg), **2018**.
- [37] M. Berkei, E. Bernhardt, M. Schürmann, M. Mehring, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1734-1740.
- [38] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772-3789.
- [39] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *302*, 792-793.
- [40] A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601-609.
- [41] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621.
- [42] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2136-2173.
- [43] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629-634.
- [44] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732-7733.
- [45] N. V. Ignat'ev, M. Finze, J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, E. Bernhardt, H. Willner, *J. Fluor. Chem.* **2015**, *177*, 46-54.
- [46] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie, Vol. 4*, De Gruyter, **2012**.
- [47] J.-C. Bünzli, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 53-61.
- [48] M. J. Polinski, E. V. Alekseev, V. R. Darling, J. N. Cross, W. Depmeier, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1965-1975.
- [49] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751-767.
- [50] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, **2010**, *7*, 1-45.
- [51] E. G. Moore, A. P. S. Samuel, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 542-552.
- [52] J. Heine, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9232-9242.
- [53] F. Falk, L. Hackbarth, S. Lochbrunner, H. Marciniak, M. Köckerling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 469-476.
- [54] F. Falk, L. Hackbarth, S. Lochbrunner, H. Marciniak, T. Küppers, M. Köckerling, *Z. anorg. allg. Chem.* **2018**, *644*, 1495-1502.
- [55] F. Falk, L. Herkert, L. Hackbarth, K. Müller-Buschbaum, M. Finze, M. Köckerling, *Z. anorg. allg. Chem.* **2017**, *643*, 625-630.
- [56] S. H. Zottnick, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5193-5195.

- [57] S. H. Zotnick, M. T. Seuffert, C. Kerpen, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 4668-4672.
- [58] R. R. Thomas, V. Chebolu, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4096-4103.
- [59] G. B. Deacon, B. Görtler, P. C. Junk, E. Lork, R. Mews, J. Petersen, B. Zemva, *Dalton Trans.* **1998**, 3887-3892.
- [60] G. Bodizs, I. Raabe, R. Scopelliti, I. Krossing, L. Helm, *Dalton Trans.* **2009**, 5137-5147.
- [61] G. Bodizs, L. Helm, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 5881-5888.
- [62] J. L. Brown, B. L. Davis, B. L. Scott, A. J. Gaunt, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 11958-11968.
- [63] G. R. Willey, D. R. Aris, W. Errington, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 318, 97-102.
- [64] J.-C. G. Bünzli, V. Kasperek, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 182, 101-107.
- [65] C. J. Höller, P. R. Matthes, M. Adlung, C. Wickleder, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 5479-5484.
- [66] C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 454-460.
- [67] C. J. Höller, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10141-10149.
- [68] S. H. Zotnick, W. G. Daul, C. Kerpen, M. Finze, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 15287-15294.
- [69] 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. Int. Ed.* **2017**, 56, 2800-2804.
- [70] T. Ribbeck, C. Kerpen, D. Löw, A. E. Sedykh, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *J. Fluor. Chem.* **2019**, 219, 70-78.
- [71] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48-76.
- [72] M. Finze, E. Bernhardt, M. Zähres, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 490-505.
- [73] G. Pawelke, H. Bürger, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, 10, 147-174.
- [74] G. Pawelke, H. Bürger, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 243-266.
- [75] T. Küppers, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner, *Z. anorg. allg. Chem.* **2007**, 633, 1666-1672.
- [76] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533-3539.
- [77] T. Ribbeck, S. H. Zotnick, C. Kerpen, J. Landmann, N. V. Ignat'ev, K. Müller-Buschbaum, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 2278-2286.
- [78] J.-Y. Le Questel, M. Berthelot, C. Laurence, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, 13, 347-358.
- [79] N. V. Ignat'ev, H. Willner, P. Sartori, *J. Fluor. Chem.* **2009**, 130, 1183-1191.
- [80] J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *J. Fluor. Chem.* **2018**, 206, 54-60.
- [81] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, 71, 9-18.
- [82] D. Mootz, M. Steffen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1981**, 483, 171-180.
- [83] S. G. Bott, A. Alvanipour, J. L. Atwood, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **1991**, 10, 153-158.
- [84] H. Feinberg, I. Columbus, S. Cohen, M. Rabinovitz, H. Selig, G. Shoham, *Polyhedron* **1993**, 12, 2913-2919.
- [85] J. Roll, H. Tewes, E. Castillo Soto, E. Onate Rodriguez, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2011**, 67, m43-m45.
- [86] D. Oongo, D. C. Craig, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1991**, 44, 219-231.
- [87] N. Kuhn, M. Göhner, M. Steimann, *Z. anorg. allg. Chem.* **2003**, 629, 595-596.
- [88] A. Fonari, E. S. Leonova, M. V. Makarov, I. S. Bushmarinov, I. L. Odinet, M. S. Fonari, M. Y. Antipin, T. V. Timofeeva, *J. Mol. Struct.* **2011**, 1001, 68-77.
- [89] W. Petz, F. Öxler, K. Aicher, B. Neumüller, *Z. anorg. allg. Chem.* **2010**, 636, 1751-1759.
- [90] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 746-784.
- [91] W. Schlenk, *Methoden der organischen Chemie, Vol. 3*, Houben-Weyl, Georg Thieme

- Verlag, Wuppertal, **1924**.
- [92] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, A142-A158.
- [93] H. Willner, *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie*, Duisburg, **2000**.
- [94] W. Armarengo, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier, **2003**.
- [95] M. Drisch, L. A. Bischoff, L. Herkert, J. A. P. Sprenger, M. Finze, W. Frank, Merck Patent GmbH, WO2011085966, **2016**.
- [96] N. Ignat'ev, M. Schulte, K. Kawata, T. Goto, E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, Merck Patent GmbH, WO2012163489A1, **2012**.
- [97] 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.
- [98] A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 86-95.
- [99] TOPAS, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **2014**.
- [100] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466-470.
- [101] Mercury CSD 3.10.1, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, United Kingdom, **2018**.
- [102] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133-1138.
- [103] Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, USA, **2009**.
- [104] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [105] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [106] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [107] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669-681.
- [108] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995-2001.
- [109] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251-8260.
- [110] G. M. Sheldrick, *SHELXT, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **2014**.
- [111] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [112] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [113] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [114] Diamond 4.5.1, Crystal Impact GbR, **1997-2018**.

## Publikationen

„Anhydrous, Homoleptic Lanthanide Frameworks with the Pentafluoroethyltricyanoborate Anion“, T. Ribbeck, S. H. Zottnick, C. Kerpen, J. Landmann, N. V. Ignat'ev, K. Müller-Buschbaum, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2278-2286.

„Lanthanide trifluoromethyltricyano-borates: Synthesis, crystal structures and thermal properties“, T. Ribbeck, C. Kerpen, D. Löw, A. E. Sedykh, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *J. Fluor. Chem.* **2019**, *219*, 70-78.

## Posterbeiträge im Rahmen von Fachtagungen

„Seltenerdmetallkomplexe mit dem Perfluoralkyltricyanoborat-Anion“, T. Ribbeck, S. H. Zottnick, N. V. Ignat'ev, K. Müller-Buschbaum, M. Finze, 18. Vortragstagung der Wöhlervereinigung, Berlin **2016**.

„Seltenerdmetallkomplexe mit dem Perfluoralkyltricyanoborat-Anion“, T. Ribbeck, S. H. Zottnick, N. V. Ignat'ev, K. Müller-Buschbaum, M. Finze, ChemSyStM, Würzburg **2016**.

„Synthesis of Anhydrous and Aqueous Lanthanide Cyanoborates“, T. Ribbeck, S. H. Zottnick, C. Kerpen, J. A. P. Sprenger, J. Landmann, K. Müller-Buschbaum, M. Finze, 19. Vortragstagung der Wöhlervereinigung, Regensburg **2018**.

„Synthesis of Anhydrous and Aqueous Lanthanide Cyanoborates“, T. Ribbeck, S. H. Zottnick, C. Kerpen, J. A. P. Sprenger, J. Landmann, K. Müller-Buschbaum, M. Finze, ChemSyStM, Würzburg **2018**.

## Vorträge im Rahmen von Fachtagungen

„Synthesis and Reactivity of the Hydroxytricyanoborate Anion“, Borchemikertreffen, Lichtenfels **2017**.

„Coordination Compounds, Ionic Liquids and Salts of highly reactive Cations with Cyanoborate Anions“, Merck-Doktoranden/Post-Doc-Seminar, Darmstadt **2018**.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich einer ganzen Reihe von Leuten danken, die mich während meiner Doktorandenzeit, dem Studium oder abseits der Universität stets begleitet und unterstützt haben.

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. Maik Finze. Vielen Dank Maik, dass du mir die Möglichkeit gegeben hast meine Doktorarbeit in deiner Arbeitsgruppe anzufertigen! Danke für die große Hilfe, die (fast) immer offene Tür und die Freiheiten, die du mir gelassen hast.

Dem ganzen Arbeitskreis (Dr. Jan Sprenger, Katharina Duda, Lisa Bischoff, Philipp Hennig, Raphael Wirthensohn, Leon Schneider, Jiang He, Fabian Keppner, Steffen Föhrenbacher, Manuel Weber, Tobias Bischof, Jarno Riefer, Kathrin Meisl, Nils Schopper und Ludwig Zapf) gilt mein Dank für die super Zusammenarbeit und die schöne Zeit, die ich mit euch hatte. Besonders hervorheben möchte ich hier Raphael, Philipp, Jarno und Jan, denen ich besonders für das Korrekturlesen meiner Arbeit danken möchte. Nicht vergessen darf ich natürlich alle Ehemaligen (Dr. Michl, Dr. Shorty, Dr. Matti, Dr. Landmann, Dr. Drisch und Dr. Szymon), die bei Problemen immer ein offenes Ohr (oder Bier) für mich hatten. Natürlich gilt ein separater Dank meinen Laborkollegen: In Labor 308 Michl Hailmann, der mich anfangs aufgenommen hat, Leon und Fabian, die dann bei mir ein Plätzchen gefunden haben und nach meinem Umzug ins Labor 304 Raphael, Matti und Jiang (thank you Jiang for beeing such a good lab mate and friend). Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Praktikanten und Bacheloranden (Dominic Graf, Dominic Löw, Christian Schmidle und Johannes Emmert), die alle ihren Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die gute Kooperation möchte ich dem ganzen Arbeitskreis Müller-Buschbaum danken. Hier besonders Dr. Sven Zottnick für die gute Zusammenarbeit und die unzähligen Messungen, die du für mich gemacht hast, Thomas Schäfer für die Lumineszenzmessungen (gerade in letzter Sekunde) und Alexander Sedykh für die vielen DTA/TG-Messungen.

Auch allen Hausangestellten und Serviceabteilungen gilt selbstverständlich ein riesen Dank! Frau Wunderling und Herr Schertzer, den Sekretärinnen Conni Walther und Maria Eckhardt, die mir viel Papierkram abgenommen haben, den Damen von der Elementaranalyse (Lieselotte Michels, Sabine Timmroth) und der NMR-Abteilung (Rüdiger Bertermann und Marie-Luise Schäfer). Ein großer Dank geht an Dr. Krzysztof Radacki für die Hilfe beim Messen und Lösen von Kristallen.

Nicht vergessen darf ich natürlich den ganzen ehemaligen dritten Stock, also die lieben Kollegen vom AK Radius. Es war immer eine tolle Zeit mit euch! Ganz besonders möchte ich an dieser Stelle Katharina Lubitz danken! Danke Katha, dass du das gesamte Studium an meiner Seite warst, mich unterstützt und immer wieder aufgebaut hast. Ohne dich wäre ich vermutlich nicht so weit gekommen!

Ein ganz besonderer und großer Dank geht an Tobias Brückner! Danke Tobi, dass du mich in den letzten Monaten unterstützt und das ein oder andere Mal meine Launen ertragen hast. Danke, dass du bei mir bist!

Zuletzt möchte ich mich bei meiner ganzen Familie bedanken, die immer an mich geglaubt haben, mich immer unterstützt haben und wenn es nötig war auch mal wieder auf andere Gedanken gebracht haben. Danke Mama, Danke Papa, Danke Flo, Danke Omas und Opas, Danke Tante Ruth und Onkel Ottokar, dass ihr immer für mich da seid und ich mich immer auf euch verlassen kann.