

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG



SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND EIGENSCHAFTEN
NEUARTIGER MONO- UND BIS-PENTAFLUORETHYLBORATE
SOWIE PENTAFLUORETHYLBORAN-ADDUKTE

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

vorgelegt von

Philipp Thomas Hennig

aus Gelnhausen

Würzburg 2019



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

.....

Gutachter der Dissertation:

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

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

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

.....

Doktorurkunde ausgehändigt am:

.....

Meinen Eltern

„Wir stehen immer noch vor der Tür, hinter der die großen Antworten warten.“

– Arthur Miller (1915–2005)

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2015 bis Oktober 2019 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität unter der Leitung von Prof. Dr. Maik Finze durchgeführt.

Abkürzungsverzeichnis

Ar	Aryl-Substituent
Bn	Benzyl
CAAC	cyclisches Amino(alkyl)carben (2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidinyliden
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
IDipp	1,3-Bis-(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)-imidazolin-2-yliden
DOSY	„diffusion ordered spectroscopy“ (diffusionsabhängige Spektroskopie)
DSC	„differential scanning calorimetry“
DSSC	„dye-sensitized solar cell“ (Farbstoffsolarzelle)
EMIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium
Et	Ethyl
IL	„Ionic liquid“ (Ionische Flüssigkeit)
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
(<i>i</i> Pr) ₂ Me ₂ Im	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden
kat.	katalytisch
Kat	Kation
L	Ligand
Me	Methyl
Me ₄ Im	1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden
n.b.	Nicht bestimmt
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	„nuclear magnetic resonance“ (Kernspinresonanz)
Ph	Phenyl
R	Alkyl-Gruppe
R ^F	Perfluoralkyl-Gruppe
RT	Raumtemperatur
RTIL	„room temperature ionic liquid“ (bei Raumtemperatur Ionische Flüssigkeit)
SIDipp	1,3-Bis-(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)-imidazolidin-2-yliden
Silylen	Bis[N,N'-diisopropylbenzamidinato]-silizium(II)
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
(<i>t</i> Bu) ₂ Im	1,3-di- <i>tert</i> -butyl-imidazolin-2-yliden
Tf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
THF	Tetrahydrofuran
WCA	„weakly coordinating anion“ (schwach koordinierendes Anion)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Zielsetzung.....	4
3	Ergebnisse und Diskussion	5
3.1	Perfluoralkylhydridoborate	5
3.1.1	Einführung.....	5
3.1.2	Synthesen	7
3.1.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	13
3.1.4	Einkristallstrukturanalysen.....	19
3.1.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	26
3.1.6	Thermische Untersuchungen	30
3.1.7	Elektrochemische Eigenschaften	32
3.2	Ionische Flüssigkeiten mit Perfluoralkylboraten	36
3.2.1	Einführung.....	36
3.2.2	Synthesen	37
3.2.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	38
3.2.4	Thermische Untersuchungen	40
3.2.5	Viskositätsmessungen	42
3.2.6	Leitfähigkeitsmessungen.....	47
3.2.7	NMR-spektroskopische Untersuchungen	53
3.2.8	Elektrochemische Eigenschaften	56
3.3	Perfluoralkylhydridoboran-Addukte.....	58
3.3.1	Einführung.....	58
3.3.2	Synthesen	60
3.3.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	63
3.3.4	Einkristallstrukturanalysen.....	66

3.3.5	Thermische Untersuchungen	72
3.3.6	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	73
3.3.7	Quantenchemische Rechnungen	77
3.4	Bis(pentafluorethyl)borate	80
3.4.1	Einführung	80
3.4.2	Synthesen	81
3.4.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	84
3.4.4	Einkristallstrukturanalysen	87
3.4.5	Thermische Untersuchungen	91
3.4.6	Viskositätsmessungen	93
3.4.7	Leitfähigkeitsmessungen	96
3.4.8	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	100
3.4.9	Elektrochemische Eigenschaften	102
4	Zusammenfassung	104
5	Summary	109
6	Experimenteller Teil	114
6.1	Allgemeiner Teil	114
6.1.1	Arbeitsmethoden und Geräte	114
6.1.2	Allgemeine Arbeitstechniken	114
6.1.3	Startmaterialien	116
6.1.4	Analysengeräte	116
6.2	Synthese der Perfluoralkylhydridoborate	121
6.2.1	Synthese der Edukte	121
6.2.2	Synthese der Monoperfluoralkylborate	125
6.3	Synthesen der Perfluoralkylhydridoboran-Addukte	146
6.4	Synthese der Bis(perfluoralkyl)borate	157

6.4.1	Synthese der Edukte.....	157
6.4.2	Synthese der Bis(pentafluorethyl)borate.....	160
7	Anhang.....	167
7.1	Einkristallstrukturanalysen	167
7.2	Viskositätsmessungen	178
8	Literaturverzeichnis.....	192

1 Einleitung

Sogenannte „einfache“ Borat-Anionen sind, im Gegensatz zu Borclustern, Verbindungen mit einem meist vierfach substituierten, tetraedrisch koordinierten Bor-Atom. Aufgrund der drei Valenzelektronen des Bor-Atoms und seinen vier Valenzorbitalen besitzen Borate mit einem zentralen Bor-Atom eine negative Ladung, die durch elektronenziehende Gruppen, wie zum Beispiel Fluor-Atome, Perfluoralkyl- oder Cyano-Gruppen, stabilisiert werden kann. Solche Borat-Anionen sind im Fall der Cyano-Gruppen das erste Mal von Wittig und Raff 1951 mit den Anionen $[\text{Ph}_3\text{B}(\text{CN})]^-$ und $[\text{BH}_3(\text{CN})]^-$ beschrieben worden.^[1]

Ein weiteres typisches Beispiel ist das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion, welches erstmals Gruppen um Willner und Kouvetakis im Jahr 2000 synthetisierten.^[2, 3] Damals wurden $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{X}$ und BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit KCN in Toluol umgesetzt, um $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ zu erhalten. Dieses für Cyanoborate archetypische Anion mit seiner hohen Stabilität führte zur weiteren Forschung an Cyanoboraten, sodass in den folgenden Jahren eine optimierte Synthese für die Salze dieses Anions über einen Sinterprozess publiziert wurde.^[4] Die Synthese weiterer Cyanoborat-Anionen mit geringerer Symmetrie und anderen Massen durch Einführung unterschiedlicher Substituenten steht seitdem im Fokus der Forschung, nicht zuletzt, da Borate als ionische Flüssigkeiten für Anwendung in DSSCs (*dye sensitized solar cells*) und Superkondensatoren diskutiert wurden.^[5, 6] Die Suche nach neuen Boraten mit ähnlichen oder besseren Eigenschaften als dem Tetracyanoborat-Anion führte zur Synthese des $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions, da ILS mit diesem Anion eine ähnliche elektrochemische Stabilität, jedoch eine niedrigere Viskosität aufwiesen.^[7]

Anfang der 2000er-Jahre wurde die erste Synthese zum $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion beschrieben.^[8] Dabei wurde $M[\text{BF}_4]$ ($M = \text{Li}^+, \text{K}^+$) mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ umgesetzt, wobei lange Reaktionszeiten benötigt wurden und Nebenprodukte in Form des $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions anfielen.^[9] Eine optimierte Synthese mit deutlich kürzeren Reaktionszeiten wurde in den vergangenen Jahren publiziert, bei der die Umsetzung von $\text{Na}[\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zum Erfolg führte.^[7] Das $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ diente hierbei als Lewis-saurer Katalysator und ermöglichte dadurch die deutlich kürzeren Reaktionszeiten.^[7]

Ein weiteres Cyanoborat-Anion, welches aufgrund seiner möglichen elektrochemischen Anwendung diskutiert wurde, ist das $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion. Dieses Hydridoborat-Anion wurde das erste Mal 1983 von Györi et al. durch die Umsetzung von $\text{BHBr}_2\text{-SMe}_2$ mit AgCN

beschrieben.^[10] Es bildete sich jedoch zunächst das kinetisch bevorzugte Hydridoisocyanoborat-Anion $[\text{BH}(\text{NC})_3]^-$, welches im Anschluss in siedendem *n*-Dibutylether zum $[\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anion isomerisiert wurde. In den darauffolgenden Jahren sind weitere Syntheserouten zu diesem Anion publiziert worden.^[11] Hierbei ist die Umsetzung ausgehend von Carboxyhydridoboraten, wie zum Beispiel $\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu nennen, da diese Synthese im molaren Maßstab durchgeführt werden kann.^[12]

Cyanoborat-Anionen haben in den vergangenen 30 Jahren an Bedeutung gewonnen, da sie, wie bereits erwähnt, als ionische Flüssigkeiten Potential für die elektrochemische Anwendung aufweisen. Ein weiterer Grund für dieses besondere Interesse an diesen Verbindungen ist die Tatsache, dass sie gewisse Eigenschaften als schwach koordinierende Anionen (WCAs) aufzeigen. Schwach koordinierende Anionen sind Verbindungen, die im Idealfall keine, in der Realität nur geringe Wechselwirkung zu einem Partner (Kation) eingehen.^[13, 14] Dies wird durch Minimierung der Coulomb-Wechselwirkungen erreicht, indem die Anionen eine maximale Größe und eine möglichst kleine Ladung haben sollten.^[13] Zudem sollte die negative Ladung über das gesamte Anion delokalisiert sein, und das Anion sollte weder nucleophile noch elektrophile Stellen aufweisen. Zuletzt sollte die Polarisierbarkeit klein und die Verbindung robust gegen Reduktion sowie Oxidation sein.^[13]

Einige dieser Voraussetzungen für WCAs sind von Cyanoborat-Anionen erfüllt. Ein Beispiel ist das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion, mit dem reaktive Kationen, wie das $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Kation stabilisiert werden konnten.^[15] Seit langem als WCA bezeichnete Anionen sind zum Beispiel $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$ sowie $[\text{NTf}_2]^-$.^[16, 17] An diesen Beispielen ist deutlich zu erkennen, dass besonders fluorierte Verbindungen die Bezeichnung schwach koordinierende Anionen tragen. Sie erfüllen die oben genannten Voraussetzungen am ehesten. Ein Beispiel ist das Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$, das sich als ein sehr gutes schwach koordinierendes Anion auszeichnet. Dieses Anion wird aus $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ durch Umsetzung mit ClF in aHF bei -78°C hergestellt.^[18, 19] Es kann aufgrund seiner Eigenschaften als WCA reaktive Kationen, wie NO^+ , $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$, $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ und $[\text{HOEt}_2]^+$, stabilisieren.^[15, 20, 21] Weitere Borat-Anionen mit fluorierten Gruppen, wie das $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ -Anion ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$; 3,5- $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$), weisen ähnliche, schwach koordinierende Eigenschaften auf.^[22, 23] Zudem sind andere WCAs, wie Trifluormethylsulfonylimid-Anionen $[\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^{\text{F}})_2]^-$ ($\text{R}^{\text{F}} = \text{F}$, CF_3 , C_2F_5 , C_4F_9),^[24-27] Carborat-Anionen basierend auf $[\text{HCB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ und deren Derivate^[28, 29] sowie der Alkoxyalkylaluminat-Anionen $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$ ($\text{R}^{\text{F}} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$; C_6F_5 ; CH_2CF_3), bekannt.^[14, 30-32]

Anwendungen für WCAs sind unter anderem in der Olefin-Polymerisation^[33, 34] und im Bereich der Elektrochemie als Leitsalze^[35-37] sowie in der Batterietechnik^[38-40] zu finden. Darüber hinaus werden sie für die Stabilisierung von hochreaktiven Kationen verwendet.^[41, 42] Die Anwendungsmöglichkeiten in der Elektrochemie und der Batterietechnik gehen hauptsächlich darauf zurück, dass viele WCAs ionische Flüssigkeiten (ILs) mit entsprechenden Kationen, wie zum Beispiel 1-Ethyl-3-methylimidazolium $[\text{EMIm}]^+$, ausbilden. Im Allgemeinen sind ILs definitionsgemäß Salze mit einem Schmelzpunkt kleiner als 100 °C und wurden in den vergangenen Jahrzehnten vermehrt untersucht, da ihr verschwindend geringer Dampfdruck sie zu interessanten Lösemittelalternativen macht.^[43] Dabei stehen die ILs, die bei Raumtemperatur flüssig sind (*room temperature ionic liquids* (RTILs)), besonders im Fokus der Forschung.^[44] Einige Beispiele für RTILs sind die $[\text{EMIm}]^+$ -Salze der oben genannten Cyanoborat-Anionen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$, wobei jedoch der bekannteste Vertreter das $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ist. Eine Anwendung für $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ als RTIL ist unter anderem der Einsatz als Elektrolyt für Flüssigkeitssolarzellen (Grätzel-Zellen).^[5, 45]

Perfluoralkylborat-Anionen sind eine weitere Substanzklasse, welche mit den entsprechenden Kationen ionische Flüssigkeiten ausbildet. Ihre einfach negative Ladung wird durch den Elektronenzug der Perfluoralkylgruppen delocalisiert und bringt in dieser Substanzklasse deshalb sehr stabile Verbindungen hervor. Zudem gehören Perfluoralkylborat-Anionen allgemein zu den WCAs, da die perfluorierte Alkylgruppe den oben genannten Voraussetzungen für schwach koordinierende Anionen entspricht. Ein Beispiel ist das bereits erwähnte $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion, welches als typisches WCA an dieser Stelle oft genannt wird.^[19] Weitere Beispiele sind die Perfluoralkylfluoroborat-Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n=0-3$), die ebenfalls schwach koordinierend sind und als $[\text{EMIm}]^+$ -Salze RTILs ausbilden.^[46]

Im Laufe der vergangenen Jahre hat sich im Bereich der ILs der Begriff „Designer Solvents“ etabliert, womit angedeutet werden soll, dass die ILs heutzutage anwendungsspezifisch entwickelt werden können.^[47] Es wird bis heute versucht, die Eigenschaften der jeweiligen ILs durch Variation und Abwandlung der Anionen sowie Kationen zu optimieren. Hierzu zählt auch die Entwicklung von neuen Perfluoralkylboraten, die auch in der vorliegenden Arbeit unter anderem ein Thema waren.

2 Zielsetzung

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, besteht bis heute großes Interesse an der Synthese und Entwicklung von neuen Ionischen Flüssigkeiten. Eigenschaften, wie die Viskosität, die Leitfähigkeit, die elektrochemische und thermische Stabilität, dieser ILs stehen hierbei primär im Vordergrund und sollen stets optimiert werden.

Hierzu zählen unter anderem neue Perfluoralkylborate mit einer oder mehreren perfluorierten Alkylketten. Während die Substanzklasse der Perfluoralkylcyanofluoroborate mit den Borat-Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$) ausführlich untersucht ist,^[46] sind hingegen die Perfluoralkylhydridoborate und insbesondere die Perfluoralkylcyanohydridoborat-Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$) bisher nur geringfügig bis gar nicht untersucht. Eine Aufgabenstellung dieser Arbeit war es, geeignete Syntheserouten für neue Perfluoralkylhydridoborate zu entwickeln, mit dem Ziel diese Verbindungen herzustellen und die Eigenschaften dieser Salze zu untersuchen. Dabei war ein weiteres Ziel, die Synthese von neuen Boran-Addukten der Form $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2 \cdot L$ als Edukte zu entwickeln, welche ideale Ausgangsmaterialien für weitere Reaktionen darstellen sollten. Des Weiteren sollten die Synthesen neuer Perfluoralkylcyanohydridoborate auch neue Wege zur weiteren Funktionalisierung eröffnen, um Borate mit vier unterschiedlichen Liganden herzustellen.

Ferner sollten weitere Borate mit zwei Perfluoralkyl-Gruppen am Bor-Atom untersucht werden. Dabei war eine Aufgabenstellung, die Synthese und Untersuchung der Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten neuer Bis(pentafluorethyl)borate zu erarbeiten. Darüber hinaus stand besonders die Cyanierung der entsprechenden Bis(pentafluorethyl)fluoroborate im Fokus der Forschung, da diese Verbindungen neue potentielle Ausgangsmaterialien für die Herstellung neuer schwach koordinierender Anionen darstellen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Perfluoralkylhydridoborate

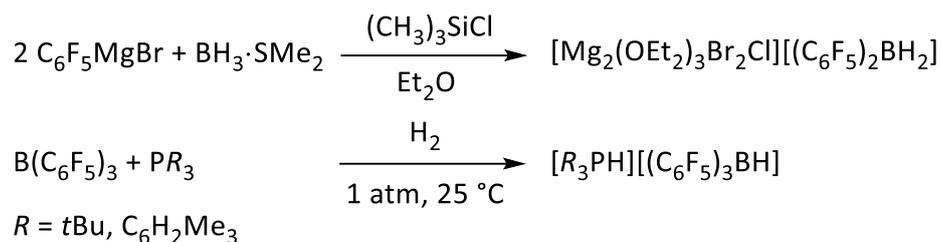
3.1.1 Einführung

Eine bedeutende Substanzklasse in der heutigen chemischen Forschung und Entwicklung stellen die Hydridoborate aufgrund ihrer Reduktionseigenschaften und vielseitigen Einsetzbarkeit, wie zum Beispiel der $\text{Na}[\text{BH}_4]$ -Brennstoffzelle, dar.^[48-50] Sie haben die Form $[\text{Kation}][\text{BR}_4]$, wobei mindestens ein Rest R ein Wasserstoffatom ist. Die Alkalimetallsalze des $[\text{BH}_4]^-$ -Anions wurden erstmals 1940 untersucht (Li-Salz) und werden seitdem als gängige Reduktionsmittel eingesetzt.^[51, 52] Die Gruppe um Richard F. Borch entdeckte 20 Jahre später, dass dieses Salz $\text{Li}[\text{BH}_3(\text{CN})]$ mit einer Cyano-Gruppe am Bor-Atom ähnliche Reduktionseigenschaften wie die Salze des Borhydrid-Anions besitzt. $\text{Li}[\text{BH}_3(\text{CN})]$ zeigte jedoch eine deutlich höhere Selektivität bei der Reduktion organischer Verbindungen.^[53, 54] Heutzutage sind diese Verbindungen kommerziell erwerblich und werden als gängige Reduktionsmittel in der organischen Synthese verwendet.^[55, 56]

Diese und weitere Hydridoborat-Anionen $[\text{BH}_n(\text{CN})_{4-n}]^-$ ($n = 1-4$) mit elektronenziehenden Cyano-Gruppen sind bekannt und bilden mit entsprechenden Kationen stabile ionische Flüssigkeiten, welche potentiell als Elektrolyte eingesetzt werden können.^[10-12, 57] Der Austausch eines Wasserstoffatoms gegen eine Cyano-Gruppe senkt die Hydrid-Donorfähigkeit, was auf den Elektronenzug der Cyano-Gruppen zurückzuführen ist. Dies führt dazu, dass die Wasserstoffatome von $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ nur noch schwach hydridisch sind.^[58] Beim $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ hat das Wasserstoffatom sogar protischen Charakter, was durch Deprotonierung nachgewiesen werden konnte, wobei das Dianion $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ gebildet wird.^[11, 59-61]

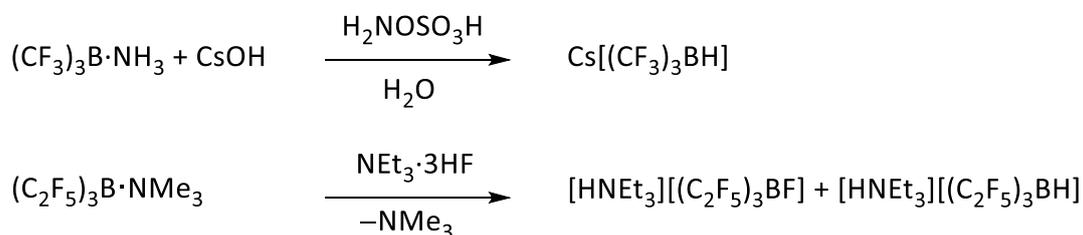
Eine weitere Klasse der Hydridoborate mit elektronenziehenden Gruppen am Bor-Atom sind die Perfluoralkylhydridoborate. Bisher sind die Borat-Anionen $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}_2]^-$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ bekannt, welche an das „Piers Boran“ $\text{C}_6\text{F}_5\text{BH}_2$ angelehnt sind.^[62-65] Die Synthese des Borat-Anions $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}_2]^-$ erfolgt durch die Umsetzung des Grignard Reagenzes $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ mit $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$, während $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ durch die Umsetzung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ mit PR_3 unter Wasserstoffatmosphäre hergestellt wird (Schema 3.1.1.1).^[63, 65]

3.1 Perfluoralkylhydridoborate



Schema 3.1.1.1: Synthesen der Salze der Perfluoralkylhydridoborat-Anionen $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}_2]^-$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$.

Über die Substanzklasse der Perfluoralkylhydridoborate ist bisher vergleichbar wenig in der Literatur zu finden. Es wurden bisher nur zwei Verbindungen in der Literatur beschrieben. Dabei handelt es sich um Salze mit den Anionen $[(\text{CF}_3)_3\text{BH}]^-$ und $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$.^[66, 67] $[(\text{CF}_3)_3\text{BH}]^-$ wird durch Umsetzung von $(\text{CF}_3)_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ mit $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ synthetisiert. Die analoge Verbindung mit einer C_2F_5 -Gruppe konnte als Nebenprodukt von $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{BF}]^-$ identifiziert, aber nicht isoliert werden (Schema 3.1.1.2).

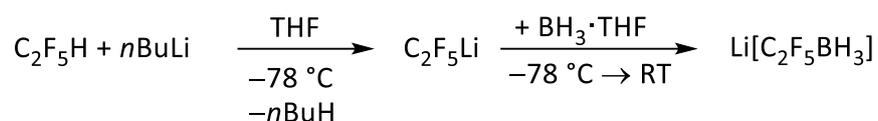


Schema 3.1.1.2: Synthese der Borate $\text{Cs}[(\text{CF}_3)_3\text{BH}]$ und $[\text{HNEt}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{BH}]$.

Versuche, das $[\text{CF}_3\text{BH}_3]^-$ -Anion durch die Umsetzung des „Ruppert-Prakash-Reagenzes“ $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ mit $\text{Na}[\text{BH}_4]$ herzustellen, waren nicht erfolgreich, sondern resultierten in der Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2\text{H}$.^[68] Jedoch gelang es, dieses Borat-Anion durch die Reaktion von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ und $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$ zu synthetisieren und mittels NMR-Spektroskopie zu untersuchen.^[69]

3.1.2 Synthesen

Die Synthesen der Perfluoralkylhydridoborate bauen auf Arbeiten im Arbeitskreis auf, bei denen das neuartige Anion $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ zum ersten Mal synthetisiert und vollständig charakterisiert wurde.^[70, 71] Bei der Synthese dieses Borat-Anions dient $\text{C}_2\text{F}_5\text{Li}$ als Perfluoralkylgruppenüberträger, welches bei tiefen Temperaturen mit $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ umgesetzt wird (Schema 3.1.2.1).



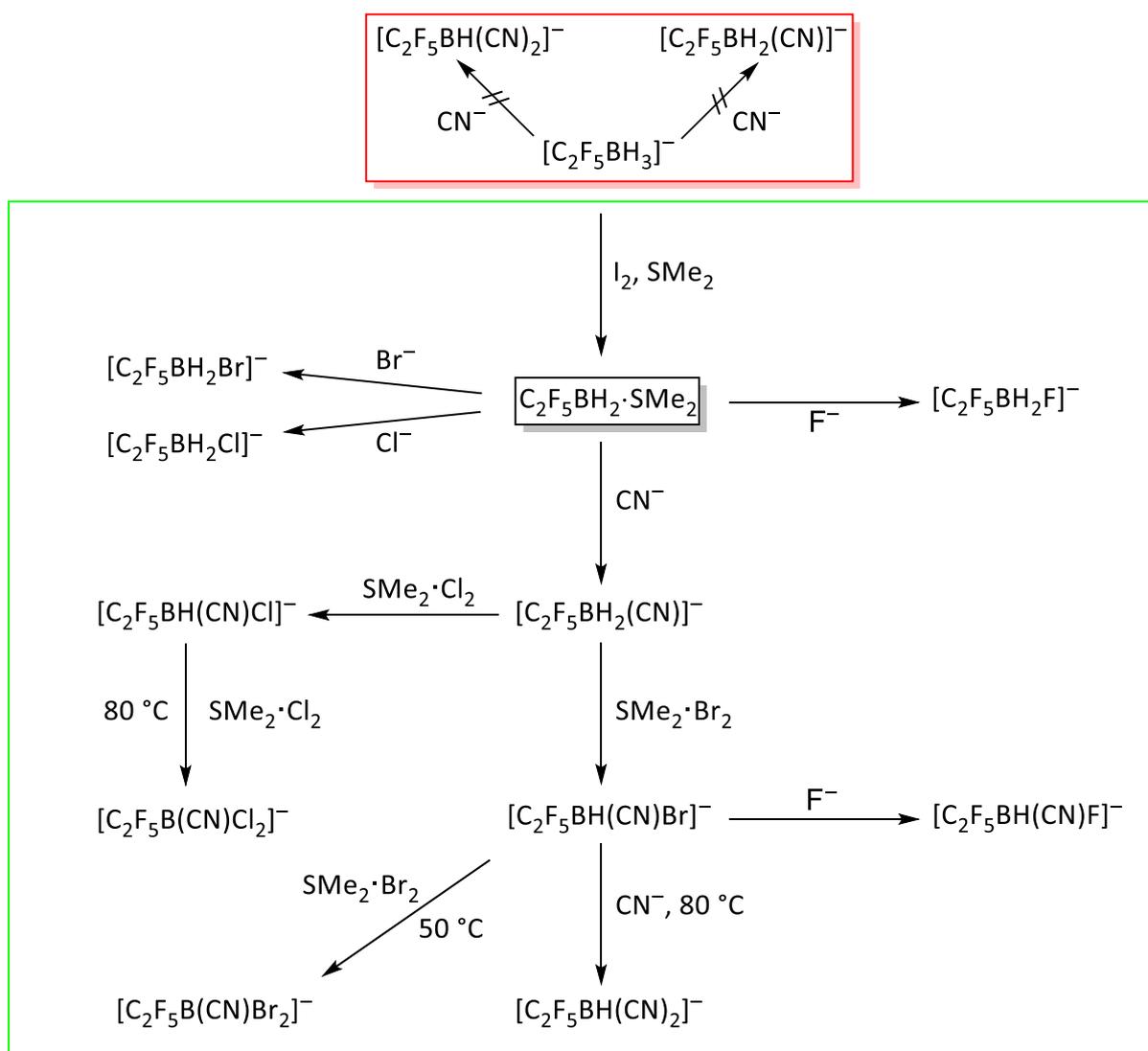
Schema 3.1.2.1: Synthese von $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]$ ausgehend von $\text{C}_2\text{F}_5\text{Li}$ und $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$.

Ausgehend von den Salzen des $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ -Anions konnten in dieser Arbeit weitere Verbindungen der Form $[\text{Kat}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{L}]$ ($\text{L} = \text{CN}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Kat} = n\text{Bu}_4\text{N}, \text{PBnPh}_3$) synthetisiert werden. Jedoch ist eine direkte Cyanierung des $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ -Anions mit Cyanidquellen, wie $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$, $[n\text{Bu}_4]\text{CN}$ und KCN , nicht praktikabel. Mit den beiden letzteren Cyaniden verläuft die Substitution von Hydrid gegen Cyanid sehr langsam und ist wahrscheinlich nur bei hohen Temperaturen unter Nebenproduktbildung überhaupt möglich, zumal die Alkalimetallcyanide sehr schlechte Löslichkeitseigenschaften in aprotischen Lösemitteln haben. Die Cyanierung mit Hilfe von Silanen konnte nur bei erhöhter Temperatur nachgewiesen werden, aber gleichzeitig enthielt die Reaktionslösung Nebenprodukte, wie das $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{B}(\text{CN})_3]^-$ -Anion, welche aufgrund einer $\text{C}_\alpha\text{-F}$ -Aktivierung gebildet werden.^[72] Die Isolierung der Zielverbindung bei der Umsetzung mit Silanen gestaltet sich als extrem schwierig, da gängige Aufreinigungsmethoden^[7], wie beispielsweise die Umsetzung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ bei Hydridoboraten, zur Zersetzung der Cyanoborate führte.

Um oben beschriebene Probleme bei der Cyanierung zu vermeiden, wurde eine Syntheseroute über das Perfluoralkylhydridoboran-Addukt $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{SMe}_2$ entwickelt. Auf dessen Synthese wird im Kapitel 3.3.2 genauer eingegangen.

3.1 Perfluoralkylhydridoborate

Wie in Schema 3.1.2.2 dargestellt, ist es möglich, das $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$ -Anion durch Umsetzung von $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{CN}$ mit $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{SMe}_2$ herzustellen. Diese Reaktion läuft bei Raumtemperatur innerhalb von zwölf Stunden vollständig ab. Als Lösemittel wurde CH_2Cl_2 verwendet, da es keine koordinierenden Eigenschaften besitzt und somit die Cyanierung aufgrund von Konkurrenzreaktionen mit dem Boran-Addukt nicht behindert. Die Isolierung dieses Salzes erfolgte als $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Borat mit einer Ausbeute von 20%.

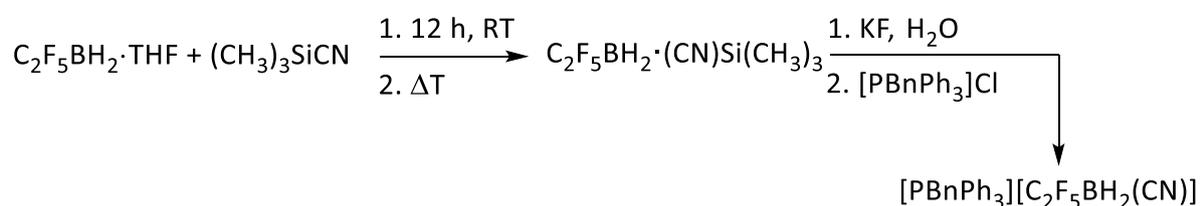


Schema 3.1.2.2: Übersicht möglicher Reaktionswege zu verschiedenen Borat-Anionen ausgehend von $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{SMe}_2$.

Das $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salz hat einen großen Vorteil in Bezug auf die Isolierung und Aufreinigung, da dieses Salz sehr gut kristallisiert und keine Löslichkeit in H_2O hat. Das Rohprodukt enthält bei

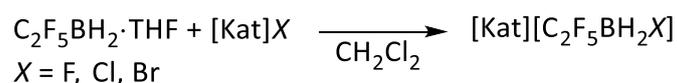
jeder Reaktion ca. 5–10% des $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{NC})]^-$ -Anions, welches durch Suspendieren in wässriger Salzsäure und drei Stunden Heizen bei 80 °C vollständig entfernt werden konnte. Bei höheren Temperaturen wurde die Bildung des $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ -Anions als Nebenprodukt beobachtet, weshalb bei dieser Verbindung auch keine Versuche zur thermischen Isomerisierung der Isocyanoborat-Spezies unternommen wurden.

Ein alternativer Syntheseweg zu diesem Borat-Anion besteht in der Umsetzung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (Schema 3.1.2.3). Dabei entsteht zunächst das Boran-Addukt $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot(\text{NC})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, welches im Anschluss thermisch bei 100 °C zur Cyanido-Spezies $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot(\text{CN})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ isomerisiert wurde. Danach konnte die Silyl-Gruppe durch Zugabe einer wässrigen KF-Lösung unter Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ entfernt und anschließend das Borat als $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salz isoliert werden. Das Reaktionsprodukt $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$ wurde jedoch nur mit einer Ausbeute von 4% erhalten. Zusätzlich wurde bei der Reaktion die Bildung des $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{OH})]^-$ -Anions nach wässriger Aufarbeitung mit KF-Lösung beobachtet. Dieses Nebenprodukt wurde durch Deprotonierung mit wässriger K_2CO_3 -Lösung und anschließender Extraktion mit CH_2Cl_2 vom $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$ selektiv abgetrennt.



Schema 3.1.2.3: Alternativer Syntheseweg zum $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$ -Anion.

Weitere Borat-Anionen konnten ausgehend von $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$ durch Umsetzung mit organischen Halogeniden $[\text{Kat}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) hergestellt werden (Schema 3.1.2.4).

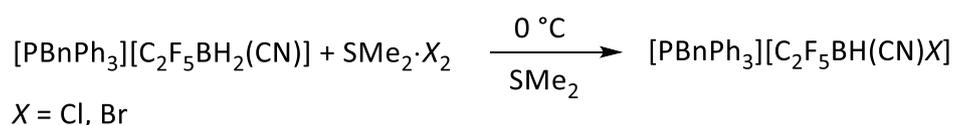


Schema 3.1.2.4: Umsetzung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$ mit organischen Halogeniden.

3.1 Perfluoralkylhydridoborate

Als organische Halogenide wurden Tetramethylammonium-Salze gewählt, da sie komplett wasserfrei zugänglich sind. Die Verwendung von längerkettigen Alkylammoniumfluoriden wurde nicht erwogen, da diese Verbindungen, wie $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$, im lösemittelfreien Zustand eine Hoffmann-artige Eliminierung eingehen.^[73-75] Bei den Reaktionen mit $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ und $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Br}$ wurde zur Reaktionsbeschleunigung die Temperatur auf 35 °C erhöht und vier Tage gerührt. Nach anschließender Isolierung wurden die Produkte $[\text{Me}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{Cl}]$ und $[\text{Me}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{Br}]$ mit einer Ausbeute von 58% und 52% erhalten. Die Reaktion mit $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$ erfolgte umgehend bei Raumtemperatur. Dabei fiel das Produkt als unlöslicher Feststoff in CH_2Cl_2 aus und konnte mit einer Ausbeute von 29% isoliert werden. Das $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{F}]^-$ -Anion erwies sich als hydrolysestabiles Borat, wohingegen die anderen Borate mit Bromid und Chlorid empfindlich auf Luft und Feuchtigkeit reagierten. Das beobachtete Reaktionsverhalten beziehungsweise die Hydrolysestabilität ist vermutlich auf die unterschiedliche Bindungsstärke zwischen Halogenid und Bor-Atom zurückzuführen. Diese Vermutung wird durch die Tatsache unterstützt, dass die analoge Iodid-Verbindung bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen nicht gebildet wurde.

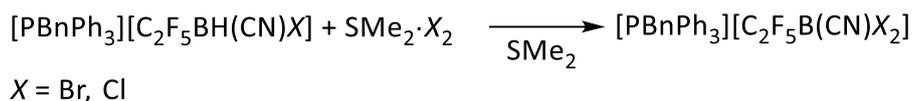
Weitere neue Borat-Anionen konnten ausgehend vom $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$ durch Umsetzung mit $\text{SMe}_2 \cdot \text{Br}_2$ bzw. $\text{SMe}_2 \cdot \text{Cl}_2$ hergestellt werden (Schema 3.1.2.5).



Schema 3.1.2.5: Synthese der $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ -Anionen ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) als $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salz.

Hierbei wurden die $\text{SMe}_2 \cdot \text{X}_2$ -Lösungen ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) bei 0 °C mit $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$ in SMe_2 versetzt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Durch Fällung aus $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ und Waschung mit Et_2O konnten farblose Feststoffe mit einer Ausbeute von 82% bzw. 35% erhalten werden. Diese Verbindungen wurden im Fall von $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Br}]$ mit einer Reinheit von 99% (^{11}B -NMR-spektroskopisch) und im Fall von $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Cl}]$ mit einer Reinheit von 95% (^{11}B -NMR-spektroskopisch) erhalten. Bei der letzteren Verbindung waren 5% $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Cl}_2]$ enthalten. Um diese Nebenprodukte der Form $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{X}_2]^-$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) selektiv herzustellen, wurden die Borate $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]$ mit

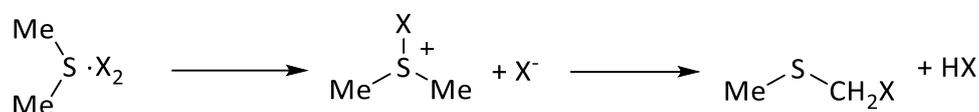
einem Überschuss an $\text{SMe}_2 \cdot \text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) versetzt (Schema 3.1.2.6). Zur vollständigen Umsetzung musste die Temperatur auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ bei $\text{SMe}_2 \cdot \text{Br}_2$ sowie auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ bei $\text{SMe}_2 \cdot \text{Cl}_2$ erhöht werden. Die Isolierung erfolgte analog zu den vorherigen Synthesen als $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salz durch Fällung aus EtOH mit H_2O . Es wurden farblose Feststoffe mit einer Ausbeute von 31% ($[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$) sowie 64% ($[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Cl}_2]^-$) erhalten.



Schema 3.1.2.6: Synthese der $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{X}_2]^-$ -Anionen ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) als $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salze.

Die Reinheit der Verbindungen lag bei 99% ($[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$) bzw. 97% ($[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Cl}_2]^-$) (^{11}B -NMR-spektroskopisch).

Durch den Einsatz von Dimethylsulfid als Lösemittel bilden sich mit den Halogenen zunächst van-der-Waals-Addukte $\text{SMe}_2 \cdot \text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), bei denen „end-on“ das Halogenmolekül an den Schwefel koordiniert. Dies wurde im Fall von $\text{SMe}_2 \cdot \text{Br}_2$ mittels Kristallstrukturanalyse bewiesen^[76, 77] sowie bei $\text{SMe}_2 \cdot \text{I}_2$ durch UV/Vis-Untersuchungen gezeigt.^[9] Im Gegensatz dazu steht die Auffassung, dass eine ionische Bindungssituation nach Schema 3.1.2.7 vorliegen könnte, welches vor allem durch spektroskopische Untersuchungen bei $\text{SMe}_2 \cdot \text{Cl}_2$ festgestellt wurde.^[78]

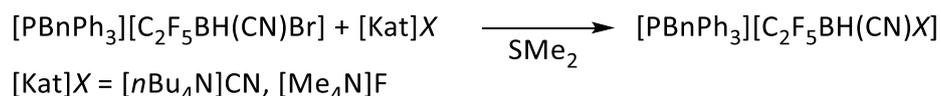


Schema 3.1.2.7: Mögliche Bindungssituation und Zerfall von $\text{SMe}_2 \cdot \text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^[78]

Zudem scheint sich $\text{SMe}_2 \cdot \text{Cl}_2$ bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ unter Eliminierung von Chlorwasserstoff zu zersetzen.^[76] Dies ist möglicherweise der Grund für die unterschiedlichen Reaktivitäten und die deutlich langsamere Reaktion zum $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Cl}_2]^-$ -Anion im Vergleich zum $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$ -Anion. Es konnte jedoch nicht herausgefunden werden, welche Spezies die

eigentliche Reaktion durchführt. Die Reaktionen mit $\text{SMe}_2 \cdot \text{Br}_2$ laufen deutlich schneller ab als mit $\text{SMe}_2 \cdot \text{Cl}_2$, obwohl Chlor gewöhnlich das reaktivere Halogen ist.

Aufgrund der hohen Abgangsgruppengüte des Bromids im $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Br}]^-$ -Anion konnten ausgehend von dieser Verbindung weitere Substitutionen durchgeführt werden (Schema 3.1.2.8).



Schema 3.1.2.8: Synthese von $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]$ und $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]$.

Es wurde ein selektiver Syntheseweg zum $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$ -Anion gefunden, in dem $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Br}]$ mit $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{CN}$ 48 Stunden geheizt wurde. Diese Reaktion wurde in einem geschlossenen Gefäß bei 80 °C mit dem Lösemittel SMe_2 ($T_{\text{Sdp}} = 37 \text{ °C}$)^[79] durchgeführt. In anderen Lösemitteln, wie z. B. THF, war diese Synthese nicht erfolgreich. Bei dieser Reaktion entstand zu 5–10% als Nebenprodukt das $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})(\text{NC})]^-$ -Anion. Dieses Nebenprodukt wurde durch Isomerisierung der Isocyano-Gruppe bei 150 °C innerhalb von drei Stunden in Triglyme erfolgreich isomerisiert. Die Fällung aus EtOH/H₂O lieferte einen farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 54% und einer Reinheit von 99.9% (¹¹B-NMR-spektroskopisch).

$[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]$ konnte durch Umsetzung von $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Br}]$ mit $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$ in SMe_2 selektiv synthetisiert werden. Hierbei wurde das Reaktionsgemisch 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss das Produkt durch Fällung aus EtOH/H₂O isoliert. Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 80% und einer Reinheit von 99.9% (¹¹B-NMR-spektroskopisch) erhalten.

3.1.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die zuvor diskutierten organischen Salze der neuen Borat-Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{X}]^-$, $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}$) und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{X}_2]^-$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) wurden eingehend NMR-spektroskopisch untersucht. Entsprechende ausgewählte Ergebnisse sind in Tabelle 3.1.3.1 vergleichend zusammengefasst. Das ^{11}B -NMR-Signal der verschiedenen Borate verschiebt sich mit steigender Masse des an das Bor-Atom gebundenen Halogenatoms zu niedrigeren Resonanzfrequenzen. Dies ist sowohl bei den $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{X}]^-$ -Anionen ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) als auch bei den $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ -Anionen ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) (Abbildung 3.1.3.1) zu beobachten. Zu erklären ist dieser Trend durch die geringere Abschirmung, die der ^{11}B -Kern durch das Halogenatom erfährt, wenn die Elektronegativität des Halogenatoms in der Reihe $\text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ steigt. Bei den Perfluoralkylhydridocyanoborat-Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$) gibt es keinen eindeutigen Trend für die ^{11}B -NMR-Verschiebung. Jedoch liegen die Verschiebungswerte mit $\delta = -33.0$ bis -33.7 ppm in einem sehr ähnlichen Bereich. Der Einfluss der Cyano-Gruppe sorgt bei den $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ -Anionen ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) für eine Verschiebung hin zu geringeren Resonanzfrequenzen im Vergleich zu den $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{X}]^-$ -Anionen ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), was auch von anderen Perfluoralkylcyanoborat-Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-2$) bekannt ist.^[46] Der Einfluss des Wasserstoffatoms hat einen ähnlichen Effekt auf die ^{11}B -NMR-Verschiebung, da auch im Fall von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) im Vergleich zu $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{X}_2]^-$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) die Resonanzfrequenzen verringert werden.

Tabelle 3.1.3.1: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von $[Kat][C_2F_5BH_2X]$ ($X = F, Br$: $Kat = nBu_4N$; $X = Cl$: $Kat = Et_4N$; $X = CN$: $Kat = PBnPh_3$), $[PBnPh_3][C_2F_5BH(CN)X]$ ($X = F, Cl, Br, CN$) und $[PBnPh_3][C_2F_5BHX_2]$ ($X = Cl, Br$).^[a, b]

Anion	Kation	$\delta(^{11}B)$	$^1J(^{11}B, ^1H)$	$\delta(^{19}F)$		$^3J(^{19}F, ^1H)$	$\delta(^1H)$	$\delta(^{13}C)$		
				$\delta(CF_3)$	$\delta(CF_2)$			$\delta(CF_3)$	$\delta(CF_2)$	$\delta(CN)$
$[C_2F_5BH_2F]^-$ ^[e]	$[nBu_4N]^+$	-4.8	78.6	-83.9	-129.2	19.4	1.46	122.7	n.d.	-
$[C_2F_5BH_2Cl]^-$ ^[e]	$[Et_4N]^+$	-14.5	105.7	-83.3	-123.8	20.9	2.15	122.3	n.d.	-
$[C_2F_5BH_2Br]^-$ ^[e]	$[nBu_4N]^+$	-16.9	105.6	-83.1	-121.1	21.2	2.10	122.2	n.a.	-
$[C_2F_5BH_3]^-$ ^[c]	$[PBnPh_3]^+$	-33.3	84.9	-84.4	-110.9	27.8	0.75	n.d.	n.d.	-
$[C_2F_5BH_2(CN)]^-$ ^[c]	$[PBnPh_3]^+$	-33.7	91.2	-84.7	-118.0	23.8	1.16	122.5	127.2	n.e.
$[C_2F_5BH(CN)_2]^-$ ^[c]	$[PBnPh_3]^+$	-33.0	95.1	-83.9	-122.2	19.2	1.77	121.5	121.8	128.3
$[C_2F_5BH(CN)F]^-$ ^[c]	$[PBnPh_3]^+$	-8.1	106.2	-83.5	-131.0 / -132.8 ^[f]	12.2 / 18.9 ^[f]	2.78	122.1	121.5	132.6
$[C_2F_5BH(CN)Cl]^-$ ^[c]	$[PBnPh_3]^+$	-18.5	111.1	-82.5	-126.0 / -126.5 ^[f]	14.9 / 18.2 ^[f]	2.50	121.9	121.1	n.e.
$[C_2F_5BH(CN)Br]^-$ ^[c]	$[PBnPh_3]^+$	-22.5	114.6	-82.8	-123.2 / -124.2 ^[f]	13.6 / 20.0 ^[f]	2.40	121.7	120.1	n.e.
$[C_2F_5B(CN)F_2]^-$ ^[d]	K^+	-2.7	-	-	-136.3	-	-	-	117.4	129.9
$[C_2F_5B(CN)Cl_2]^-$ ^[c]	$[PBnPh_3]^+$	-8.3	-	-79.9	-127.3	-	-	121.4	117.1	128.3
$[C_2F_5B(CN)Br_2]^-$ ^[c]	$[PBnPh_3]^+$	-17.5	-	-78.9	-122.2	-	-	121.2	115.9	127.5

^[a] δ in ppm, ^[b] Kopplungskonstanten in Hz, ^[c] gemessen in Aceton- d_6 , ^[d] Lit ^[46], ^[e] gemessen in CD_2Cl_2 , ^[f] resultiert aus AB-Spin-System für die CF_2 -Gruppe, n.d. = nicht detektiert, n.a. = nicht aufgelöst, n.e. = nicht eindeutig, da Überlagerung mit Signalen des Kations

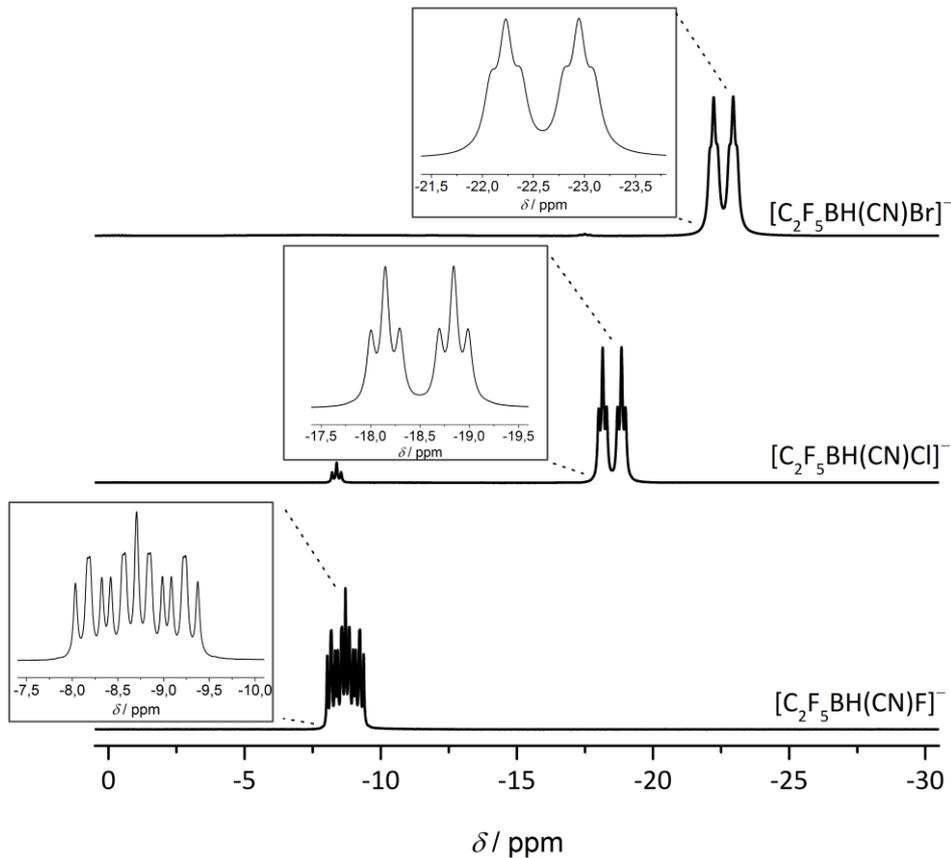


Abbildung 3.1.3.1: ^{11}B -NMR-Spektren von $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).

Die $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$) werden mit zunehmendem Cyanidgehalt in den Anionen größer. Beim $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ -Anion beträgt diese Kopplung 84.9 Hz und steigt beim $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$ -Anion auf 91.2 Hz an. Das $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$ -Anion hat in dieser Reihe die größte Kopplungskonstante mit 95.1 Hz. Ein ähnlicher Trend ist auch bei den $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ -Anionen ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) zu finden. Hierbei steigt die $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante in der Reihe der Halogene von $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$ an. Bei den $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{X}]^-$ -Anionen ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) ist die $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante beim $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{F}]^-$ -Anion mit 78.6 Hz am kleinsten und steigt auf 105.7 Hz beim $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{Cl}]^-$ -Anion an. Das $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{Br}]^-$ -Anion hingegen folgt diesem Trend nicht und hat mit 105.6 Hz eine nahezu identische $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante wie das $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{Cl}]^-$ -Anion.

Die ^{19}F -NMR-Verschiebung der CF_3 -Gruppe der verschiedenen Borate liegt in einem Bereich von -78 bis -85 ppm. Es fällt auf, dass sich diese chemische Verschiebung mit zunehmendem Wasserstoffgehalt der Verbindungen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{2-n}\text{X}_m]^-$ ($n = 0, m = 2; n = 1, m = 1; n = 2, m = 1$) zu geringeren Resonanzfrequenzen verschiebt. Angefangen von -78.9 ppm und -79.9 ppm bei $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Cl}_2]^-$ ist eine Veränderung zu $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Br}]^-$

und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Cl}]^-$ mit -82.8 und -82.5 ppm zu erkennen. Bei $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{Br}]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{Cl}]^-$ sind mit 83.1 und 83.3 ppm noch geringere Resonanzfrequenzen zu finden. Die ^{19}F -NMR-Verschiebung der CF_2 -Gruppe zeigt einen gegenläufigen Trend. Mit zunehmendem Wasserstoffgehalt der Verbindungen werden höhere Resonanzfrequenzen für die ^{19}F -NMR-Verschiebung der CF_2 -Gruppe erhalten. So liegt die Verschiebung von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$ bei -122.2 ppm, von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$ bei -118.0 ppm und beim $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ -Anion bei -110.9 ppm. Die Halogenoborat-Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{2-n}\text{X}_m]^-$ ($n = 0, m = 2; n = 1, m = 1$) weisen alle den gleichen Trend auf, so dass höhere Resonanzfrequenzen in der Reihe der Halogene von $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$ für die Verschiebung der CF_2 -Gruppe im ^{19}F -NMR-Spektrum erhalten werden. Dadurch, dass die Borat-Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) durch die vier unterschiedlichen Substituenten am Bor-Atom ein Chiralitätszentrum besitzen, sind die F-Atome der CF_2 -Gruppe nicht mehr chemisch äquivalent. Es werden AB-Spinsysteme erhalten, die im NMR-Spektrum einen Dacheffekt aufweisen, und zu den Spektren höherer Ordnung zählen (Abbildung 3.1.3.2).^[80] Zur Auswertung dieser Signale wurden die Spektren anhand der gemessenen Daten simuliert (Abbildung 3.1.3.3).

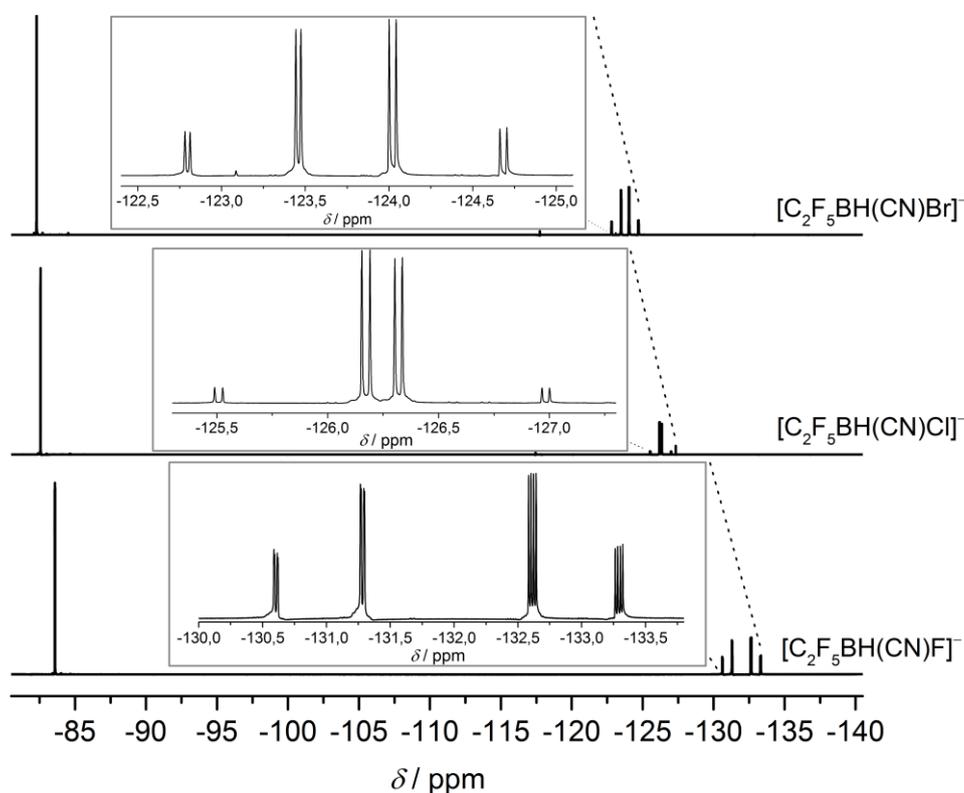


Abbildung 3.1.3.2: Ausschnitt aus den $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).

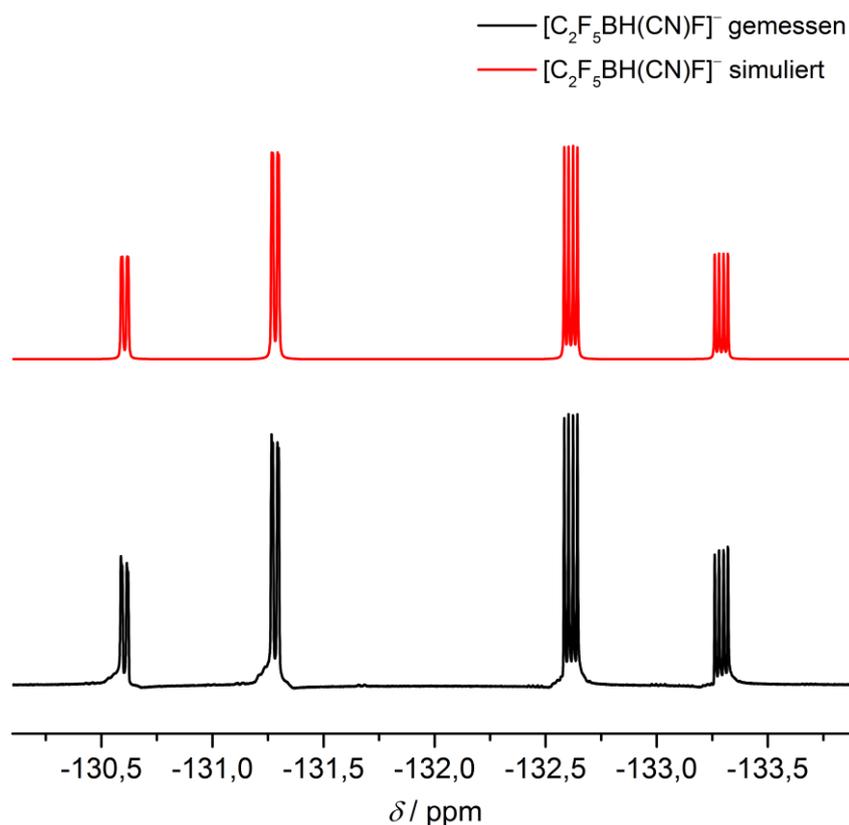


Abbildung 3.1.3.3: Ausschnitt aus dem ¹⁹F{¹¹B}-NMR-Spektrum von [PBnPh₃][C₂F₅BH(CN)F] (schwarz) und das simulierte Spektrum (rot).

Im ¹H-NMR-Spektrum ist bei den [C₂F₅BH_n(CN)_{3-n}]⁻-Anionen ($n = 1-3$) eine Erhöhung der Resonanzfrequenz des B–H-Signals mit steigendem Cyanidgehalt zu beobachten. So ist dieses für das [C₂F₅BH₃]⁻-Anion bei 0.75 ppm zu finden, wohingegen das Signal beim [C₂F₅BH₂(CN)]⁻-Anion bei 1.16 ppm zu finden ist. Das [C₂F₅BH(CN)₂]⁻-Anion folgt diesem Trend mit einem B–H-Signal bei 1.77 ppm im ¹H-NMR-Spektrum. Bei den Perfluoralkylhydridohalogenidoborat-Anionen [C₂F₅BH₂X]⁻ (X = F, Cl, Br) konnten B–H-Signale in einem ähnlichen Verschiebungsbereich von (1.46–2.10 ppm) detektiert werden. Die Resonanzfrequenz der einzelnen Borat-Anionen [C₂F₅BH₂X]⁻ steigt hierbei in der Reihe der Halogene F < Cl < Br an.

Die Verschiebung der Signale für die CF₃-Gruppe liegt bei allen bisher diskutierten Verbindungen in einem sehr engen Bereich von 121.2–122.7 ppm. Die Borat-Anionen [C₂F₅BH₂X]⁻ (X = F, Cl, Br) und [C₂F₅BH(CN)X]⁻ (X = F, Cl, Br) als auch [C₂F₅B(CN)X₂]⁻ (X = Cl, Br) zeigen jeweils eine Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen in der Reihe F < Cl < Br auf. Ein identischer Trend ist für die Verschiebung der Signale der CF₂-Gruppe zu beobachten. Die Verschiebung des Signals der CN-Gruppe von [C₂F₅B(CN)X₂]⁻ (X = F, Cl, Br) liegt zwischen 127.5 und 129.0 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum. Hierbei liegt eine Verschiebung zu niedrigeren

3.1 Perfluoralkylhydridoborate

Resonanzfrequenzen in der Reihe $X = F < Cl < Br$ vor. $[C_2F_5BH(CN)F]^-$ hat eine Verschiebung von 132.6 ppm für das Signal der CN-Gruppe, was im Vergleich zu $[C_2F_5B(CN)X_2]^-$ ($X = F, Cl, Br$) bei deutlich höheren Frequenzen liegt. Abbildung 3.1.3.4 zeigt exemplarisch einen Ausschnitt des $^{13}C\{^{11}B, ^1H\}$ -NMR-Spektrums von $[PBnPh_3][C_2F_5(CN)Cl_2]$, bei dem die Signale der CN-, CF_3 - und der CF_2 -Gruppe zur besseren Übersicht entsprechend eingefärbt wurden. Von $[C_2F_5BH(CN)X]^-$ ($X = Cl, Br$) konnte kein Signal für die CN-Gruppe gefunden werden, da vermutlich das Signal von denen des Kations überlagert wird und dadurch nicht zu identifizieren ist.

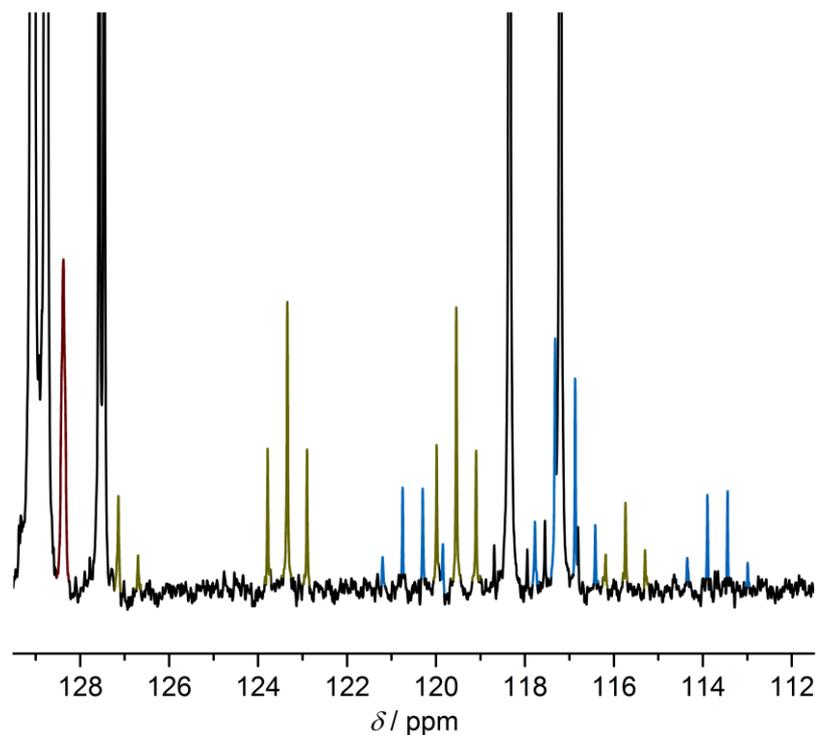


Abbildung 3.1.3.4: Ausschnitt aus dem $^{13}C\{^{11}B, ^1H\}$ -NMR-Spektrum von $[PBnPh_3][C_2F_5B(CN)Cl_2]$. Signale für die CN- Gruppe (rot), CF_3 - (grün) und CF_2 -Gruppe (blau) wurden eingefärbt.

3.1.4 Einkristallstrukturanalysen

Es wurden von den $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salzen der Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$ geeignete Einkristalle für Röntgenbeugungsexperimente durch Abdampfen ihrer Acetonlösungen bei Raumtemperatur erhalten. Weitere experimentelle Daten zu den Beugungsexperimenten sind in den Tabellen 7.1.5 und 7.1.6 im Anhang zu finden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.1.4.1 zusammengefasst. Die Salze des $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ -Anions wurden bereits in der Bachelorarbeit von Leon N. Schneider beschrieben und kristallographisch untersucht.^[70] Die entsprechenden Daten sind zu Vergleichszwecken in Tabelle 3.1.4.1 aufgeführt.

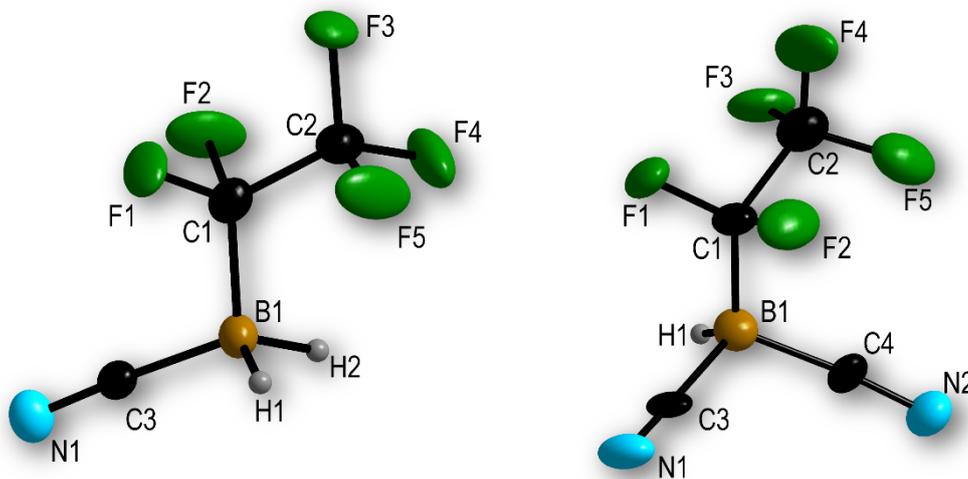


Abbildung 3.1.4.1: Borat-Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$ (links) und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$ (rechts) als $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salz im Festkörper (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Übersichtlichkeit halber wurde das Kation bei dieser Darstellung weggelassen.

Die Verbindung $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kristallstruktur enthält eine Fehlordnung der C_2F_5 -Gruppe, daher werden Bindungslängen und -winkel in diesem Teil des Moleküls nicht diskutiert. Die Verbindung $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]$ kristallisiert hingegen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Bei dieser Kristallstruktur ist das Molekül komplett fehlgeordnet, und die Wasserstoffatome wurden nicht frei verfeinert. Eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel ist anhand dieser Daten daher nicht sinnvoll. Zum Vergleich der Parameter wurden die berechneten Werte herangezogen.

3.1 Perfluoralkylhydridoborate

Tabelle 3.1.4.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$ und $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]$ sowie berechnete Werte.^[a, b]

Parameter	$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$		$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$		$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
d(B1–C1)	1.508(2)	1.619	1.596(4)	1.627	1.48(2)	1.642
d(B1–C3)	-	-	1.592(4)	1.584	1.62(6)	1.586
d(B1–H1)	1.11(2)	1.221	1.10(3)	1.212	0.98 ^[c]	1.208
d(B1–C4)	-	-	-	-	1.58(4)	1.586
d(B1–H2)	1.14(2)	1.220	1.13(3)	1.212	-	-
$\angle(\text{H1–B1–C1})$	108(1)	106.6	110.0(2)	108.4	104(2)	103.9
$\angle(\text{H2–B1–C1})$	105.0(9)	108.6	107.0(1)	108.4	-	-
$\angle(\text{C3–B1–C1})$	109(1)	108.6	109.5(2)	110.6	116(2)	112.5
$\angle(\text{C4–B1–C1})$	-	-	-	-	113(2)	112.5
$\angle(\text{B1–C1–C2})$	118.07	117.7	116.4(2)	115.5	133(1)	120.2

^[a] B3LYP/6-311++(d,p); ^[b] d in Å, \angle in °; ^[c] Bindungslänge bei Verfeinerung eingeschränkt

Die B–C-Bindungslängen in $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$ liegen in einem für Perfluoralkylborate, wie zum Beispiel $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_{3-n}(\text{CN})_n]^-$ ($n = 0-3$), gängigen Bereich.^[46, 81] Die berechneten Werte liegen zum Teil sehr nahe an den experimentell bestimmten Bindungslängen, wie bei d(B1–C3) mit 1.592(4) Å (exp) und 1.584 Å (berechnet) zu sehen ist. Das Bor-Atom ist tetraedrisch von vier Substituenten umgeben und die Bindungswinkel mit $\angle(\text{H1–B1–C1})$ von 110.0(2)° und $\angle(\text{H2–B1–C1})$ von 107.0(1)° entsprechen in der Fehlertoleranz dem idealen Tetraederwinkel von 109.47°. Die $\angle(\text{H1–B1–C1})$ - und $\angle(\text{C3–B1–C1})$ -Bindungswinkel im $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$ -Anion zeigen eine geringe Abweichung vom idealen Tetraederwinkel, jedoch sind diese Daten, bedingt durch die Fehlordnung in der Kristallstruktur, nicht verlässlich. Die berechneten Werte weisen hingegen die gleiche Abweichung auf, was für die experimentell bestimmten Daten spricht. Die bestimmten B–H-Bindungslängen von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$ sind mit d(B1–H1) von 1.10(3) Å sehr ähnlich zu den gemessenen Werten bei $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ als auch bei $[(\text{CF}_3)_3\text{BH}]^-$ mit 1.15(6) Å.^[66] Bei den berechneten B–H-Bindungslängen ist zu erkennen, dass mit zunehmender Anzahl der Cyanogruppen am Bor-Atom die B–H-Bindungslänge kleiner wird. Dieser Trend korreliert mit einer Abnahme des hydridischen Charakters des H-Atoms durch die elektronenziehenden CN-Gruppen.

Es wurden für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]$ durch das Abdampfen einer Acetonlösung erhalten. Der Kristall zeigte bei 123 K eine destruktive Phasenumwandlung, weshalb die Messung bei 150 K durchgeführt wurde. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Sie kristallisiert als Racemat, wobei in Abbildung 3.1.4.2 nur ein Enantiomer zur Übersichtlichkeit dargestellt wurde.

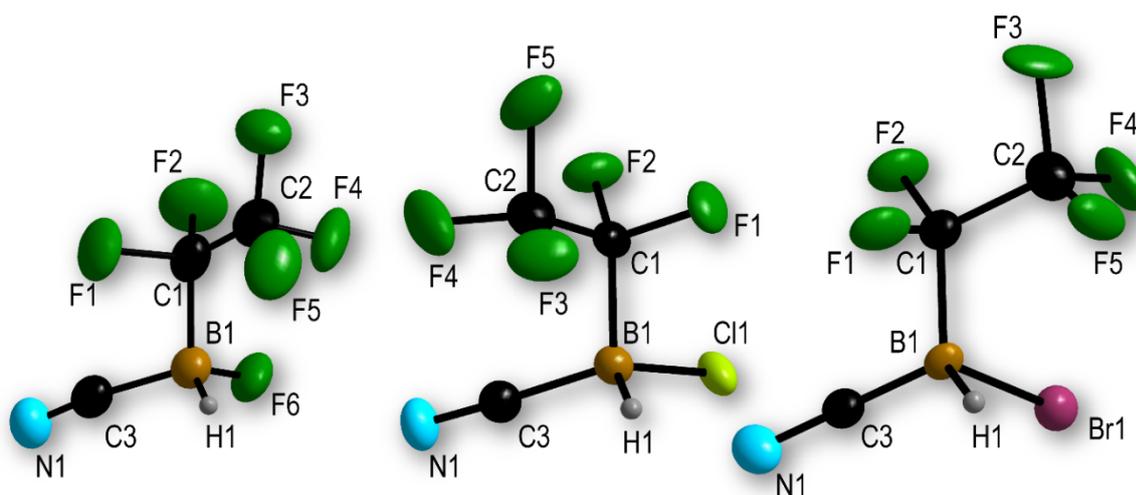


Abbildung 3.1.4.2: Borat-Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) in ihren $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salzen im Festkörper (Schwungungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Übersichtlichkeit halber wurde das Kation bei dieser Darstellung weggelassen.

Tabelle 3.1.4.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]$ $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ sowie berechnete Werte.^[a, b]

Parameter	$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]^-$		$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Cl}]^-$		$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Br}]^-$	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
$d(\text{B1}-\text{C1})$	1.605(19)	1.652	1.612(15)	1.640	1.602(5)	1.636
$d(\text{B1}-\text{C3})$	1.67(2)	1.606	1.59(2)	1.640	1.333(2)	1.575
$d(\text{B1}-\text{H1})$	0.98 ^[c]	1.214	1.00 ^[c]	1.201	1.00 ^[c]	1.197
$d(\text{B1}-\text{X})$	1.51(3)	1.433	1.88(1)	1.914	2.18(5)	2.096
$\angle(\text{H1}-\text{B1}-\text{C1})$	115.8	107.4	110.0(1)	108.5	110.7	109.3
$\angle(\text{C3}-\text{B1}-\text{C1})$	108.2(11)	111.3	110.6(10)	112.5	114.4(8)	109.7
$\angle(\text{X}-\text{B1}-\text{C1})$	102.4(13)	107.4	103.7(7)	108.2	113.5(3)	111.6

^[a] B3LYP/6-311++(d,p); ^[b] d in Å, \angle in °, ^[c] Bindungslänge bei Verfeinerung eingeschränkt

Die Wasserstoffatome wurden nicht frei verfeinert, und die Bindungswinkel wurden bei der Strukturverfeinerung eingeschränkt, um eine stabile Verfeinerung zu erreichen. Folglich sind die in Tabelle 3.1.4.2 gezeigten Winkel mit einem gewissen Fehler behaftet. Dies ist auch daran zu erkennen, dass es eine merkliche Abweichung bei den Bindungswinkeln um das Bor-Atom im Vergleich zu den berechneten Werten gibt. Es wurden von der Verbindung $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Cl}]$ geeignete Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse durch das Abdampfen aus einer EtOH/H₂O-Lösung erhalten. Die Verbindung konnte im Vergleich zum fluorierten Analogon bei 100 K gemessen werden, da hier keine Phasenumwandlung bei tiefen Temperaturen auftrat. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Wie bei $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]$ kristallisiert diese Verbindung als Racemat mit entsprechender Fehlordnung des anderen Enantiomers in der Elementarzelle. Die Wasserstoffatome wurden auch hier nicht frei verfeinert.

Die Verbindung $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Br}]$ wurde bei 100 K vermessen und kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Entsprechende Einkristalle wurden durch langsames Abdampfen einer EtOH/H₂O-Lösung erhalten. Die Wasserstoffatome wurden auch hier nicht frei verfeinert, und die Verbindung kristallisiert analog zu den beiden vorangegangenen Verbindungen als Racemat. Es ist anhand der berechneten Werte zu erkennen, dass in den zuvor genannten Verbindungen die B–H-Bindungslängen in der Reihe der Halogene $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ am Bor-Atom abnehmen.

Zudem nehmen die B–X-Bindungslängen ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) mit zunehmender Masse der Halogene erwartungsgemäß zu. Dies ist auf die Vergrößerung der Atomradien der Halogenatome in der Reihung $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ zurückzuführen. Die anderen Bindungslängen liegen, verglichen mit ihren berechneten Werten, in einem ähnlichen Bereich. Einzige Ausnahme ist die B1–C3-Bindung im $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Br}]^-$ -Anion, was auf die Einschränkungen bei der Verfeinerung der Kristallstruktur zurückzuführen ist.

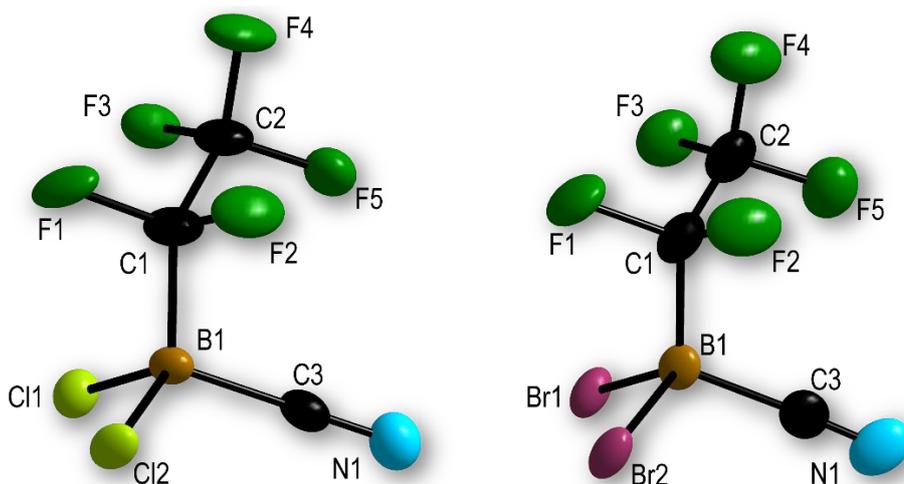


Abbildung 3.1.4.3: Borat-Anionen $[C_2F_5B(CN)X_2]^-$ $X = Cl, Br$ in ihren $[PBnPh_3]^+$ -Salzen im Festkörper (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Übersichtlichkeit halber wurde das Kation bei dieser Darstellung weggelassen.

Für die Verbindungen $[PBnPh_3][C_2F_5B(CN)Cl_2]$ und $[PBnPh_3][C_2F_5B(CN)Br_2]$ wurden Einkristalle für Beugungsexperimente durch langsames Abdampfen einer EtOH/H₂O-Lösung erhalten (Abbildung 3.1.4.3). Das Borat-Anion $[C_2F_5B(CN)Br_2]^-$ kristallisiert fehlordnungsfrei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das $[C_2F_5B(CN)Cl_2]^-$ -Anion hingegen enthält eine Fehlordnung in der C₂F₅-Gruppe, jedoch kristallisiert es auch in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Beide Kristallstrukturen wurden bei 100 K bestimmt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.1.4.3. vergleichend zusammengestellt.

Tabelle 3.1.4.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von $[PBnPh_3][C_2F_5B(CN)X_2]$ ($X = Cl, Br$) sowie berechnete Werte.^[a, b]

Parameter	$[C_2F_5B(CN)Cl_2]^-$		$[C_2F_5B(CN)Br_2]^-$		$[C_2F_5B(CN)F_2]^-$	
	exp.	ber.	exp.	ber.	ber.	ber.
d(B1–C1)	1.637 ^[c]	1.654	1.636(7)	1.650	1.669	
d(B1–C3)	1.615 ^[c]	1.581	1.630(8)	1.569	1.623	
d(B1–X1)	1.844 ^[c]	1.887	2.022(6)	2.062	1.412	
d(B1–X2)	1.870 ^[c]	1.889	2.033(5)	2.067	1.409	
∠(C3–B1–C1)	109.9(1)	111.7	111.5(4)	112.5	111.2	
∠(X1–B1–C1)	111.4(1)	110.5	111.8(3)	111.1	109.2	

^[a] B3LYP/6-311++(d,p); ^[b] d in Å, ∠ in °, ^[c] Bindungslänge bei Verfeinerung eingeschränkt

Sowohl die experimentell bestimmten als auch die berechneten B1–C1-Bindungslängen sind bei beiden Verbindungen mit 1.637 Å und 1.636 Å sehr ähnlich. Zudem liegen die B–X-Abstände ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) in einem typischen Bereich verglichen mit $d(\text{B–Cl})$ (1.861(6) Å) in $[(\text{CF}_3)_3\text{BCl}]^-$ und $d(\text{B–Br})$ (2.03(2) Å) in $[(\text{CF}_3)_3\text{BBr}]^-$.^[82] Der $d(\text{B–X})$ -Abstand nimmt mit zunehmender Masse des Halogenatoms zu, da der Atomradius mit höherer Masse größer wird. Dieser Trend wurde auch anhand der berechneten Bindungslängen bestätigt. Das Bor-Atom ist in beiden Verbindungen tetraedrisch koordiniert, und die Winkel um das Bor-Atom liegen sehr nahe am idealen Tetraederwinkel von 109.47°. Die Abweichung ist in beiden Verbindungen jedoch fast gleich groß mit $\angle(\text{X1–B1–C1})$ von 111.4(1)° in $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Cl}_2]^-$ und 111.8(3)° in $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$. Die berechneten $\angle(\text{X1–B1–C1})$ zeigen mit 110.5° ($[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Cl}_2]^-$) und 111.1° ($[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$) ähnliche Werte. Zudem ist ein Anstieg des berechneten $\angle(\text{X1–B1–C1})$ -Winkels von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{X}_2]^-$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) in der Reihe $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$ zu beobachten. Dieses Verhalten ist auch auf den Größenunterschied der Halogenatome zurückzuführen, da es hier eine sterische Wechselwirkung mit den Fluoratomen der CF_2 -Gruppe gibt.

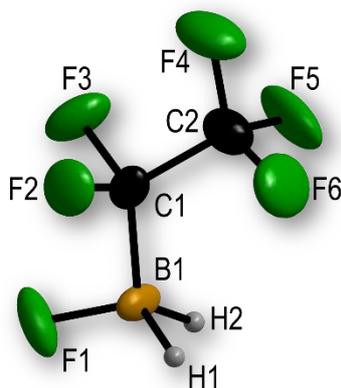


Abbildung 3.1.4.4: Borat-Anion $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{F}]^-$ im $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$ -Salz im Festkörper (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Übersichtlichkeit halber wurde das Kation bei dieser Darstellung weggelassen.

In Abbildung 3.1.4.4 ist das Borat-Anion $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{F}]^-$ als $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$ -Salz zu sehen. Diese Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Tabelle 3.1.4.4 sind ausgewählte Bindungsparameter und -winkel vergleichend dargestellt. In der Kristallstruktur liegt eine Fehlordnung in der BH_2F -Gruppe vor. Zur Verfeinerung wurden daher B–H- und B–F-Bindungslängen und -winkel eingeschränkt. Sie sind somit nur bedingt aussagekräftig. Zum Vergleich wurden berechnete Werte herangezogen. Die berechneten Bindungslängen stimmen gut mit den gemessenen überein.

Lediglich bei den Bindungswinkeln gibt es Abweichungen, welche auf die Fehlordnung in der Kristallstruktur zurückzuführen sind. Die berechneten B–C-Bindungslängen sind im $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{X}]^-$ -Anion ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) nahezu identisch. Bei den B–X-Bindungslängen ist, wie zuvor diskutiert, der B–X-Abstand umso größer, je höher die Größe des Atomradius / der molaren Masse des Halogenatoms ist. Der B–H-Abstand ist im $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{F}]^-$ -Anion am größten und beim $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{X}]^-$ -Anion ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) sehr ähnlich. Gemischte Perfluoralkylhydridofluoroborate sind in der Literatur bislang unbekannt. Das einfache Borat-Anion $[\text{HBF}_3]^-$ ist jedoch strukturell charakterisiert.^[83] Der B–F-Abstand beträgt in dieser Verbindung 1.398(4) Å und der B–H-Abstand 1.13(3) Å und liegt somit in einem ähnlichen Bereich wie beim $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{F}]^-$ -Anion.

Tabelle 3.1.4.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{F}]$ sowie berechnete Werte von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{X}]^-$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).^[a, b]

Parameter	$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{F}]^-$		$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{Cl}]^-$	$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{Br}]^-$
	exp.	ber.	ber.	ber.
d(B1–C1)	1.612(5) ^[c]	1.645	1.627	1.623
d(B1–X1)	1.40(2) ^[c]	1.453	1.937	2.117
d(B1–H1)	1.20(2) ^[c]	1.223	1.206	1.202
d(B1–H2)	1.10(2) ^[c]	1.222	1.206	1.202
∠(H1–B1–C1)	116.0(9)	105.2	109.1	109.9
∠(X1–B1–C1)	104.0(5)	109.7	108.7	108.7

^[a] B3LYP/6-311++(d,p); ^[b] d in Å, ∠ in °, ^[c] Bindungslänge bei Verfeinerung eingeschränkt

3.1.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Ausgewählte schwingungsspektroskopische Daten der Salze der Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 0-3$), $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{F}]^-$, $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{X}_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) sind in Tabelle 3.1.5.1 zusammengefasst. Die charakteristische B–H-Schwingung der Salze der Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$) liegt im Bereich von $2291-2421 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei ist ein Trend zu erkennen, bei dem die Wellenzahl der B–H-Bande mit zunehmendem Cyanid-Anteil im Anion größer wird. Das heißt, dass die B–H-Bindung im Molekül stärker wird. Dies korreliert mit dem abnehmenden hydridischen Charakter der B–H-Bindung mit steigender Zahl der Cyano-Gruppen. Zudem wird dies durch eine kleiner werdende B–H-Bindungslänge mit zunehmendem Cyanid-Anteil unterstützt, was in Kapitel 3.1.4 diskutiert wird. Die berechneten Bandenpositionen zeigen den gleichen Trend auf. Die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingungen werden bei größeren Wellenzahlen mit kleiner werdendem Wasserstoffanteil im Molekül detektiert. Dies ist zudem aus den berechneten Werten zu entnehmen.

In den Salzen der Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) wurden charakteristische $\nu(\text{B-H})$ -Schwingungen gefunden, welche im Vergleich zu den Salzen der Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-2$) etwas höhere Wellenzahlen aufweisen. Die Lage der $\nu(\text{B-H})$ -Schwingungsbanden in den Salzen von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$ sind mit 2385 cm^{-1} und 2388 cm^{-1} sehr ähnlich. Dies bedeutet, dass die Stärke der B–H-Bindung in beiden Verbindungen nahezu identisch ist. Zudem ist ein Trend bei $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) in der Reihe $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$ zu erkennen, bei dem die $\nu(\text{B-H})$ -Schwingung zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Ein ähnlicher Trend ist bei der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingung zu beobachten. Die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingungsbanden bei den Salzen der Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{X}_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) sind im Vergleich zu den Salzen von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zu höheren Wellenzahlen verschoben. Es ist jedoch sowohl bei den experimentellen als auch bei den berechneten Werten von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{X}_2]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) kein großer Unterschied in der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingungsbande untereinander festzustellen.

Die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingungsbanden von ähnlichen Cyanoborat-Anionen, wie dem $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ oder dem $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion, liegen mit 2221 cm^{-1} und 2234 cm^{-1} bei ähnlichen Wellenzahlen wie die zuvor diskutierten Verbindungen.^[2, 12] Dies ist auch der Fall bei Perfluoralkylcyanoboraten, wie zum Beispiel dem $[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})\text{F}_2]^-$ -Anion, das mit 2209 cm^{-1} die gleiche Wellenzahl für die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingungsbande aufweist wie das $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$ -Anion.^[46]

Tabelle 3.1.5.1: Ausgewählte schwingungsspektroskopische Daten der Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$); $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$); $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{F}]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{X}_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) in verschiedenen Salzen.^[a]

Anion	Kation	IR		Raman		berechnet	
		$\tilde{\nu}(\text{CN})$ exp.	$\tilde{\nu}(\text{BH})$ exp.	$\tilde{\nu}(\text{CN})$ exp.	$\tilde{\nu}(\text{BH})$ exp.	$\tilde{\nu}(\text{CN})$ ber. ^[b]	$\tilde{\nu}(\text{BH})$ ber. ^[b]
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ ^[69]	$[\text{PBnPh}_3]^+$	-	2291	-	n.e.	-	2363 2375 2375
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	n.e.	2388	2187	2386	2273	2430 2446
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	2209	2421	2209	2425	2296 2298	2466
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ ^[46]	K^+	n.a.	-	2236 2232	-	2314 2316	-
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{F}]^-$	$[\text{nBu}_4\text{N}]^+$	-	2300 2246	-	n.b.	-	2351 2358
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	n.e.	2385	2195	2390	2287	2422
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Cl}]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	n.e.	2439	2204	2442	2293	2514
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Br}]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	n.e.	2452	2203	2454	2293	2545
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{F}_2]^-$ ^[46]	K^+	n.a.	-	2233	-	2303	-
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Cl}_2]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	n.e.	-	2210	-	2307	-
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	n.e.	-	2214	-	2304	-

^[a]Bandenposition in cm^{-1} , ^[b]B3LYP/6-311++(d,p), n.e. = nicht eindeutig, n.a. = nicht angegeben, n.b. = nicht bestimmt

3.1 Perfluoralkylhydridoborate

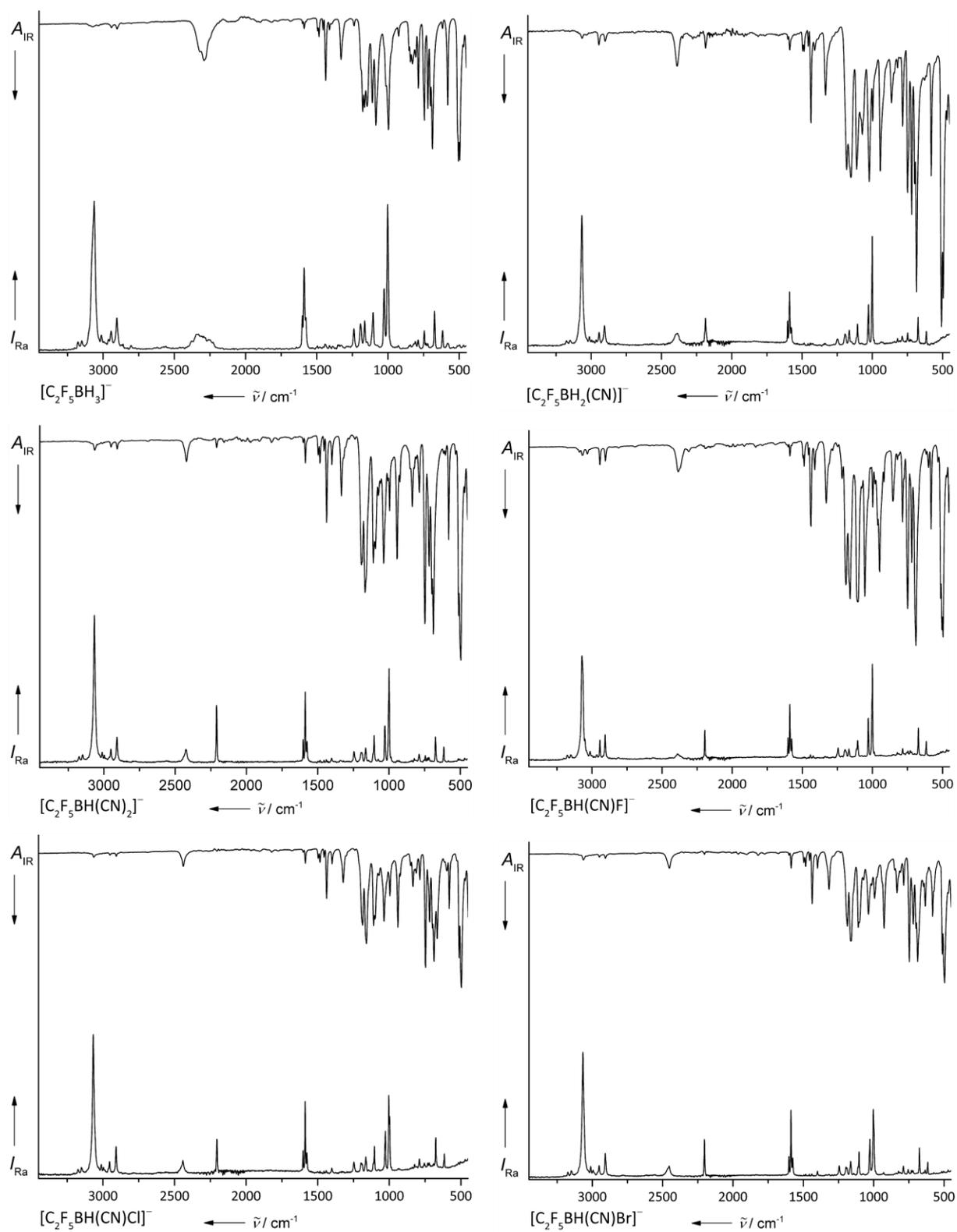


Abbildung 3.1.5.1: IR- und Raman-Spektren von $[C_2F_5BH_n(CN)_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$) und $[C_2F_5BH(CN)X]^-$ ($X = F, Cl, Br$) als $[PnPh_3]^+$ -Salze.

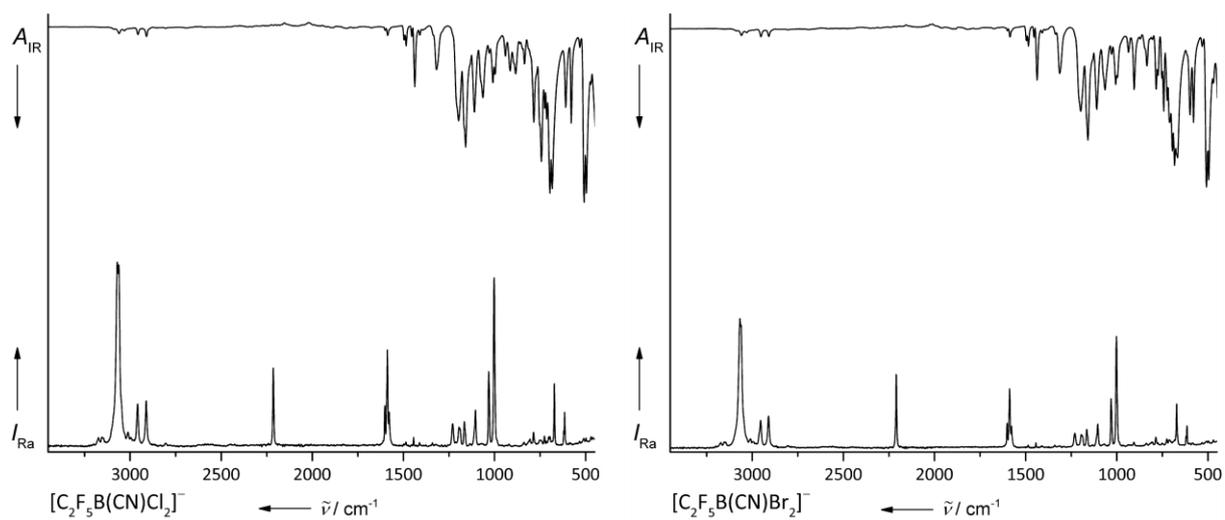


Abbildung 3.1.5.1 (Fortsetzung): IR- und Raman-Spektren von $[C_2F_5B(CN)X_2]^-$ ($X = Cl, Br$) als $[PbPh_3]^+$ -Salz.

3.1.6 Thermische Untersuchungen

Die synthetisierten $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salze der Borat-Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 0-3$), $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{X}_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) wurden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC, engl. *differential scanning calorimetry*) hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften hin untersucht. Zusätzlich wurde ein optisches Schmelzpunktgerät verwendet, um die Interpretation der mit der DSC gefundenen Effekte zu verifizieren. In Tabelle 3.1.6.1 sind entsprechende Ergebnisse vergleichend dargestellt.

Tabelle 3.1.6.1: Ausgewählte thermische Daten der Salze von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$), $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{X}_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).

Anion	Kation	Schmelzpunkt [°C] ^[a]	Zersetzung [°C] ^[a]
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ ^[69]	$[\text{PBnPh}_3]^+$	128	176
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	150	280
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	106	299
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})_3]^-$ ^[46]	K^+	190	350
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	122	281
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Cl}]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	96	263
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Br}]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	100	253
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{F}_2]^-$ ^[46]	K^+	-	270
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Cl}_2]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	96	303
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	100	263

^[a]Onset-Werte

Es ist ein Anstieg der thermischen Stabilität der Borat-Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$) mit zunehmender Anzahl der Cyano-Gruppen im Molekül zu erkennen. So hat das $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ -Anion eine Schmelztemperatur von 128 °C als $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salz und eine Zersetzungstemperatur von 176 °C. $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$ besitzt eine höhere Schmelztemperatur von 150 °C und eine Zersetzungstemperatur von 280 °C, was im Vergleich zur vorherigen Verbindung eine Erhöhung der Stabilität von über 100 °C bedeutet.

Tabelle 3.1.6.2: Ausgewählte thermische Daten zu Vergleichszwecken.^[a]

Verbindung	Schmelzpunkt	Zersetzungspunkt
[PBnPh ₃][BH ₂ (CN) ₂]	110 °C	287 °C
[PBnPh ₃][BH ₃ (CN)]	173 °C	245 °C

^[a]Onset-Werte

Dies ist auf den stabilisierenden Effekt der Cyano-Gruppe zurückzuführen, was auch bei den K⁺-Salzen von [C₂F₅BF_n(CN)_{3-n}]⁻ (n = 1–3) beobachtet worden ist.^[46] Das [C₂F₅BH(CN)₂]⁻-Anion fällt ein wenig aus der Reihe, da es eine hohe Zersetzungstemperatur von 299 °C aufweist, jedoch die Schmelztemperatur mit 106 °C deutlich unter der entsprechenden Temperatur von [C₂F₅BH₂(CN)]⁻ liegt. Die C₂F₅-Gruppe hat einen ähnlichen Effekt auf die thermische Stabilität wie die Cyano-Gruppe. Dies ist besonders an den Zersetzungstemperaturen von [PBnPh₃][BH₃(CN)] mit 245 °C und von [PBnPh₃][C₂F₅BH₂(CN)] mit 268 °C zu erkennen. Aus dem Einfluss der Pentafluorethylgruppe resultiert hierbei eine Erhöhung der thermischen Stabilität gegen Zersetzung um 23 °C. [PBnPh₃][C₂F₅BH₃] hat im Vergleich mit dem Salz des [BH₃(CN)]⁻-Anions eine höhere Schmelz- (173 °C) und Zersetzungstemperatur (245 °C). Dies bedeutet, dass die Cyano-Gruppe im Vergleich zur Pentafluorethylgruppe offenbar einen deutlich größeren Einfluss auf die Stabilität hat. Des Weiteren konnte ein klarer Trend bei den Salzen der [C₂F₅BH(CN)X]⁻ und [C₂F₅B(CN)X₂]⁻-Anionen (X = F, Cl, Br) beobachtet werden. Hierbei nimmt die Zersetzungstemperatur in der Reihe der Halogene X = F > Cl > Br ab. Die Zersetzungstemperatur des [C₂F₅BH(CN)F]⁻-Anions liegt bei 281 °C, die des [C₂F₅BH(CN)Cl]⁻-Anions bei 263 °C und die des [C₂F₅BH(CN)Br]⁻-Anions bei 253 °C. Dieser Trend passt sehr gut zu den Bindungslängen der B–X-Bindungen, die in der gleichen Reihung zunehmen (Kapitel 3.1.4, Tabelle 3.1.4.3). Die Schmelztemperaturen der Verbindungen [C₂F₅BH(CN)X]⁻ mit X = Cl, Br sind sehr ähnlich und liegen bei 96 °C bzw. 100 °C. Zudem hat der Austausch eines weiteren Halogenatoms keinen Einfluss auf die Schmelztemperatur, da die Salze der Anionen [C₂F₅BH(CN)X]⁻ (X = Cl, Br) und [C₂F₅B(CN)X₂]⁻ (X = Cl, Br) identische Temperaturen bei den Messungen aufweisen. Bei den Zersetzungstemperaturen ist dies jedoch nicht zu beobachten, da für die Anionen [C₂F₅BH(CN)X]⁻ (X = Cl, Br) niedrigere Werte im Vergleich zu [C₂F₅B(CN)X₂]⁻ (X = Cl, Br) gemessen worden.

3.1.7 Elektrochemische Eigenschaften

Die Salze der Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 0-3$), $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{X}_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) wurden mittels Cyclovoltammetrie auf ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden die $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salze dieser Anionen in Acetonitril verwendet. In Tabelle 3.1.7.1 ist eine Übersicht ausgewählter Daten zusammengestellt.

Tabelle 3.1.7.1: Ausgewählte elektrochemische Daten der $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salze der Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 0-3$), $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{X}_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) sowie $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{BH}_3(\text{CN})]^-$.

Anion	Kation	E_a [V]	E_{pa} [V]	E_c [V]	E_{pc} [V]	ΔE [V] ^[a]
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	0.7	0.9	-2.0	-2.1	2.7
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$ ^[b]	$[\text{PBnPh}_3]^+$	1.4	2.0	-2.0	-2.2	3.4
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	2.2	3.0	-2.1	-2.2	4.3
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]^-$ ^[b]	$[\text{PBnPh}_3]^+$	1.6	2.0	-2.0	-2.1	3.6
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Cl}]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	1.7	2.0	-1.9	-2.1	3.6
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Br}]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	1.8	2.0	-2.0	-2.1	3.8
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Cl}_2]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	2.4	2.8	-2.1	-2.2	4.5
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	2.1	2.8	-2.1	-2.2	4.2
$[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	1.0	1.5	-2.0	-2.2	3.0
$[\text{BH}_3(\text{CN})]^-$	$[\text{PBnPh}_3]^+$	0.4	0.6	-2.0	-2.1	2.4

^[a] $\Delta E = (-E_c + E_a)$; ^[b] In den Cyclovoltammogrammen sind relativ zueinander starke Anstiege des Stroms im Vorfeld des Oxidationspeaks festzustellen.

Die Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgte durch zwei Methoden. Es wurde eine Tangente an die Steigung der Oxidations- bzw. Reduktionswellen angelegt und damit der Schnittpunkt mit der x-Achse bei $y = 0$ A bestimmt. Dieser wurde dann als E_a bzw. E_c angegeben. Bei der zweiten Auswertungsmethode wurden die Extremwerte der jeweiligen Oxidations- bzw. Reduktionswelle bestimmt und als Peak-Potential E_{pa} bzw. E_{pc} angegeben.

Im direkten Vergleich der Cyclovoltammogramme von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$) ist zu erkennen, dass die elektrochemische Stabilität sich nur im anodischen Teil der Messung unterscheidet. Dies ist auf das stets gleiche Kation $[\text{PBnPh}_3]^+$ zurückzuführen, da dies bestimmend für die Stabilität gegen Reduktion ist. So liegen die Reduktionspotentiale E_c zwischen -2.0 bis -2.1 V. Der anodische Teil der Messung wird von den Eigenschaften des Anions bestimmt. Hierbei ist ein deutlicher Unterschied zwischen den verwendeten Borat-Anionen zu erkennen. Bei den Verbindungen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$) ist ein steigendes Oxidationspotential (E_a) mit zunehmender Anzahl an Cyano-Gruppen am Bor-Atom erkennbar. Zu vergleichenden Zwecken wurden zudem die Borat-Anionen $[\text{BH}_3(\text{CN})]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ untersucht. Hierbei ist zu erkennen, dass die C_2F_5 -Gruppe einen um 0.3 V höheren Stabilisierungseffekt als die Cyano-Gruppe aufweist. Dies kann direkt aus den Oxidationspotentialen von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ und $[\text{BH}_3(\text{CN})]^-$ entnommen werden. Bei $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ beträgt $E_a = 0.7$ V und bei $[\text{BH}_3(\text{CN})]^-$ beträgt $E_a = 0.4$ V. Dies bedeutet gleichzeitig, dass das $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ -Anion ein schwächeres Reduktionsmittel ist als das $[\text{BH}_3(\text{CN})]^-$ -Anion, welches seit den 1960er-Jahren als Reduktionsmittel bekannt ist und heute als kommerziell erwerbliches Reduktionsmittel vertrieben wird.^[53, 54]

Die Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Cyano-Gruppe im $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ -Anion resultiert in einer Verdopplung des Oxidationspotentials von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$ ($E_a = 1.4$ V). Ein ähnlicher Trend ist schon von anderen Hydridocyanoboraten, wie $[\text{BH}_{4-n}(\text{CN})_n]^-$ ($n = 0-4$), bekannt.^[12, 58, 59] Hierbei sinkt die Hydridonorfähigkeit der Hydridoborate mit zunehmender Anzahl an Cyano-Gruppen im Molekül. Wie bereits erwähnt, ist das Wasserstoffatom von $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ sogar protisch, und das Anion lässt sich zu $\text{B}(\text{CN})_3^{2-}$ deprotonieren.^[59] Wird ein weiteres H-Atom durch eine Cyano-Gruppe im $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$ -Anion ersetzt, wird ein Oxidationspotential (E_a) von 2.2 V für $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$ erhalten. Hierbei hat sich die Hydridonorfähigkeit analog zu $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ umgekehrt, was durch Deprotonierung des Wasserstoffatoms durch Kaliumhydrid bewiesen wurde. Es konnte jedoch mit Ausnahme von Wasserstoff kein Deprotonierungs-Produkt nachgewiesen werden.^[84]

Die Peak-Potentiale von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$) zeigen einen identischen Trend zu den zuvor diskutierten Ergebnissen. Es ist jedoch auffällig, dass sich die Peak-Potentiale im anodischen Bereich (E_{pa}) mit zunehmender Anzahl an Cyano-Gruppen am Bor-Atom um genau 1.0 V unterscheiden. In Abbildung 3.1.7.1 sind die Cyclovoltammogramme der bisher diskutierten Perfluoralkylcyanohydridoborate vergleichend dargestellt.

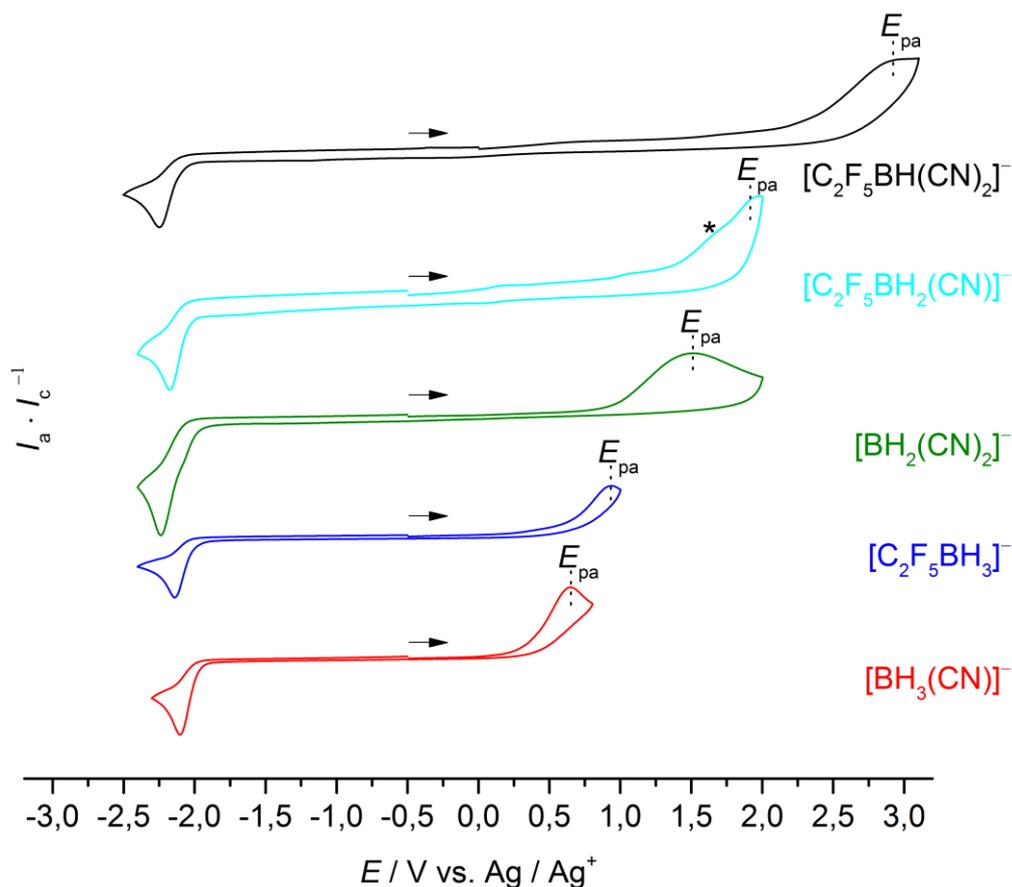


Abbildung 3.1.7.1: Cyclovoltammogramme von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$) und $[\text{BH}_n(\text{CN})_{4-n}]^-$ ($n = 2-3$) als $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salze. (GC-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO₃-Referenzelektrode in 0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Acetonitril-Lösung. Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s). * (Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass hier die Oxidation des Anions zu sehen ist. Möglicherweise handelt es sich um die Auswirkung einer Doppelschicht.)

Im Vergleich zum Oxidationspotential des $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$ -Anions mit $E_a = 1.4$ V bewirkt ein formaler Austausch eines Wasserstoffatoms gegen ein Halogenatom einen weiteren stabilisierenden Effekt. Hierbei scheint es einen Unterschied in Bezug auf die elektrochemische Stabilität zwischen einer Cyano-Gruppe und einem Halogenatom in diesem System zu geben, da das Borat-Anion $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$ mit $E_a = 2.2$ V ein höheres Oxidationspotential als die Borat-Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) aufweist. Die Halogenoborat-Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) sind in Bezug auf die Reduktion durch das $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Kation bestimmt und weisen daher das gleiche Reduktionspotential wie die zuvor diskutierten Verbindungen von $E_c = -2.1$ bis -2.2 V auf. Im anodischen Bereich sind sie jedoch mit 1.6–1.8 V durchaus stabil. Es ist zudem zu erkennen, dass das Oxidationspotential von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]^-$ mit $E_a = 1.6$ V zum $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Br}]^-$ mit $E_a = 1.8$ V zunimmt. Ein analoger Trend, bei dem die elektrochemische Stabilität in Abhängigkeit der Liganden in der Reihe

F < Cl < Br < I zunimmt, ist bei $\text{closo-}[B_{12}X_{12}]^{2-}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) beschrieben.^[85, 86] Dieser Trend ist gegensätzlich zu den thermischen Eigenschaften, da die Zersetzungstemperaturen dieser Anionen in der Reihe der Halogene $X = \text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ abnehmen (Kapitel 3.1.6). Die Peak-Potentiale E_{pa} dieser Verbindungen zeigen jedoch, dass sich diese Verbindungen in den Oxidationspotentialen nicht merklich unterscheiden, was dem zuvor beobachteten Trend ein wenig widerspricht. Vermutlich kommt die Zunahme der Oxidationspotentiale in der Reihe der Halogene $X = \text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ aufgrund von Ablagerungseffekten an der Arbeitselektrode und dadurch bedingten Messungenauigkeiten zustande. Die Salze der Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{X}_2]^-$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) waren deutlich stabiler als die zuvor diskutierten Halogenoborat-Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Die elektrochemische Stabilität nimmt von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Cl}_2]^-$ mit $E_a = 2.4 \text{ V}$ im Vergleich zu $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$ mit $E_a = 2.1 \text{ V}$ ab. Der Unterschied zu den entsprechenden $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ -Anionen ist mit ca. 0.3–0.6 V bei E_a deutlich erkennbar. Dies bedeutet, dass nicht nur die Anzahl der C_2F_5^- sowie der Cyano-Gruppen die Stabilität von Hydridoboraten erhöht, sondern auch die Abnahme der Anzahl der Wasserstoffatome am Bor-Atom.

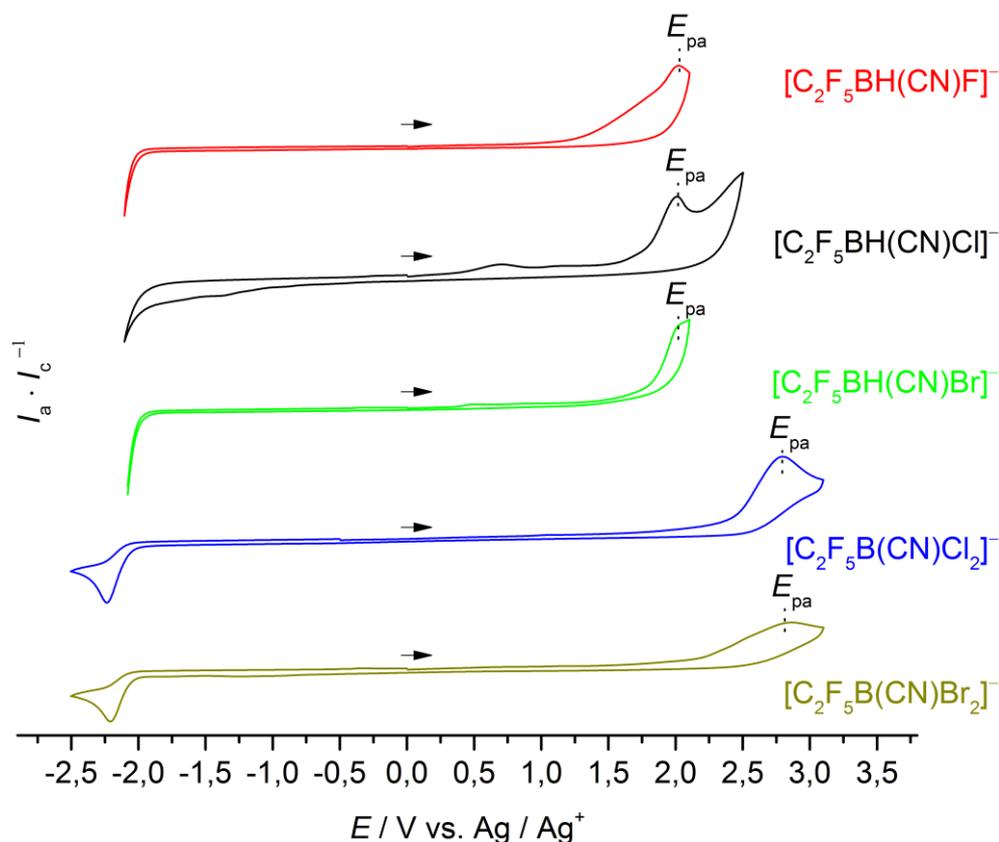


Abbildung 3.1.7.2: Cyclovoltammogramme von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{X}_2]^-$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) als $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salze. (GC-Arbeitselektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode in 0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Acetonitril-Lösung. Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s

3.2 Ionische Flüssigkeiten mit Perfluoralkylboraten

3.2.1 Einführung

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind seit Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt. Die erste IL wurde 1914 von Paul Walden mit Ethylammoniumnitrat $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ synthetisiert.^[87] Sie besitzen im Gegensatz zu klassischen geschmolzenen Salzen einen Schmelzpunkt, der definitionsgemäß kleiner als 100 °C ist.^[43] Ende der 1970er-Jahre wurden Ionische Flüssigkeiten auf Basis von Chloraluminat-Ionen hergestellt, welche die ersten „Raumtemperatur Ionische Flüssigkeiten“ darstellten.^[88, 89] Mit dieser Entdeckung wurden langsam die Anwendungsgebiete dieser Substanzklasse ersichtlich. Erstmals Ende der 1980er-Jahre wurde eine Ionische Flüssigkeit bei einer Friedel-Crafts-Reaktion als Lösemittel und Katalysator verwendet.^[90] Heutzutage haben Ionische Flüssigkeiten als Lösemittel industrielle Bedeutung und sind aufgrund ihrer Löslichkeitseigenschaften und ihrem verschwindend geringen Dampfdruck beliebt.^[91] Vor allem elektrochemische Anwendungen als Elektrolyt im Bereich der Batterietechnik, der Superkondensatoren und Brennstoffzellen stehen momentan im Fokus der Forschung.^[92-94] Gängige Kationen für Ionische Flüssigkeiten sind unter anderem Imidazolium-, Pyridinium-, Phosphonium- und Tetraalkylammonium-Ionen (Abbildung 3.2.1.1).^[43] Aufgrund der großen Variationsmöglichkeiten zwischen Anion und Kation werden Ionische Flüssigkeiten auch als „Designer Solvents“ bezeichnet, was bedeutet, dass sich die Eigenschaften der Salze für viele Anwendungsbereiche optimieren lassen.^[47] In dieser Arbeit wurde für die Synthese von Ionischen Flüssigkeiten das Kation 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMIm) verwendet.

Perfluoralkylborate eignen sich aufgrund ihrer chemischen Stabilität und schwachen Koordinationseigenschaft als Anionen in Ionischen Flüssigkeiten. Sie wurden in den vergangenen Jahren eingehend untersucht.^[46, 71, 81, 95-98]

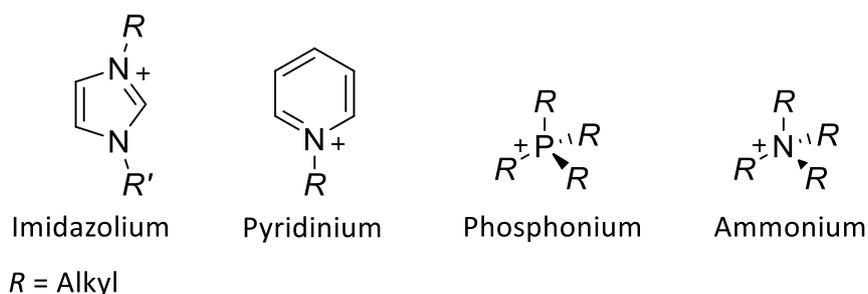
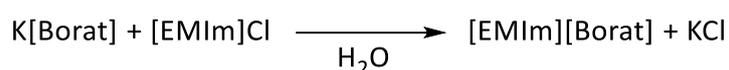


Abbildung 3.2.1.1: Gängige Kationen für Ionische Flüssigkeiten.

3.2.2 Synthesen

Die Synthesen der Ionischen Flüssigkeiten erfolgten durch Metathese aus ihren Alkalimetall-Perfluoralkylboraten mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid ([EMIm]Cl) in Wasser (Schema 3.2.2.1). Ausgehend von den Phosphonium-Salzen der Borate wurden zunächst die Salze in wässriger HCl (10% v/v) suspendiert und mit Diethylether extrahiert. Aufgrund der Löslichkeitsunterschiede stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht ein, bei dem sich das H_3O^+ -Salz in der etherischen Phase anreichert und $[\text{PBnPh}_3]\text{Cl}$ in der wässrigen Phase zurückbleibt. Anschließend wurde die etherische Phase mit K_2CO_3 in H_2O versetzt und der Ether destillativ entfernt. Dies generiert *in situ* das Kaliumsalz in wässriger Lösung, welches anschließend mit [EMIm]Cl in H_2O umgesetzt werden konnte.



Schema 3.2.2.1: Wässrige Metathese zur Ionischen Flüssigkeit ausgehend von Alkalimetallborat-Salzen.

Die Isolierung erfolgte durch anschließende Extraktion mit Dichlormethan aus der wässrigen Lösung. Dadurch, dass die verwendeten Ionischen Flüssigkeiten aufgrund ihrer potentiellen Anwendung als Elektrolyt-Salz untersucht wurden, musste eine sehr hohe Reinheit gewährleistet werden. Um entsprechende Halogenid-Verunreinigungen aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wurde zur Aufreinigung die Ionischen Flüssigkeit mit H_2O (bidest) gewaschen. Hierbei war es wichtig, kleine Mengen H_2O für die Extraktion zu verwenden, da Ionische Flüssigkeiten eine zum Teil gute Löslichkeit in H_2O aufweisen. Eventuelle Schwebstoffe, wie Staub oder unlösliche Salzreste, wurden durch Filtration der Ionischen Flüssigkeit entfernt. Die Entfernung von H_2O erfolgte durch Trocknung im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) über mehrere Tage. Die isolierten Ionischen Flüssigkeiten hatten alle eine schwach gelbe Färbung, was hauptsächlich auf das verwendete [EMIm]Cl zurückzuführen ist. Die synthetisierten Ionischen Flüssigkeiten sind in Tabelle 3.2.2.1 zusammengestellt. Die Verbindungen $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) konnten nicht durch wässrig-saure Metathesereaktionen in Ionische Flüssigkeiten überführt werden. Bei der Umsetzung der

3.2 Ionische Flüssigkeiten mit Perfluoralkylboraten

[PBnPh₃]⁺-Salze mit wässriger HCl und anschließender Extraktion mit Et₂O wurde unter anderem die Bildung von Borsäure als Nebenprodukt beobachtet.

Tabelle 3.2.2.1: Übersicht der Ionischen Flüssigkeiten mit den Anionen [C₂F₅BH_n(CN)_{3-n}]⁻ (*n* = 1–3), [C₂F₅BH(CN)F]⁻ und [C₂F₅B(CN)Br₂]⁻ als [EMIm]⁺-Salze.

Verbindung	Ausbeute [%]	Reinheit (¹¹ B-NMR-spektroskopisch)
[EMIm][C ₂ F ₅ BH ₃]	50	99.9
[EMIm][C ₂ F ₅ BH ₂ (CN)]	90	99.9
[EMIm][C ₂ F ₅ BH(CN) ₂]	56	99.5
[EMIm][C ₂ F ₅ BH(CN)F]	89	99.7
[EMIm][C ₂ F ₅ B(CN)Br ₂]	96	99.3

3.2.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

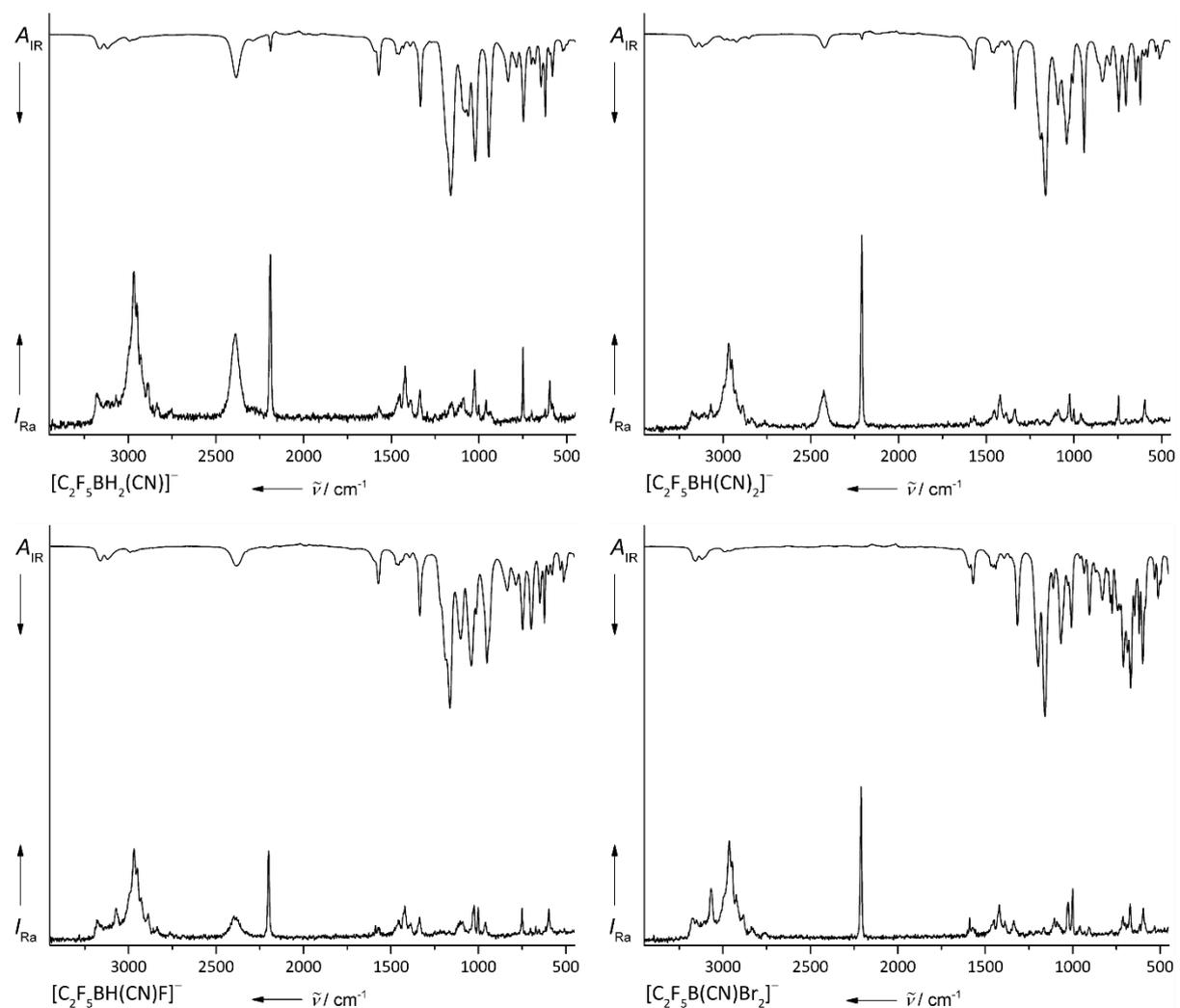
Die Ionischen Flüssigkeiten [EMIm][C₂F₅BH_n(CN)_{3-n}] (*n* = 1–3), [EMIm][C₂F₅BH(CN)F] und [EMIm][C₂F₅B(CN)Br₂] wurden schwingungsspektroskopisch untersucht. Entsprechende Ergebnisse sind in Tabelle 3.2.3.1 zusammengestellt.

Die Wellenzahl der $\nu(\text{B-H})$ -Schwingung der Borat-Anionen [C₂F₅BH_n(CN)_{3-n}]⁻ (*n* = 1–3) steigt mit höherer Zahl an Cyanid-Gruppen im Molekül. Dies bedeutet, dass die B–H-Bindung mit zunehmendem Anteil an Cyanid-Gruppen stärker wird. Der gleiche Effekt wurde auch schon bei den [PBnPh₃]⁺-Salzen beobachtet. Im Vergleich sind die $\nu(\text{B-H})$ -Schwingungsbanden der [EMIm]⁺-Salze mit denen der [PBnPh₃]⁺-Salze sehr ähnlich. Lediglich eine geringfügige Abweichung zu höheren Wellenzahlen ist bei allen [EMIm]⁺-Boraten festzustellen. Die Wellenzahlen der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingungsbanden der [EMIm]⁺-Salze sind zudem geringfügig größer als die der [PBnPh₃]⁺-Salze.

Tabelle 3.2.3.1: Ausgewählte schwingungsspektroskopische Daten der Ionischen Flüssigkeiten der Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$), $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$ in ihren $[\text{EMIm}]^+$ -Salzen.

Verbindung	IR		Raman	
	$\tilde{\nu}(\text{B-H})$	$\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$	$\tilde{\nu}(\text{B-H})$	$\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$
$[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]$	2298	-	-	-
$[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$	2384	2188	2387	2190
$[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]$	2422	2209	2426	2210
$[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]$	2382	n.d.	2398	2200
$[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]$	-	n.d.	-	2210

n.d. = nicht detektiert, n.b. = nicht bestimmt

**Abbildung 3.2.3.1:** IR- und Raman-Spektren von $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]$ ($n = 1, 2$), $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]$ sowie $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]$.

3.2.4 Thermische Untersuchungen

Die Ionischen Flüssigkeiten wurden hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften mittels DSC-Messungen untersucht. In Tabelle 3.2.4.1 sind entsprechende Ergebnisse vergleichend zusammengefasst.

Tabelle 3.2.4.1: Thermische Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]$ ($n = 1-3$), $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]$ und $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]$ sowie die Zersetzungstemperaturen der $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salze aus Kapitel 3.1.6 zum Vergleich.

Anion	$[\text{EMIm}]^+$				$[\text{PBnPh}_3]^+$
	T_g [°C]	T_{Krist} [°C]	T_{Smp} [°C]	T_{Zer} [°C]	T_{Zer} [°C]
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ [69]	-	-49	-9	190	176
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$	-	-61	-21	277	280
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$	-110	-74	-9	343	299
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]^-$	-114	-	-	257	281
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$	-	-	-11	276	253

T_g = Glasübergangstemperatur, T_{Krist} = Kristallisation, T_{Smp} = Schmelzpunkt, T_{Zer} = Zersetzungstemperatur

Die $[\text{EMIm}]^+$ -Salze der Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$), $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$ haben allesamt einen Schmelzpunkt, der unter 0 °C liegt, was diese Ionischen Flüssigkeiten als sogenannte RTILs klassifiziert. Der niedrigste Schmelzpunkt wurde bei $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$ mit -21 °C gemessen. Bei $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]$ hingegen konnte überhaupt kein Schmelzpunkt ausgemacht werden, da die Verbindung bei -114 °C lediglich einen Glasübergang zeigte. Ein eindeutiger Trend konnte bei den Schmelzpunkten der Perfluoralkylcyanohydridoborate nicht gemessen werden. Für die Verbindungen $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]$ und $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]$ wurde ein identischer Schmelzpunkt von -9 °C bestimmt. Die Zersetzungstemperaturen von $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]$ ($n = 1-3$) zeigen den gleichen Trend wie bei den $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salzen. Die Werte liegen zwischen 190 °C–343 °C. So steigt die Stabilität der Ionischen Flüssigkeiten mit zunehmender Anzahl an Cyanogruppen an. Außerdem wurden für die $[\text{EMIm}]^+$ -Salze der Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$, $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$ höhere Zersetzungstemperaturen bestimmt als für die analogen $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salze. Der größte Unterschied der Zersetzungs-

temperaturen zwischen $[\text{EMIm}]^+$ - und $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salz wurde beim $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$ -Anion mit $44\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen, welches sich als $[\text{EMIm}]^+$ -Salz mit $343\text{ }^\circ\text{C}$ als stabilste Verbindung herausstellte. Die Flüssigkeitsbereiche der Ionischen Flüssigkeiten lagen im Bereich von 182 und $352\text{ }^\circ\text{C}$. Einige der Ionischen Flüssigkeiten bildeten unterkühlte Schmelzen und kristallisierten beim Auftauen zwischen -74 und $-49\text{ }^\circ\text{C}$.

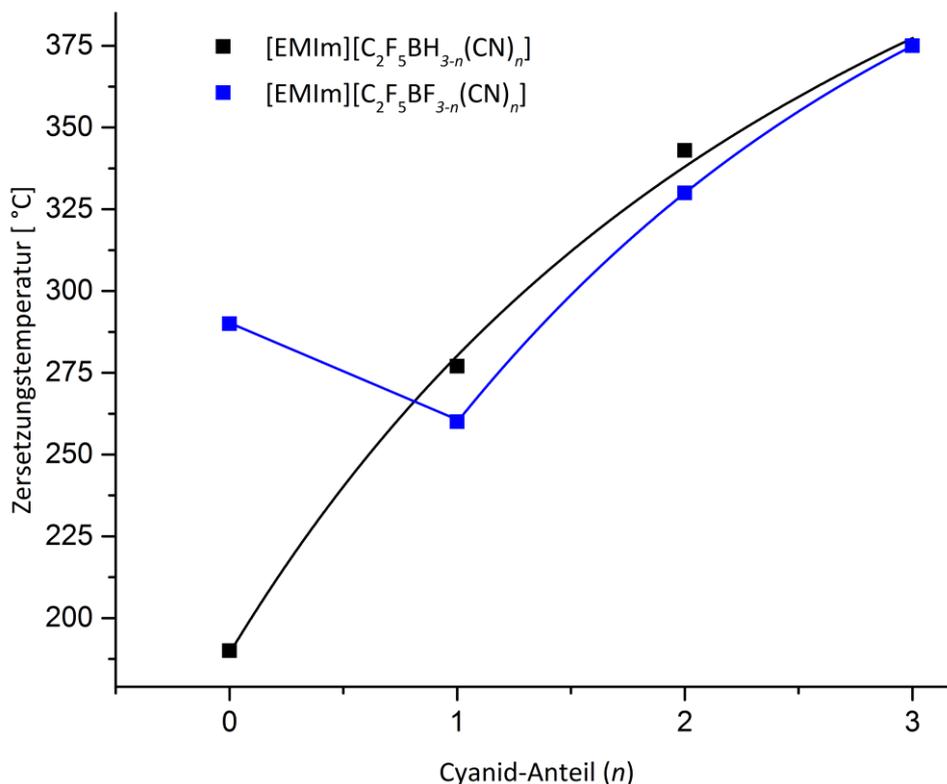


Abbildung 3.2.4.1: Graphische Darstellung der Zersetzungstemperatur in Abhängigkeit des Cyanid-Anteils in den Ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_{3-n}(\text{CN})_n]$ ($n = 0-3$) und $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_{3-n}(\text{CN})_n]$ ($n = 0-3$).^[46]

Im Vergleich der Ionischen Flüssigkeiten der Perfluoralkylcyanofluoroborate^[46] und der Perfluoralkylcyanohydridoborate ist zu sehen, dass $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_{3-n}(\text{CN})_n]$ ($n = 0-3$) im Durchschnitt geringfügig höhere Zersetzungstemperaturen aufweist, als die analogen Verbindungen $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_{3-n}(\text{CN})_n]$ ($n = 0-3$). Lediglich $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]$ weist eine um circa $100\text{ }^\circ\text{C}$ geringere thermische Stabilität als $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$ auf.

3.2.5 Viskositätsmessungen

Die hergestellten Ionischen Flüssigkeiten wurden auf ihre Dichten und Viskositäten bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Dazu wurden ein Kugelrollviskosimeter und trockene, entgaste Ionische Flüssigkeiten verwendet, welche gestatten, die Viskositäten bei unterschiedlichen Scherraten zu bestimmen. In Tabelle 3.2.5.1 sind die Messwerte der kinematischen sowie dynamischen Viskosität bei verschiedenen Temperaturen, Dichten und Scherraten zusammengestellt. Für die Auswertung wurde immer der dynamische Viskositätswert bei einem Rollwinkel von 60° verwendet.

Tabelle 3.2.5.1: Daten der Viskositätsmessungen von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$), $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$ als $[\text{EMIm}]^+$ -Salze.

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]
[EMIm][C ₂ F ₅ BH ₃]	20	1.2158	37.0	30.4	57.6
	23	1.2134	33.1	27.3	64.4
	25	1.2118	30.8	25.4	69.3
	30	1.2079	26.0	21.5	82.0
	40	1.2001	19.2	16.0	30.9
	50	1.1923	14.9	12.5	39.9
	60	1.1846	11.6	9.8	51.0
	70	1.1770	9.3	7.9	63.7
[EMIm][C ₂ F ₅ BH ₂ (CN)]	80	1.1695	7.6	6.5	77.7
	20	1.2228	19.7	16.1	108.2
	23	1.2203	18.3	15.0	117.3
	25	1.2186	17.5	14.4	34.0
	30	1.2145	15.3	12.6	38.9
40	1.2063	11.8	9.8	50.2	

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]
[EMIm][C ₂ F ₅ BH ₂ (CN)]	50	1.1982	9.3	7.7	63.6
	60	1.1902	7.5	6.3	78.1
	70	1.1822	6.2	5.3	94.2
	80	1.1743	5.2	4.5	111.8
[EMIm][C ₂ F ₅ BH(CN) ₂]	20	1.2318	18.3	14.8	32.6
	23	1.2292	16.6	13.5	35.8
	25	1.2274	15.6	12.7	38.1
	30	1.2231	13.5	11.0	44.0
	40	1.2146	10.4	8.5	57.1
[EMIm][C ₂ F ₅ BH(CN) ₂]	50	1.2061	8.3	6.9	71.4
	60	1.1978	6.7	5.6	87.9
	70	1.1895	5.5	4.6	106.5
	80	1.1812	4.6	3.9	126.3
	[EMIm][C ₂ F ₅ BH(CN) ₂]	20	1.2833	24.4	19.0
23		1.2806	22.6	17.6	94.2
25		1.2789	21.2	16.6	100.5
30		1.2746	18.2	14.3	116.9
40		1.2660	13.9	11.0	42.1
[EMIm][C ₂ F ₅ BH(CN)F]	50	1.2574	11.0	8.7	53.4
	60	1.2490	8.7	7.0	66.9
	70	1.2406	7.1	5.8	81.6
	80	1.2323	5.9	4.8	97.8

3.2 Ionische Flüssigkeiten mit Perfluoralkylboraten

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]
[EMIm][C ₂ F ₅ B(CN)Br ₂]	20	1.6480	70.9	43.0	28.0
	23	1.6448	63.4	38.5	31.6
	25	1.6426	58.3	35.5	34.4
	30	1.6373	47.9	29.3	41.9
	40	1.6268	33.5	20.6	59.7
	50	1.6164	24.5	15.1	81.8
	60	1.6061	18.6	11.6	107.9
	70	1.5959	14.5	9.1	138.5
	80	1.5857	11.6	7.3	172.9

Die gemessenen dynamischen Viskositätswerte der untersuchten Verbindungen unterscheiden sich deutlich voneinander. So hat [EMIm][C₂F₅BH(CN)₂] bei 20 °C mit 18.3 mPa·s die niedrigste dynamische Viskosität. Es ist eine Erhöhung der Viskositätswerte mit abnehmender Anzahl an Cyano-Gruppen in der Reihung von [C₂F₅BH_n(CN)_{3-n}]⁻ ($n = 1-3$) zu erkennen. So konnte bei [EMIm][C₂F₅BH₂(CN)] eine Viskosität von 19.7 mPa·s (bei 20 °C) und bei [EMIm][C₂F₅BH₃] eine Viskosität von 37.0 mPa·s gemessen werden. Erwähnenswert ist auch die Differenz zwischen den verschiedenen Verbindungen. Die Viskositätswerte von [EMIm][C₂F₅BH(CN)₂] und [EMIm][C₂F₅BH₂(CN)] liegen sehr nahe beieinander mit einer Differenz von lediglich 1.0 mPa·s bei 20 °C. Die ionische Flüssigkeit [EMIm][C₂F₅BH₃] fällt hier sehr stark aus der Reihe, da die Differenz zu [EMIm][C₂F₅BH₂(CN)] 17.3 mPa·s (20 °C) beträgt.

Die Viskositäten der verschiedenen ionischen Flüssigkeiten variieren sehr stark in Abhängigkeit des Anions. Die Viskosität wird unter anderem beeinflusst von der Größe der Ionen, deren Gestalt und Masse sowie den Interaktionen zwischen Anion und Kation.^[99, 100] Letztgenannte sind hauptsächlich Coulomb- und van-der-Waals-Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen.^[99]

Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Anion und Kation könnte ein Grund für die Differenz der Viskosität von [EMIm][C₂F₅BH₃] und [EMIm][C₂F₅BH₂(CN)] mit 17.3 mPa·s (20 °C) sein. Gängige Größen für Viskositätswerte von Hydridoboraten, wie [EMIm][BH_n(CN)_{4-n}] (*n* = 1–4), liegen zwischen 10.2 mPa·s und 22.6 mPa·s.^[12] In Tabelle 3.2.5.2 sind Vergleichswerte aus der Literatur zusammengestellt. Zum Vergleich hat Wasser einen Viskositätswert von 0.890 mPa·s und Glycerin von 934 mPa·s (bei Raumtemperatur).^[101]

Tabelle 3.2.5.2: Übersicht von dynamischen Viskositätswerten einiger literaturbekannter Ionischer Flüssigkeiten.

Verbindung	Dyn. Viskosität [mPa·s]	Temperatur [°C]
[EMIm][B(CN) ₄] ^[12]	22.6	20
[EMIm][BH(CN) ₃] ^[12]	12.3	20
[EMIm][BH ₂ (CN) ₂] ^[12]	10.2	20
[EMIm][BH ₃ (CN)] ^[12]	15.0	20
[EMIm][BF(CN) ₃] ^[102]	12.6	20
[EMIm][BF ₂ (CN) ₂] ^[102]	11.1	20
[EMIm][BF ₃ (CN)] ^[102]	14.7	20
[EMIm][CF ₃ BF ₃] ^[46]	32.5	20
[EMIm][CF ₃ BF ₂ (CN)] ^[46]	16.5	20
[EMIm][C ₂ F ₅ BF ₃] ^[46]	32.2	20
[EMIm][C ₂ F ₅ BF ₂ (CN)] ^[46]	17.6	20
[EMIm][C ₂ F ₅ BF(CN) ₂] ^[46]	16.4	20

[EMIm][C₂F₅BH₃] mit 37.0 mPa·s liegt im Vergleich mit [EMIm][C₂F₅BF₃] mit 32.2 mPa·s in einem ähnlichen Viskositätsbereich. Die Substitution eines Fluor-Atoms gegen eine Cyano-Gruppe resultiert in einer deutlich niedrigeren Viskosität von 19.7 mPa·s ([EMIm][C₂F₅BH₂(CN)]) und 17.6 mPa·s ([EMIm][C₂F₅BF₂(CN)]). Dieser Trend ist auch bei den Perfluoralkylcyanofluorborat-Anionen [C₂F₅BF_n(CN)_{3-n}]⁻ (*n* = 1–3) zu finden.^[46] Im direkten Vergleich sind jedoch die Viskositätswerte mit Fluorosubstituenten gegenüber

3.2 Ionische Flüssigkeiten mit Perfluoralkylboraten

Hydridosubstituenten niedriger. Dieses Verhalten liegt vermutlich auch an der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Ionische Flüssigkeit [EMIm][C₂F₅BH(CN)F] hat eine Viskosität von 24.4 mPa·s bei 20 °C. Diese Viskosität ist höher als [EMIm][C₂F₅BH₂(CN)] mit 19.7 mPa·s und [EMIm][C₂F₅BF₂(CN)] mit 17.6 mPa·s. Das bedeutet, dass die Symmetrierniedrigung in diesem Fall nicht zu niedrigeren Viskositäten führt. Die Viskositätswerte von [EMIm][C₂F₅B(CN)Br₂] sind mit Abstand die höchsten in dieser Arbeit. Mit 70.9 mPa·s bei 20 °C erinnert diese Ionische Flüssigkeit mehr an ein Öl. Der Grund für diese hohen Viskositätswerte ist vermutlich auf die erhöhte molare Masse und die deutlich größeren Atomradien von Br⁻ im Vergleich zu F⁻ zurückzuführen. Zum Vergleich hat die analoge Ionische Flüssigkeit [EMIm][C₂F₅B(CN)F₂] eine Viskosität von 17.6 mPa·s bei 20 °C.^[46]

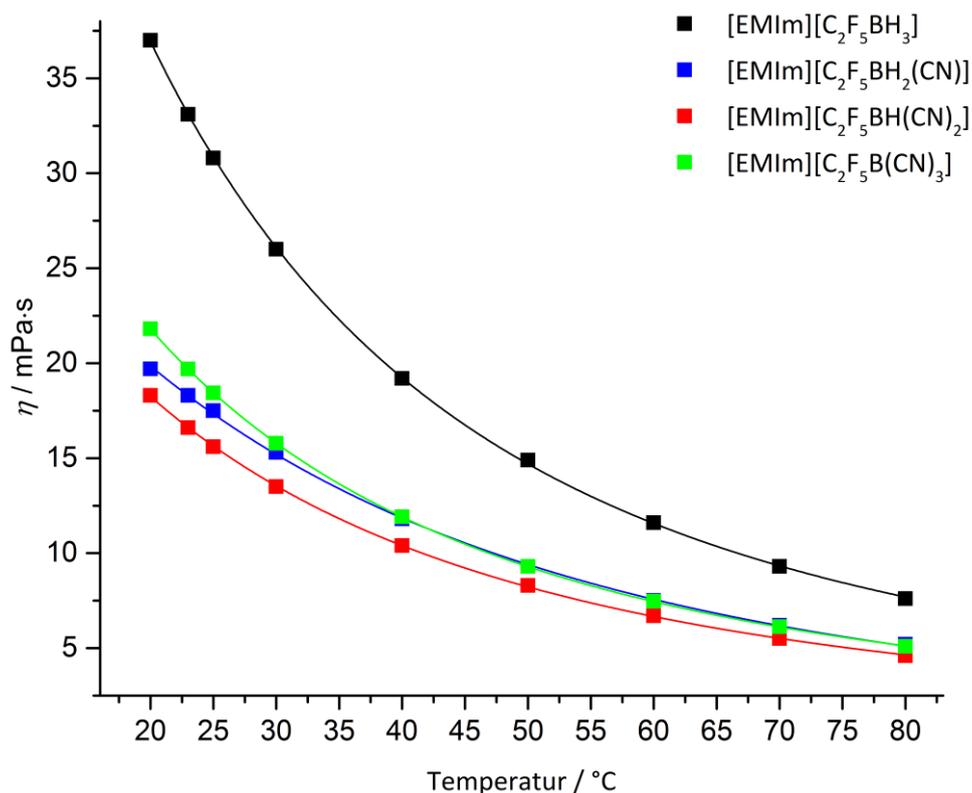


Abbildung 3.2.5.1: Graphische Darstellung der Viskositätswerte von [EMIm][C₂F₅BH_n(CN)_{3-n}] (n = 0–3).

3.2.6 Leitfähigkeitsmessungen

Es wurden an den reinen ionischen Flüssigkeiten die Leitfähigkeitswerte mittels Impedanzspektroskopie bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Entsprechende Werte sind vergleichend in Tabelle 3.2.6.1 dargestellt.

Tabelle 3.2.6.1: Leitfähigkeitswerte von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$), $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$ als $[\text{EMIm}]^+$ -Salze.

Verbindung	Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]
[EMIm][C ₂ F ₅ BH ₃]	20	10.1
	30	12.8
	40	16.0
	50	19.6
	60	23.5
	70	27.8
	80	31.6
[EMIm][C ₂ F ₅ BH ₂ (CN)]	20	13.3
	25	14.8
	30	16.2
	35	17.6
	40	18.7
	45	19.4
	50	18.8
	55	24.8
	60	26.6
	65	28.3
70	30.3	

3.2 Ionische Flüssigkeiten mit Perfluoralkylboraten

Verbindung	Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]
[EMIm][C ₂ F ₅ BH ₂ (CN)]	75	32.3
	80	34.2
[EMIm][C ₂ F ₅ BH(CN) ₂]	20	10.8
	25	11.9
	30	13.1
	35	14.4
	40	15.7
	45	17.1
	50	18.4
	55	19.9
	60	21.4
	65	23.0
	70	24.4
[EMIm][C ₂ F ₅ BH(CN)F]	20	8.8
	25	9.6
	30	10.5
	35	11.4
	40	12.5
	45	13.4
	50	14.2
	55	14.9
	60	15.6
	65	16.4

Verbindung	Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]
[EMIm][C ₂ F ₅ BH(CN)F]	70	17.2
	75	17.9
	80	18.8
[EMIm][C ₂ F ₅ B(CN)Br ₂]	20	4.2
	25	4.8
	30	5.5
	35	6.2
	40	7.0
	45	7.8
	50	8.6
	55	9.4
	60	10.3
	65	11.2
	70	12.1
75	13.0	
80	14.0	

Die Leitfähigkeit von Ionischen Flüssigkeiten ist von besonderer Bedeutung für elektrochemische Anwendungen, bei denen die IL als Elektrolyt-Komponente eingesetzt wird. Dabei sind die Leitfähigkeiten von Ionischen Flüssigkeiten abhängig von den Ladungsträgern im Medium und der Teilchenmobilität. Normalerweise werden Leitfähigkeitswerte bei Ionischen Flüssigkeiten im Bereich von normalen nicht wässrigen Elektrolyten ($\sim 10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) erhalten.^[103] Für [EMIm][C₂F₅BH_n(CN)_{3-n}] ($n = 1-3$) wurden Leitfähigkeitswerte im Bereich von $10.1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ bis $13.3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Hierbei ist jedoch kein eindeutiger Trend zu erkennen. Die niedrigste Leitfähigkeit wurde mit $10.1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) bei [EMIm][C₂F₅BH₃] gemessen. Durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Cyanid-Gruppe resultiert hingegen eine Erhöhung der Leitfähigkeit auf $13.3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) bei [EMIm][C₂F₅BH₂(CN)]. Dieser Unterschied in der Leitfähigkeit ist vergleichsweise gering, da, wie zuvor erwähnt, die

Leitfähigkeit normalerweise von der Teilchenmobilität im Medium abhängt und somit direkt von der Viskosität beeinflusst wird. Die höchste Viskosität wurde in der Reihung der Perfluoralkylhydridocyanoborate für [EMIm][C₂F₅BH₃] mit 37 mPa·s (20 °C) erhalten (Kapitel 3.2.5), wohingegen für [EMIm][C₂F₅BH₂(CN)] eine Viskosität von 19.7 mPa·s bestimmt wurde. Ausgehend von diesen Viskositätswerten würde eine deutlich niedrigere Leitfähigkeit für [EMIm][C₂F₅BH₃] erwartet werden, was bedeutet, dass die Teilchenmobilität in diesem Fall nicht ausschlaggebend ist. Vermutlich spielt die Anzahl an Ladungsträgern eine weitere wichtige Rolle, welche durch Ionenpaarbildung und Ionen-Aggregation möglicherweise reduziert sind.^[104, 105] Eine weitere Theorie, welche die vergleichsweise hohe Leitfähigkeit von [EMIm][C₂F₅BH₃] bei hoher Viskosität erklärt, wäre ein Grotthus-Typ ähnlicher Mechanismus, bei dem ein Hydrid als Ladungsträger fungiert und von einem Molekül zum anderen wandert (auch als Ionen-Hopping bekannt).^[106] Dies ist vor allem bei wässrigen Lösungen in Form von H⁺- bzw. OH⁻-Wanderungen bekannt.^[107] Bei ILs ist ein ähnlicher Trend schon einmal bei den Hydridocyanoborat-Anionen [EMIm][BH_n(CN)_{4-n}] (n = 1–4) beschrieben worden.^[12]

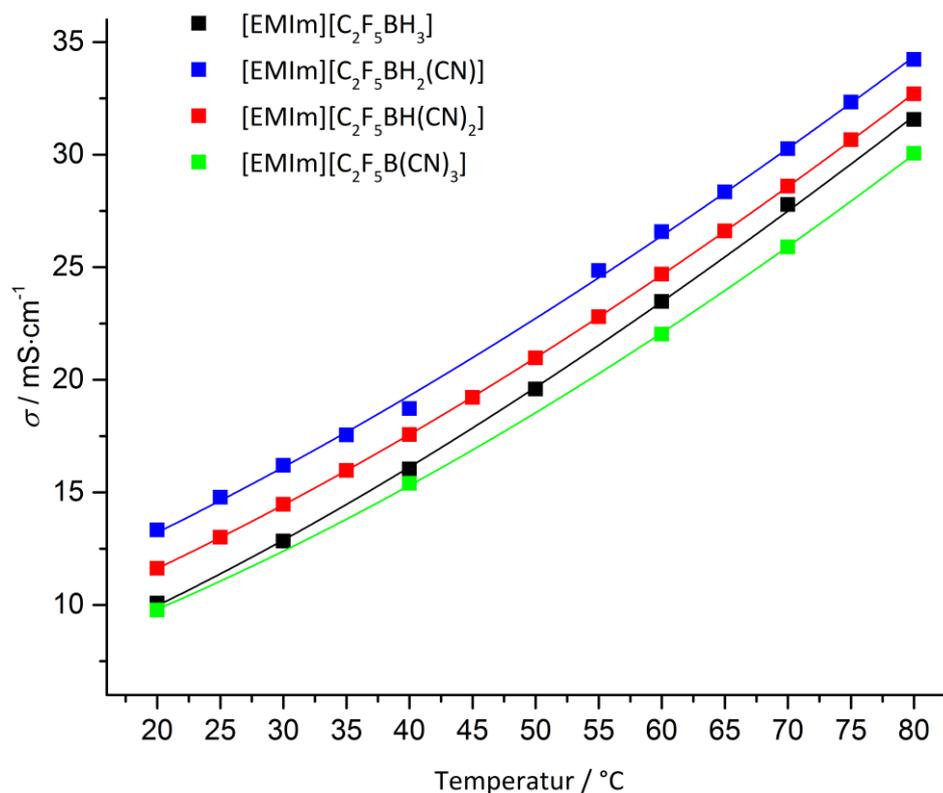


Abbildung 3.2.6.1: Graphische Darstellung der Leitfähigkeitswerte von [EMIm][C₂F₅BH_n(CN)_{3-n}] (n = 0–3).

Die Verbindung $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]$ weist im Vergleich zu $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$ mit $13.3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) eine niedrigere Leitfähigkeit von $10.8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) auf. Dieser Rückgang könnte ebenfalls auf der Theorie des Ladungsträgereinflusses beruhen. Die Leitfähigkeiten von $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]$ mit $8.8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) und $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]$ mit $4.2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) liegen, wie von der Viskositätsmessung erwartet, unter den Leitfähigkeitswerten von $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]$ ($n = 1-3$).

In der Literatur zu Ionischen Flüssigkeiten wird die Ausbildung von nicht assoziierten, unabhängigen Ionen für eine Vielzahl von Anwendungen diskutiert, da die Leitfähigkeit aufgrund von assoziierten Ionen reduziert wird. Darunter fallen zum Beispiel elektrochemische Anwendungen, wie Lithium-Ionen-Batterien^[108] und Elektrolyte in der Elektrochemie.^[109, 110] Eine gängige Methode, um den Einfluss der Ionenassoziation auf ionische Flüssigkeiten zu beschreiben, ist die Walden-Regel (Gleichung 3.2.6.1).^[111, 112]

$$\Lambda\eta = k \quad (\text{Gl. 3.2.6.1})$$

Sie setzt die Ionenmobilität in Form der molaren Leitfähigkeit (Λ) mit der dynamischen Viskosität (η) des umgebenden Mediums in Relation. Wird in einer logarithmischen Auftragung die molare Leitfähigkeit (Λ) gegen den Kehrwert der dynamischen Viskosität (η^{-1}) aufgetragen, so wird der Walden-Plot erhalten (Abbildung 3.2.6.2).

Als ideale Referenzlinie dient wässrige KCl, welche repräsentativ für unabhängige Ionen ohne Wechselwirkung steht. Ionische Flüssigkeiten, die, wie der Name schon sagt, sehr gut Ionen ausbilden, stehen in der Nähe der KCl-Linie. Oberhalb dieser Linie sind typischerweise sehr ionische Lösungen, wie zum Beispiel konzentrierte Säuren zu finden.^[113] Unterhalb dieser Linie befinden sich Verbindungen, welche starke Wechselwirkungen zwischen den Ionen aufweisen. In Abbildung 3.2.6.2 ist der Walden-Plot der Ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]$ ($n = 0-3$), $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]$ und $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]$ zu sehen.

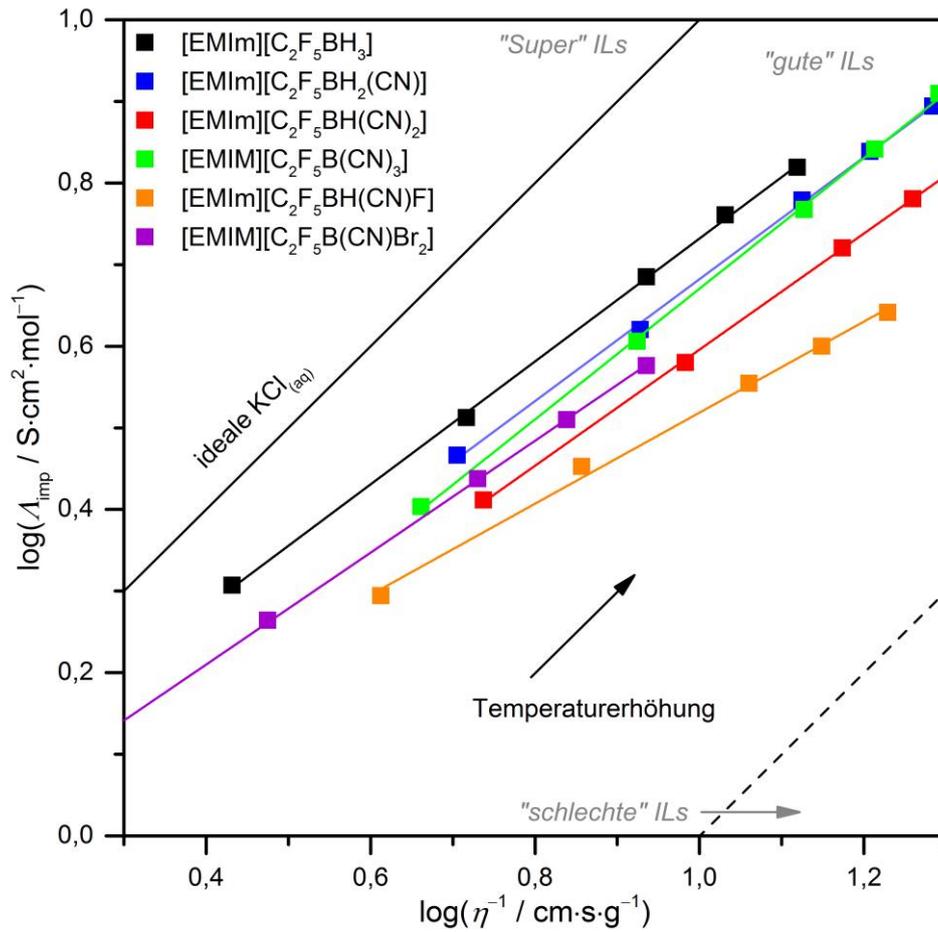


Abbildung 3.2.6.2: Walden-Plot der Ionischen Flüssigkeiten [EMIm][C₂F₅BH_n(CN)_{3-n}] (n = 0–3), [EMIm][C₂F₅BH(CN)F], [EMIM][C₂F₅B(CN)Br₂] und [EMIm][C₂F₅B(CN)₃]^[46].

Dieser klassifiziert die gemessenen Verbindungen sehr eindeutig als „gute“ Ionische Flüssigkeiten. Die Verbindung, die der idealen KCl-Linie am nächsten kommt, ist [EMIm][C₂F₅BH₃]. Die Ionische Flüssigkeit [EMIm][C₂F₅BH(CN)F] ist hingegen am weitesten von der idealen KCl-Linie entfernt.

3.2.7 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Es wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen an den reinen Ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]$ ($n = 1-3$), $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]$ und $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]$ durchgeführt. Die entsprechenden Signale und Kopplungskonstanten unterscheiden sich jedoch nicht von den untersuchten $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salzen dieser Anionen aus Kapitel 3.1.3.

Zudem wurden DOSY-NMR-Experimente (*diffusion ordered spectroscopy*) an $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]$ ($n = 1-3$) durchgeführt, um die Diffusionskonstanten der Verbindungen zu bestimmen. Die Diffusion Ionischer Flüssigkeiten gibt einen Hinweis auf die ionischen Transporteigenschaften in den Verbindungen. Diese Eigenschaft hängt von der Ionenbeweglichkeit und der Art der Ladungsträger ab. Sie ist unter anderem für die Leitfähigkeit und die daraus resultierende Anwendungsmöglichkeit als Elektrolyt wichtig, da die Leitfähigkeit (Kapitel 3.2.6) von der Anzahl der Ladungsträger und ihrer Beweglichkeit abhängt. Ferner hängt die Diffusionskonstante nach der Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 3.2.7.1) indirekt proportional von der Viskosität ab.

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R_0} \quad (\text{Gl. 3.2.7.1})$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient, k_b die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, R_0 der Hydrodynamische Radius und η die Viskosität. In Tabelle 3.2.7.1 sind die experimentell bestimmten Werte zusammengefasst.

Tabelle 3.2.7.1: Diffusionskonstanten für Kation (D_+) und Anionen (D_-) der reinen ILS $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]$ ($n = 1-3$) bei verschiedenen Temperaturen aus DOSY-NMR-Messungen.

Diffusionskonstante	$[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]$			$[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$			$[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]$		
	20 °C	40 °C	60 °C	20 °C	40 °C	60 °C	20 °C	40 °C	60 °C
D_+ [$\cdot 10^{-11}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]	4.91	9.77	16.51	7.60	14.25	22.28	7.42	14.07	22.95
D_- [$\cdot 10^{-11}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]	3.12	6.74	11.66	6.15	11.45	18.54	5.93	11.31	18.16

3.2 Ionische Flüssigkeiten mit Perfluoralkylboraten

Die Diffusionskonstanten für Kation und Anion sind in der Ionischen Flüssigkeit [EMIm][C₂F₅BH₃] am niedrigsten. Dies hängt ganz eindeutig mit der relativ hohen Viskosität von 37 mPa·s (20 °C) zusammen, welche im Vergleich zu den anderen Ionischen Flüssigkeiten mit 19.7 mPa·s (20 °C) ([EMIm][C₂F₅BH₂(CN)]) und 18.3 mPa·s (20 °C) ([EMIm][C₂F₅BH(CN)₂]) am höchsten ist. Da die Diffusionskonstante nach der Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 3.2.7.1) direkt proportional zur Temperatur ist, steigen die Diffusionskonstanten in den Verbindungen mit Erhöhung der Temperatur an. Die Differenz zwischen der Diffusionskonstante des Anions und des Kations ist bei allen Verbindungen in einem ähnlichen Bereich. Ein eindeutiger Trend ist hierbei nicht zu erkennen. Die verhältnismäßig hohe Leitfähigkeit von [EMIm][C₂F₅BH₃] im Vergleich zu den restlichen beiden Ionischen Flüssigkeiten ist weder durch die gemessene Viskosität (Abb. 3.2.7.1) noch durch die Diffusionskonstante des Anions (Abb. 3.2.7.2) erklärbar.

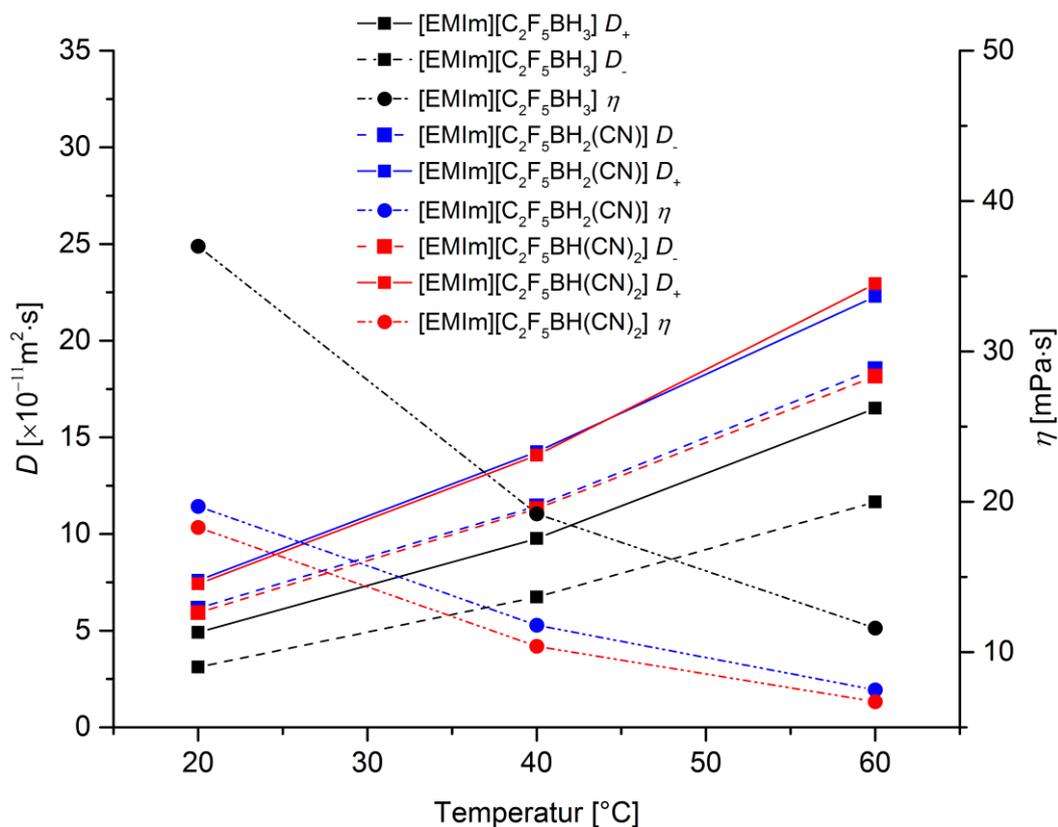


Abbildung 3.2.7.1: Diffusionskonstanten D und dynamische Viskosität η von [EMIm][C₂F₅BH_n(CN)_{3-n}] ($n = 1-3$) in Abhängigkeit der Temperatur.

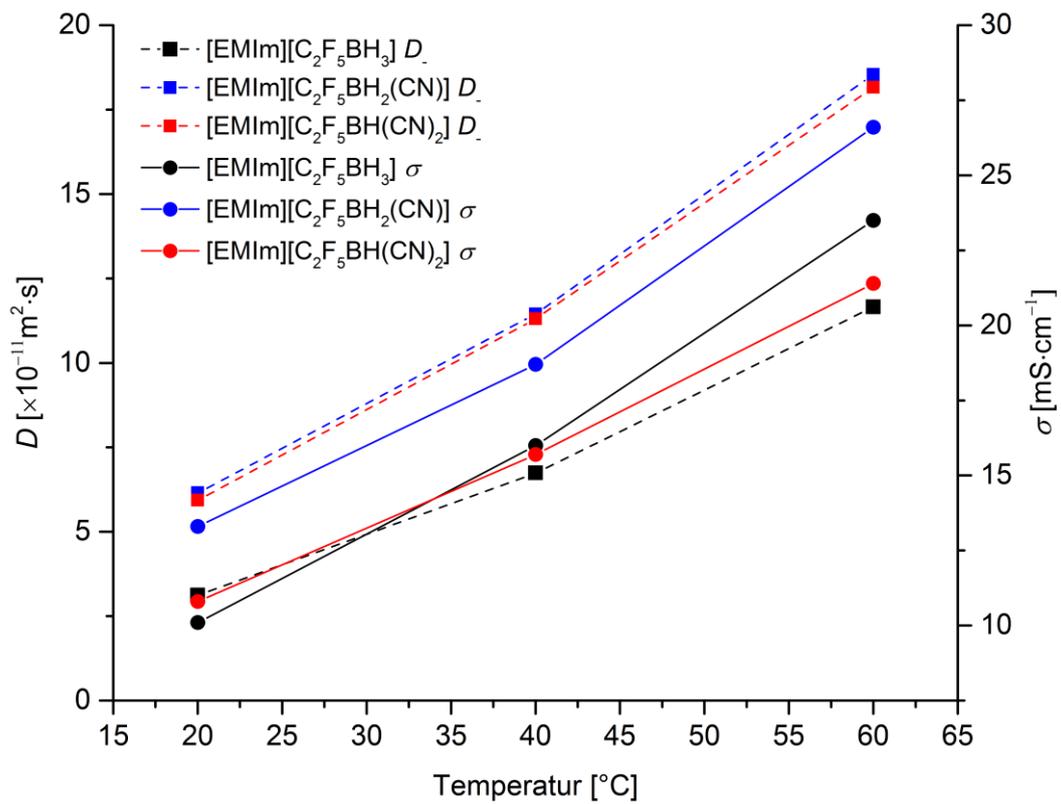


Abbildung 3.2.7.2: Diffusionskonstante D_- und Leitfähigkeit σ von $[EMIm][C_2F_5BH_n(CN)_{3-n}]$ ($n = 1-3$) in Abhängigkeit der Temperatur.

3.2.8 Elektrochemische Eigenschaften

Da Ionische Flüssigkeiten besonders im Bereich der Elektrolyte für elektrochemische Anwendungen diskutiert werden, wurden die synthetisierten Verbindungen $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]$ ($n = 1-3$), $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]$ und $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]$ mittels Cyclovoltammetrie auf ihre elektrochemische Stabilität untersucht. In Tabelle 3.2.8.1 sind die entsprechenden Ergebnisse zusammengefasst.

Die Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgte durch zwei Methoden. Es wurde eine Tangente an die Steigung der Oxidations- bzw. Reduktionswellen angelegt und damit der Schnittpunkt mit der x-Achse bei $y = 0 \text{ A}$ bestimmt. Dieser wurde dann als E_a bzw. E_c angegeben. Bei der zweiten Auswertungsmethode wurden die Extremwerte der jeweiligen Oxidations- bzw. Reduktionswelle bestimmt und als Peak-Potential E_{pa} bzw. E_{pc} angegeben.

Die untersuchten Ionischen Flüssigkeiten haben alle ein um circa 0.4 V größeres elektrochemisches Fenster (ΔE) als die entsprechenden $[\text{PBnPh}_3]^+$ -Salze dieser Anionen. Dies ist auf die höhere Stabilität des $[\text{EMIm}]^+$ -Kations gegen Reduktion zurückzuführen. Die entsprechenden Reduktionswellen der Ionischen Flüssigkeiten sind bei -2.5 V zu finden.

Tabelle 3.2.8.1: Ausgewählte elektrochemische Daten der Ionischen Flüssigkeiten der Anionen $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_n(\text{CN})_{3-n}]^-$ ($n = 1-3$), $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$ gemessen in Acetonitril.

Anion	Kation	E_a [V]	E_{pa} [V]	E_c [V]	E_{pc} [V]	ΔE [V] ^[a]
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]^-$ ^[b]	$[\text{EMIm}]^+$	0.46	0.98	-2.45	-2.50	2.91
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]^-$	$[\text{EMIm}]^+$	1.05	1.65	-2.55	-2.55	3.60
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{EMIm}]^+$	2.32	3.24	-2.48	-2.49	4.80
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]^-$	$[\text{EMIm}]^+$	1.23	1.73	-2.56	-2.57	3.79
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]^-$	$[\text{EMIm}]^+$	2.11	2.42	-2.56	-2.58	4.67

^[a] $\Delta E = (-E_c + E_a)$, Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s , ^[b]bereits bekannter Wert für die pure IL bei 0.7 V ^[69]

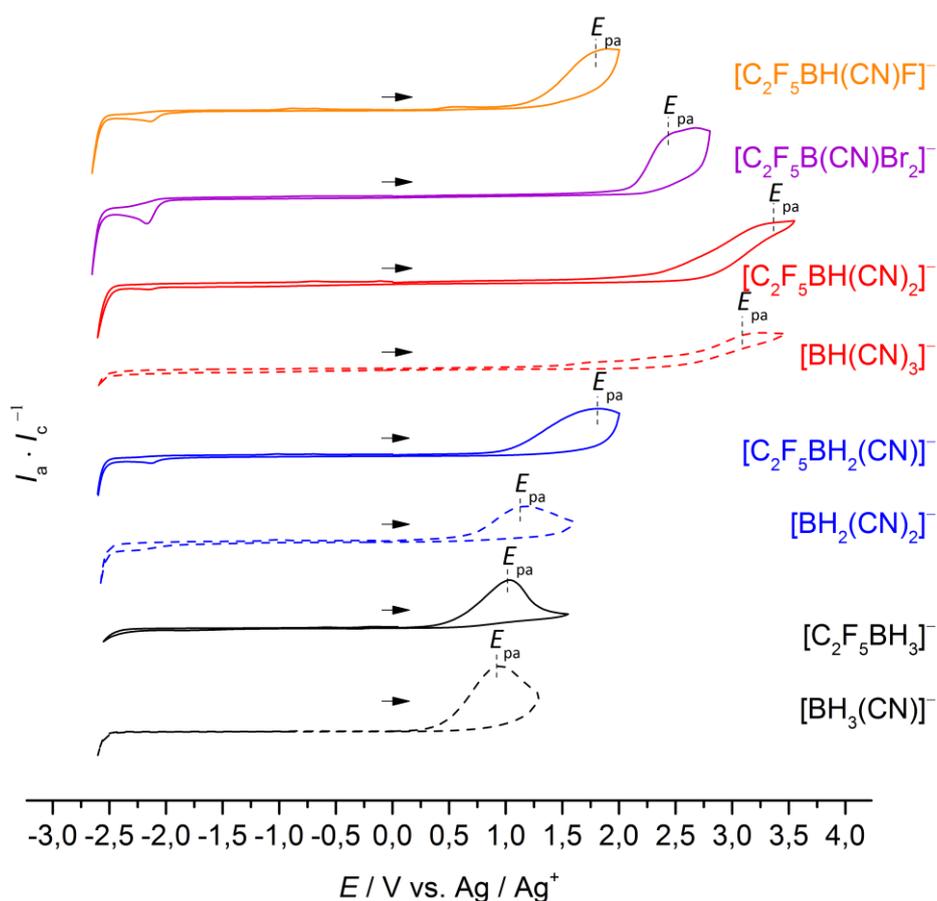


Abbildung 3.2.8.1: Cyclovoltammogramme der Ionischen Flüssigkeiten $[EMIm][C_2F_5BH_n(CN)_{3-n}]$ ($n = 1-2$), $[EMIm][C_2F_5BH(CN)F]$ und $[EMIm][C_2F_5B(CN)Br_2]$ sowie $[EMIm][BH_n(CN)_{4-n}]$ ($n = 1-3$, gepunktet) zum Vergleich.

Werden die Oxidationspotentiale der $[EMIm]^+$ -Salze mit den entsprechenden $[PBnPh_3]^+$ -Salzen verglichen, so ist eine Abnahme der Stabilität gegen Oxidation bei den $[EMIm]^+$ -Salzen zu erkennen. Dieses Verhalten wird besonders bei den E_a -Werten deutlich. Die entsprechenden Peak-Potentiale E_{pa} unterscheiden sich im Vergleich deutlich geringer. Dies ist auf die „Breite“ der Oxidationswellen zurückzuführen, was in einer geringeren Steigung der Kurven resultiert. Durch diese verringerte Steigung sind auswertungsbedingt niedrigere E_a -Werte zu finden. Die Trends zwischen den Verbindungen sind identisch zu den gemessenen $[PBnPh_3]^+$ -Salzen und sollen an dieser Stelle nicht erneut diskutiert werden (siehe Kapitel 3.1.7). Die Reduktionswellen bei -2.1 V in den gemessenen Verbindungen sind vermutlich auf geringe Verunreinigungen durch $[PBnPh_3]^+$ -Salze zurückzuführen.

3.3 Perfluoralkylhydridoboran-Addukte

Teile dieses Kapitels wurde in auszugsweise veröffentlicht in:^[69]

“The pentafluoroethyltrihydridoborate anion: From shock sensitive salts to stable room temperature ionic liquids” P. T. Hennig, J. A. P. Sprenger, N. V. Ignat’ev and M. Finze, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 6110–6113.

3.3.1 Einführung

Borane stellen eine vielseitige Substanzklasse dar, die heutzutage unter anderem als Lewis-Säuren, Reduktionsmittel oder als Reagenzien in C–C-Kupplungsreaktionen Verwendung finden.^[114, 115] Der einfachste Vertreter dieser Substanzklasse ist das BH_3 , das aufgrund seines Elektronenmangels unter Normalbedingungen als Dimer B_2H_6 vorliegt. BH_3 lässt sich mit einer Vielzahl von Lewis-Basen, wie Pyridin oder SMe_2 , stabilisieren, was zu sogenannten Boran-Addukten führt. Heutzutage sind die $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ - und $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ -Addukte kommerziell erhältlich und werden insbesondere als Reagenzien für Hydroborierungsreaktionen verwendet.^[114] Weitere stabile Boran-Addukte mit Aminen oder Phosphinen sind bekannt.^[116] Besonders das Ammin-Boran $\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$ weckte hohes wissenschaftliches Interesse, da es aufgrund seiner hohen Wasserstoffspeicherdichte grundsätzlich als Speichersubstanz für Wasserstoff als Treibstoff in Frage kommt.^[117, 118]

Seit der Synthese des ersten *N*-heterozyklischen Carbens (NHC) von Arduengo 1991 wurden vermehrt NHC-Addukte mit Hauptgruppenelementen synthetisiert.^[119] Über das erste stabile Boran-NHC-Addukt (NHC-BH_3 bzw. NHC-BF_3) wurde 1993 berichtet.^[120] In den Jahren darauf folgten weitere, von denen eine Auswahl in Abbildung 3.3.1 dargestellt ist.

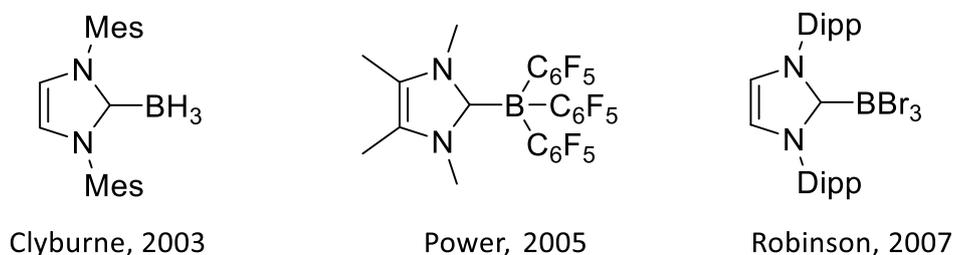


Abbildung 3.3.1: Auswahl einiger NHC-Boran-Addukte aus der Literatur.^[121-123]

Dabei sorgte vor allem die Entdeckung von Robinson 2007 für Aufregung, dem es gelang, mit einem NHC-Boran-Addukt als Startmaterial durch Umsetzung mit KC_8 erstmalig ein stabiles Diboren herzustellen.^[124] Die Gruppe um Braunschweig entwickelte daraufhin 2012 die Synthese eines Diborins, welches über eine reduktive Dehalogenierung eines NHC-stabilisierten Diborans(4) zum Erfolg führte.^[125, 126]

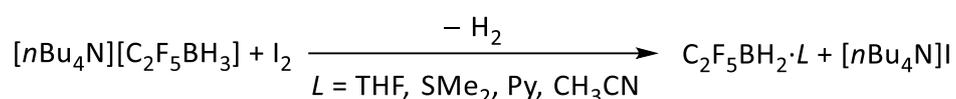
An den NHC-Hydridoboran-Addukten war es möglich, Deprotonierungsversuche zu unternehmen, was jedoch im Fall der NHC-Addukte nicht zum Erfolg führte.^[127, 128] Das erste Carben-Boran-Addukt, welches deprotoniert werden konnte, war CAAC-BH(CN)₂.^[129] Hierbei wurde anstelle eines *N*-heterozyklischen Carbens (NHC) ein sogenanntes cyclisches Aminoalkyl-Carben (CAAC) verwendet, welches deutlich elektrophiler als ein NHC ist.^[130-132] Darüber hinaus wurden elektronenziehende CN-Gruppen am Bor-Atom eingeführt, um eine Deprotonierung zu erleichtern. 2017 untersuchte die Gruppe um Braunschweig die Deprotonierung von CAAC-BH₃ mittels Alkylolithiumreagenzien. Dabei wurde eine Alkylierung des Bor-Atoms und eine Wasserstoffumlagerung auf das CAAC festgestellt.^[133]

Ferner werden Carben-Addukte, wie das NHC-BF₃ als Additive in Elektrolyten für Li⁺-Ionen-Batterien, diskutiert.^[134] Dabei sollen sie als aktiver Überspannungsschutz fungieren, indem sie bei einer gewissen Spannung irreversibel zerfallen und die Kathode mit einer ionischen Schutzschicht belegen. Dies soll einen Ionenaustausch unterbinden und somit die elektrochemische Zelle abschalten.

Die Chemie der Perfluoraryl- bzw. Perfluoralkylboran-Addukte ist vergleichsweise wenig untersucht. Wie erwähnt, wurde von Power 2005 die Synthese eines stabilen NHC-Boran-Addukts mit B(C₆F₅)₃ durchgeführt (Abbildung 3.1.3). Darüber hinaus ist über die Umsetzung von Perfluoralkylhydridoboranen mit NHCs oder anderen Donorliganden in der Literatur bislang nichts bekannt.

3.3.2 Synthesen

Die Synthesen der Perfluoralkylhydridoboran-Addukte wurden ausgehend von $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]$ durchgeführt. Dabei wurde das Borat in einem Lösemittel vorgelegt und mit elementarem Iod langsam oxidiert. Die Wahl des Lösemittels ist für den Syntheseerfolg entscheidend. Wird ein Lösemittel mit koordinierenden Eigenschaften, wie zum Beispiel THF, SMe_2 oder Acetonitril, gewählt, kann ein Boran-Addukt $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{L}$ ($\text{L} = \text{THF}, \text{SMe}_2, \text{Pyridin (Py)}, \text{CH}_3\text{CN}$) mit entsprechendem Lösemittel als Donor erhalten werden (Schema 3.3.2.1).



Schema 3.3.2.1: Synthese von $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{L}$ ($\text{L} = \text{THF}, \text{SMe}_2, \text{Pyridin}, \text{CH}_3\text{CN}$) ausgehend von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]$.

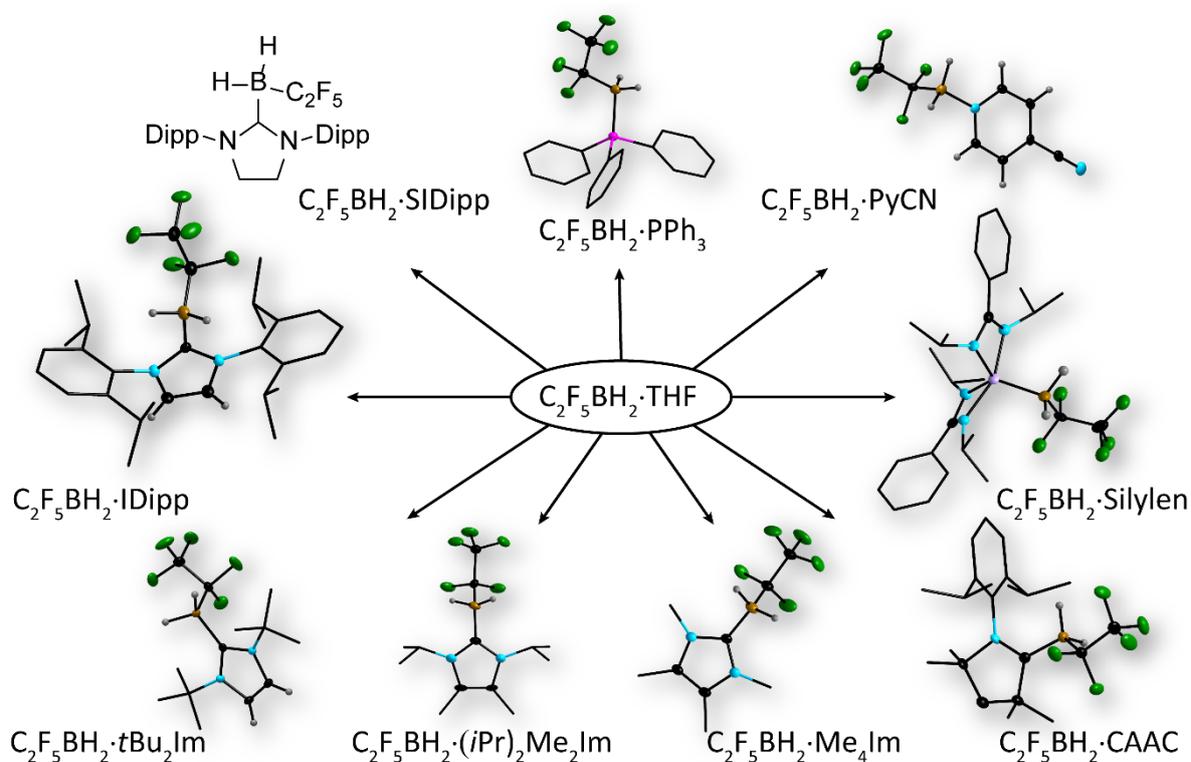
Es wurde versucht, Reaktionen in einem nicht koordinierenden Lösemittel, wie beispielsweise CH_2Cl_2 , durchzuführen und das sich theoretisch bildende freie, unkoordinierte Boran bei tiefen Temperaturen in Kühlfallen aufzufangen. Dies misslang. In den Kühlfallen wurde keine Borhaltige Spezies gefunden. In der Dichlormethanlösung konnten allerdings $[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ nachgewiesen werden. Diese Reaktionsprodukte sprechen bei diesen Reaktionsbedingungen für abgelaufene $\text{C}_\alpha\text{-F}$ -Aktivierungs- und intermolekulare Austauschprozesse.

Die Boran-Addukte $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{L}$ ($\text{L} = \text{THF}, \text{SMe}_2$) konnten nicht lösemittelfrei hergestellt werden, da bei Entfernung des Lösemittels Nebenprodukte, wie $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$, entstanden sind. Die Herstellung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$ im Vergleich zum analogen Boran-Addukt mit SMe_2 gelang unter deutlich mildereren Reaktionsbedingungen. Die Oxidation musste viel langsamer und unter Kühlung ($0\text{ }^\circ\text{C}$) erfolgen. Eine deutlich niedrigere Konzentration der Reaktanden bei der Reaktion mit THF verringerte die Bildung von Nebenprodukten.

Im Gegensatz zu den Boran-Addukten mit THF und SMe_2 konnte $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ lösemittelfrei mit einer Ausbeute von 67% und einer Reinheit von 97% (^{11}B -NMR-spektroskopisch) hergestellt werden. Das Boran-Addukt $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{Py}$ konnte ebenfalls lösemittelfrei mit einer Ausbeute von 16% synthetisiert werden. Die Tatsache, dass die Boran-Addukte mit Pyridin und Acetonitril lösemittelfrei hergestellt werden konnten, liegt vermutlich an der höheren

Donorfähigkeit der Lösemittel. $C_2F_5BH_2 \cdot CH_3CN$ zeigte im Festkörper jedoch keine Langzeitstabilität, da sich nach mehreren Monaten die Verbindung zu $BF_3 \cdot CH_3CN$ unter Schutzgasatmosphäre zersetzte. $C_2F_5BH_2 \cdot Py$ war unter Schutzgasatmosphäre langzeitstabil.

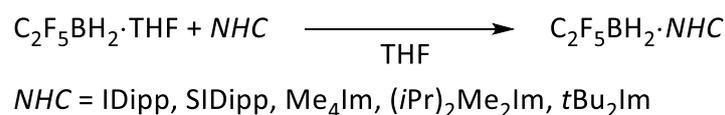
Die Boran-Addukte $C_2F_5BH_2 \cdot L$ ($L = THF, SMe_2$) wurden ferner für Substitutionsreaktionen mit anderen Nucleophilen verwendet, da die Bindung zwischen Boran und Donormolekül in diesen beiden Fällen vergleichsweise schwach ist (Kapitel 3.3.7). Für anschließende Synthesen wurden die Nucleophile Triphenylphosphan (PPh_3) und 4-Pyridincarbonitril ($PyCN$) gewählt. Dabei konnte im Fall des $PyCN$ die Reaktion direkt bei der Oxidation des Borats mit Iod durch das $PyCN$ abgefangen werden. $C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$ konnte mit einer Ausbeute von 12% und einer Reinheit von 95% (^{11}B -NMR-spektroskopisch) erhalten werden. Das Addukt $C_2F_5BH_2 \cdot PPh_3$ wurde durch Substitution aus $C_2F_5BH_2 \cdot THF$ und PPh_3 mit einer Ausbeute von 25% hergestellt. Weitere Boran-Addukte wurden durch analoge Substitutionsreaktionen, ausgehend von $C_2F_5BH_2 \cdot THF$, hergestellt. Dabei fanden *N*-heterozyklische Carbene mit verschiedenen sterischen Ansprüchen sowie ein cyclisches Aminoalkyl-Carben Verwendung (Schema 3.3.2.2).



Schema 3.3.2.2: Übersicht über ausgewählte synthetisierte Perfluoralkylhydridoboran-Addukte. (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Übersichtlichkeit halber wurden Wasserstoffatome bei dieser Darstellung teilweise weggelassen.

3.3 Perfluoralkylhydridoboran-Addukte

Die Synthesen der Boran-Addukte mit NHCs verliefen ähnlich. Dabei wurde $C_2F_5BH_2 \cdot THF$ mit entsprechendem NHC in THF für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Schema 3.3.2.3). Einzige Ausnahme stellte $C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$ dar. In diesem Fall wurde die Reaktionslösung auf 70 °C erwärmt, um einen vollständigen Reaktionsumsatz zu gewährleisten. Dieses beobachtete Reaktionsverhalten ist vermutlich auf den höheren sterischen Anspruch des NHCs im Vergleich zu den anderen Nucleophilen zurückzuführen.



Schema 3.3.2.3: Synthese zu Perfluoralkylhydridoboran-Addukten mit NHCs.

Die Isolierung erfolgte durch Zugabe von H_2O und anschließender Extraktion mit einem unpolaren Lösemittel, wie zum Beispiel Pentan. Die Isolierung von $C_2F_5BH_2 \cdot CAAC$ erfolgte unter inerten Bedingungen, indem eine konzentrierte Lösung der Substanz mehrere Wochen in Toluol bei -30 °C gelagert, der dabei ausgefallene Feststoff inert filtriert und schließlich unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt wurde. Im Fall von $C_2F_5BH_2 \cdot Silylen$ wurde die $C_2F_5BH_2 \cdot THF$ -Lösung mit dem freien Silylen (Bis[N,N'-diisopropylbenzamidinato]-silizium(II))^[135] umgesetzt. Es konnten einige wenige Kristalle des Silylen-Adduktes erhalten werden, jedoch fiel als Nebenprodukt auch das literaturbekannte Produkt SilylenF₂ (Difluorobis[N,N'-diisopropylbenzamidinato]-silizium(IV)) an.^[136] Eine selektivere Synthese ohne Nebenprodukte konnte durch die Umsetzung des freien Silylens mit $C_2F_5BH_2 \cdot SMe_2$ erzielt werden.

3.3.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die synthetisierten Perfluoralkylhydridoboran-Addukte $C_2F_5BH_2 \cdot L$ ($L = THF, SMe_2, Py, PyCN, CH_3CN, PPh_3, IDipp, SIDipp, Me_4Im, (iPr)_2Me_2Im, tBu_2Im, Silylen$) wurden eingehend NMR-spektroskopisch untersucht. Entsprechende Ergebnisse sind in Tabelle 3.3.3.1 zusammengestellt.

Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen der diskutierten Boran-Addukte variieren sehr stark (Abbildung 3.3.3.1) und liegen zwischen -2.4 ppm bei $C_2F_5BH_2 \cdot THF$ und -30.1 ppm bei $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$. Die beobachtete chemische Verschiebung korreliert mit der Donorfähigkeit der Addukt bildenden Nukleophile. THF ist ein vergleichsweise schwacher Donor, weshalb die Verschiebung bei höheren Resonanzen zu finden ist als beispielsweise die Verschiebung von $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$.

Für die Verbindungen $C_2F_5BH_2 \cdot Py$ und $C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$ wurden ^{11}B -NMR-Verschiebungen von -9.5 ppm und -9.2 ppm gefunden. Wie zu erwarten, sind die Verschiebungswerte sehr ähnlich. Jedoch ist erkennbar, dass $C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$ mit seiner schwächeren Donorfähigkeit aufgrund des elektronenziehenden Einflusses der Cyano-Gruppe zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ist.

Für die Verschiebungswerte der NHC-Addukte wurden ähnliche ^{11}B -NMR-Verschiebungswerte gefunden. Sie lagen zwischen -27.5 ppm bei $C_2F_5BH_2 \cdot tBu_2Im$ und -30.1 ppm bei $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$. Ein klarer Trend in den Verschiebungswerten konnte bei diesen Verbindungen nicht gefunden werden. Es ist jedoch erkennbar, dass mit zunehmendem sterischen Anspruch des NHCs die ^{11}B -NMR-Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen erfolgte. So wurde für $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$ eine ^{11}B -NMR-Verschiebung von -30.1 ppm, für die sterisch anspruchsvolle analoge Verbindung mit tBu_2Im eine bei -27.5 ppm beobachtet. Die Boran-Addukte mit IDipp und SIDipp zeigten keinen großen Unterschied in der ^{11}B -NMR-Verschiebung.

Tabelle 3.3.3.1: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Perfluoralkylhydridoboran-Addukte $C_2F_5BH_2 \cdot L$ ($L = THF, SMe_2, CH_3CN, PPh_3, Pyridin (Py), PyCN, IDipp, SIDipp, Me_4Im, (iPr)_2Me_2Im, (tBu)_2Im, CAAC, Silylen$).^[a,b]

Verbindung	$\delta(^{11}B)$	$^1J(^{11}B, ^1H)$	$\delta(^{19}F)$		$\delta(^1H) (BH)$
			$\delta(CF_3)$	$\delta(CF_2)$	
$C_2F_5BH_2 \cdot THF^{[c]}$	-2.4	110.1	-85.8	-127.9	2.46
$C_2F_5BH_2 \cdot SMe_2^{[c]}$	-15.0	110.1	-85.9	-120.0	n.d.
$C_2F_5BH_2 \cdot CH_3CN^{[d]}$	-20.7	104.1	-85.2	-125.2	1.99
$C_2F_5BH_2 \cdot PPh_3^{[c]}$	-28.6	87.9	-85.8	-112.1	2.21
$C_2F_5BH_2 \cdot Py^{[e]}$	-9.5	101.2	-83.8	-125.8	2.73
$C_2F_5BH_2 \cdot PyCN^{[c]}$	-9.2	100.2	-84.6	-126.1	2.74
$C_2F_5BH_2 \cdot IDipp^{[e]}$	-29.4	88.7	-85.3	-114.6	n.d.
$C_2F_5BH_2 \cdot SIDipp^{[f]}$	-29.3	87.6	-85.7	-114.7	0.97
$C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im^{[f]}$	-30.1	88.7	-85.0	-117.0	1.65
$C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im^{[f]}$	-30.0	88.5	-84.9	-117.2	1.68
$C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im^{[f]}$	-27.5	88.4	-84.9	-112.3	2.15
$C_2F_5BH_2 \cdot CAAC^{[g]}$	-25.2	88.3	-84.3	-112.2	1.75
$C_2F_5BH_2 \cdot Silylen^{[c]}$	-33.8	89.3	-86.2	-109.2	n.d.

[a] δ in ppm, [b] Kopplungskonstanten in Hz, n.d. = nicht detektiert, [c] gemessen mit Aceton- d_6 Kapillare, [d] gemessen in CD_3CN , [e] gemessen in $CDCl_3$, [f] gemessen in CD_2Cl_2 , [g] gemessen in Toluol- d_8

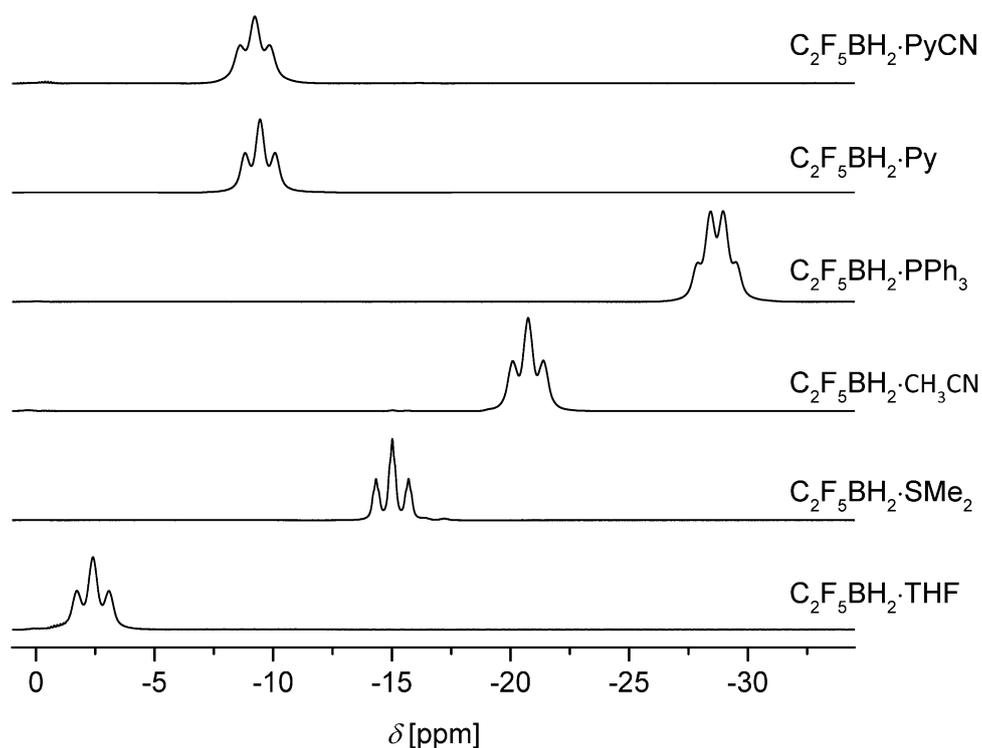


Abbildung 3.3.3.1: ^{11}B -NMR-Spektren von $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{L}$ ($\text{L} = \text{THF}, \text{SMe}_2, \text{CH}_3\text{CN}, \text{PPh}_3, \text{Py}, \text{PyCN}$).

Die $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten liegen in einem Bereich zwischen 110.1 Hz und 87.6 Hz. Hierbei war zu erkennen, dass die Kopplungskonstanten von den Addukt bildenden Nukleophilen beeinflusst wurden. Die $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{SMe}_2$ sind mit 110.1 Hz am größten. Sie wurden hingegen bei $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ mit 104.1 Hz und $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{PPh}_3$ mit 87.9 Hz kleiner. Für die NHC-basierten Boran-Addukte wurden sehr ähnliche $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 87.6 – 88.7 Hz gefunden.

Die ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte für die CF_3 -Gruppe weisen nur einen geringfügigen Unterschied in den untersuchten Verbindungen auf und liegen zwischen -84.9 ppm und -85.9 ppm. Die Verschiebungswerte der CF_2 -Gruppe unterschieden sich jedoch deutlich voneinander. Es wurden ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von -112.1 ppm für $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{PPh}_3$ bis -127.9 ppm bei $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$ beobachtet. Ein eindeutiger Trend ist jedoch unter den Verbindungen nicht erkennbar.

3.3.4 Einkristallstrukturanalysen

Es konnten von den Verbindungen $C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$ und $C_2F_5BH_2 \cdot PPh_3$ geeignete Kristalle für Einkristallstruktur-Untersuchungen aus Aceton/Pentan und Pentan bei Raumtemperatur erhalten werden. Weitere experimentelle Daten zu den Beugungsexperimenten sind in Tabelle 7.1.1 im Anhang zu finden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.3.4.1 zusammengefasst. Die Wasserstoffatome der B–H-Bindungen wurden in beiden Verbindungen frei verfeinert.

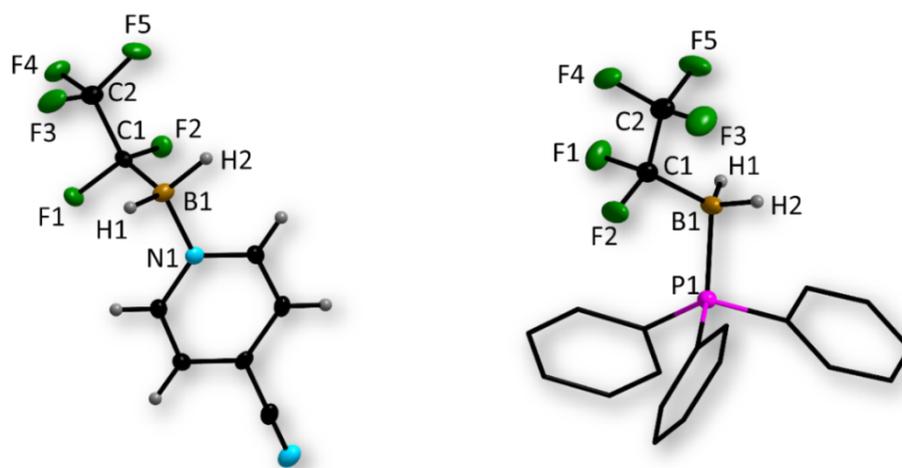


Abbildung 3.3.4.1: $C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$ (links) und $C_2F_5BH_2 \cdot PPh_3$ (rechts) im Festkörper (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Übersichtlichkeit halber wurden Wasserstoffatome bei dieser Darstellung teilweise weggelassen.

Tabelle 3.3.4.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$, $C_2F_5BH_2 \cdot PPh_3$ sowie berechnete Werte.^[a, b]

Parameter	$C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$		$C_2F_5BH_2 \cdot PPh_3$	
	exp.	ber.	exp.	ber.
d(B1–H1)	1.10(2)	1.20	1.09(2)	1.202
d(B1–H2)	1.19(2)	1.20	1.14(2)	1.203
d(B1–L)	1.601(2)	1.605	1.932(2)	1.973
d(B1–C1)	1.612(2)	1.628	1.607(3)	1.621
∠(H1–B1–C1)	110.4(9)	110.9	108.8(1)	106.9
∠(H2–B1–C1)	109.3(8)	110.9	110.5(1)	111.5
∠(L–B1–C1)	105.2(1)	104.8	116.2(1)	120.2
∠(B1–C1–C2)	115.9(1)	115.9	113.6(2)	120.1

^[a]B3LYP/6-311++(d,p); ^[b]d in Å, ∠ in °, L = N1 bzw. P1

Die Verbindung $C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $I2/a$. Die B–H-Bindungen in $C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$ sind mit 1.10(2) Å und 1.19(2) Å ähnlich lang. Sie sind im Vergleich zu den berechneten Werten von 1.20 Å im Rahmen des Fehlers nahezu identisch. Ähnliche Verbindungen aus der Literatur, wie zum Beispiel $BH_3 \cdot MePy$ ($MePy = 4\text{-Methylpyridin}$), haben vergleichbare B–H-Bindungslängen von 1.123(9) Å.^[137] Der B1–N1-Abstand beträgt 1.601(2) Å, was verglichen mit dem B–N-Abstand von $BH_3 \cdot MePy$ mit 1.598(2) Å fast identisch ist. Der Bor-Kohlenstoff-Abstand $d(B1-C1)$ liegt bei 1.612(2) Å, was auch im Vergleich zu den bisher diskutierten Boraten in Kapitel 3.1.4 ein typischer Bereich für B–C-Abstände ist. Interessant ist auch, dass der zuvor beschriebene B–N-Abstand in dieser Verbindung ähnlich lang ist wie eine B–C-Bindung, was für eine ähnliche Stabilität spricht.

Das Bor-Atom in $C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$ ist mit Winkeln von $\angle(H1-B1-C1)$ mit 110.4(9)° und $\angle(H2-B1-C1)$ mit 109.3(8)° nahezu tetraedrisch umgeben. Eine leichte Abweichung vom idealen Tetraederwinkel von 109.47° gibt es bei $\angle(N1-B1-C1)$ mit 105.2(1)°, was für eine leicht verzerrte tetraedrische Umgebung um das Bor-Atom spricht. Der berechnete Wert für $\angle(N1-B1-C1)$ mit 104.8° liegt in einem ähnlichen Bereich.

Die Verbindung $C_2F_5BH_2 \cdot PPh_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Bindungslängen der B–H-Einheit ist mit 1.09(2) Å und 1.14(2) Å ähnlich lang wie bei $C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$, was auch durch die berechneten Werte unterstützt wird. Die B–P-Bindungslänge ist mit 1.932(2) Å ähnlich lang wie bei $BH_3 \cdot PPh_3$ mit 1.929(2) Å.^[138]

Das Bor-Atom von $C_2F_5BH_2 \cdot PPh_3$ ist leicht verzerrt tetraedrisch umgeben, da die $\angle(H1-B1-C1)$ -Winkel mit 108.8(1)° und $\angle(H2-B1-C1)$ mit 110.5(1)° leicht vom idealen Tetraederwinkel abweichen. Dies ist besonders am Winkel von $\angle(P1-B1-C1)$ mit 116.2(1)° erkennbar. Der berechnete Wert ist jedoch mit 120.2° noch weiter vom idealen Tetraederwinkel entfernt, was möglicherweise an der sterischen Wechselwirkung zwischen Phenylring des Phosphans und der C_2F_5 -Gruppe des Borans liegt.

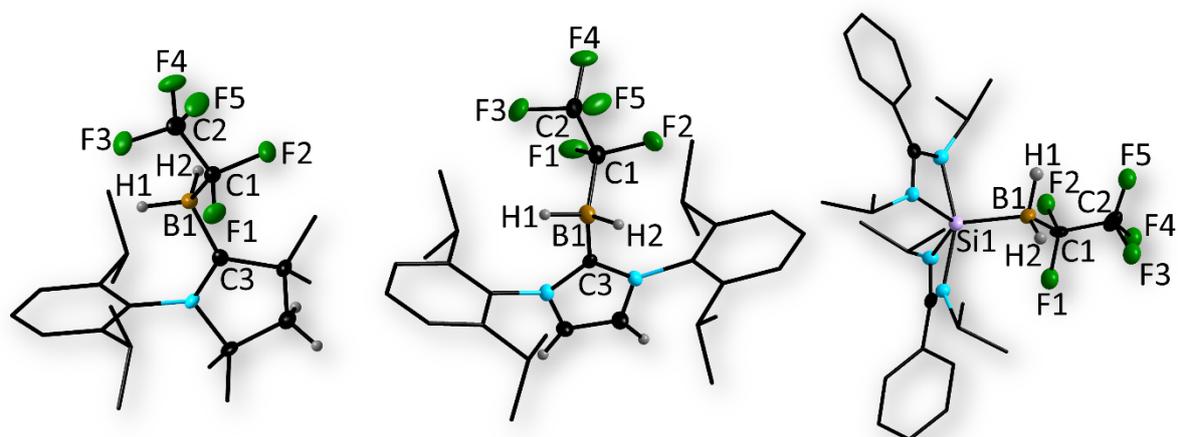


Abbildung 3.3.4.2: $C_2F_5BH_2$ -CAAC (links) und $C_2F_5BH_2$ -IDipp (Mitte) sowie $C_2F_5BH_2$ -Silylen (rechts) im Festkörper (Schwungungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Übersichtlichkeit halber wurden Wasserstoffatome bei dieser Darstellung teilweise weggelassen.

Tabelle 3.3.4.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $C_2F_5BH_2$ -CAAC, $C_2F_5BH_2$ -IDipp und $C_2F_5BH_2$ -Silylen sowie berechnete Werte.^[a, b]

Parameter	$C_2F_5BH_2$ -CAAC		$C_2F_5BH_2$ -IDipp		$C_2F_5BH_2$ -Silylen	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
d(B1–H1)	1.12(2)	1.221	1.11(2)	1.202	1.19(4)	1.203
d(B1–H2)	1.11(2)	1.201	1.11(2)	1.202	1.12(4)	1.204
d(B1–C3)	1.600(3)	1.610	1.610(3)	1.618	2.007(4)	2.024
d(B1–C1)	1.614(3)	1.621	1.606(4)	1.622	1.605(6)	1.612
∠(H1–B1–C1)	106(1)	105.2	107(1)	106.8	109(2)	107.6
∠(H2–B1–C1)	109(1)	109.1	113(1)	107.1	108(2)	110.9
∠(C3–B1–C1)	116.5(2)	127.2	110.7(2)	115.7	111.3(3)	112.2
∠(B1–C1–C2)	113.9(2)	113.7	114.9(2)	114.5	116.4(3)	116.1

^[a] B3LYP/6-311++(d,p); ^[b] d in Å, ∠ in °

Es konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $C_2F_5BH_2$ -CAAC, $C_2F_5BH_2$ -IDipp und $C_2F_5BH_2$ -Silylen aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei -30 °C ($C_2F_5BH_2$ -CAAC) sowie durch langsames Abdampfen einer Benzol-Lösung ($C_2F_5BH_2$ -IDipp) erhalten werden. Geeignete Kristalle von $C_2F_5BH_2$ -Silylen wurden durch Lagerung einer konzentrierten Pentan-Lösung bei -30 °C erhalten. Weitere experimentelle Daten zu den Beugungsexperimenten sind in den Tabellen 7.1.2, 7.1.3 und 7.1.10 im Anhang zu finden.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.3.4.2 zusammengefasst. Die B–H-Wasserstoffatome wurden in den drei Verbindungen frei verfeinert.

Die Verbindung $C_2F_5BH_2 \cdot CAAC$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ aus. Die B–H-Bindungslänge dieser Verbindung sind mit 1.12(2) Å und 1.11(2) Å in einem typischen Bereich für B–H-Bindungen. Die berechneten Werte sind jedoch mit 1.221 Å und 1.201 Å ein wenig länger. Die B1–C3-Bindungslänge liegt bei 1.600(3) Å und ist fast identisch zu dem berechneten Wert von 1.610 Å. Ähnliche Verbindungen aus der Literatur, wie zum Beispiel $BH_3 \cdot CAAC$, weisen eine B–C-Bindungslänge von 1.582(1) Å auf.^[133] Die B–H-Bindungslängen liegen dort zwischen 1.11(1) Å und 1.15(2) Å. Somit sind diese ein wenig länger als bei $C_2F_5BH_2 \cdot CAAC$. Das Bor-Atom ist verzerrt tetraedrisch umgeben, was an den $\sphericalangle(H1-B1-C1)$ - und $\sphericalangle(H2-B1-C1)$ -Bindungswinkeln von 106(1)° und 109(1)° zu erkennen ist. Die berechneten $\sphericalangle(H1/H2-B1-C1)$ -Bindungswinkel liegen mit 105.2° und 109.1° sehr nah an den gemessenen Werten.

Die Verbindung $C_2F_5BH_2 \cdot IDipp$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$ aus. Die B–H-Bindungsabstände liegen dort bei 1.11(2) Å und sind somit identisch zu dem B1–H2 von $C_2F_5BH_2 \cdot CAAC$. Die berechneten Werte sind hierbei, ähnlich wie bei $C_2F_5BH_2 \cdot CAAC$, mit 1.202 Å und 1.201 Å größer als die gemessenen Werte. Die B1–C3-Bindung hat eine Länge von 1.610(3) Å. Die literaturbekannte Verbindung $BH_3 \cdot IDipp$ hat B–H-Bindungslängen zwischen 1.04(4) Å und 1.10(3) Å und liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie bei $C_2F_5BH_2 \cdot IDipp$.^[123] Der B–C-Bindungsabstand beträgt im $BH_3 \cdot IDipp$ 1.585(4) Å und ist somit ein wenig kürzer als bei $C_2F_5BH_2 \cdot IDipp$. Das Bor-Atom ist auch hier tetraedrisch umgeben, jedoch entsprechen die Bindungswinkel $\sphericalangle(H1-B1-C1)$ und $\sphericalangle(H2-B1-C1)$ mit 107(1)° und 113(1)° nicht exakt dem idealen Tetraederwinkel von 109.47°.

Die Verbindung $C_2F_5BH_2 \cdot Silylen$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ aus. Die B–H-Bindungsabstände liegen dort bei 1.19(4) Å und liegen somit in einem ähnlichen Bereich wie bei $C_2F_5BH_2 \cdot IDipp$ und $C_2F_5BH_2 \cdot CAAC$. Die berechneten Werte sind, ähnlich wie bei den beiden zuvor diskutierten Verbindungen, ein wenig länger mit 1.203 Å und 1.204 Å. Das Bor-Atom ist auch hier in der Fehlertoleranz tetraedrisch umgeben.

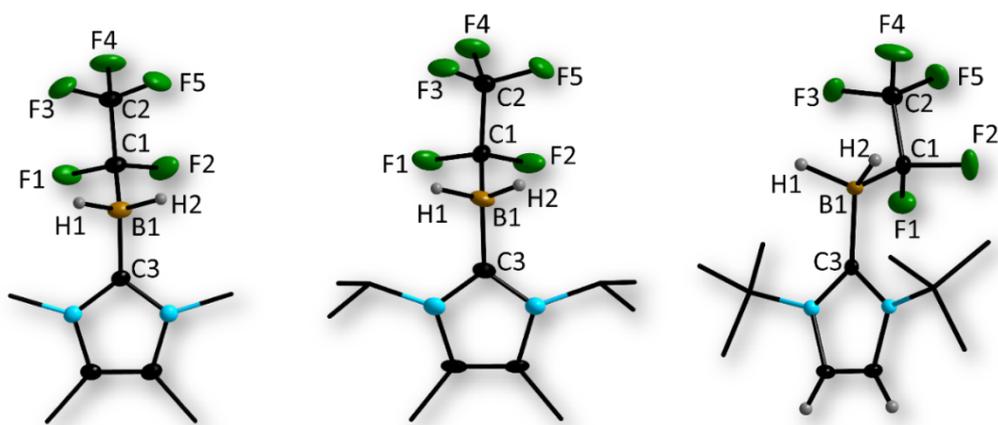


Abbildung 3.3.4.3: $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$ (links) und $C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im$ (Mitte) sowie $C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$ im Festkörper (Schwungungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Übersichtlichkeit halber wurden Wasserstoffatome bei dieser Darstellung teilweise weggelassen.

Tabelle 3.3.4.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$, $C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im$ und $C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$ sowie berechnete Werte.^[a, b]

Parameter	$C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$		$C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im$		$C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
d(B1–H1)	1.13(2)	1.206	1.18(7)	1.200	1.2104(2)	1.194
d(B1–H2)	1.09(3)	1.206	1.09(8)	1.196	1.2647(1)	1.197
d(B1–C3)	1.600(3)	1.610	1.62(1)	1.625	1.6300(2)	1.630
d(B1–C1)	1.594(3)	1.627	1.61(1)	1.632	1.6349(2)	1.635
∠(H1–B1–C1)	109(1)	109.2	108.0(3)	106.9	108.9(7)	109.6
∠(H2–B1–C1)	107(1)	109.2	110.0(4)	109.0	106.7(5)	106.1
∠(C3–B1–C1)	112.0(2)	107.8	109.0(6)	113.2	111.9(6)	111.5
∠(B1–C1–C2)	116.3(2)	116.6	116.1(6)	114.9	114.8(6)	114.8

^[a] B3LYP/6-311++(d,p); ^[b] d in Å, ∠ in °

Es konnten für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$ und $C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im$ sowie $C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$ aus einer konzentrierten Hexan-Lösung erhalten werden. Weitere experimentelle Daten zu den Beugungsexperimenten sind in den Tabellen 7.1.2 und 7.1.4 im Anhang aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.3.4.3 zusammengefasst. Die B–H-Wasserstoffatome wurden in beiden Verbindungen frei verfeinert. Die Verbindung $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die B–H-Bindungslängen sind mit 1.13(2) Å und

1.09(3) Å kürzer als die berechneten Werte von 1.206 Å. Die B1–C3-Bindungslänge liegt mit 1.600(3) Å in einem typischen Bereich für Carben-Boran-Bindungen. Im Vergleich zu den drei Verbindungen $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$ und $C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im$ sowie $C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$ ist die kürzeste B1–C3-Bindungslänge bei $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$ gefunden worden. Die B1–C3-Bindungslängen von $C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im$ mit 1.62(1) Å und $C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$ mit 1.6300(2) Å sind geringfügig größer. Dies liegt an dem sterischen Anspruch des Carben-Restes, der in der Reihe $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im < C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im < C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$ ansteigt. Der Bindungswinkel $\angle(H1-B1-C1)$ von $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$ liegt mit 109(1) ° nah am idealen Tetraederwinkel, was auch im Rahmen des Fehlers bei den Winkeln $\angle(H2-B1-C1)$ mit 107(1) ° und $\angle(C3-B1-C1)$ mit 112.0(2) ° der Fall ist.

$C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $Z = 4$. Die B–H-Bindungslängen liegen mit 1.18(7) Å und 1.09(8) Å in einem ähnlichen Bereich wie bei $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$. Die berechneten Werte der B–H-Bindungslängen sind jedoch mit 1.200 Å und 1.196 Å größer. Die B1–C3-Bindungslänge liegt mit 1.62(1) Å aufgrund der Sterik des Carbens zwischen den entsprechenden Bindungslängen bei $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$ und $C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$. Die B1–C1-Bindungslänge ist mit 1.61(1) Å geringfügig kürzer als die B1–C3-Bindungslänge. Zudem wird die B1–C1-Bindungslänge mit zunehmendem sterischen Anspruch des Carbens größer, was dem gleichen Trend wie bei der B1–C3-Bindungslänge entspricht. Das Bor-Atom ist auch hier tetraedrisch umgeben, jedoch weichen die Bindungswinkel $\angle(H1-B1-C1)$ mit 108.0(3)° und $\angle(H2-B1-C1)$ mit 110.0(4)° geringfügig vom idealen Tetraederwinkel ab.

Die Verbindung $C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die B–H-Bindungslängen sind im Vergleich zu $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$ und $C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im$ mit 1.2104(2) Å und 1.2647(1) Å die größten. Die B1–C3-Bindungslänge liegt bei 1.6300(2) Å, was aufgrund des sterischen Anspruchs des Carbens die längste B1–C3-Bindung im Vergleich zu den anderen beiden Boran-Addukten ist. Der $\angle(H1-B1-C1)$ -Bindungswinkel sowie $\angle(H2-B1-C1)$ liegen mit 108.9(7)° und 106.7(5)° sehr nah an den berechneten Werten von 109.6° und 106.1°. Das Bor-Atom ist auch hier tetraedrisch umgeben, jedoch ist auch hier eine geringere Verzerrung aufgrund der abweichenden Bindungswinkel vom idealen Tetraederwinkel von 109.47° zu beobachten.

3.3.5 Thermische Untersuchungen

Die synthetisierten Perfluoralkylboran-Addukte wurden hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften mittels DSC-Messung untersucht. In Tabelle 3.3.5.1 sind entsprechende Ergebnisse vergleichend zusammengefasst.

Tabelle 3.3.5.1: Thermische Eigenschaften ausgewählter Perfluoralkylboran-Addukte.^[a]

Verbindung	T_{Smp} [°C]	T_{Zer} [°C]
$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$	n.b.	98
$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{PPh}_3$	130	246
$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{PyCN}$	59	185
$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{IDipp}$	248	248
$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{SIDipp}$	271	271
$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{Me}_4\text{Im}$	78	332
$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot(i\text{Pr})_2\text{Me}_2\text{Im}$	115	273
$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot(t\text{Bu})_2\text{Im}$	79	191
$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{CAAC}$	182	206

^[a]Onset-Werte, T_{Smp} = Schmelzpunkt, T_{Zer} = Zersetzungstemperatur, n.b. = nicht bestimmt

Mit einer einzigen Ausnahme lagen die Zersetzungstemperaturen der untersuchten Perfluoralkylboran-Addukte alle über 180 °C. $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ zersetze sich bei 98 °C. Im Gegensatz zu den anderen Perfluoralkylboran-Addukten wurde zudem keine Langzeitstabilität beobachtet. So zersetzte sich $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ langsam selbst unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur zu $\text{BF}_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$. Ein Schmelzpunkt konnte bei dieser Verbindung nicht ermittelt werden. $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{PPh}_3$ zersetzte sich bei 246 °C, der Schmelzpunkt lag mit 130 °C deutlich unter dem der literaturbekannten Verbindung $\text{BH}_3\cdot\text{PPh}_3$ mit 182–183 °C.^[139] Die Perfluoralkylhydridoboran-Carben-Addukte weisen relativ ähnliche Zersetzungstemperaturen auf. Für $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{IDipp}$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{SIDipp}$ sind Zersetzungstemperaturen von 271 und 248 °C bestimmt worden. Darüber hinaus schmelzen diese Verbindungen bei gleichzeitiger Zersetzung. Eine ähnliche Verbindung, wie zum Beispiel $\text{BH}_3\cdot\text{IMes}$, schmilzt bei 296–300 °C.^[121]

Bei den Verbindungen $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$ und $C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im$ sowie $C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$ konnten Zersetzungstemperaturen von 332 °C, 273 °C und 191 °C gemessen werden. Mit steigendem sterischem Anspruch des Carbens am Bor-Atom scheint die Zersetzungstemperatur in diesem Fall zu sinken. Die Schmelzpunkte von $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$ mit 78 °C und $C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$ mit 79 °C sind nahezu identisch. Für das Boran-Addukt $C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im$ ist der Schmelzpunkt mit 115 °C im Vergleich zu den beiden zuvor genannten Verbindungen erkennbar höher.

3.3.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Ausgewählte schwingungsspektroskopische Daten der Perfluoralkylboran-Addukte $C_2F_5BH_2 \cdot L$ ($L = CH_3CN, PPh_3, PyCN, IDipp, SIDipp, Me_4Im, (iPr)_2Me_2Im, (tBu)_2Im, CAAC$) sowie berechnete Werte wurden in Tabelle 3.3.6.1 vergleichend zusammengestellt.

Tabelle 3.3.6.1: Schwingungsspektroskopische Daten ausgewählter Perfluoralkylboran-Addukte.^[a]

Verbindung	IR		Raman	berechnete Werte ^[b]	
	$\tilde{\nu}$ (B–H)	$\tilde{\nu}$ (C≡N)	$\tilde{\nu}$ (B–H)	$\tilde{\nu}$ (B–H)	$\tilde{\nu}$ (C≡N)
$C_2F_5BH_2 \cdot CH_3CN$	2453	2372	-	2520, 2559	2439
$C_2F_5BH_2 \cdot PPh_3$	2401, 2429	-	-	2497, 2539	-
$C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$	2436, 2457	2244	-	2516, 2562	2346
$C_2F_5BH_2 \cdot IDipp$	2418	-	2422	2505, 2540	-
$C_2F_5BH_2 \cdot SIDipp$	2429	-	2430	n.b.	-
$C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$	-	-	2400	2472, 2496	-
$C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im$	2434	-	2435	2524, 2569	-
$C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$	2445	-	2450	2548, 2581	-
$C_2F_5BH_2 \cdot CAAC$	2440	-	-	2382, 2522	-

^[a] Bandenposition in cm^{-1} , ^[b] B3LYP/6-311++(d,p)

Die Wellenzahl der B–H-Schwingungsbande von $C_2F_5BH_2 \cdot CH_3CN$ ist mit 2453 cm^{-1} ähnlich zu den Perfluoralkylboraten aus Kapitel 3.1.5. Im Vergleich wurden jedoch für die Perfluoralkylboran-Addukte B–H-Schwingungsbanden bei höheren Wellenzahlen beobachtet. Für die Verbindungen $C_2F_5BH_2 \cdot PPh_3$ und $C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$ wurden zwei Werte für die B–H-Schwingungsbanden erhalten. Diese wurden mit Hilfe der DFT-Rechnungen der symmetrischen und der antisymmetrischen Streckschwingung der B–H-Bindung zugeordnet. Dabei wurde für $C_2F_5BH_2 \cdot PPh_3$ die symmetrische Streckschwingung bei 2401 cm^{-1} und die antisymmetrische Streckschwingung bei 2429 cm^{-1} beobachtet. Für $C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$ wurden im Vergleich zu $C_2F_5BH_2 \cdot PPh_3$ geringfügig höhere Wellenzahlen für die symmetrische Streckschwingung bei 2436 cm^{-1} erhalten. Die antisymmetrische Streckschwingung der B–H-Bindung wurde der Wellenzahl 2457 cm^{-1} zugeordnet. Bei den restlichen Verbindungen war die symmetrische und antisymmetrische Streckschwingungsbande nicht aufgelöst.

Für die Verbindungen $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$, $C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im$ und $C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$ konnten Wellenzahlen für die B–H-Schwingungsbande bei 2400 cm^{-1} , 2434 cm^{-1} und 2445 cm^{-1} beobachtet werden. Hierbei korreliert der Einfluss der Sterik des NHCs mit der Höhe der Wellenzahl für die B–H-Schwingungsbande. Je geringer die räumliche Ausdehnung des Carbens, desto kleiner ist die Wellenzahl für die B–H-Schwingungsbande. Dieser Trend konnte auch in den berechneten Werten gefunden werden. Für die Verbindungen $C_2F_5BH_2 \cdot IDipp$ und $C_2F_5BH_2 \cdot SIDipp$ wurden Wellenzahlen von 2418 und 2429 cm^{-1} erhalten, welche in einem ähnlichen Bereich wie die zuvor genannten Perfluoralkylboran-Carben-Addukte liegen. Die entsprechenden Messungen, welche mit Raman-Spektroskopie aufgenommen wurden, unterscheiden sich nur vereinzelt um maximal 5 cm^{-1} von denen, die mittels IR-Spektroskopie aufgenommen wurden.

$C_2F_5BH_2 \cdot CAAC$ zeigte eine B–H-Streckschwingung bei 2440 cm^{-1} . Sie ist nahezu identisch mit den Werten von $C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$ mit 2445 cm^{-1} . Die berechneten Werte weichen zum Teil sehr stark von den gemessenen Werten ab, jedoch geben sie einen Hinweis auf Trends und sind relativ zueinander auswertbar.

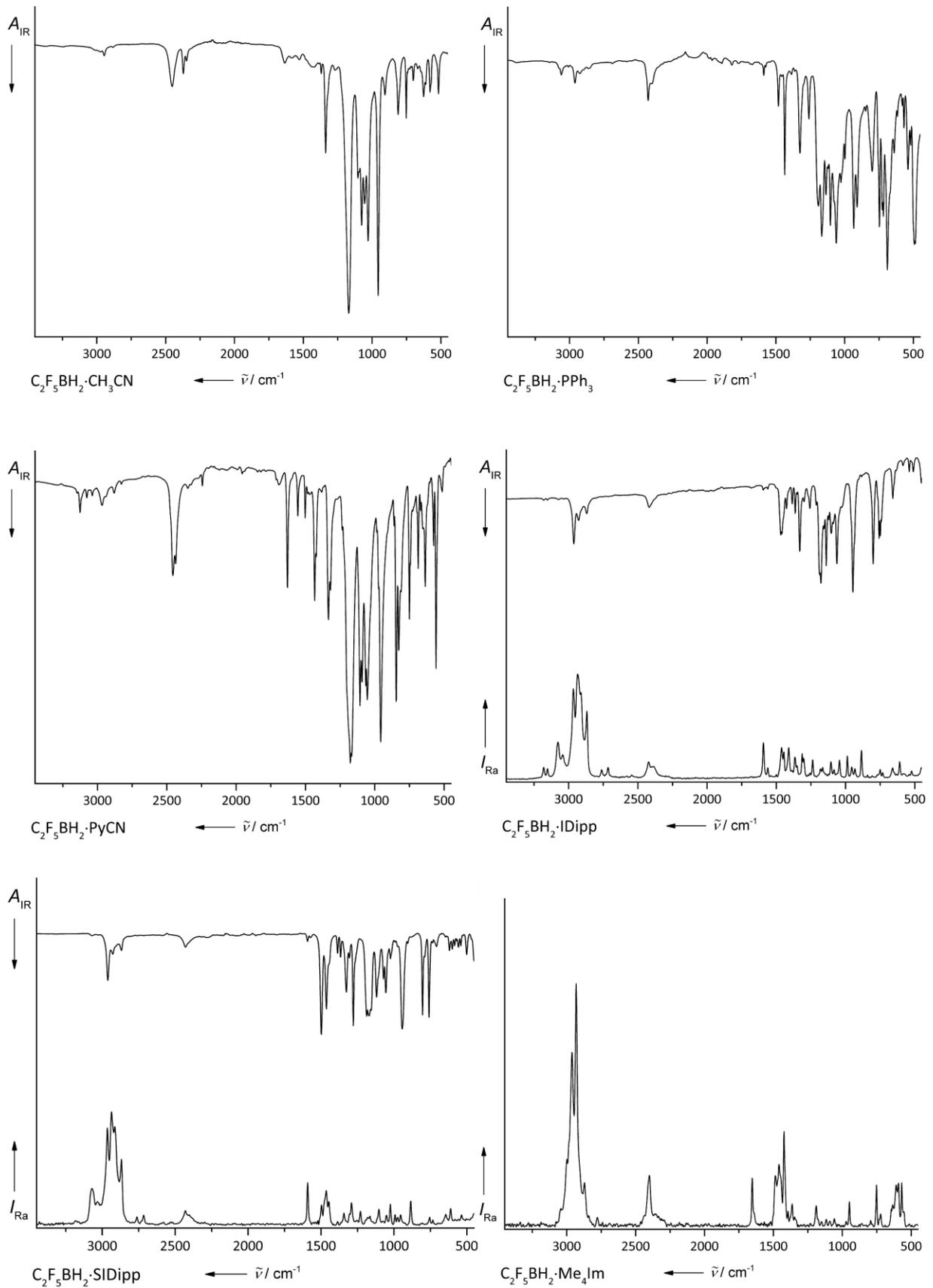


Abbildung 3.3.6.1: IR- und Raman-Spektren ausgewählter Perfluoralkylhydridoboran-Addukte.

3.3 Perfluoralkylhydridoboran-Addukte

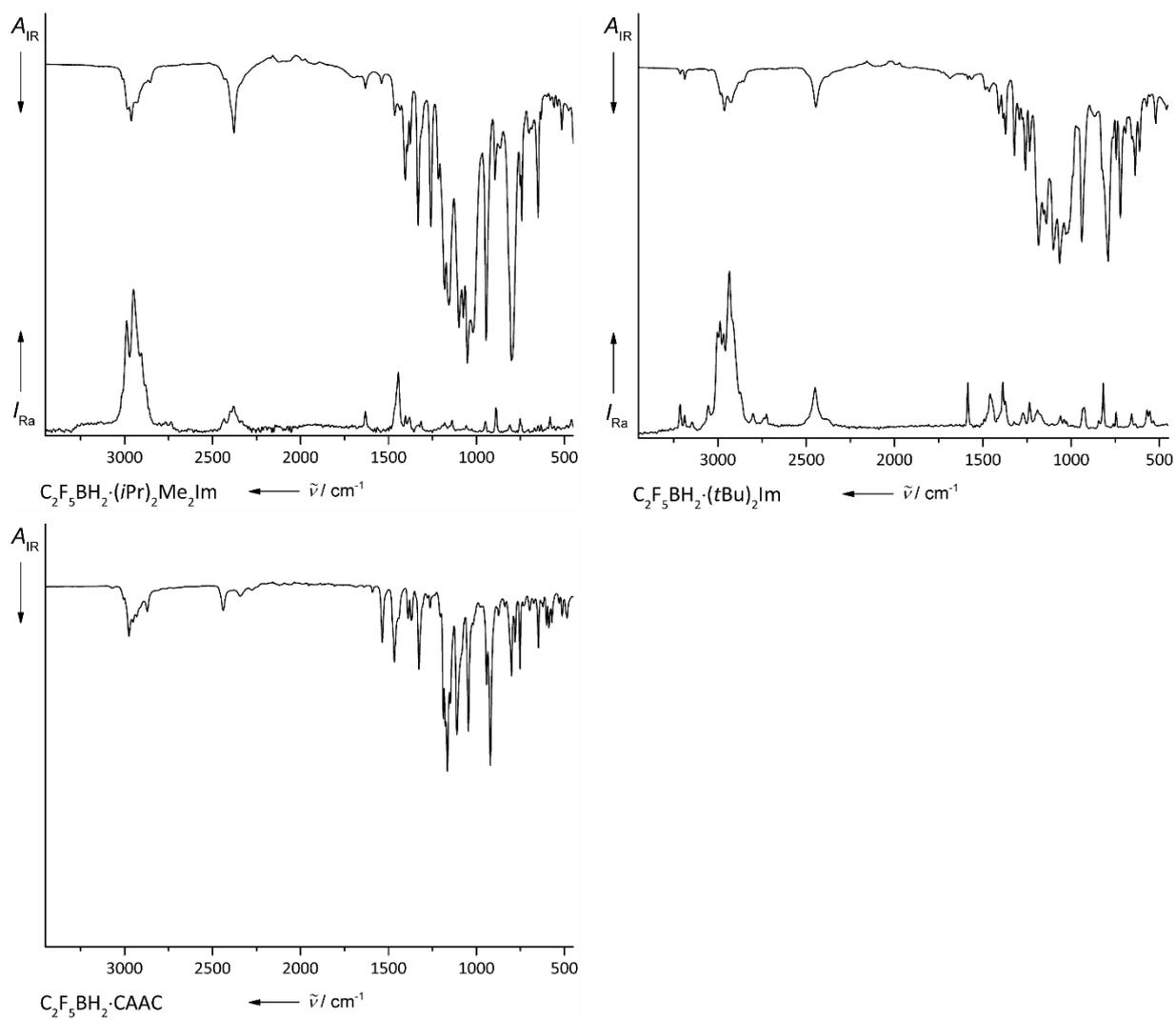


Abbildung 3.3.6.1 (Fortsetzung): IR- und Raman-Spektren ausgewählter Perfluoralkylhydridoboran-Addukte.

3.3.7 Quantenchemische Rechnungen

Es wurden quantenchemische Rechnungen zu den Perfluoralkylhydridoboran-Addukten $C_2F_5BH_2 \cdot L$ ($L = THF, SMe_2, CH_3CN, PyCN, PPh_3, IDipp, CAAC, Me_4Im, (iPr)_2Me_2Im, (tBu)_2Im$) angestellt. Dabei wurde die freie Reaktionsenthalpie ΔG_R nach Gleichung 3.3.7.1 berechnet.

$$\Delta G_R = \sum \Delta G_{Produkte} - \sum \Delta G_{Edukte} \quad (\text{Gl. 3.3.7.1})$$

In Abbildung 3.3.7.1 sind die berechneten Energien relativ zueinander graphisch aufgetragen.

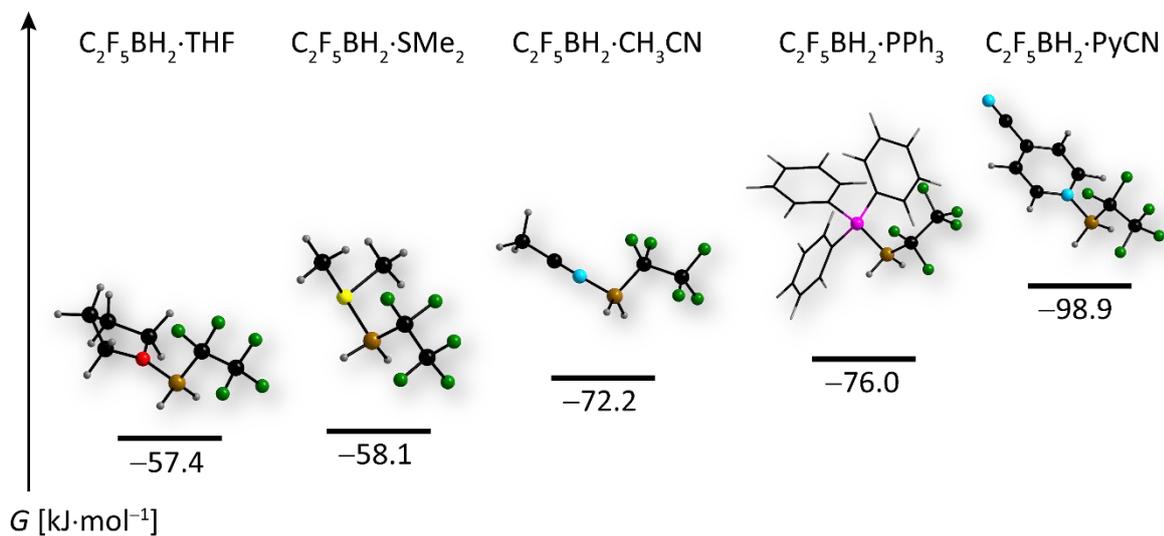


Abbildung 3.3.7.1: Berechnete freie Reaktionsenergien ΔG_R ausgesuchter Perfluoralkylhydridoboran-Addukte.

Bei den berechneten Energien ist eindeutig zu erkennen, dass $C_2F_5BH_2 \cdot THF$ die geringste Energie mit $-57.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ besitzt, jedoch $C_2F_5BH_2 \cdot SMe_2$ mit $-58.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ nur geringfügig stabiler ist. Dieser Unterschied von $0.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ist allerdings entscheidend für die Synthesen der Boran-Addukte gewesen. Es stellte sich heraus, dass die Reaktion zum $C_2F_5BH_2 \cdot SMe_2$ ohne Nebenproduktbildung innerhalb von zwölf Stunden bei Raumtemperatur ablief. Die analoge Reaktion zur Bildung von $C_2F_5BH_2 \cdot THF$ ohne merkliche Zersetzung konnte nur unter Kühlung auf 0° hergestellt werden (siehe Kapitel 6.3) und dauerte daher mehrere Tage. Die Substitutionsreaktionen von $C_2F_5BH_2 \cdot L$ ($L = CH_3CN, PPh_3, PyCN$) verliefen bei CH_3CN deutlich

3.3 Perfluoralkylhydridoboran-Addukte

langsamer als bei THF oder SMe_2 , was direkt mit den berechneten Reaktionsenthalpien korreliert. Die Verbindungen mit $L = \text{PPh}_3$ und PyCN sind gegen Luftsauerstoff und Hydrolyse stabile Verbindungen, was hingegen bei $L = \text{CH}_3\text{CN}$ nicht der Fall ist. Selbst unter Schutzgasatmosphäre zersetzte sich diese Verbindung im Festkörper zu $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Dieses Verhalten scheint mit der berechneten freien Reaktionsenthalpie zusammenzuhängen, denn umso höher die berechnete Energie der Bindung B-L , desto stabiler ist die Verbindung gegen Zersetzung.

In Abbildung 3.3.7.2 sind berechnete Reaktionsenthalpien von Perfluoralkylhydridoboranaddukten relativ zueinander graphisch aufgetragen.

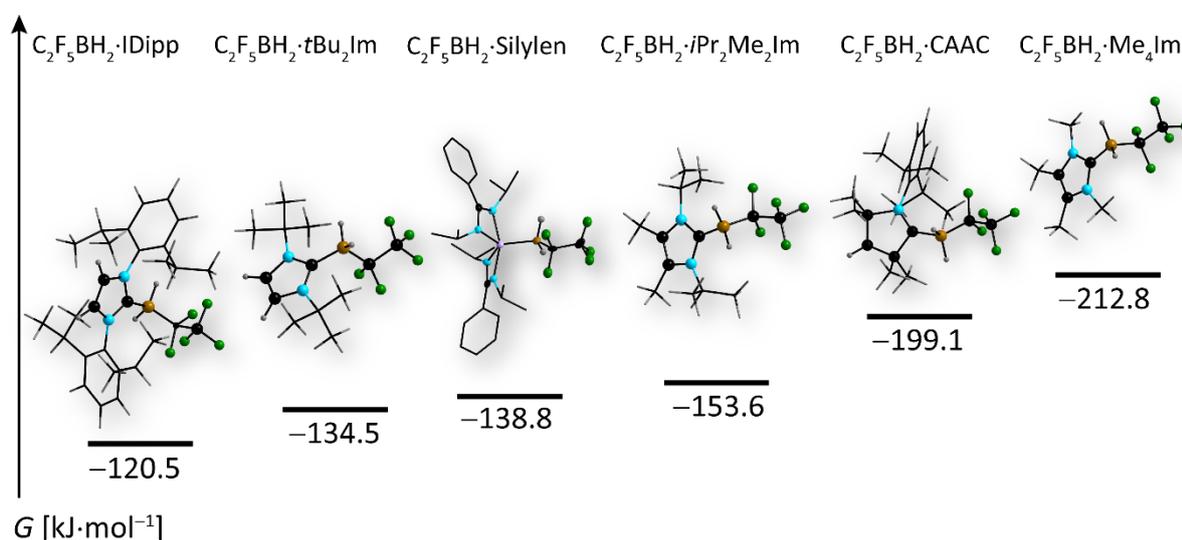


Abbildung 3.3.7.2: Berechnete freie Reaktionsenergien ΔG_R ausgesuchter Perfluoralkylhydridoboranaddukte.

Für alle berechneten Perfluoralkylhydridoboran-Addukte wurden deutlich höhere Energiewerte als für $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2 \cdot L$ ($L = \text{THF}, \text{SMe}_2, \text{CH}_3\text{CN}, \text{PPh}_3, \text{PyCN}$) in Abbildung 3.3.7.1 erhalten. In den berechneten Werten ist deutlich zu erkennen, dass die Sterik einen entscheidenden Einfluss auf die Energie der B-L -Bindung hat. Verbindungen mit einem sterisch anspruchsvollen Carben, wie zum Beispiel $t\text{Bu}_2\text{Im}$, haben einen niedrigeren Energiewert von $-134.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ als die Verbindungen mit einem sterisch kleineren Carben wie Me_4Im . Zudem erklärt dies, dass bei der Reaktionsdurchführung ein deutlich schnelleres Abreagieren von $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2 \cdot \text{THF}$ mit Me_4Im als mit $t\text{Bu}_2\text{Im}$ beobachtet werden konnte. Darüber hinaus musste bei der Reaktion mit $t\text{Bu}_2\text{Im}$ die Temperatur sogar erhöht werden, um eine

vollständige Reaktion zu gewährleisten. Dass die Verbindung $C_2F_5BH_2 \cdot CAAC$ eine vergleichbar hohe berechnete Energie aufweist, liegt vermutlich an der besseren σ -Donorfähigkeit des CAACs im Vergleich zu der des NHCs.^[131]

Zur weiteren Charakterisierung der Perfluoralkylhydridoboran-Addukte wurde für das Boran $C_2F_5BH_2 \cdot THF$ mittels der Guttmann-Beckett-Methode eine Akzeptornummer (AN) ermittelt.^[140, 141] Diese wurde durch Messung der ^{31}P -NMR-Verschiebung nach der Umsetzung des Boran-Adduktes mit Triphenylphosphanoxid $OPEt_3$ erhalten. Durch Interaktion des Borans mit dem Sauerstoffatom von $OPEt_3$ wird das ^{31}P -Atom entschirmt, wodurch der sich ändernde Verschiebungswert im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Maß für die Lewis-Säurestärke des Borans darstellt. Die Akzeptornummer ist ein berechneter Parameter mit festgesetzten Grenzen bei $AN = 0$ für $Et_3PO \cdot Hexan$ und $AN = 100$ für $Et_3PO \cdot SbCl_5$. In Tabelle 3.3.7.1 sind die gemessene ^{31}P -NMR-Verschiebung und die daraus berechnete Akzeptornummer für $C_2F_5BH_2 \cdot THF$ sowie Literaturwerte zum Vergleich enthalten.

Für $C_2F_5BH_2 \cdot THF$ wurde eine Akzeptornummer von 92 berechnet. Dies bedeutet, dass die entsprechende Lewis-Säurestärke des Borans zwischen der von $BF_3 \cdot Et_2O$ und BCl_3 liegt. Zudem wurde die Fluoridionenaffinität (FIA) dieser Verbindungen berechnet, welche einen ähnlichen Trend wie bei der Akzeptornummer aufweist

Tabelle 3.3.7.1: ^{31}P -NMR-Verschiebung, berechnete Akzeptornummer, berechnete Fluoridionenaffinität (FIA) sowie Hydridionenaffinität (HIA) von $C_2F_5BH_2 \cdot THF$ und ausgewählten Verbindungen aus der Literatur.^[140]

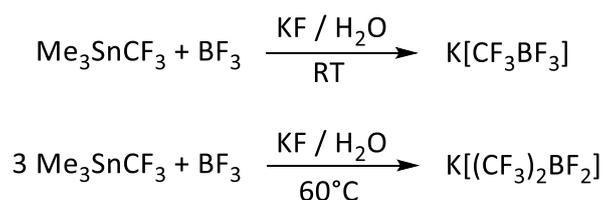
Verbindung	$\delta(^{31}P)$	AN ^[a]	FIA ^[b]	HIA ^[b]
$BH_3 \cdot THF$	75.8	>77.1	262.6	302.5
$BF_3 \cdot Et_2O$	80.9	88.5	332.6	311.1
$C_2F_5BH_2 \cdot THF$	82.6	92	383.5	432.5
BCl_3	88.7	105.7	378.6	399.0
BBr_3	90.3	109.3	399.1	429.8
BI_3	92.9	114.9	427.8	468.9

^[a] Diese Gleichung wurde zur Berechnung verwendet: $AN = (\delta_{Verbindung} - 41.0) \times [100 \cdot (86.14 - 41.0)^{-1}]$, ^[b]FIA und HIA in $kJ \cdot mol^{-1}$; B3LYP-6-311++G(d,p); Ergebnisse in Lit.^[69] veröffentlicht

3.4 Bis(pentafluorethyl)borate

3.4.1 Einführung

Die Verbindungsklasse der Perfluoralkylborate ist erstmalig von Chambers et al. 1960 mit der Entdeckung von Me_3SnCF_3 als CF_3 -Gruppenübertragungsreagenz in den Fokus der Forschung gerückt worden. Damals wurde eine CF_3 -Gruppe auf BF_3 übertragen, was in der Bildung des Borat-Anions $[\text{CF}_3\text{BF}_3]^-$ resultierte (Schema 3.4.1).^[142] Diese Reaktion wurde 1979 von Pawelke und Bürger et al. weitergeführt.^[143] Dabei wurde das Verhältnis von Me_3SnCF_3 und BF_3 auf 3:1 geändert und das Reaktionsgemisch in einer abgeschmolzenen Ampulle auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Mit dieser Synthesemethode konnte erstmalig das Bis(perfluoralkyl)borat-Anion $[(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2]^-$ durch Kristallisation erhalten werden. Ein Jahr später wurde zudem der kristallographische Nachweis zu diesem Anion erbracht.^[144] Ferner wurde das Borat-Anion $[(\text{CF}_3)_2\text{B}(\text{OH})_2]^-$ durch die Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2(\text{HO})\text{B}\cdot\text{NR}_2$ ($R = \text{Me}, \text{Et}$) mit H_2O und anschließender Aufarbeitung mit $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ synthetisiert.^[145, 146]



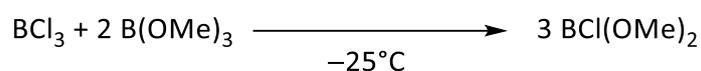
Schema 3.4.1: Synthese der Borat-Anionen $[\text{CF}_3\text{BF}_3]^-$ und $[(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2]^-$.

Circa 20 Jahre später wurde durch die Gruppe um Bürger die Chemie von Bis(perfluoralkyl)boran-Addukten mit Aminen untersucht. Es wurden unter anderem Verbindungen der Klasse $R(\text{CF}_3)_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ ($R = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{CF}_2=\text{CF}$) mit $\text{HF}\times\text{NEt}_3$ bei Temperaturen von $155\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Dabei entstanden selektiv die entsprechenden Bis(perfluoralkyl)fluoroborat-Anionen $[R(\text{CF}_3)_2\text{BF}]^-$ ($R = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{CF}_2=\text{CF}$).^[147]

Darüber hinaus konnten auch Bis(perfluoralkyl)borat-Anionen mit C_2F_5 -Gruppen hergestellt werden.^[148] Hierzu wurde $\text{C}_2\text{F}_5\text{Li}$ mit $\text{BCl}(\text{OMe})_2$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht. Es entstand $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]$. Durch anschließende Fluorierung des letztgenannten Borates mit HF wurde zudem der Syntheseweg zum Borat-Anion $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]^-$ erschlossen. Auch Bis(perfluoralkyl)borate mit länger-kettigen Perfluoralkylgruppen der Form $[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2\text{B}(\text{OMe})_2]^-$ und $[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2\text{BF}_2]^-$ ($n = 3, 4$) sind bekannt.^[149]

3.4.2 Synthesen

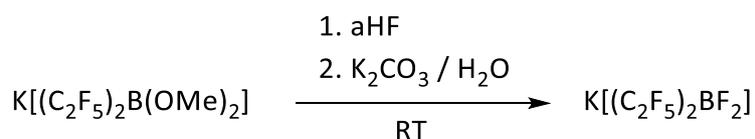
Für die Synthesen der Bis(pentafluorethyl)borate wurden zunächst Edukte, wie das $\text{BCl}(\text{OMe})_2$, hergestellt. Dazu wurde $\text{B}(\text{OMe})_3$ mit BCl_3 im Verhältnis 2:1 bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt (Schema 3.4.2.1).^[150] Nach erfolgter Reaktion und anschließender Destillation wurde $\text{BCl}(\text{OMe})_2$ mit einer Reinheit von 86% (^{11}B -NMR-spektroskopisch) erhalten. Diese Verbindung wurde anschließend ohne weitere Aufarbeitung verwendet, da das Nebenprodukt $\text{BCl}_2(\text{OMe})$ bei der nachfolgenden Synthese keinen störenden Einfluss hatte.



Schema 3.4.2.1: Synthese von $\text{BCl}(\text{OMe})_2$.^[150]

Die anschließende Synthese der literaturbekannten Verbindung $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]$ erfolgte durch die Umsetzung von $\text{BCl}(\text{OMe})_2$ mit $\text{C}_2\text{F}_5\text{Li}$ bei einer Temperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$.^[149] Die Organolithium-Verbindung $\text{C}_2\text{F}_5\text{Li}$ wurde durch Deprotonierung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ mit $n\text{BuLi}$ frisch hergestellt. Anschließend konnte das entstandene $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]$ durch wässrige Metathese mit Kaliumfluorid in das Kalium-Salz $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]$ mit einer Ausbeute von 63% überführt werden.

Die nachfolgende Synthese erfolgte in Anlehnung an ein literaturbekanntes Verfahren zur Herstellung von $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$.^[149] Es wurde $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]$ mit wässriger HF zu $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})\text{F}]$ und anschließend mit $a\text{HF}$ zu $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ umgesetzt.^[149] Diese mehrstufige Fluorierung konnte durch direkte Umsetzung von $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]$ und Rühren für einen Tag mit $a\text{HF}$ verbessert werden (Schema 3.4.2.2). Die Aufarbeitung erfolgte durch Umsetzung mit $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ und anschließender Extraktion mit CH_3CN .

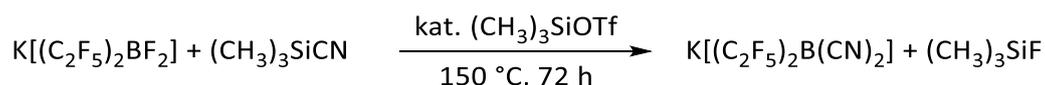


Schema 3.4.2.2: Optimierte Synthese von $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$.

Das Kalium-Salz $K[(C_2F_5)_2BF_2]$ konnte mit einer Ausbeute von 84% und 99%iger Reinheit (^{11}B -NMR-spektroskopisch) isoliert werden, was im Vergleich zur bisher bekannten Synthese mit einer Ausbeute von 57% eine deutliche Verbesserung darstellt.^[149] Ausgehend von $K[(C_2F_5)_2BF_2]$ und Metathesereaktionen mit $[nBu_4N]Br$ bzw. $[EMIm]Cl$ konnten die beiden Verbindungen $[nBu_4N][(C_2F_5)_2BF_2]$ und $[EMIm][(C_2F_5)_2BF_2]$ in guten Ausbeuten >80% erhalten werden.

Cyanierungen durch sukzessive Substitution von F-Atomen gegen CN-Gruppen sind an Monopentafluorethylcyanofluoroboraten $[C_2F_5BF_{3-n}(CN)_n]^-$ ($n = 1-3$) sehr gut untersucht.^[46] Dies konnte bisher durch Umsetzung der entsprechenden Pentafluorethylfluoroborate als Kaliumsalz mit $(CH_3)_3SiCN$ erhalten werden. Dabei wurde die Temperatur bei der Reaktion sowie die Zugabe von katalytischen Mengen $(CH_3)_3SiCl$ variiert. Über die Umsetzung von Bis(pentafluorethyl)fluoroboraten mit $(CH_3)_3SiCN$ unter analogen Bedingungen ist bisher jedoch nichts bekannt.

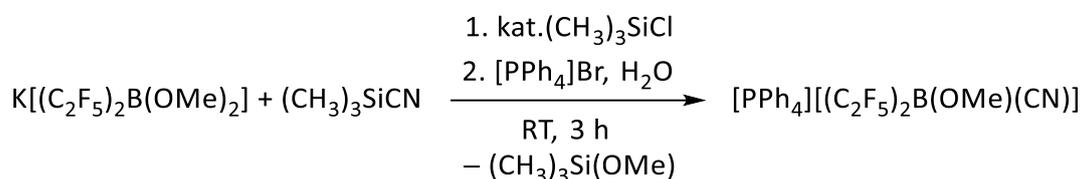
Daher wurde $K[(C_2F_5)_2BF_2]$ mit $(CH_3)_3SiCN$ und katalytischen Mengen $(CH_3)_3SiOTf$ bei Raumtemperatur versetzt. Das $(CH_3)_3SiOTf$ agiert dabei als Lewis-saurer Katalysator, welcher mit seinem Si-Atom an die B–F-Bindung koordiniert und diese somit schwächt. Des Weiteren wird der nukleophile Angriff von $(CH_3)_3SiCN$ erleichtert.^[7] Bei Raumtemperatur erfolgte sofort eine schwarze Färbung der Reaktionslösung und eine Umsetzung zu einer unbekanntem Bor-Spezies. Durch Heizen des Reaktionsansatzes auf 150 °C für 72 Stunden konnte selektiv das Borat-Anion $[(C_2F_5)_2B(CN)_2]^-$ synthetisiert werden (Schema 3.4.2.3). Die Aufarbeitung erfolgte im ersten Schritt durch Umsetzung des Reaktionsansatzes mit H_2O_2/K_2CO_3 in wässriger Lösung, um die schwarzen Nebenprodukte zu entfernen. Durch anschließende Erhöhung der Kalium-Konzentration mittels Zugabe von weiterem K_2CO_3 konnte das Kaliumsalz $K[(C_2F_5)_2B(CN)_2]$ mit einer Ausbeute von 35% synthetisiert werden.



Schema 3.4.2.3: Synthese von $K[(C_2F_5)_2B(CN)_2]$.

Ferner gelang durch Umsetzung von $K[(C_2F_5)_2B(OMe)_2]$ mit $(CH_3)_3SiCN$ und katalytischen Mengen $(CH_3)_3SiCl$ die Synthese der Verbindung $K[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]$ (Schema 3.4.2.4).

Durch die Umsetzung bei Raumtemperatur konnten die für Cyanierungen mit $(CH_3)_3SiCN$ typischen, schwarzen Nebenprodukte vermieden und somit auf eine Aufreinigung mit H_2O_2/K_2CO_3 verzichtet werden. Die Reaktionslösung, bei der $(CH_3)_3SiCN$ als Löse- und Cyanierungsmittel fungierte, wurde drei Stunden gerührt und anschließend das Zielprodukt durch Fällung mit $[PPh_4]Br$ aus wässriger Lösung isoliert. Die Ausbeute betrug 33% mit einer Reinheit von 96% (^{11}B -NMR-spektroskopisch).



Schema 3.4.2.4: Synthese von $[PPh_4][(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]$.

Außerdem wurde versucht, das Borat-Anion $[(C_2F_5)_2BF(CN)]^-$ herzustellen, was durch Umsetzung von $K[(C_2F_5)_2BF_2]$ mit $(CH_3)_3SiCN$ / $(CH_3)_3SiCl$ im Reaktionsgemisch gelang. Die Isolierung war jedoch nicht möglich. Die thermische Behandlung der Reaktionslösung hatte immer die Bildung des Borat-Anions $[(C_2F_5)_2B(CN)_2]^-$ zur Folge, was im Nachhinein nicht mehr abgetrennt werden konnte. Wurden mildere Bedingungen ohne $(CH_3)_3SiCl$ gewählt, konnte keine Reaktion festgestellt werden. Letztendlich zeigte die Umsetzung von $K[(C_2F_5)_2BF_2]$ mit $(CH_3)_3SiCN$ / $(CH_3)_3SiCl$ in der Mikrowelle bei 100 W für 3×30 Minuten und 1×60 Minuten den größten Erfolg. Dabei bildete sich vermutlich das Borat-Anion $[(C_2F_5)_2BF(NC)]^-$, welches im Anschluss thermisch zum $[(C_2F_5)_2BF(CN)]^-$ isomerisiert werden konnte. In der Reaktionslösung konnte somit eine Reinheit des obigen Borat-Anions $[(C_2F_5)_2BF(CN)]^-$ von circa 90% (^{11}B -NMR-spektroskopisch) realisiert werden. Sich anschließende Isolierungsversuche sind aufgrund der enthaltenen Nebenprodukte nicht erfolgreich gewesen.

Von den hergestellten Verbindungen $K[(C_2F_5)_2B(OMe)_n(CN)_{2-n}]$ ($n = 0-2$) und $K[(C_2F_5)_2BF_2]$ wurden durch wässrige Metathesereaktionen mit $[EMIm]Cl$ neue ionische Flüssigkeiten erhalten, welche unter anderem in den folgenden Kapiteln diskutiert werden.

3.4.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die im vorangegangenen Kapitel diskutierten Bis(pentafluorethyl)borate wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Entsprechende Ergebnisse sind in Tabelle 3.4.3.1 vergleichend zusammengefasst.

Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen der untersuchten Borat-Anionen liegen zwischen 0.14 ppm und -26.5 ppm (Abbildung 3.4.3.1). Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die ^{11}B -NMR-Verschiebung abhängig von der Art der Substituenten am Bor-Atom ist. $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]^-$ hat eine ^{11}B -NMR-Verschiebung von -1.8 ppm, wohingegen bei $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})(\text{CN})]^-$ eine Verschiebung von -9.0 ppm und bei $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2]^-$ eine von -26.5 ppm beobachtet wurde. Das bedeutet, dass sich mit zunehmender Anzahl an Cyano-Gruppen am Bor-Atom die Resonanzfrequenz zu niedrigeren Frequenzen verschiebt.

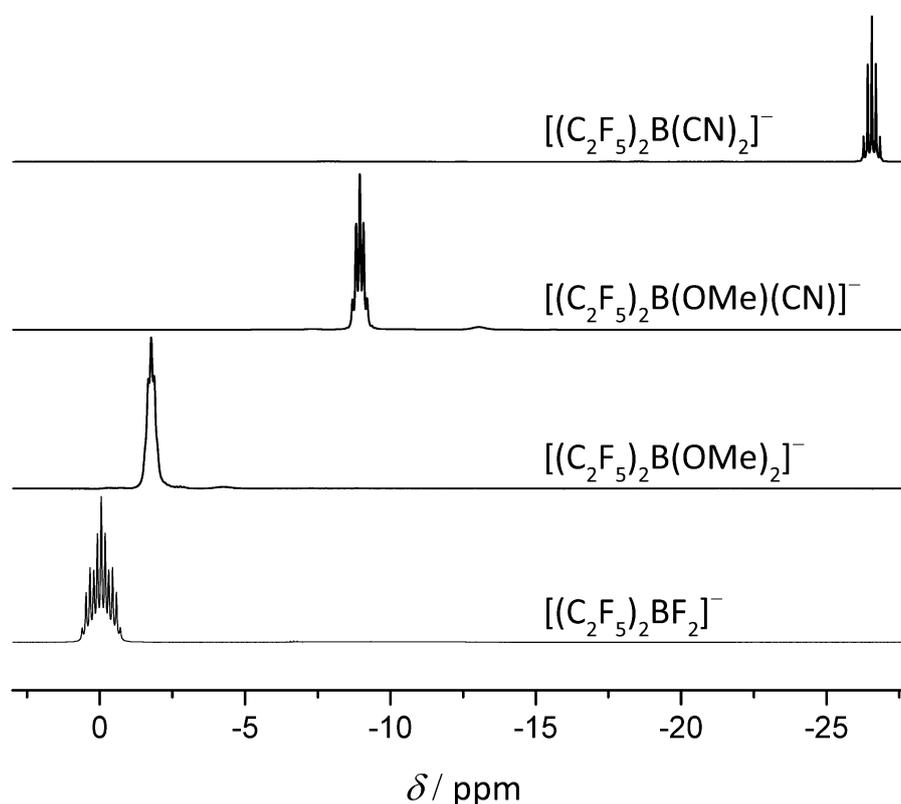


Abbildung 3.4.3.1: ^{11}B -NMR-Spektren der Borat-Anionen $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2]^-$ und $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]^-$ sowie $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})(\text{CN})]^-$.

Zudem ist eine Vergrößerung der $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstante in der Reihe $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]^-$ (15.8 Hz) < $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})(\text{CN})]^-$ (20.2 Hz) < $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2]^-$ (22.8 Hz) erkennbar. Ein analoger Trend ist bei $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]^-$ (21.3 Hz) < $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}(\text{CN})]^-$ (22.5 Hz) <

$[(C_2F_5)_2B(CN)_2]^-$ (22.8 Hz) zu beobachten. In Abbildung 3.4.3.2 sind die ^{11}B -NMR-Spektren von $[(C_2F_5)_2BF_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 0-2$) dargestellt. Hierbei ist ebenfalls mit zunehmender Anzahl an CN-Gruppen am Bor-Atom eine ^{11}B -NMR-Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen zu beobachten. Im Fall von $[(C_2F_5)_2BF(CN)]^-$ ist, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, das NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches abgebildet. Nach erfolgter Aufarbeitung ist eine unbekannte Bor-Spezies bei -2.3 ppm enthalten, die nicht mehr abgetrennt werden konnte.

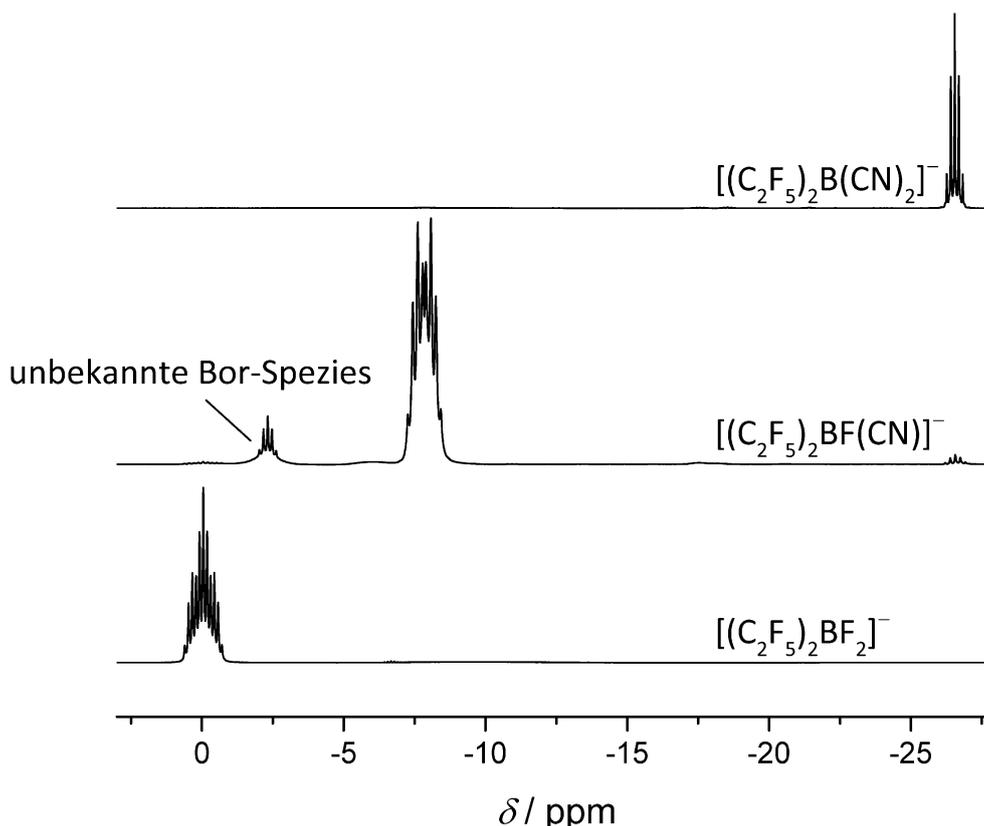


Abbildung 3.4.3.2: ^{11}B -NMR-Spektren der Borat-Anionen $[(C_2F_5)_2BF_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 0-2$).

Die ^{19}F -NMR-Verschiebungen der Verbindungen $[(C_2F_5)_2BF_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 0-2$) und $[(C_2F_5)_2B(OMe)_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 1-2$) liegen im Fall der CF_3 -Gruppen zwischen -82.0 ppm und -83.4 ppm. Hierbei ist kein eindeutiger Trend erkennbar. Die ^{19}F -NMR-Verschiebungen der CF_3 -Gruppen für $[(C_2F_5)_2BF_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 0-2$) liegen jedoch bei geringfügig höheren Resonanzfrequenzen im Vergleich zu $[(C_2F_5)_2B(OMe)_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 1-2$). Die ^{19}F -NMR-Verschiebung der CF_2 -Gruppen von $[(C_2F_5)_2B(OMe)_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 1-2$) und $[(C_2F_5)_2BF_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 0-2$) zeigen den gleichen Trend auf. Hierbei sind mit zunehmender Anzahl an CN-Gruppen die ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte der CF_2 -Gruppen zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben.

Tabelle 3.4.3.1: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Bis(pentafluor)ethylborate $K[(C_2F_5)_2B(OMe)_2]$, $K[(C_2F_5)_2B(CN)_2]$ und $[PPh_4][(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]$ sowie ausgewählte Verbindungen zu Vergleichszwecken aus der Literatur.^[a,b]

Anion	Kation	$\delta(^{11}B)$	$^2J(^{19}F, ^{11}B)$	$\delta(^{19}F)$	
				$\delta(CF_3)$	$\delta(CF_2)$
$[(C_2F_5)_2B(OMe)_2]^-$ ^{[d], [149]}	K^+	-1.8	15.8	-82.3	-126.7
$[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]^-$ ^[c]	$[PPh_4]^+$	-9.0	20.2	-82.0	-126.2 / -128.7 ^[e]
$[(C_2F_5)_2B(CN)_2]^-$ ^[c]	K^+	-26.5	22.8	-82.6	-123.0
$[(C_2F_5)_2BF(CN)]^-$ ^{[c], [f]}	K^+	-7.8	22.5	-82.9	-131.4
$[(C_2F_5)_2BF_2]^-$ ^{[d], [149]}	K^+	0.1	21.3	-83.4	-135.3

[a] δ in ppm, [b] Kopplungskonstanten in Hz, [c] gemessen in Aceton- d_6 , [d] gemessen in D_2O , [e] resultiert aus AB-Spinsystem, [f] aus Reaktionsgemisch

3.4.4 Einkristallstrukturanalysen

Es konnten von den Verbindungen $[\text{PbnPh}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2^-]$ und $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2^-]$ geeignete Kristalle für Einkristallstruktur-Untersuchungen aus Aceton bei Raumtemperatur erhalten werden. Weitere experimentelle Daten zu den Beugungsexperimenten sind in den Tabellen 7.1.3 und 7.1.10 im Anhang zu finden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.4.4.1 zusammengefasst.

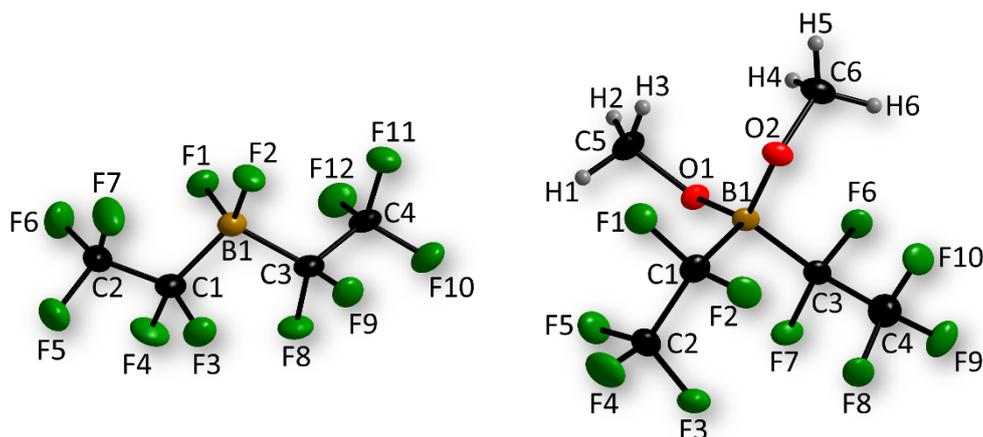


Abbildung 3.4.4.1: Die Borat-Anionen von $[\text{PbnPh}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2^-]$ (links) und $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2^-]$ (rechts) im Festkörper (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Übersichtlichkeit halber wurden Kationen bei dieser Darstellung weggelassen.

Tabelle 3.4.4.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PbnPh}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2^-]$ und $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2^-]$ sowie berechnete Werte.^[a, b]

Parameter	$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2^-]$		$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2^-]$	
	exp.	ber.	exp.	ber.
d(B1–L1)	1.402(3)	1.411	1.471(3)	1.460
d(B1–L2)	1.398(3)	1.408	1.447(4)	1.453
d(B1–C1)	1.648(4)	1.667	1.664(4)	1.673
d(B1–C3)	1.653(4)	1.674	1.671(4)	1.696
$\angle(L1\text{--}B1\text{--}C3)$	110.0(2)	106.0	102.4(2)	107.7
$\angle(L2\text{--}B1\text{--}C1)$	109.1(2)	108.3	101.8(2)	104.9
$\angle(C3\text{--}B1\text{--}C1)$	109.2(2)	114.1	114.0(2)	111.2
$\angle(B1\text{--}C1\text{--}C2)$	118.3(2)	116.5	121.7(3)	116.9

^[a]B3LYP/6-311++(d,p); ^[b] d in Å, \angle in °, L1 = F1 bzw. O1, L2 = F2, O2

Die Verbindung $[\text{PBnPh}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Bindungslängen der B–F-Bindungen sind mit 1.398(3) Å und 1.402(3) Å im Rahmen des Messfehlers gleich lang. Die berechneten Werte stimmen zudem mit den gemessenen Werten nahezu überein. Die B–C-Bindungslängen liegen mit 1.653(4) Å und 1.648(4) Å in einem ähnlichen Bereich wie bei den zuvor gemessenen Boraten in Kapitel 3.1.4. Die berechneten Werte mit 1.667 Å und 1.674 Å sind geringfügig länger.

Das Bor-Atom ist mit einem Winkel $\angle(\text{F1–B1–C3})$ von 110.0(2)° und $\angle(\text{F2–B1–C1})$ von 109.1(2)° sowie $\angle(\text{C3–B1–C1})$ von 109.2(2)° tetraedisch koordiniert und mit einer Abweichung von 0.27–0.53° nahezu identisch mit dem idealen Tetraederwinkel von 109.47°. Die berechneten Winkel, wie zum Beispiel $\angle(\text{F1–B1–C3})$ mit 106.0° und $\angle(\text{C3–B1–C1})$ mit 114.1°, weichen allerdings von den gemessenen Werten ab.

Die Verbindung $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die B1–O1- bzw. B1–O2-Bindungslängen sind mit 1.471(3) Å und 1.447(4) Å ähnlich lang. Die berechneten Werte sind untereinander mit 1.460 Å und 1.453 Å sehr ähnlich und liegen nahe an den experimentell ermittelten Werten. Darüber hinaus sind die B–C-Bindungslängen mit 1.664(4) Å und 1.671(4) Å im Vergleich zu $[\text{PBnPh}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ nahezu identisch.

Das Bor-Atom ist im Gegensatz zur zuvor diskutierten Verbindung verzerrt tetraedisch umgeben, da die Winkel $\angle(\text{O1–B1–C3})$ mit 102.4(2)° und $\angle(\text{O2–B1–C1})$ mit 101.8(2)° sowie $\angle(\text{C3–B1–C1})$ mit 114.0(2)° deutlich vom idealen Tetraederwinkel von 109.47° abweichen. Die berechneten Werte bestätigen diese verzerrt tetraedrische Umgebung des Bor-Atoms, hingegen ist die Abweichung von einer ideal tetraedrischen Umgebung weniger stark ausgeprägt. Eine mögliche Ursache für die beobachtete Verzerrung könnte auf die Methoxy-Gruppe zurückzuführen sein, da sie sterisch anspruchsvoller als die B–F-Bindung in $[\text{PBnPh}_3][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ ist.

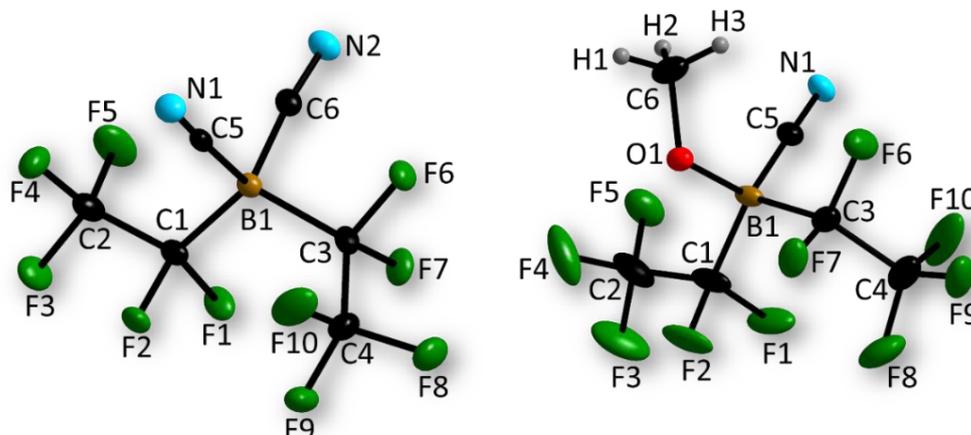


Abbildung 3.4.4.2: Die Borat-Anionen von $K[(C_2F_5)_2B(CN)_2]$ (links) und $K[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]$ (rechts) im Festkörper (Schwungungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Übersichtlichkeit halber wurden Kationen bei dieser Darstellung weggelassen.

Tabelle 3.4.4.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $K[(C_2F_5)_2BF_2]$ und $K[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]$ sowie berechnete Werte.^[a, b]

Parameter	$[(C_2F_5)_2B(CN)_2]^-$		$[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]^-$	
	exp.	ber.	exp.	ber.
$d(B1-L1)$	1.596(2)	1.590	1.4432(1)	1.445
$d(B1-L2)$	1.601(2)	1.590	1.6109(1)	1.613
$d(B1-C1)$	1.629(2)	1.662	1.6283(1)	1.661
$d(B1-C3)$	1.643(2)	1.662	1.6516(1)	1.685
$\angle(L1-B1-C3)$	108.5(1)	106.0	107.860(5)	109.8
$\angle(L2-B1-C1)$	111.2(2)	106.0	109.755(5)	109.1
$\angle(C3-B1-C1)$	113.6(1)	117.2	112.059(5)	111.5
$\angle(B1-C1-C2)$	119.0(1)	121.1	118.012(5)	117.0

^[a] B3LYP/6-311++(d,p); ^[b] d in Å, \angle in °, L1 = C5 bzw. O1, L2 = C6, C5

Die Verbindung $K[(C_2F_5)_2B(CN)_2]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$. Die B1–C5-Bindungslänge liegt bei 1.596(2) Å und die für $d(B1-C6)$ bei 1.601(2) Å. Dies ist eine typische B–CN-Länge, welche zum Beispiel mit der B–CN-Länge von 1.594(4) Å im $[C_2F_5BH_2(CN)]^-$ (Kapitel 3.1.4) nahezu identisch ist. Die berechneten Werte stimmen zudem für

$d(\text{B1}-\text{C5})$ mit 1.590 Å und $d(\text{B1}-\text{C6})$ mit 1.590 Å sehr gut überein. Die B–C-Bindungslängen zwischen Bor-Atom und den C_2F_5 -Gruppen sind in einem für B–C-Bindungslängen erwartbarem Bereich von 1.629(2) Å $d(\text{B1}-\text{C1})$ und 1.643(2) Å $d(\text{B1}-\text{C3})$. Die berechneten Bindungslängen für $d(\text{B1}-\text{C1})$ mit 1.662 Å und $d(\text{B1}-\text{C3})$ mit 1.662 Å sind hierbei geringfügig länger.

Das Bor-Atom ist tetraedrisch koordiniert, wobei geringfügige Abweichungen bei den Winkeln $\angle(\text{C5}-\text{B1}-\text{C3})$ mit 108.5(1)° und $\angle(\text{C6}-\text{B1}-\text{C1})$ mit 111.2(2)° sowie $\angle(\text{C3}-\text{B1}-\text{C1})$ mit 113.6(1)° vom idealen Tetraederwinkel von 109.47° festzustellen sind. Darüber hinaus weichen die berechneten Winkel $\angle(\text{C5}-\text{B1}-\text{C3})$ mit 105.0° und $\angle(\text{C6}-\text{B1}-\text{C1})$ mit 106.0° sowie $\angle(\text{C3}-\text{B1}-\text{C1})$ mit 117.2° deutlich von den gemessenen Werten ab.

Die Verbindung $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})(\text{CN})]$ kristallisiert wie $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die gemessene B1–O1-Bindungslänge von 1.443(1) Å ist mit einer Abweichung von 0.004 Å nahezu identisch zur B1–O2-Bindungslänge in $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]$. Der berechnete Wert der B1–O1-Bindungslänge stimmt hierbei mit 1.445 Å sehr gut mit dem gemessenen Wert überein. Die B1–C5-Bindungslänge beträgt 1.6109(1) Å, und ist damit im Vergleich zu der B1–C6-Bindungslänge in $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2]^-$ sehr ähnlich.

Das Bor-Atom ist auch hierbei verzerrt tetraedrisch umgeben. Der Winkel $\angle(\text{C5}-\text{B1}-\text{C1})$ mit 109.755(5)° liegt jedoch sehr nahe am idealen Tetraederwinkel von 109.47°. Die Winkel $\angle(\text{O1}-\text{B1}-\text{C3})$ mit 107.860(5)° und $\angle(\text{C3}-\text{B1}-\text{C1})$ mit 112.059(5)° weisen allerdings eine Abweichung von 1.61° bzw. 2.58° von einer idealen tetraedrischen Umgebung auf.

3.4.5 Thermische Untersuchungen

Die synthetisierten Bis(pentafluorethyl)borate wurden hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften mittels DSC-Messung untersucht. In Tabelle 3.4.5.1 sind die entsprechenden Ergebnisse vergleichend zusammengefasst.

Tabelle 3.4.5.1: Thermische Eigenschaften ausgewählter Bis(pentafluorethyl)borate. ^[a]

Anion	Kation	T_{Smp} [°C]	T_{Zer} [°C]
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]^-$	$[\text{EMIm}]^+$	18	n.b.
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2]^-$	K^+	233	318
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{EMIm}]^+$	-108	386
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})(\text{CN})]^-$	$[\text{PPh}_4]^+$	79	286
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})(\text{CN})]^-$	$[\text{EMIm}]^+$	-94	298
$[(\text{CF}_3)_4\text{B}]^-$ ^[151]	$[\text{EMIm}]^+$	126	325
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ ^[152]	$[\text{EMIm}]^+$	1	305
$[(n\text{C}_4\text{F}_9)\text{BF}_3]^-$ ^[152]	$[\text{EMIm}]^+$	-4	277

^[a]Onset-Werte, T_{Smp} = Schmelzpunkt, T_{Zer} = Zersetzungstemperatur, n.b. = nicht bestimmt

Die $[\text{EMIm}]^+$ -Salze der untersuchten Verbindungen sind bis auf eine Ausnahme bei Raumtemperatur flüssig und können folglich als sogenannte RTILs (*room temperature ionic liquids*) klassifiziert werden. Der niedrigste Schmelzpunkt wurde bei $[\text{EMIm}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2]$ mit -108 °C gemessen. Diese Verbindung mit einem Zersetzungspunkt von 386 °C deckt somit einen Flüssigkeitsbereich von 494 °C ab. Das $[\text{EMIm}]^+$ -Salz des Anions $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]^-$ hat im Vergleich zur cyanierten Variante $[\text{EMIm}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2]$ einen deutlich höheren Schmelzpunkt von 18 °C. Dies bedeutet, dass der Austausch der Fluor-Atome mit Cyano-Gruppen den Schmelzpunkt deutlich erniedrigt. Für die zu $[\text{EMIm}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ konstitutionsisomere Verbindung $[\text{EMIm}][(\text{CF}_3)_4\text{B}]$ wurde ein Schmelzpunkt von 126 °C beobachtet. Dies ist möglicherweise auf die erhöhte Symmetrie im Vergleich zu $[\text{EMIm}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ zurückzuführen. Für literaturbekannte Monoperfluoralkylborate, wie die

3.4 Bis(pentafluorethyl)borate

[EMIm]⁺-Salze von [C₂F₅BF₃]⁻ und [nC₄F₉BF₃]⁻, sind Schmelzpunkte von 1 °C und -4 °C beschrieben.^[152] Hierbei ist ersichtlich, dass eine zweite C₂F₅-Gruppe sowie eine höhere Kettenlänge der Perfluoralkyl-Gruppen den Schmelzpunkt bei den Perfluoralkylfluoroboraten erniedrigt.

Die Verbindung [PPh₄][(C₂F₅)₂B(OMe)(CN)] hat einen Schmelzpunkt von 79 °C, was sie per Definition als eine Ionische Flüssigkeit auszeichnet, da sie einen Schmelzpunkt von unter 100 °C aufweist. Ein Vergleich mit den anderen untersuchten K⁺-Salzen wurde unterlassen, da durch die unterschiedlichen Kationen mit ihrem sehr großen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften eine sinnvolle Vergleichbarkeit nicht gegeben ist.

3.4.6 Viskositätsmessungen

An den ionischen Flüssigkeiten wurden Viskositäts- und Dichte-Messungen durchgeführt. Dazu fanden ein Kugelfallviskosimeter und trockene, entgaste ionische Flüssigkeiten Anwendung. In Tabelle 3.4.6.1 sind die Messwerte der kinematischen sowie dynamischen Viskosität bei verschiedenen Temperaturen und Scherraten zusammengestellt. Für die Auswertung wurde immer der dynamische Viskositätswert bei einem Fallwinkel von 60° verwendet.

Tabelle 3.4.6.1: Daten der Viskositätsmessungen von $[(C_2F_5)_2BF_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 0; 2$) und $[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]^-$ als [EMIm]⁺-Salz.

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]
[EMIm][$(C_2F_5)_2BF_2$]	20	1.5090	29.0	19.2	70.1
	23	1.5058	26.3	17.4	77.5
	25	1.5036	24.7	16.4	82.6
	30	1.4983	21.2	14.1	96.1
	40	1.4877	16.0	10.8	126.9
	50	1.4772	12.5	8.5	162.2
	60	1.4667	10.0	6.8	202.0
	70	1.4564	8.2	5.6	69.1
[EMIm][$(C_2F_5)_2B(CN)_2$]	80	1.4461	6.8	4.7	83.0
	20	1.4050	29.8	21.2	19.5
	23	1.4020	26.8	19.1	21.6
	25	1.3999	25.1	17.9	23.1
	30	1.3949	21.3	15.3	27.0
	40	1.3849	16.0	11.5	36.0
	50	1.3751	12.5	9.1	46.0

3.4 Bis(pentafluorethyl)borate

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]
[EMIm][(C ₂ F ₅) ₂ B(CN) ₂]	60	1.3653	9.9	7.2	57.9
	70	1.3556	8.0	5.9	71.3
	80	1.3460	6.7	5.0	85.7
[EMIm][(C ₂ F ₅) ₂ B(OMe)(CN)]	20	1.4174	72.6	51.3	28.4
	23	1.4145	64.1	45.3	32.5
	25	1.4125	58.4	41.4	35.6
	30	1.4077	47.1	33.4	44.2
	40	1.3981	31.8	22.8	65.3
[EMIm][(C ₂ F ₅) ₂ B(OMe)(CN)]	50	1.3886	23.3	16.8	24.6
	60	1.3792	17.4	12.6	32.8
	70	1.3699	13.4	9.8	42.6
	80	1.3606	10.5	7.7	54.1

Die gemessenen dynamischen Viskositätswerte der untersuchten Verbindungen unterscheiden sich zum Teil sehr stark. Für die Verbindung [EMIm][(C₂F₅)₂B(OMe)(CN)] wurde eine dynamische Viskosität von 72.6 mPa·s bei 20 °C gemessen. Im Vergleich zu den Viskositätswerten von [EMIm][(C₂F₅)₂B(CN)₂] und [EMIm][(C₂F₅)₂BF₂] ist dieser Viskositätswert mehr als doppelt so hoch. [EMIm][(C₂F₅)₂BF₂] hat mit 29.0 mPa·s die niedrigste Viskosität dieser Bis(pentafluorethyl)borate. Der Austausch der Fluor-Atome gegen Cyano-Gruppen führt zu einer geringfügig höheren Viskosität, da für [EMIm][(C₂F₅)₂B(CN)₂] ein Viskositätswert von 29.8 mPa·s bei 20 °C gemessen wurde (Abbildung 3.4.6.1).

Die Ionischen Flüssigkeiten [EMIm][(C₂F₅)₂BF₂] und die literaturbekannte Verbindung [EMIm][nC₄F₉BF₃], sowie [EMIm][(CF₃)₄B] sind Konstitutionsisomere mit der gleichen Masse und Summenformel, jedoch unterschiedlichem strukturellen Aufbau. Darüber hinaus unterscheiden sich die Viskositätswerte von [EMIm][(C₂F₅)₂BF₂] mit 24.7 mPa·s (bei 25 °C) und

[EMIm][$n\text{C}_4\text{F}_9\text{BF}_3$] mit 27.0 mPa·s (bei 25 °C).^[152] Aufgrund der Konstitutionsisomerie kann dieser Viskositätsunterschied nicht auf die unterschiedliche Masse der Anionen zurückgeführt werden. Eine mögliche Ursache für dieses Phänomen kann der Unterschied im strukturellen Aufbau und die Position des Ladungszentrums im Molekül sein. [EMIm][$(\text{CF}_3)_4\text{B}$] ist bei Raumtemperatur ein Feststoff, was vermutlich an der höheren Symmetrie des Anions liegt.

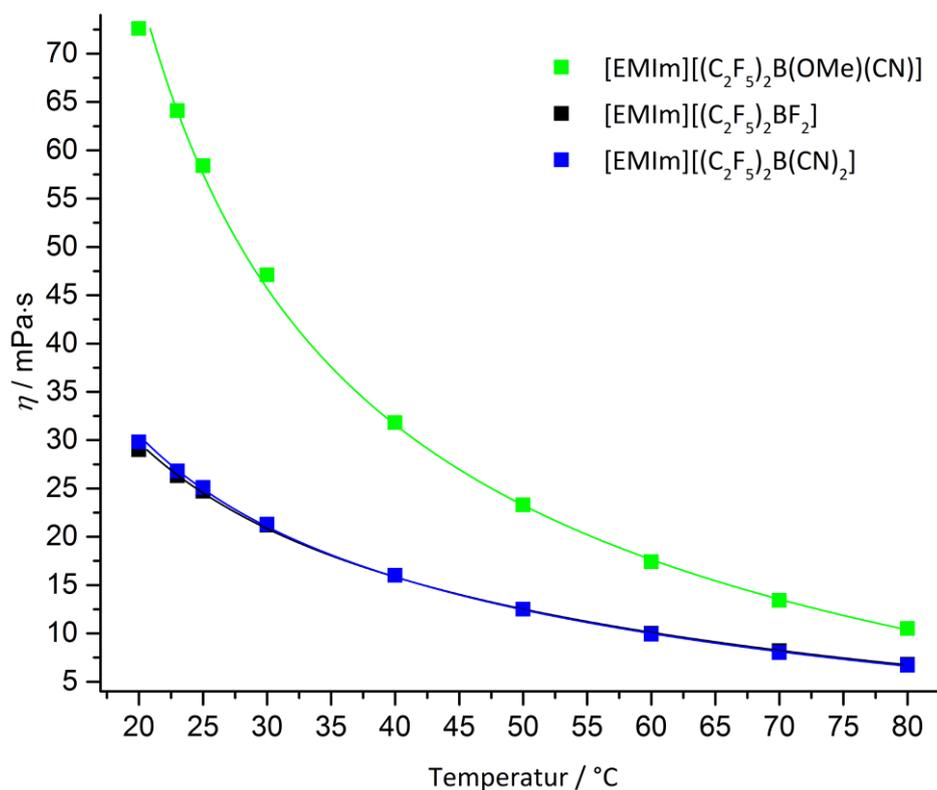


Abbildung 3.4.6.1: Graphische Darstellung der Viskositätswerte der Borat-Anionen $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_n(\text{CN})_{2-n}]^-$ ($n = 0-2$) und $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})(\text{CN})]^-$ als [EMIm]⁺-Salz.

3.4.7 Leitfähigkeitsmessungen

Es wurden von den reinen ionischen Flüssigkeiten der Bis(pentafluorethyl)borate die Leitfähigkeitswerte mittels Impedanzspektroskopie bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Entsprechende Werte sind vergleichend in Tabelle 3.4.7.1 dargestellt.

Tabelle 3.4.7.1: Leitfähigkeitswerte von $[(C_2F_5)_2B(OMe)_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 0-2$) und von $[(C_2F_5)_2BF_2]^-$ als [EMIm]⁺-Salz.

Verbindung	Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [$mS \cdot cm^{-1}$]
[EMIm][$(C_2F_5)_2BF_2$]	20	10.6
	30	13.1
	40	15.9
	50	19.0
	60	22.3
	70	25.9
	80	29.5
[EMIm][$(C_2F_5)_2B(OMe)_2$]	20	1.5
	25	1.9
	30	2.4
	35	2.9
	40	3.6
	45	4.3
	50	5.2
	55	6.0
	60	7.0
	65	7.7
	70	8.8
75	10.0	
80	11.4	

Verbindung	Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]
[EMIm][[(C ₂ F ₅) ₂ B(OMe)(CN)]	20	4.1
	25	4.8
	30	5.6
	35	6.5
	40	7.4
	45	8.1
	50	9.1
	55	10.2
	60	11.4
	65	12.6
	70	13.9
75	15.2	
80	16.6	
[EMIm][[(C ₂ F ₅) ₂ B(CN) ₂]	20	7.8
	25	8.7
	30	9.8
	35	10.9
	40	12.0
	45	13.3
	50	14.6
	55	15.9
	60	17.3
	65	18.7
	70	20.2
75	21.8	
80	23.4	

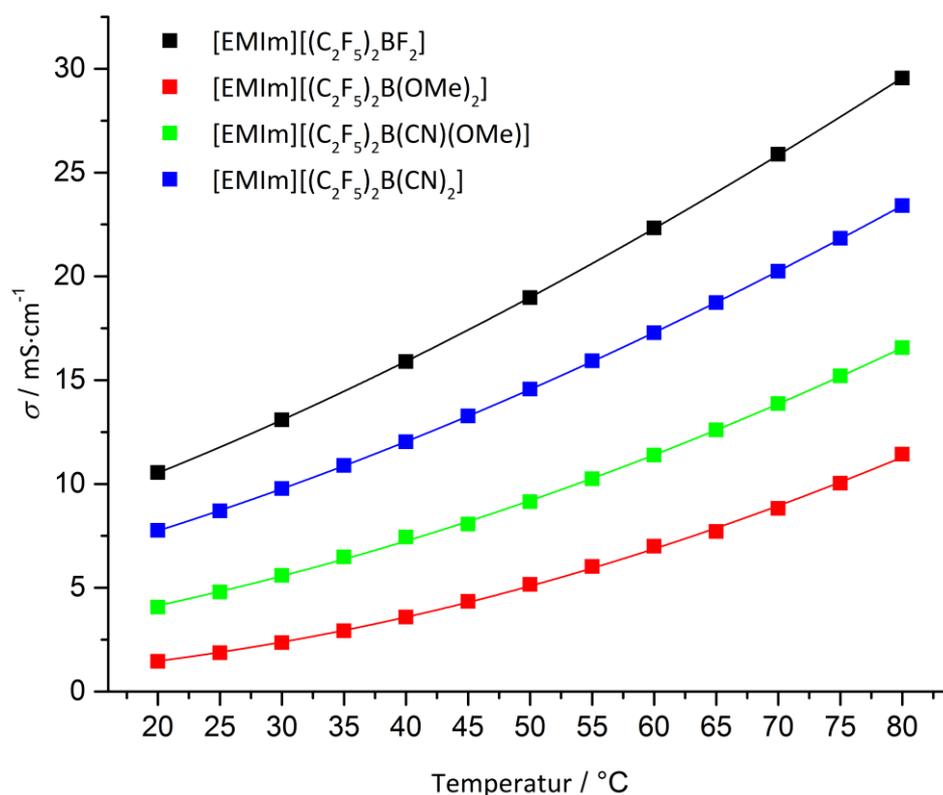


Abbildung 3.4.7.1: Graphische Darstellung der Leitfähigkeitswerte von $[(C_2F_5)_2B(OMe)_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 0-2$) und $[(C_2F_5)_2BF_2]^-$ als $[EMIm]^+$ -Salz in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Abbildung 3.4.7.1 sind die Leitfähigkeiten der untersuchten Verbindungen $[(C_2F_5)_2B(OMe)_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 0-2$) und $[(C_2F_5)_2BF_2]^-$ als $[EMIm]^+$ -Salz gegen die Temperatur aufgetragen. Die niedrigste Leitfähigkeit wurde bei $[EMIm]^+[(C_2F_5)_2B(OMe)_2]^-$ mit $1.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ gefunden. Ein sukzessiver Austausch der Methoxy-Gruppe gegen eine Cyano-Gruppe bewirkt eine erhöhte Leitfähigkeit. Für die Verbindung $[EMIm]^+[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]^-$ wurde bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Leitfähigkeit von $4.1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ detektiert, was im Vergleich zur nicht-cyanieren Verbindung einer Erhöhung der Leitfähigkeit um den Faktor 2.7 entspricht. Durch einen weiteren Austausch der Methoxy-Gruppe mit einer Cyano-Gruppe wurde eine weitere Erhöhung der Leitfähigkeit beobachtet. Die Verbindung $[EMIm]^+[(C_2F_5)_2B(CN)_2]^-$ weist eine Leitfähigkeit von $7.8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ auf, die fast einer Verdopplung im Vergleich zu $[EMIm]^+[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]^-$ entspricht. Die höchste Leitfähigkeit der untersuchten Verbindungen wurde bei $[EMIm]^+[(C_2F_5)_2BF_2]^-$ festgestellt. Schon bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ betrug die Leitfähigkeit $10.6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ein Grund für diese Beobachtung im Vergleich zu

[EMIm][$(C_2F_5)_2B(CN)_2$] hängt mit der niedrigeren Viskosität zusammen. Die literaturbekannte isomere Verbindung [EMIm][$nC_4F_9BF_3$] im Vergleich zu [EMIm][$(C_2F_5)_2BF_2$] hat eine geringere Leitfähigkeit von $5.2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$).^[152] Dies ist wahrscheinlich ebenfalls auf die Viskositätsunterschiede dieser beiden Verbindungen zurückzuführen, da längere Perfluoralkylketten mit einer Erhöhung der Viskosität einhergehen und folglich die Leitfähigkeitswerte erniedrigen. Der Walden-Plot in Abbildung 3.4.7.2 klassifiziert die Verbindungen [EMIm][$(C_2F_5)_2BF_2$] und [EMIm][$(C_2F_5)_2B(CN)_2$] als gute ionische Flüssigkeiten.

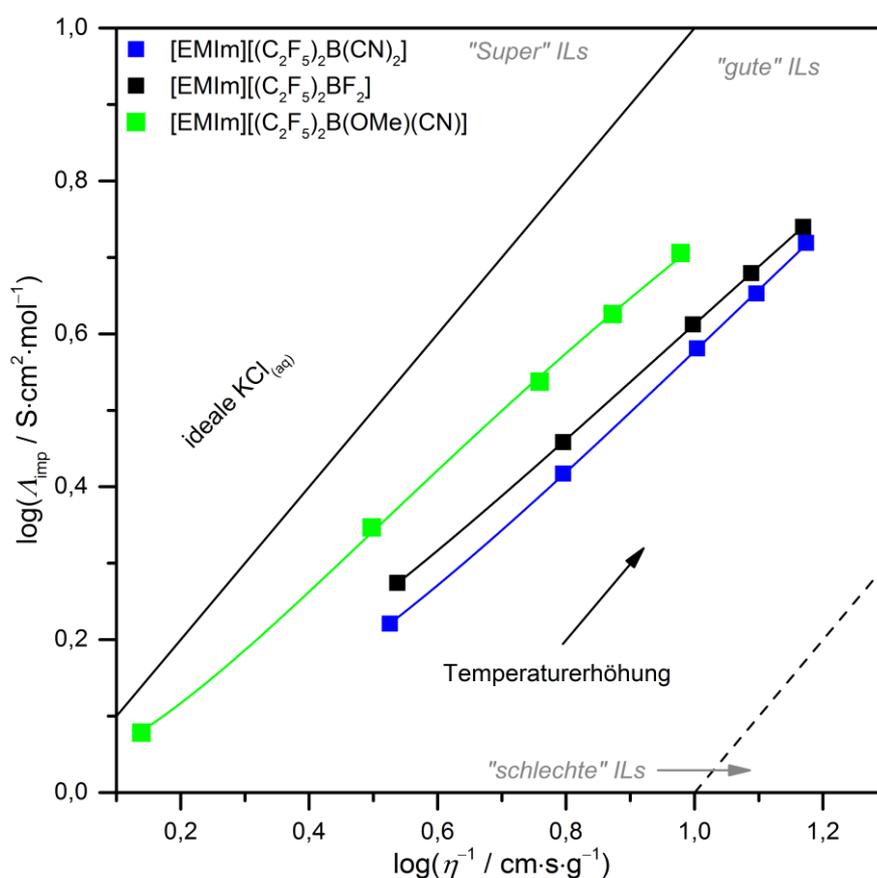


Abbildung 3.4.7.2: Walden-Plot der Ionischen Flüssigkeiten [EMIm][$(C_2F_5)_2BF_2$] und [EMIm][$(C_2F_5)_2B(CN)_2$].

3.4.8 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Ausgewählte schwingungsspektroskopische Daten wurden von den Bis(pentafluorethyl)-boraten sowie berechneten Werten vergleichend in Tabelle 3.4.8.1 zusammengestellt.

Tabelle 3.4.8.1: Schwingungsspektroskopische Daten ausgewählter Bis(pentafluorethyl)borate.^[a]

Verbindung	IR		Raman	berechnete Werte ^[b]	
	$\tilde{\nu}$ (B–F)	$\tilde{\nu}$ (C≡N)	$\tilde{\nu}$ (C≡N)	$\tilde{\nu}$ (B–F)	$\tilde{\nu}$ (C≡N)
K[(C ₂ F ₅) ₂ BF ₂]	1065	-	-	1136	-
[EMIm][(C ₂ F ₅) ₂ BF ₂]	1065	-	-	1136	-
[PPh ₄][(C ₂ F ₅) ₂ B(OMe)(CN)]	-	n.d.	2200	-	2297
K[(C ₂ F ₅) ₂ B(CN) ₂]	-	n.d.	-	-	2313; 2315
[EMIm][(C ₂ F ₅) ₂ B(CN) ₂]	-	n.d.	2220	-	2313; 2315

^[a]Bandenposition in cm⁻¹, ^[b]B3LYP/6-311++(d,p), n.d. = nicht detektiert

Für die Verbindung K[(C₂F₅)₂BF₂] wurde eine B–F-Schwingungsbande von 1065 cm⁻¹ beobachtet. Die berechnete Bande liegt in diesem Fall mit 1136 cm⁻¹ deutlich höher. Es konnte in den gemessenen IR-Spektren jedoch kein Unterschied in dieser Schwingungsbande zwischen dem K⁺-Salz und dem [EMIm]⁺-Salz festgestellt werden.

Für [PPh₄][(C₂F₅)₂B(OMe)(CN)] wurde eine C≡N-Schwingungsbande bei 2200 cm⁻¹ beobachtet. Diese Bande konnte jedoch nur im Raman-Spektrum detektiert werden. Die C≡N-Schwingungsbande von [EMIm][(C₂F₅)₂B(CN)₂] wurde bei höheren Wellenzahlen von 2220 cm⁻¹ detektiert. Die Werte für die berechneten Schwingungsbanden liegen bei 2313 cm⁻¹ und 2315 cm⁻¹ und sind auf eine symmetrische und antisymmetrische Streck-schwingung zurückzuführen. In Abbildung 3.4.8.1 sind ausgewählte graphische Darstellungen der schwingungsspektroskopischen Messungen abgebildet.

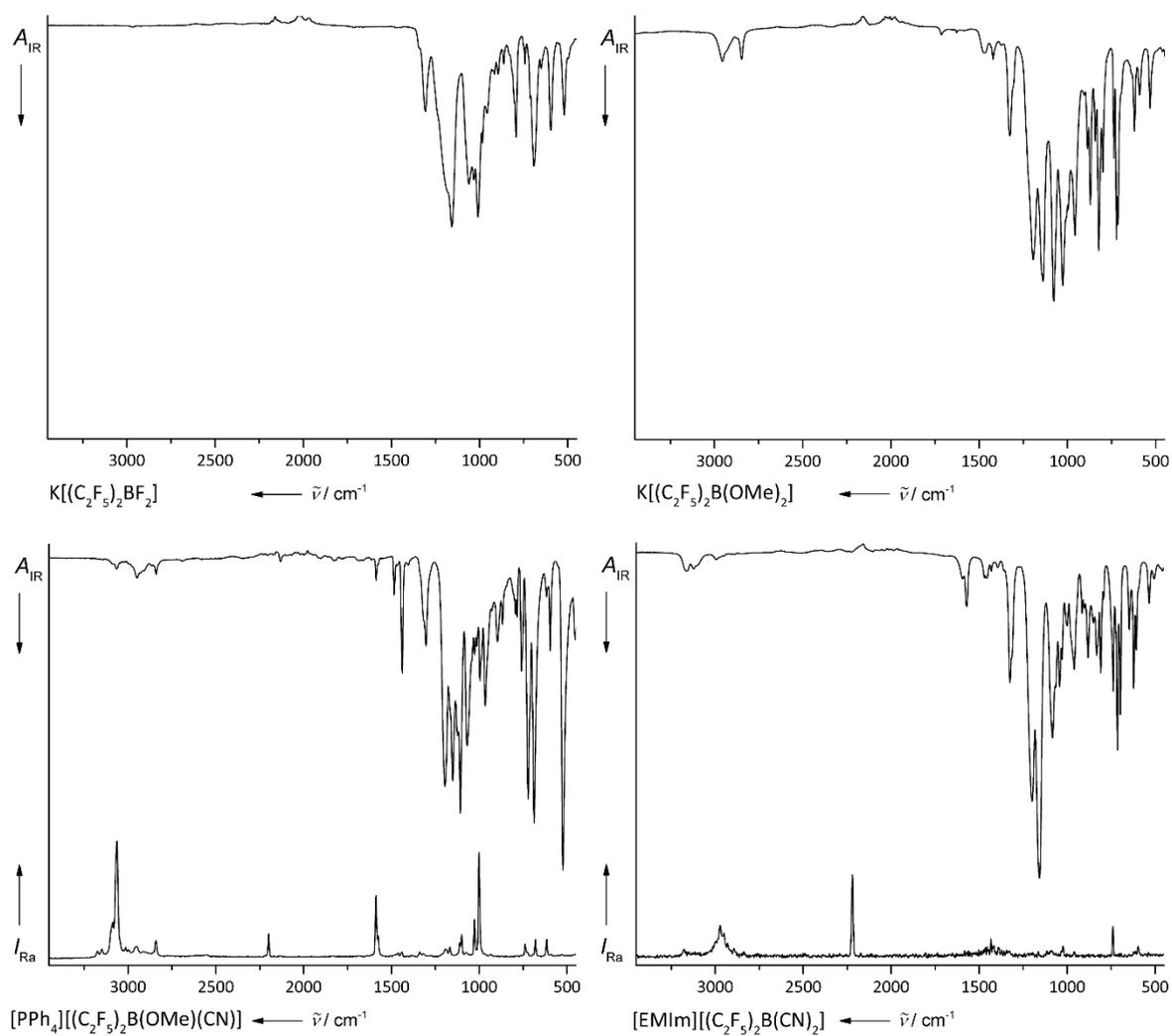


Abbildung 3.4.8.1: IR- und Raman-Spektren ausgewählter Bis(pentafluorethyl)borate.

3.4.9 Elektrochemische Eigenschaften

Da ionische Flüssigkeiten besonders im Bereich der Elektrolyte für elektrochemische Anwendungen diskutiert werden, wurden die synthetisierten Verbindungen [EMIm][$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2$] und [EMIm][$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_n(\text{CN})_{2-n}$] ($n = 0-2$) mittels Cyclovoltammetrie auf ihre elektrochemische Stabilität untersucht. In Tabelle 3.4.9.1 sind die entsprechenden Ergebnisse zusammengefasst.

Die Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgte durch zwei Methoden. Bei einer Auswertungsart wurde eine Tangente an die Steigung der Oxidations- bzw. Reduktionswellen angelegt und mittels dieser der Schnittpunkt mit der x-Achse bei $y = 0$ A bestimmt. Dieser wurde dann als E_a bzw. E_c angegeben. Bei der zweiten Auswertungsmethode wurden die Extremwerte der jeweiligen Oxidations- bzw. Reduktionswelle bestimmt und als Peak-Potential E_{pa} bzw. E_{pc} angegeben.

Tabelle 3.4.9.1: Ausgewählte elektrochemische Daten der [EMIm]⁺-Salze der Anionen [$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2$]⁻ und [$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_n(\text{CN})_{2-n}$]⁻ ($n = 1-2$) gemessen an den reinen ionischen Flüssigkeiten.

Anion	Kation	E_a [V]	E_{pa} [V]	E_c [V]	E_{pc} [V]	ΔE [V] ^[a]
[$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2$] ⁻	[EMIm] ⁺	1.3	1.6	-2.3	-2.5	3.6
[$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})(\text{CN})$] ⁻	[EMIm] ⁺	2.2	2.9	-2.4	-2.5	4.6
[$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2$] ⁻	[EMIm] ⁺	2.5	3.3	-2.4	-2.5	4.9
[$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2$] ⁻	[EMIm] ⁺	2.5	2.7	-2.4	-2.5	4.9

^[a] $\Delta E = (-E_c + E_a)$, Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s

Die Stabilität der untersuchten ionischen Flüssigkeiten sind in Bezug auf die Reduktion durch die Stabilität des verwendeten [EMIm]⁺-Kations begrenzt. Die Spannungen für die Reduktionswellen (E_c , E_{pc}) liegen daher für die in Tabelle 3.4.9.1 untersuchten Verbindungen bei circa -2.5 V. Die Stabilität gegen Oxidationsprozesse (E_a , E_{pa}) ist hingegen durch das jeweilige Borat-Anion bedingt und unterscheidet sich sehr deutlich voneinander. Die geringste Stabilität weist dabei die Verbindung [EMIm][$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2$] mit $E_a = 1.3$ V auf. Das elektrochemische Fenster (ΔE) ist folglich bei dieser Verbindung mit 3.6 V am kleinsten. Der Austausch einer Methoxy-Gruppe gegen eine Cyano-Gruppe erhöht die Stabilität gegen

Oxidation erheblich. Für die Verbindung $[\text{EMIm}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})(\text{CN})]$ wurde ein Potential von $E_a = 2.2 \text{ V}$ gemessen, was einer Steigerung der Stabilität von 0.9 V entspricht. Ein weiterer Austausch der Methoxy- gegen eine Cyano-Gruppe führt zu einer weiteren Steigerung der Stabilität um 0.3 V . Die Verbindung $[\text{EMIm}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2]$ ist mit einem Potential $E_a = 2.5 \text{ V}$ die elektrochemisch stabilste Verbindung in dieser Reihung. Das elektrochemische Fenster ΔE dieser Ionischen Flüssigkeit beträgt 4.9 V . Die Ionische Flüssigkeit $[\text{EMIm}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ ist mit $E_a = 2.5 \text{ V}$ ähnlich stabil gegen Oxidationsprozesse wie $[\text{EMIm}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2]$. Dieser Wert ist aufgrund der Auswertungsmethodik mit Tangentenbestimmung identisch, jedoch unterscheiden sich die Peak-Potentiale deutlich. Für Oxidationsprozesse ist $[\text{EMIm}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2]$ mit $E_{pa} = 3.3 \text{ V}$ um circa 0.6 V stabiler als bei $[\text{EMIm}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ mit $E_{pa} = 2.7 \text{ V}$. Im direkten Vergleich mit der literaturbekannten Verbindung $[\text{EMIm}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$, welche ein Oxidationspotential von $E_a = 2.15 \text{ V}$ hat,^[152] wird ersichtlich, dass ein Austausch eines Fluor-Atoms gegen eine Perfluoralkylgruppe zu einer Stabilitätssteigerung führt. Dies ist möglicherweise auf die gesteigerte Delokalisierung der negativen Ladung durch die zusätzliche C_2F_5 -Gruppe zurückzuführen.

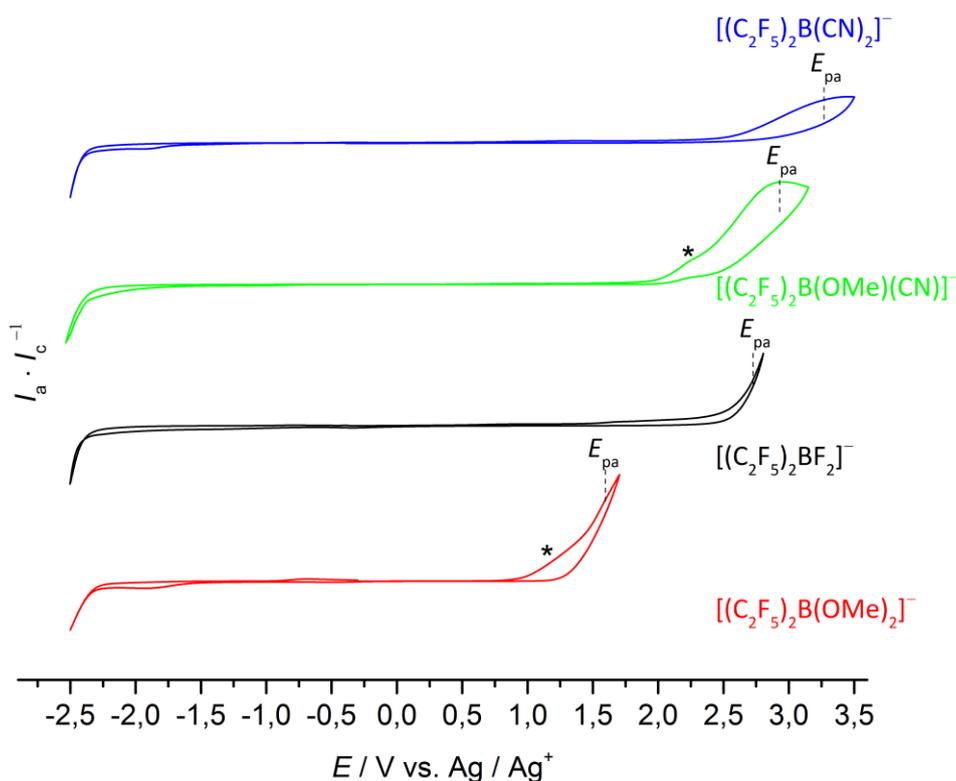


Abbildung 3.4.9.1: Cyclovoltammogramme der Ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_n(\text{CN})_{2-n}]$ ($n = 0-2$) und $[\text{EMIm}][(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$. * (Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass hier die Oxidation des Anions zu sehen ist. Möglicherweise handelt es sich um die Auswirkung einer Doppelschicht.)

4 Zusammenfassung

Perfluoralkylborate eignen sich für eine Vielzahl von Anwendungen. Darunter fallen zum Beispiel der Einsatz als Elektrolyte in Form von Ionischen Flüssigkeiten (IL) in der Batterietechnik^[38, 94] oder als schwach koordinierende Anionen^[15, 20, 36] zur Stabilisierung von reaktiven Kationen.^[93] Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Synthesen zu neuen Monopentafluorethyl- und Bis(pentafluorethyl)boraten entwickelt und deren Eigenschaften, insbesondere als IL, untersucht. Darüber hinaus wurden neue Pentafluorethylhydridoboran-Addukte hergestellt und charakterisiert, welche als Startmaterialien für Synthesen von Pentafluorethylhydridoboraten dienen.

Monopentafluorethylborate: Die in dieser Arbeit hergestellten Monopentafluorethylborate sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

Die Umsetzung des Boran-Adduktes $C_2F_5BH_2 \cdot SMe_2$ mit verschiedenen Nucleophilen, wie den Halogeniden F^- , Cl^- und Br^- , führte zu den entsprechenden Pentafluorethylhydridohalogenidoborat-Anionen $[C_2F_5BH_2X]^-$ ($X = F, Cl, Br$). Durch weitere Umsetzungen von $C_2F_5BH_2 \cdot SMe_2$ mit $[nBu_4N]CN$ konnte selektiv das neue Pentafluorethylcyanohydridoborat-Anion $[C_2F_5BH_2(CN)]^-$ synthetisiert werden. Das zweifach cyanierte Borat-Anion $[C_2F_5BH(CN)_2]^-$ wurde jedoch ausgehend von $[C_2F_5BH_2(CN)]^-$ mit $SMe_2 \cdot Br_2$ zunächst in das bromierte Pentafluorethylbromocyanohydridoborat-Anion $[C_2F_5BH(CN)Br]^-$ überführt, welches das erste Pentafluorethylborat-Anion mit vier unterschiedlichen Liganden darstellt und damit ein Chiralitätszentrum am Bor-Atom besitzt. Weitere chirale Borate konnten ausgehend von $[C_2F_5BH(CN)Br]^-$ durch Halogenidsubstitution mit F^- und $SMe_2 \cdot Cl_2$ erhalten werden. Zudem wurden ausgehend von $[C_2F_5BH(CN)X]^-$ ($X = Br, Cl$) weitere Halogenierungen zu $[C_2F_5B(CN)X_2]^-$ ($X = Br, Cl$) erfolgreich durchgeführt.

Von einigen dieser Verbindungen wurden Ionische Flüssigkeiten in Form von $[EMIm]^+$ -Salzen isoliert und deren Eigenschaften, wie zum Beispiel Leitfähigkeit und Viskosität, untersucht. Sie zeichnen sich als Ionische Flüssigkeiten mit einem Schmelzpunkt unter Raumtemperatur aus. Besonders die Ionischen Flüssigkeiten der Pentafluorethylcyanohydridoborat-Anionen weisen gute elektrochemische Stabilitäten mit elektrochemischen Fenstern von bis zu 4.8 V bei $[EMIm][C_2F_5BH(CN)_2]$ auf.

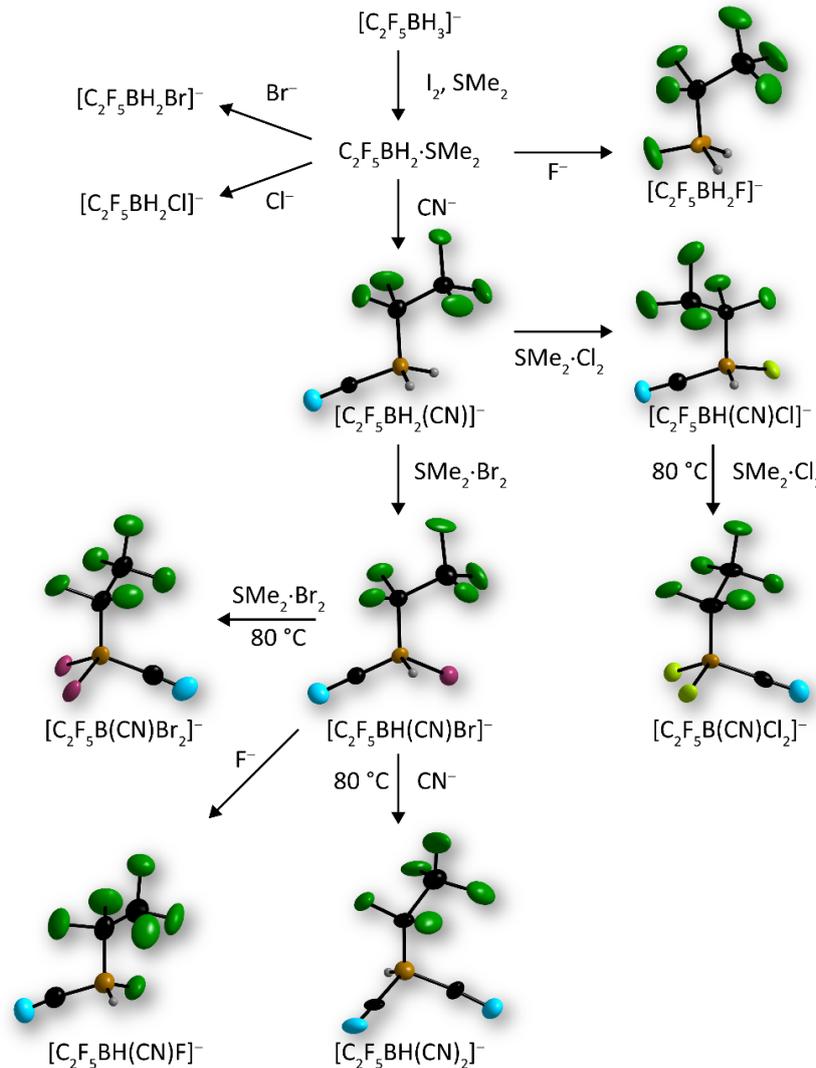


Abbildung 4.1: Schematische Übersicht der synthetisierten Monopentafluorethylborat-Anionen und deren Struktur im Festkörper.

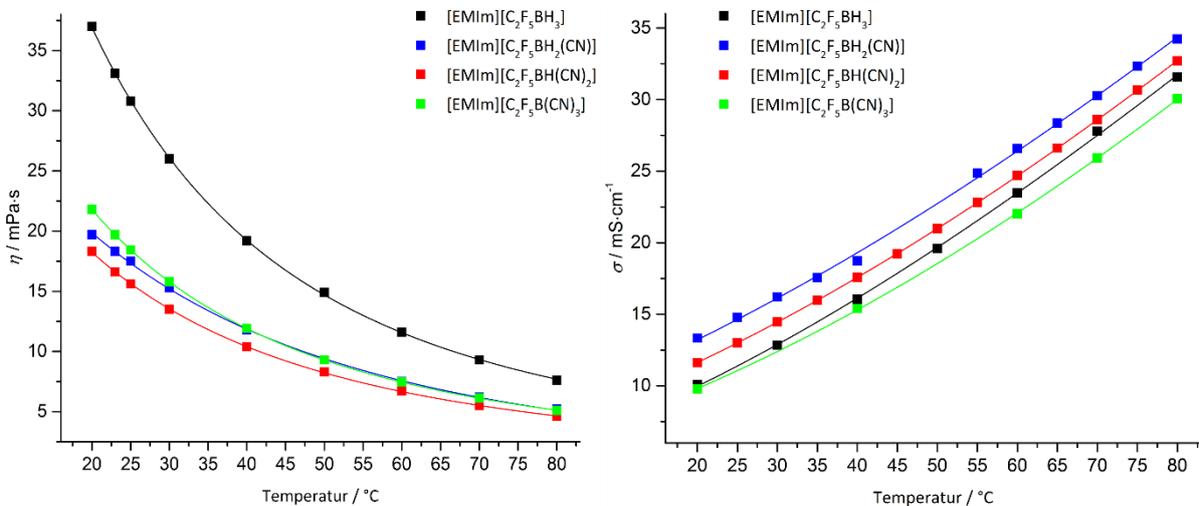


Abbildung 4.2: Darstellung der Leitfähigkeit und Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur der Pentafluorethylcyanohydroborat-Anionen $[C_2F_5BH_n(CN)_{3-n}]^-$ ($n = 0-3$).

Pentafluorethylboran-Addukte: Ausgehend von $C_2F_5BH_2 \cdot SME_2$ als Startmaterial wurden unter anderem die zuvor genannten Pentafluorethylhydridoborate synthetisiert. Darüber hinaus konnten weitere neue Boran-Addukte mit unterschiedlichen Lewis-Basen erfolgreich hergestellt werden (Abbildung 4.3).

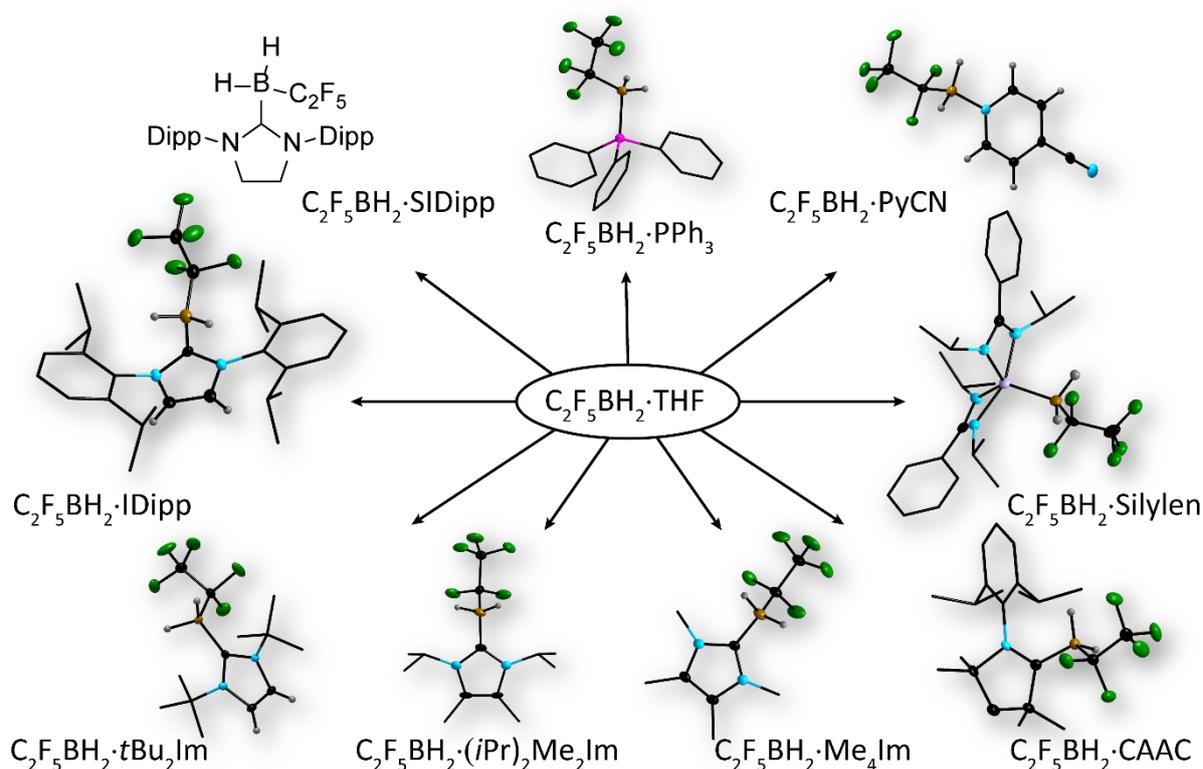
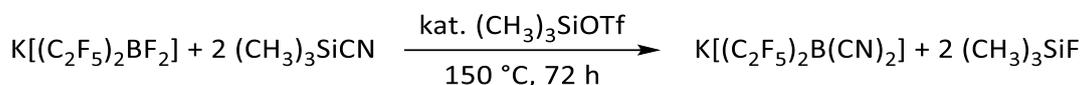


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der synthetisierten Boran-Addukte sowie deren Molekülstruktur im Festkörper.

Ferner wurde mittels quantenchemischer Rechnungen die freie Reaktionsenthalpie der Bildung der Boran-Addukte berechnet. Dabei zeigten besonders $C_2F_5BH_2 \cdot THF$ und $C_2F_5BH_2 \cdot SME_2$ im Vergleich zu den anderen synthetisierten Boran-Addukten mit ihren besonders niedrigen Werten von $-57.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $-58.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ die geringste Stabilität, was sich auch im Reaktionsverhalten widerspiegelte. Die Donormoleküle THF und SME_2 konnten in diesen Addukten besonders gut mit anderen Lewis-Basen ausgetauscht werden. Außerdem wurde mit Hilfe einer Methode nach Gutmann und Beckett^[153-155] die Akzeptornummer für das Boran $C_2F_5BH_2 \cdot THF$ berechnet. Diese Methode klassifizierte das Boran-Addukt mit einer Akzeptornummer von 92 zwischen den Lewis-Säurestärken von $BF_3 \cdot Et_2O$ (88.5)^[140] und BCl_3 (105.7).^[140]

Bis(pentafluorethyl)borate: Ausgehend von dem Kalium-Salz des Bis(pentafluorethyl)borat-Anions $[(C_2F_5)_2B(OMe)_2]^-$ konnte das cyanierte Borat-Anion $[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]^-$ erhalten werden. Das analoge Fluoroborat-Anion $[(C_2F_5)_2BF(CN)]^-$ konnte ausgehend von $[(C_2F_5)_2BF_2]^-$ im Reaktionsgemisch charakterisiert werden. Eine Isolierung war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich. Des Weiteren wurde das Borat-Anion $[(C_2F_5)_2B(CN)_2]^-$ selektiv synthetisiert (Schema 4.1), welches als $[EMIm]^+$ -Salz eine ionische Flüssigkeit ausbildete. Diese bei Raumtemperatur flüssige IL weist eine hohe elektrochemische und thermische Stabilität auf.



Schema 4.1: Synthese von $K[(C_2F_5)_2B(CN)_2]$ durch Umsetzung von $K[(C_2F_5)_2BF_2]$ mit $(CH_3)_3SiCN$ und katalytischen Mengen $(CH_3)_3SiOTf$.

Es konnten weitere ILs basierend auf dem $[EMIm]^+$ -Kation und den Anionen $[(C_2F_5)_2B(OMe)_2]^-$, $[(C_2F_5)_2BF_2]^-$ sowie $[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]^-$ hergestellt und untersucht werden.

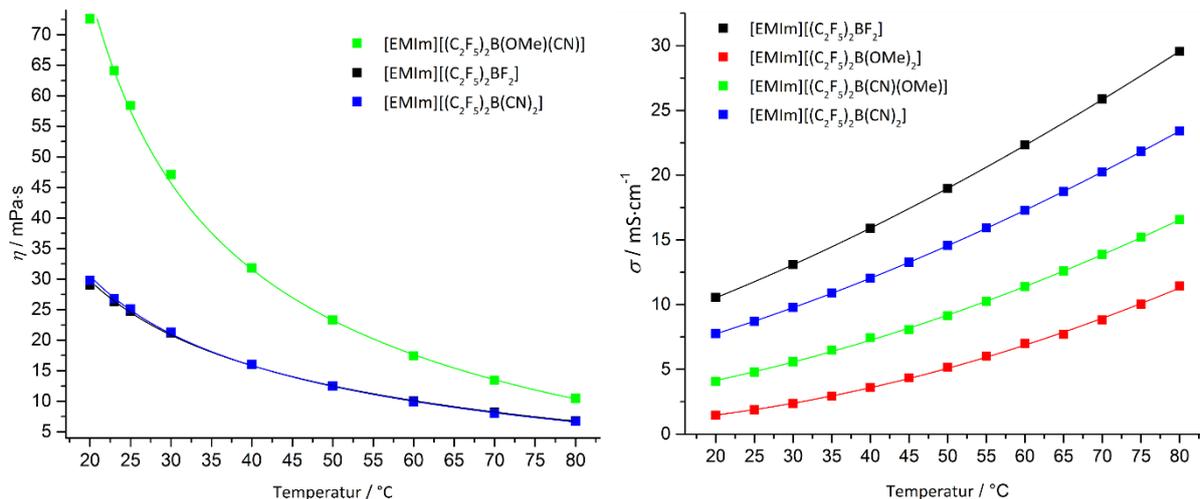


Abbildung 4.4: Darstellung der Leitfähigkeit und Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur der Bis(pentafluorethyl)borat-Anionen $[(C_2F_5)_2BF_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 0; 2$) und $[(C_2F_5)_2B(OMe)_2]^-$ als $[EMIm]^+$ -Salze.

Ferner wurden für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von den Kalium-Salzen der Bis(pentafluorethyl)borat-Anionen $[(C_2F_5)_2B(OMe)_2]^-$, $[(C_2F_5)_2BF_2]^-$ und $[(C_2F_5)_2B(CN)_2]^-$ sowie $[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]^-$ erhalten. In Abbildung 4.5 sind deren Strukturen als Ausschnitte im Festkörper abgebildet.

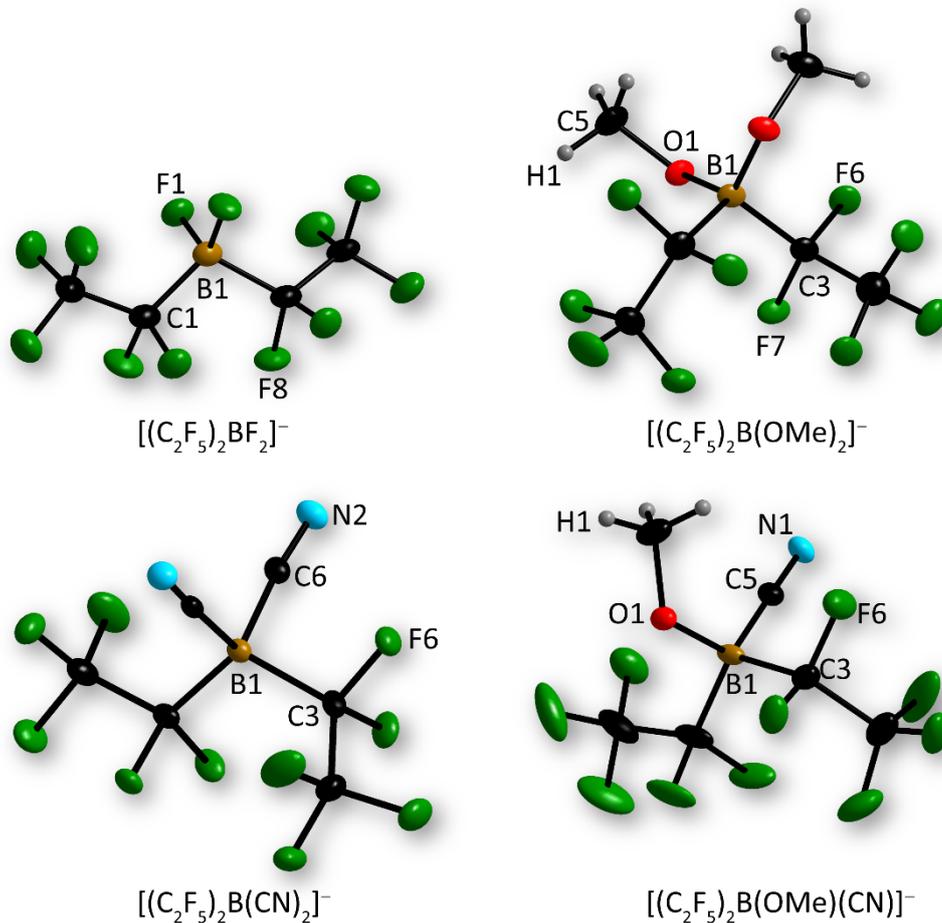


Abbildung 4.5: Übersicht der Molekülstrukturen der Borat-Anionen $[(C_2F_5)_2BX_2]^-$ ($X = F, OMe$) und $[(C_2F_5)_2B(OMe)_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 0-2$) als Kalium-Salze im Festkörper. Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

5 Summary

Perfluoroalkylborates are versatile compounds with a plethora of potential applications which range from the synthesis of ionic liquids in the field of electrolytes for electrochemical devices over battery technology^[38, 94] to weakly coordinating anions^[15, 20, 36] for the stabilization of reactive cations.^[93] Therefore, within the scope of this thesis, new monopentafluoroethyl- and bis(pentafluoroethyl)borates were synthesized. Their properties were investigated with special focus on [EMIm]⁺-salts which are room temperature ionic liquids. Moreover, new pentafluoroethylborane-adducts were synthesized which turned out to be suitable starting materials for the synthesis of pentafluoroethylhydridoborates.

Monopentafluoroethylborates: Figure 5.1 schematically shows an overview of the monopentafluoroethylborates which were synthesized in this work.

The reaction of C₂F₅BH₂·SMe₂ with different nucleophiles like the halogenides F⁻, Cl⁻ or Br⁻ lead to the corresponding pentafluoroethylhydridoborate anions [C₂F₅H₂X]⁻ (X = F, Cl, Br). When C₂F₅BH₂·SMe₂ is reacted with [nBu₄N]CN the pentafluoroethylcyanohydridoborate anion [C₂F₅H₂(CN)]⁻ was obtained. However, the borate anion [C₂F₅H(CN)₂]⁻ was synthesized by treating [C₂F₅H₂(CN)]⁻ with SMe₂·Br₂ before the cyanation to get [C₂F₅H(CN)Br]⁻. This compound with four different ligands bound to the boron atom is the first chiral pentafluoroethylborate anion. More chiral borates were synthesized starting from [C₂F₅H(CN)Br]⁻ by substitution of the bromide with F⁻ or SMe₂·Cl₂. Reacting [C₂F₅H(CN)X]⁻ (X = Br, Cl) with further equivalents of SMe₂·Br₂ or SMe₂·Cl₂ resulted in the formation of the borate anions [C₂F₅B(CN)X₂]⁻ (X = Br, Cl).

Several of these compounds were transformed into ionic liquids by isolation of the corresponding [EMIm]⁺-salts. Their viscosity and conductivity properties were studied in detail (figure 4.2). All synthesized ionic liquids constitute room temperature ionic liquids (RTILs) with a melting point below room temperature. Especially the ILs of the pentafluoroethylcyanohydridoborate anions show high electrochemical stabilities with electrochemical windows up to 4.8 V in case of [EMIm][C₂F₅BH(CN)₂].

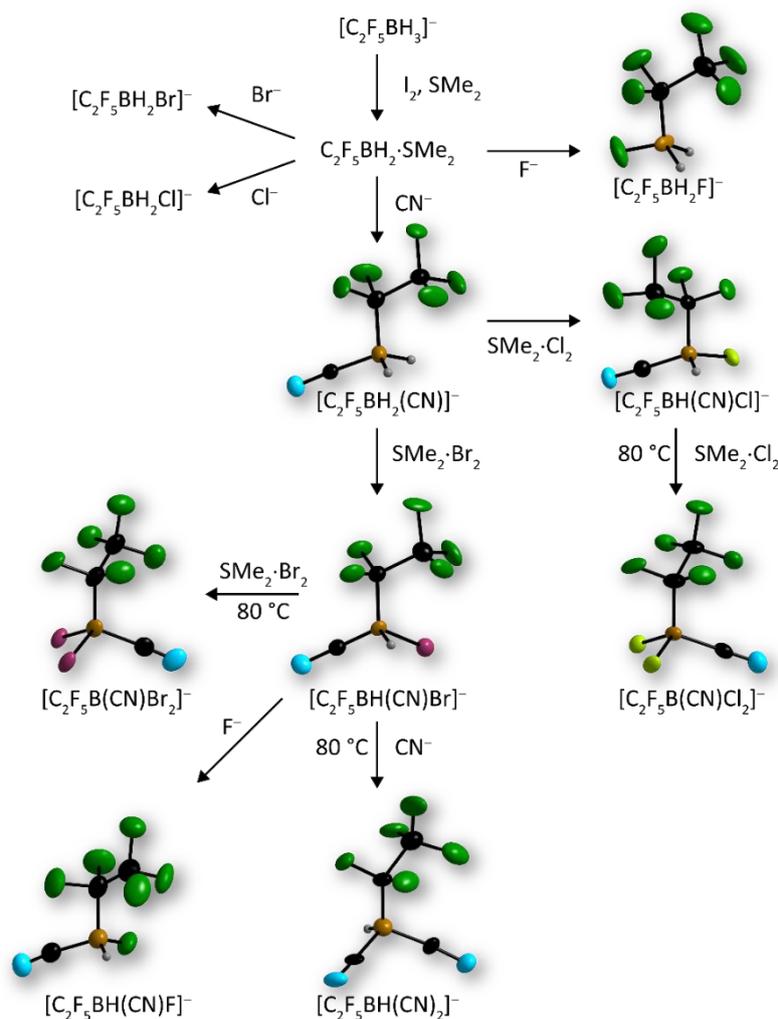


Figure 5.1: Schematic overview of the synthesized monopentfluoroethylborate-anions and their structure in the solid state.

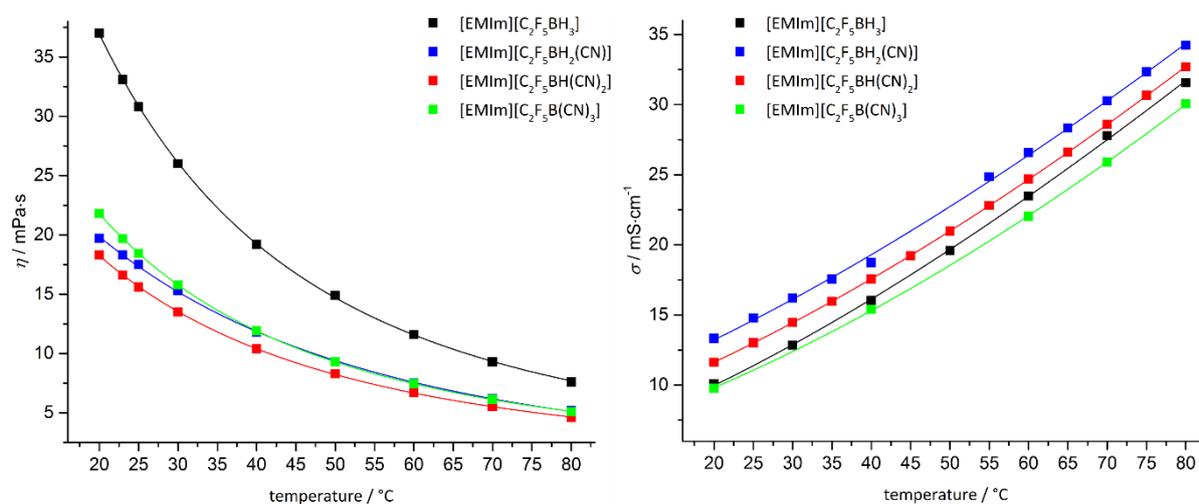


Figure 5.2: Temperature dependent viscosity and conductivity measurements of $[EMIm][C_2F_5BH_n(CN)_{3-n}]^-$ ($n = 0-3$).

Pentafluoroethylborane-adducts: Using $C_2F_5BH_2 \cdot SMe_2$ as starting material various before mentioned pentafluoroethylhydridoborates were synthesized. Moreover, new borane-adducts using different lewis-bases as nucleophiles were synthesized (figure 4.3).

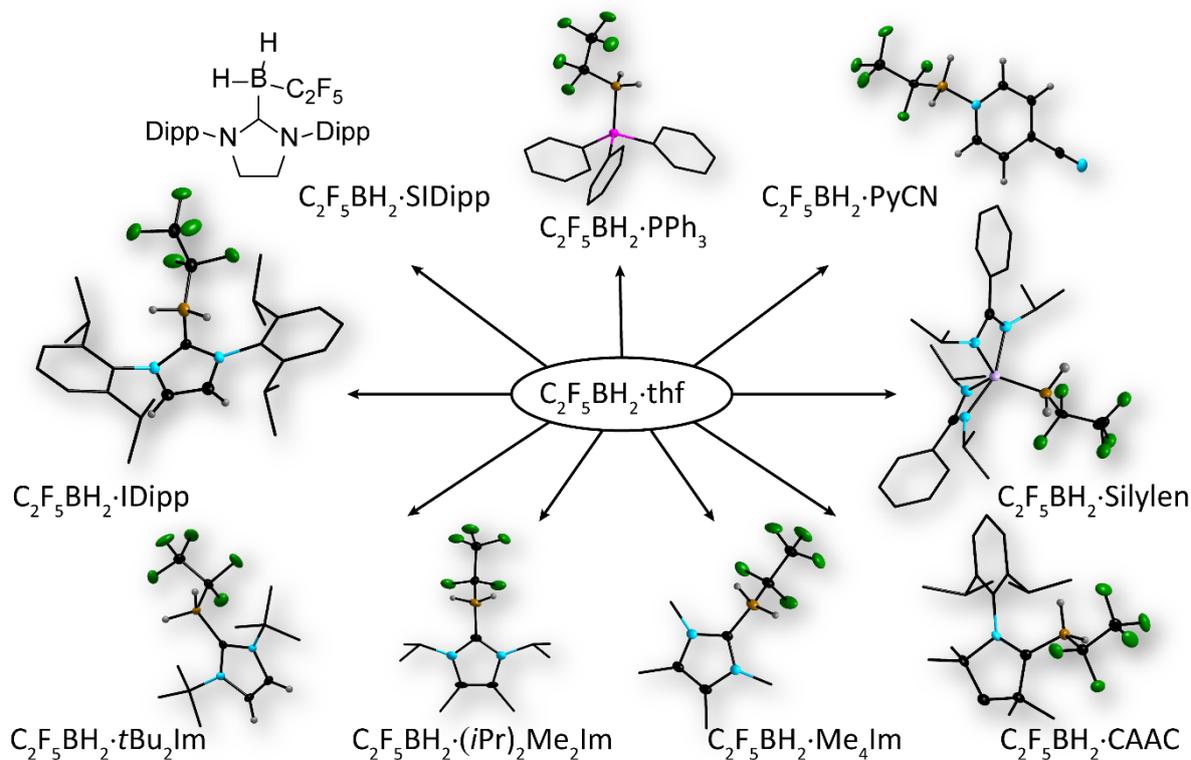
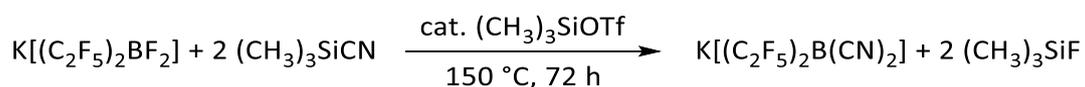


Figure 4.3: Schematic overview of the synthesized pentafluoroethylborane-adducts and their structure in solid state.

Furthermore, the free reaction enthalpy of the formation of borane-adducts were determined by means of quantum chemical calculations. Especially $C_2F_5BH_2 \cdot thf$ and $C_2F_5BH_2 \cdot SMe_2$ showed values of $-57.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $-58.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ indicating low stabilities in comparison to other synthesized pentafluoroethylborane-adducts which also could be observed in their reaction behaviour. Donor molecules like thf and SMe_2 in the corresponding pentafluoroethylborane-adducts were substituted by other lewis-bases. Additionally, the acceptor number according to the method of Gutmann and Beckett was calculated for $C_2F_5BH_2 \cdot thf$. The received acceptor number of 92 for $C_2F_5BH_2 \cdot thf$ classifies the lewis-acidity of the corresponding borane between $BF_3 \cdot Et_2O$ (88.5)^[140] and BCl_3 (105.7).^[140]

Bis(pentafluoroethyl)borates: Using bis(pentafluoroethyl)borates $K[(C_2F_5)_2B(OMe)_2]$ and $K[(C_2F_5)_2BF_2]$ as starting materials, new borate anions like $[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]^-$ were obtained by cyanation reactions. The analogous mono-cyanated fluoroborate anion $[(C_2F_5)_2BF(CN)]^-$ was characterized in solution but was not isolated successfully in the course of this work.



Scheme 5.1: Synthesis of $K[(C_2F_5)_2B(CN)_2]$ by reacting $K[(C_2F_5)_2BF_2]$ with $(CH_3)_3SiCN$ and catalytical amounts of $(CH_3)_3SiOTf$.

Furthermore, the borate anion $[(C_2F_5)_2B(CN)_2]^-$ was selectively synthesized (scheme 5.1) which forms a room temperature ionic liquid (RTIL) as $[EMIm]^+$ -salt. This IL shows high electrochemical and thermal stabilities. Further ionic liquids based on the $[EMIm]^+$ -cation and $[(C_2F_5)_2B(OMe)_2]^-$, $[(C_2F_5)_2BF_2]^-$ as well as $[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]^-$ were synthesized and investigated in detail.

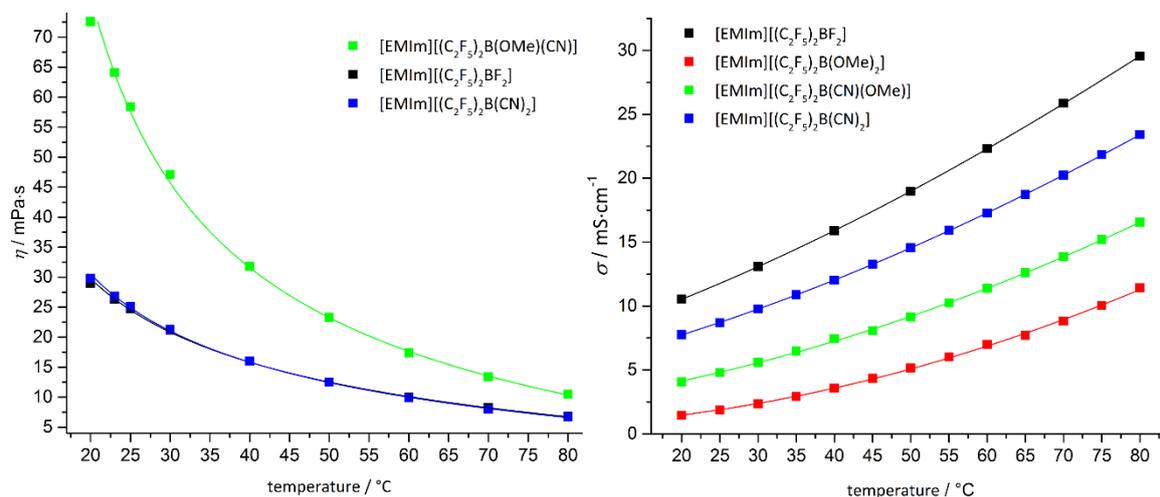


Figure 5.3: Temperature dependent conductivity and viscosity measurements of the bis(pentafluoroethyl)borate anions $[(C_2F_5)_2BF_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 0; 2$) and $[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]^-$ as $[EMIm]^+$ -salts.

Moreover, suitable crystals for X-Ray diffraction were obtained of the potassium salts of the bis(pentafluoroethyl)borate anions $[(C_2F_5)_2B(OMe)_2]^-$, $[(C_2F_5)_2BF_2]^-$, and $[(C_2F_5)_2B(CN)_2]^-$ as well as $[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]^-$ (figure 5.4).

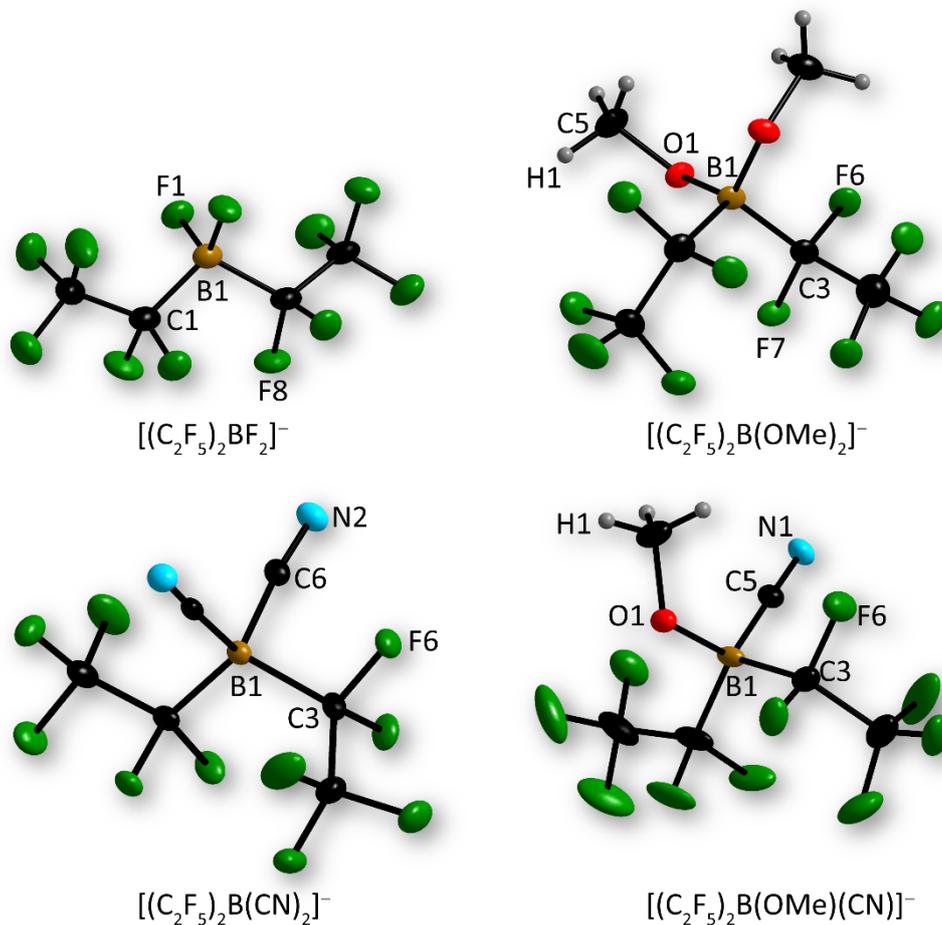


Figure 5.4: Crystal structures of the borate anions $[(C_2F_5)_2BF_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 0; 2$) and $[(C_2F_5)_2B(OMe)_n(CN)_{2-n}]^-$ ($n = 1-2$). Displacement ellipsoids with 50% probability level.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeiner Teil

6.1.1 Arbeitsmethoden und Geräte

Zur Durchführung der im Folgenden beschriebenen Reaktionen/Umsetzungen sowie zur Charakterisierung und Analyse der synthetisierten Verbindungen wurden folgende Geräte und Methoden verwendet.

6.1.2 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0, *Air Liquide*) mit Hilfe der Schlenk-Technik an einer modifizierten Stockschen Vakuumapparatur mit Glasventilen und PTFE-Spindel, (*Rettberg*, Göttingen) durchgeführt (Abbildung 6.1.2.1).^[156-158] Diese Vakuumapparatur besteht aus zwei Glasrohren, die über mehrere Glasbrücken mit jeweils zwei PTFE-Hähnen verbunden sind. An einem Ende ist eine Drehschieberpumpe RZ6 der Firma *Vacuubrand* sowie ein Vakuummessgerät DCP 3000 der selben Firma mit der Apparatur über das untere Glasrohr verbunden. Zwischen der Vakuumpumpe und der Glasapparatur sind zwei Fallen mit flüssigem Stickstoff angebracht, um die Pumpe vor flüchtigen Substanzen zu schützen. Das zweite obere Glasrohr ist mit einem Inertgas-Anschluss und einem Überdruck-Rückschlagventil versehen.

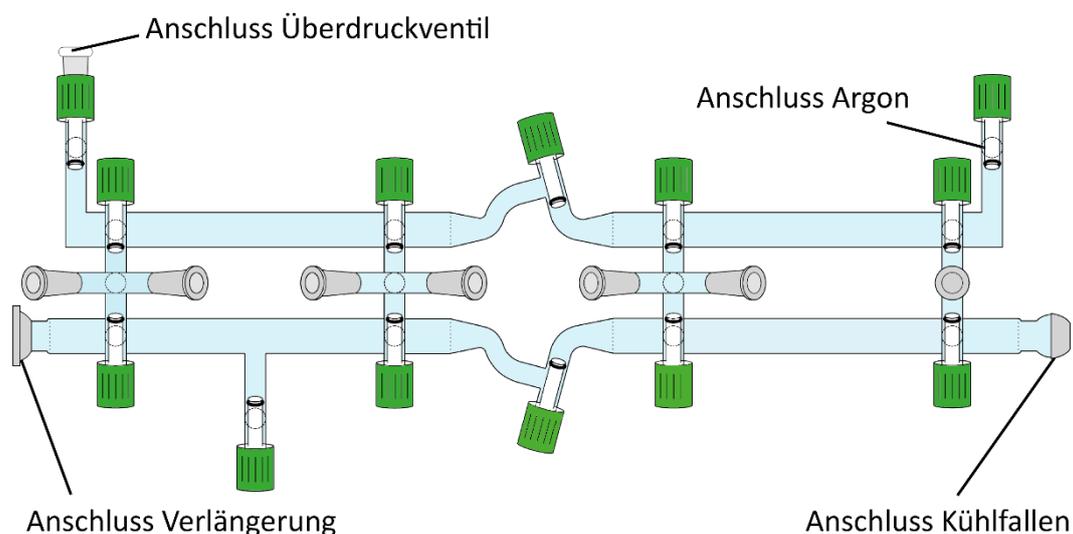


Abbildung: 6.1.2.1: Modifizierte Stock'sche Vakuumapparatur. Bild mit Genehmigung von Leon N. Schneider.

Auf den verbindenden Glasbrücken sind jeweils ein bzw. zwei NS 14 Langschliff-Hülsen angebracht mit deren Hilfe Reaktionskolben und -gefäße ohne den Einsatz von Schlauchverbindungen direkt mit der Vakuumpumpe verbunden werden können. Sämtliche Reaktions- und Vorratsgefäße sowie, falls notwendig, Schlauchverbindungen wurden vor Gebrauch bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar evakuiert und anschließend mit Inertgas gespült.

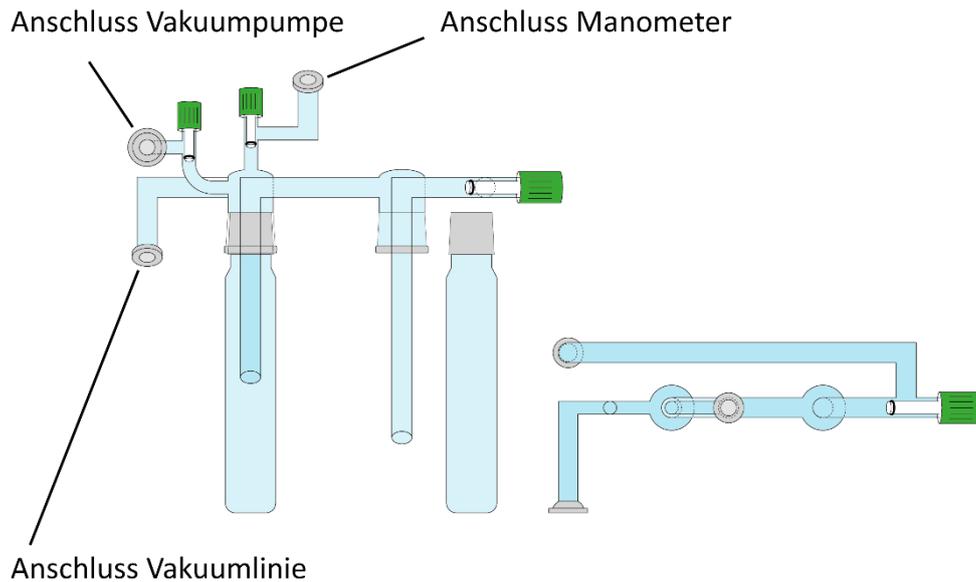


Abbildung: 6.1.2.2: Kühlfallen der modifizierten Stock'schen Vakuumpumpe. Bild mit Genehmigung von Leon N. Schneider.

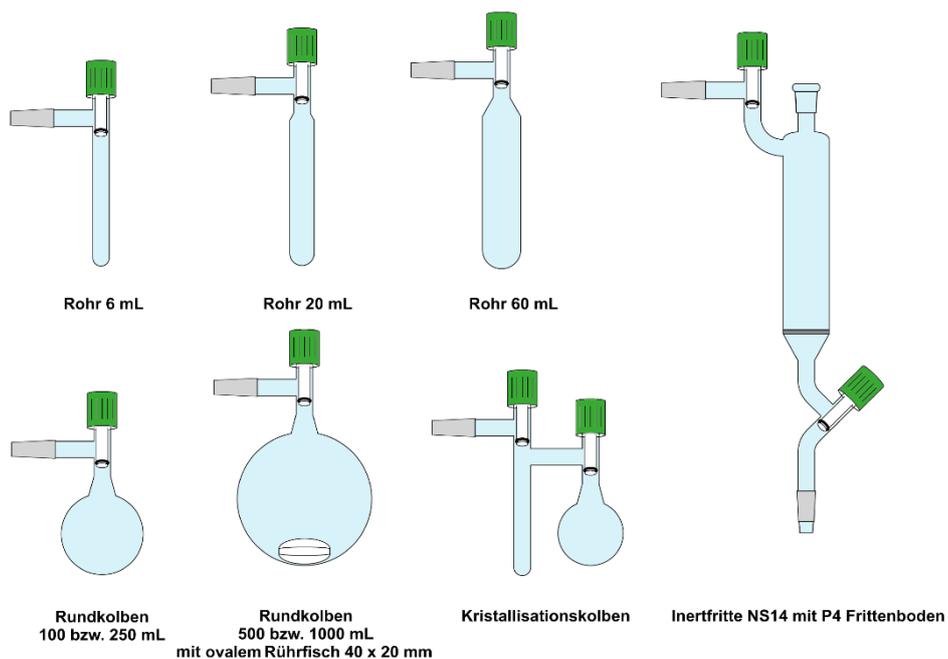


Abbildung: 6.1.2.3: Verwendete Reaktionsgefäße und Inertfritte. Bild mit Genehmigung von Leon N. Schneider.

Für die Lagerung von hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Substanzen wurde ein Handschuhkasten der Firma *Innovative Technologies* mit Argonatmosphäre (Argon 5.0, *Air Liquide*) oder Reaktionskolben mit PTFE-Glasventilen verwendet (Abbildung 6.1.2.3).

Alle verwendeten Lösemittel wurden nach laborüblichen Methoden getrocknet, destilliert und unter Argonatmosphäre gelagert.^[159] Die Bestimmung des Wassergehaltes der getrockneten Lösemittel erfolgte unter Anwendung eines Karl-Fischer-Titrators mit einem 831 KF Coulometer (*Metrohm*).

6.1.3 Startmaterialien

Startmaterialien wurden, wenn nicht anders angegeben, von kommerziellen Anbietern erworben und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Die verwendeten Carbene (CAAC, IDipp, SIDipp, Me₄Im, (*i*Pr)₂Me₂Im sowie *t*Bu₂Im) wurden freundlicherweise vom Arbeitskreis Radius (Universität Würzburg) zur Verfügung gestellt und können nach Literaturvorschriften synthetisiert werden.^[119, 160-163] Das verwendete Silylen wurde nach einer Literaturvorschrift synthetisiert.^[135]

6.1.4 Analysengeräte

6.1.4.1 Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren von Reaktionsgemischen wurden an einem Bruker Avance 200, einem Bruker DPX 400 oder einem Bruker Avance Neo 400 NMR-Spektrometer gemessen, isolierte Verbindungen wurden zudem an einem Bruker Avance 500 NMR-Spektrometer vermessen. Für ¹³C{¹¹B, ¹H}-Messungen stand ein Bruker DRX 300 NMR-Spektrometer zur Verfügung. Die Untersuchung von hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Substanzen erfolgte mit Hilfe von NMR-Rohren mit PTFE-Glasventil (*Rettberg*, Götting). Hierzu wurden die Proben in einer Inertgasbox in ein NMR-Rohr eingefüllt und zuvor getrocknetes Lösemittel bei –196 °C aufkondensiert. Bei Reaktionskontrollmessungen diente zum Teil eine Aceton-d₆ Kapillare als interner Standard.

DOSY-NMR-Messungen an reinen ionischen Flüssigkeiten erfolgten am Bruker Avance Neo 400 NMR-Spektrometer bei 20 °C, 40 °C und 60 °C in einem 5 mm NMR-Rohr mit zentriertem koaxialen Inlet und darin enthaltenem DMSO-d₆.

NMR-Signale wurden wie folgt referenziert:

¹¹ B-NMR-Spektren:	BF ₃ ·Et ₂ O (0 ppm, extern)
¹⁹ F-NMR-Spektren:	CFCl ₃ (0 ppm, extern)
³¹ P-NMR-Spektren:	85% H ₃ PO ₄ (0 ppm, extern)

Die ¹H- und ¹³C-Spektren wurden auf die Restprotonensignale des deuterierten Lösemittels beziehungsweise deren ¹³C-NMR-Signale referenziert:^[164]

- Aceton-d₆: ¹H-NMR (δ ppm): 2.05; ¹³C-NMR (δ ppm): 29.84, 206.26
- CD₂Cl₂: ¹H-NMR (δ ppm): 5.32; ¹³C-NMR (δ ppm): 53.84
- CDCl₃: ¹H-NMR (δ ppm): 7.26; ¹³C-NMR (δ ppm): 77.16
- CD₃CN: ¹H-NMR (δ ppm): 1.94; ¹³C-NMR (δ ppm): 1.32, 118.26
- D₂O: ¹H-NMR (δ ppm): 4.79
- Toluol-d₈: ¹H-NMR (δ ppm): 2.08, 6.97, 7.01, 7.09; ¹³C-NMR (δ ppm): 137.48, 128.87, 127.96, 125.13, 20.43
- DMSO-d₆: ¹H-NMR (δ ppm): 2.50; ¹³C-NMR (δ ppm): 39.52

6.1.4.2 Infrarot- und Ramanspektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem Bruker Alpha Spektrometer mit ATR-Technik und einer Auflösung von 2 cm⁻¹ im Bereich von 400–4000 cm⁻¹ mit 1024 Scans in einer Inertgasbox gemessen. Die Aufnahme von Ramanspektren erfolgte an einem Bruker IFS-120-Spektrometer mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ im Bereich von 400–4000 cm⁻¹ mit 1024 Scans und einer Anregungswellenlänge von 1064 nm (Nd/YAG-Laser). Für die Messungen wurden die Proben jeweils in einer Inertgasbox in ein Glasröhrchen gefüllt und mit perfluoriertem Fett verschlossen.

6.1.4.3 Mikroelementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät *ELEMENTAR* Vario Micro Cube (C, H, N, S) bestimmt. Die Angabe aller Analysenergebnisse erfolgte in Gewichtsprozent. Die Elementaranalysen der Verbindungen [EMIm][$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})(\text{CN})$], [EMIm][$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2$], $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{CAAC}$, [EMIm][$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})$] und [EMIm][$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2$] sowie [EMIm][$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}$] wurden in einem externen Labor (Firma Kolbe, Mühlheim an der Ruhr) durchgeführt.

6.1.4.4 Thermische Analysen

6.1.4.4.1 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte der Verbindungen wurden mit dem Schmelzpunktmessgerät OptiMelt der Firma *SRS* bestimmt. Die Aufheizrate betrug 20 °C min^{-1} .

6.1.4.4.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

DSC-Messungen wurden an einem DSC-204F Phoenix 240-12-0445-L-Gerät der Firma *NETZSCH* mit einer Aufheizrate von $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ durchgeführt.

6.1.4.5 Cyclovoltammetrie

Zur Messung von elektrochemischen Eigenschaften wurden ein Potentiostat PGSTAT30 der Firma Metrohm *Autolab* sowie zwei unterschiedliche Messzellen verwendet (Setups). Die Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgte mit Hilfe der Software Nova 1.10, Nova 1.11 sowie Nova 2.0.

Setup 1:

Die Messung wurde in einer Schutzgasatmosphäre (Argon) in einer Inertgasbox durchgeführt. Dazu wurde eine Messzelle mit einem Drei-Elektroden-Aufbau verwendet. Als Arbeitselektrode wurde eine ESA EE047 Glassy-Carbon Elektrode in Glas mit einem Außendurchmesser von 6 mm, Innendurchmesser von 3 mm sowie einer Fläche von 7.0 mm^2 verwendet. Als Referenzelektrode kam eine RE-7 *non aqueous reference electrode* (Ag/Ag^+) bestehend aus Vycor-Glas sowie Silberdraht in einer $0.1\text{ mol L}^{-1} [\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/0.01\text{ mol L}^{-1} \text{AgNO}_3$ -Acetonitril-Lösung zum Einsatz. Die Gegenelektrode bestand aus einem Platin-Draht

mit einer Länge von 5 cm und einem Drahtdurchmesser von 0.5 mm sowie einer Fläche von 89.5 mm². Die zu untersuchenden Verbindungen wurden in einer 0.1 mol L⁻¹ [nBu₄N][PF₆] Acetonitril-Lösung mit einer Probenkonzentration von 1·10⁻³ mol L⁻¹ vermessen und anschließend die Ergebnisse gegen Ferrocen als internen Standard referenziert (E_{1/2} = 0.089 V vs. Ag/Ag⁺). Hierzu wurde am Ende der Messung Ferrocen zur Probenlösung zugegeben.

Setup 2:

Die Messzellen wurden in einer Schutzgasatmosphäre mit Hilfe einer Inertgasbox präpariert, inert verschraubt und anschließend in einem Faraday'schen Käfig außerhalb der Inertgasbox vermessen. Zur Messung wurde ein Microcell HC basic closed Zellenständer mit Temperaturregelung (20–80 °C) und einer Messzelle TSC 70 closed der Firma *rhd instruments* (Darmstadt) mit Drei-Elektroden-Aufbau verwendet. Dabei fungierte die Messzelle selbst als Platin-Gegenelektrode. Zudem konnten die Messungen mit Hilfe einer Glassy Carbon Arbeitselektrode der Firma *rhd instruments* (Darmstadt) mit einer Fläche von 3.11×10⁻² cm² durchgeführt werden. Als Referenzelektrode kam eine Mikroreferenzelektrode (*rhd instruments*, Darmstadt) mit Silberdraht und 0.01 mol L⁻¹ AgNO₃-Lösung in Acetonitril zum Einsatz.

6.1.4.6 Konduktometrie

Messungen der Ionenleitfähigkeit wurden mit Hilfe eines PGSTAT30 Potentiostats (Metrohm Autolab) bei verschiedenen Temperaturen (20–80 °C) und einer TSC 70 closed Messzelle (*rhd instruments*, Darmstadt) in einem Zwei-Elektroden-Aufbau durch Aufnahme eines Impedanzspektrums im Bereich von 500×10³ bis 800 Hz bestimmt. Die Zellkonstante konnte dabei vorab durch Messung einer 1413 μS·cm⁻¹ Referenzlösung (HI 70031, *HANNA instruments*) erhalten werden.

6.1.4.7 Viskosität

Viskositäts- und Dichtemessungen erfolgten mit einem Kugelroll-Viskosimeter Lovis 2000 ME und einem Dichtemessgerät DMA 4100M (*Anton Paar*, Graz, Österreich) bei verschiedenen Winkeln und Temperaturen.

6.1.4.8 Einkristallstrukturanalyse

Zur Kristallstrukturanalyse von Einkristallen wurde ein Bruker SMART Diffraktometer mit APEX-Detektor oder einem Bruker X8-Apex II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor mit Mehrschichtspiegeln mit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) verwendet. Darüber hinaus kam ein Rigaku XtaLAB Synergy-DW Diffraktometer mit Hypix-6000He Detektor und monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) zum Einsatz. Alle Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, bei 100 K durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit intrinsischen Phasenverfahren (SHELXT) und die Verfeinerung basierend auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (F^2).^[165-168] Alle C–H-Bindungslängen und -winkel wurden im Nachhinein idealisiert, wobei, soweit nicht anders angegeben, alle anderen Wasserstoffatome frei verfeinert und alle Atome, außer Wasserstoffatome, anisotrop verfeinert wurden. Die Strukturverfeinerung wurde mit dem ShelXle-Programmpaket durchgeführt.^[169] Die Abbildungen der Molekülstrukturen entstanden mit Hilfe der Software Diamond 4.5.2.^[170]

6.1.4.9 Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie wurden unter Verwendung des B3LYP Funktionals mit dem Gaussian09 Programmpaket durchgeführt.^[171-175] Geometrien wurden optimiert und Energien mit den Pople-Basissätzen 6-311++G(d,p) berechnet. Berechnete Strukturen repräsentieren wahre Minima auf der jeweiligen Energiehyperfläche ohne imaginäre Frequenzen.

6.2 Synthese der Perfluoralkylhydridoborate

6.2.1 Synthese der Edukte

BH₃·THF-Lösung

Zur Herstellung einer BH₃·THF-Lösung wurden zwei verschiedene Methoden verwendet:

Methode A: Zu einer Suspension aus Na[BH₄] (2.50 g, 66 mmol) in THF (100 mL) wurde (CH₃)₃SiCl (7.63 mL, 6.50 g, 60 mmol) langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Reaktionsmischung wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Methode B: Na[BH₄] (2.50 g, 66 mmol) wurde in THF (100 mL) suspendiert und Iod (8.3 g, 33 mmol) bei 0 °C in kleinen Portionen zudosiert. Dabei wurde darauf geachtet, dass eine Entfärbung der Reaktionsmischung von braun-gelb zu hellgelb erfolgte, bevor weiter zudosiert wurde. Die entstandene Reaktionsmischung wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

[*n*Bu₄N][C₂F₅BH₃]

Folgende Verbindung wurde nach einer Literaturvorschrift synthetisiert, jedoch die Ansatzgröße deutlich vergrößert.^[70, 71]

C₂F₅H (45.6 g, 380 mmol) wurde in THF (400 mL) bei –78 °C einkondensiert und anschließend eine *n*BuLi-Lösung in Hexanen (2.5 mol L⁻¹, 152 mL, 380 mmol) langsam unter starkem Rühren zugetropft. Eine nach Methode A hergestellte und auf –78 °C gekühlte BH₃·THF-Lösung (0.95 mol L⁻¹, 400 mL, 380 mmol) wurde zur zuvor hergestellten C₂F₅Li-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend in eine Lösung aus K₂CO₃ (55.2 g, 400 mmol) in H₂O (500 mL) überführt und die stark schäumende Reaktionslösung zwölf Stunden gerührt. Das enthaltende THF wurde bei vermindertem Druck entfernt, die entstandene wässrige Lösung mit [*n*Bu₄N]Br (380 mmol, 123 g, 100 mL) versetzt, der sich bildende Feststoff filtriert und im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 76.7 g (204.3 mmol, 53.7% berechnet für *n*BuLi) eines farblosen Feststoffs

Reinheit: 99.7% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₁₈H₃₉BF₅N:

C = 57.82 (57.60), H = 10.62 (10.47), N = 3.67 (3.67)%

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 3.5\text{--}3.3$ (m, 8H, NCH_2), 1.8–1.7 (Quintett, 8H, CH_2 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz), 1.40 (Sextett, 8H, CH_2 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.5$ Hz), 0.98 (t, 12H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, CH_3), 0.63 (qtq, 3H, BH_3 , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 84.7$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 27.8$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 4.0$ Hz) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 3.5\text{--}3.3$ (m, 8H, NCH_2), 1.8–1.7 (m, 8H, CH_2), 1.40 (m, 8H, CH_2 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz), 0.98 (t, 12H, CH_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz), 0.63 (tq, 3H, BH_3 , $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 27.9$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 3.9$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -33.3$ (qt, 1B, BH_3 , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 84.7$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 18.3$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -33.3$ (t, 1B, BH_3 , $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 18.3$ Hz) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -84.4$ (s, 3F, CF_3), -110.9 (qq, 2F, CF_2 , $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 18.3$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 27.8$ Hz) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -84.4$ (s, 3F, CF_3), -110.9 (q, 2F, CF_2 , $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 18.3$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 59.4$ (t, 4C, NCH_2 , $^1J(^{14}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 2.1$ Hz), 24.4 (s, 4C, CH_2), 20.4 (s, 4C, CH_2), 13.8 (s, 4C, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.48 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 134.3$ (tq, 1C, CF_2 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 256.1$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 35.1$ Hz), 124.3 (qt, 1C, CF_3 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 284.8$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 35.8$ Hz), 59.4 (t, 4C, NCH_2 , $^1J(^{14}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 2.1$ Hz), 24.4 (s, 4C, CH_2), 20.4 (s, 4C, CH_2), 13.8 (s, 4C, CH_3) ppm.

[Et₄N][C₂F₅BH₃]

Es wurde THF (250 mL) vorgelegt und bei -78 °C entgast. $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ (22.8 g, 190 mmol) wurde anschließend einkondensiert und eine $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexanen (2.3 mol L^{-1} , 74 mL, 170 mmol) langsam zugegeben. Eine nach Methode A hergestellte $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ -Lösung wurde bei -78 °C zur Reaktionslösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend zu einer Lösung aus K_2CO_3 (13.8 g, 100 mmol) in H_2O (50 mL) gegeben. Die stark schäumende Reaktionslösung wurde danach zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das enthaltene THF wurde bei vermindertem Druck entfernt, die entstandene wässrige Lösung mit einer Lösung aus $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$ (42.0 g, 200 mmol) in H_2O (100 mL) versetzt, die Suspension danach filtriert (1. Charge) und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (5×30 mL) extrahiert. Alle flüchtigen Bestandteile der vereinten organischen Phasen wurden bei vermindertem Druck entfernt (2. Charge).

Ausbeute: 23.7 g (90 mmol, 47% berechnet für $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$), 1. Charge: 16.7 g, 64 mmol; 2. Charge: 7.0 g, 26 mmol

Reinheit: 99.9% (^{11}B -NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{BF}_5\text{N}$:
C = 43.93 (45.65), H = 8.54 (8.81), N = 5.24 (5.32)%

^1H -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 3.1$ (q, 8C, CH_2 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz), 1.2 (tt, 12C, CH_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, $^4J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 1.9$ Hz), 0.65 (qtq, 3H, BH_3 , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 84.7$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 27.3$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 3.7$ Hz) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 3.41$ (q, 8C, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, CH_2), 1.34 (tt, 12C, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, $^4J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 1.9$ Hz, CH_3), 0.65 (tq, 3H, BH_3 , $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 27.9$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 3.9$ Hz) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -33.3$ (qt, 1B, BH_3 , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 84.7$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 18.3$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -33.3$ (t, 1B, BH_3 , $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 18.3$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -84.4$ (s, 3F, CF_3), -110.9 (qq, 2F, CF_2 , $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 18.3$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 27.8$ Hz) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -84.7$ (s, 3F, CF_3), -110.9 (q, 2F, CF_2 , $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 18.3$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 134.4$ (m, 1C, CF_2), 124.2 (m, 1C, CF_3), 52.9 (t, 4C, NCH_2 , $^1J(^{14}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3.0$ Hz), 7.6 (s, 4C, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 134.2$ (tq, 1C, CF_3 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 134.2$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 34.7$ Hz), 124.6 (qt, 1C, CF_2 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 286.9$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 35.4$ Hz), 52.9 (t, 4C, NCH_2 , $^1J(^{14}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3.0$ Hz), 7.6 (s, 4C, CH_3) ppm.

[PBnPh₃][C₂F₅BH₃]

Es wurde H₂O (ca. 20 mL) zu einer CH₃CN-Lösung aus K[C₂F₅BH₃] (0.55 g, 3.2 mmol, 20 mL) zudosiert und anschließend das Acetonitril mit vermindertem Druck entfernt (bis zu einer Lösemittelmenge von ca. 20 mL). Eine Lösung aus [PBnPh₃]Br in H₂O (1.36 g, 3.1 mmol, 50 mL) wurde danach langsam zugetropft, der sich bildende Feststoff abfiltriert und im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.06 g (2.2 mmol, 71% bezogen auf K[C₂F₅BH₃])

Reinheit: 99.9% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₂₇H₂₅BF₅P:
C = 67.00 (66.69), H = 5.04 (5.18)%

¹H-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.97-7.73 (m, 15H, PPh₃), 7.39-7.11 (m, 5H, Bn), 5.10 (d, 2H, ²J(³¹P, ¹H) = 14.9 Hz, CH₂), 0.75 ppm (qtq, 3H, ¹J(¹¹B, ¹H) = 84.7 Hz, ³J(¹⁹F, ¹H) = 27.3 Hz, ⁴J(¹⁹F, ¹H) = 3.7 Hz, BH₃).

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.97-7.73 (m, 15H, PPh₃), 7.39-7.11 (m, 5H, Bn), 5.10 (d, 2H, ²J(¹³C, ¹H) = 14.9 Hz), 0.75 ppm (tq, 3H, ³J(¹⁹F, ¹H) = 28.0 Hz, ⁴J(¹⁹F, ¹H) = 3.94 Hz, BH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -33.3 ppm (qt, ¹J(¹¹B, ¹H) = 84.9 Hz, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 18.2 Hz).

¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -33.3 ppm (t, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 18.2 Hz).

¹⁹F-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -84.4 (s, 3F, CF₃), -110.9 ppm (qq, 2F, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 18.3 Hz, ³J(¹⁹F, ¹H) = 27.8 Hz, CF₂).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.75 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -84.7 (s, 3F, CF₃), -110.9 ppm (q, 2F, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 18.3 Hz, CF₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 136.1 (d, *p*-CH, 3C), 135.1 (d, 6C, *o*-CH), 131.9 (d, 2C, *o*-CH, Bn-Ring), 131.0 (d, 6C, *m*-CH), 129.7 (d, 1C, *p*-CH, Bn-Ring), 129.4 (d, 2C, *m*-CH, Bn-Ring), 128.4 (d, *i*-CH, 1C, Bn-Ring), 118.6 (d, *i*-CH, 3C), 30.3 ppm (d, 1C, CH₂).

¹³C{¹¹B, ¹H}-NMR (75.48 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 136.1 (d, 3C, *p*-CH), 135.1 (d, 6C, *o*-CH), 131.9 (d, 2C, *o*-CH, Bn-Ring), 131.0 (d, 6C, *m*-CH), 129.7 (d, 1C, *p*-CH, Bn-Ring), 129.4 (d, 2C, *m*-CH, Bn-Ring), 128.4 (d, 1C, *i*-CH, Bn-Ring), 118.6 (d, 3C, *i*-CH), 30.3 ppm (d, 1C, CH₂).

6.2.2 Synthese der Monoperfluoralkylborate

[PBnPh₃][C₂F₅BH₂(CN)]

1.

Zuvor frisch hergestellte C₂F₅BH₂·SMe₂-Lösung in CH₂Cl₂ (200 mL, 0.265 mol L⁻¹, 53 mmol) wurde mit einer Lösung aus [nBu₄N]CN (14.7 g, 55 mmol) in CH₂Cl₂ (400 mL) versetzt und anschließend zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung im Vakuum wurde der entstandene schwarze Feststoff mit einer Lösung aus [PBnPh₃]Cl (20.6 g, 53 mmol) in H₂O (200 mL) versetzt. Nach abermaliger Abtrennung aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung im Vakuum wurde der erhaltene schwarz-braune Feststoff durch Filtration isoliert. Das Rohprodukt wurde anschließend mit H₂O (1000 mL) und danach mit Et₂O (1000 mL) gewaschen, anschließend in Salzsäure (300 mL, 17.5% v/v) suspendiert und drei Stunden bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und anschließend mit H₂O (1000 ml) sowie Et₂O (1000 ml) gewaschen. Es erfolgte im Anschluss eine Fällung aus EtOH/H₂O (200 mL/500 mL), in dem der Feststoff in EtOH gelöst und langsam H₂O zugetropft wurde.

Ausbeute: 5.68 g (11.1 mmol, 20% berechnet für C₂F₅BH₂·SMe₂) eines farblosen Feststoffs

Reinheit: 99.9% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₂₈F₂₄BF₅NP:

C = 65.92 (65.78), H = 4.97 (4.73), N = 3.01 (2.74)%

2.

C₂F₅BH₂·THF (0.5 mol L⁻¹ in Pentan, 20 mL, 10 mmol) wurde vorgelegt, unter Rühren (CH₃)₃SiCN (1.25 mL, 10 mmol) zugegeben und der Reaktionsansatz bei Raumtemperatur zwölf Stunden gerührt. Nach vollständiger Umsetzung des C₂F₅BH₂·THF-Addukts zu einem Reaktionsgemisch aus C₂F₅BH₂(CN)Si(CH₃)₃ und C₂F₅BH₂(NC)Si(CH₃)₃ wurde das Lösemittel im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) abdestilliert, der Rückstand in Toluol (40 mL) gelöst und zwei Tage bei 100 °C gerührt. Nach beendeter Isomerisierung zu C₂F₅BH₂(CN)Si(CH₃)₃ wurde das Lösemittel im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) abdestilliert und anschließend der Rückstand mit *n*-Pentan (40 mL) extrahiert. Die Pentanlösung wurde filtriert und das Lösemittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in H₂O (40 mL) gelöst und langsam eine wässrige KF-Lösung (0.2 mol L⁻¹,

50 mL, 10 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur zehn Minuten gerührt. Anschließend wurde eine wässrige [PBnPh₃]Cl-Lösung (0.5 mol L⁻¹, 10 mL, 5.0 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung bei RT 30 Minuten gerührt. Das Lösemittel wurde abdestilliert und der feste Rückstand mit Wasser (10 × 5 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 0.101 g (0.197 mmol, 4% berechnet für [PBn(Ph)₃]Cl) eines beigen Feststoffes

Reinheit: 99% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₂₈F₂₄BF₅NP:

C = 64.71 (65.78), H = 4.73 (4.85), N = 2.99 (2.74)%

¹H-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.98 (m, 3H, CH), 7.80 (m, 12H, CH), 7.38 (m, 1H, CH), 7.28 (m, 2H, CH), 7.13 (m, 2H, CH), 5.15 (m, 2H, CH₂), 1.16 (qt, 2H, BH₂, ¹J(¹¹B, ¹H) = 90.1 Hz, ³J(¹⁹F, ¹H) = 23.8 Hz) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.98 (m, 3H, CH), 7.80 (m, 12H, CH), 7.38 (m, 1H, CH), 7.28 (m, 2H, CH), 7.13 (m, 2H, CH), 5.15 (m, 2H, CH₂), 1.16 (tq, 2H, BH₂, ³J(¹⁹F, ¹H) = 23.8 Hz, ⁴J(¹⁹F, ¹H) = 2.9 Hz) ppm.

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -33.7 (tt, 1B, BH₂, ¹J(¹¹B, ¹H) = 91.2 Hz), ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 20.0 Hz) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -33.7 (t, 1B, BH₂, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 20.0 Hz) ppm.

¹¹B{¹⁹F}-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -33.7 (t, 1B, BH₂, ¹J(¹¹B, ¹H) = 91.2 Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (470.55 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -84.7 (m, 3F, CF₃), -118.0 (m, 2F, CF₂) ppm.

¹⁹F{¹¹B}-NMR (470.55 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -84.7 (m, 3F, CF₃), -118.0 (t, 2F, CF₂, ³J(¹⁹F, ¹H) = 23.8 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (202.45 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 22.9 (s, 1P) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 29.3 (d, PCH₂, ¹J(³¹P, ¹³C) = 48.2 Hz), 117.7 (d, *i*-Ph, ¹J(³¹P, ¹³C) = 86.1 Hz), 122.5 (qt, CF₃, ¹J(¹⁹F, ¹³C) = 285.5 Hz, ²J(¹⁹F, ¹³C) = 34.6 Hz), 127.5 (d, *i*-Bn, ²J(³¹P, ¹³C) = 8.5 Hz), 128.7 (d, *p*-Bn, ⁵J(³¹P, ¹³C) = 3.8 Hz), 129.0 (d, *m*-Bn, ⁴J(³¹P, ¹³C) = 3.3 Hz), 130.2 (d, *m*-Ph, ³J(³¹P, ¹³C) = 12.5 Hz), 131.2 (d, *o*-Bn, ³J(³¹P, ¹³C) = 5.5 Hz), 134.3 (d, *o*-Ph, ²J(³¹P, ¹³C) = 9.8 Hz), 135.4 (d, *p*-Ph, ⁴J(³¹P, ¹³C) = 3.0 Hz) ppm. CN-Gruppe nicht detektiert.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 29.3$ (m, PCH_2), 117.7 (m, *i*-Ph), 122.5 (s, CF_3), 127.1 (q, $\text{B}(\text{CN})$, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) \approx 56$ Hz), 127.5 (m, *i*-Bn), 128.7 (m, *p*-Bn), 129.0 (m, *m*-Bn), 130.2 (m, *m*-Ph), 131.2 (m, *o*-Bn), 134.3 (m, *o*-Ph), 135.4 (m, *p*-Ph) ppm.

NMR-Daten für $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{NC})]$:

^{11}B -NMR (128.48 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -22.9$ (tt, 1B, BH_2 , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 97.3$ Hz), $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 18.7$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (376.81 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -84.0$ (m, 3F, CF_3), -124.5 (m, 2F, CF_2) ppm.

$[\textit{n}\text{Bu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$

1.

$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2 \cdot \text{THF}$ (0.5 mol L^{-1} in *n*-Pentan, 4.0 ml, 2.0 mmol) wurde vorgelegt und das Pentan im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) abdestilliert. Der hochviskose farblose Rückstand wurde in 1,2-Dimethoxyethan (20 mL) aufgenommen, unter Rühren $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (0.25 mL, 2.0 mmol) zudosiert und anschließend bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt. Nach vollständiger Umsetzung des $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2 \cdot \text{THF}$ -Addukts zu einem Gemisch aus $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{NC})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ wurde das Lösemittel im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) abdestilliert und der Rückstand mit Pentan (10 mL) extrahiert. Die gelbliche Pentanlösung wurde abgetrennt und das Lösemittel im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol (10 mL) gelöst und fünf Tage bei 100°C gerührt. Nach beendeter Isomerisierung zu $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ wurde das Lösemittel im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) abdestilliert und der Rückstand mit wässriger NaF-Lösung (0.4 mol L^{-1} , 5.0 mL, 2.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur zehn Minuten gerührt. Anschließend wurde eine wässrige $[\textit{n}\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ -Lösung (0.2 mol L^{-1} , 10 mL, 2.0 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung mit Dichlormethan extrahiert (10×2 mL). Nach destillativer Entfernung des Lösemittels wurde der feste Rückstand im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 545 mg eines Gemisches aus 73% $[\textit{n}\text{Bu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$ und 27% $[\textit{n}\text{Bu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{OH})]$ (^{11}B -NMR spektroskopisch).

NMR-Daten für $[\textit{n}\text{Bu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{OH})]$:

^{11}B -NMR (128.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 0.7$ (tt, 1B, BH_2 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 49.1$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 19.2$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 0.7$ (tt, 1B, BH_2 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 49.1$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 19.2$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (376.75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -83.3$ (t, 3F, CF_3 , $^4J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 5.4$ Hz), -135.4 (m, 2F, CF_2) ppm.

NMR-Daten für **$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{NCSi}(\text{CH}_3)_3$** :

^{11}B -NMR (128.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -21.1$ (t, 1B, BH_2 , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 103.20$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (376.81 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -84.9$ (m, 3F, CF_3), -125.1 (m, 2F, CF_2) ppm.

NMR-Daten für **$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$** :

^{11}B -NMR (128.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -34.9$ (t, 1B, BH_2 , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 98.20$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (376.81 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -85.6$ (m, 3F, CF_3), -117.1 (m, 2F, CF_2) ppm.

Das Gemisch aus $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$ und $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2(\text{OH})]$ (450 mg) wurde mit gesättigter wässriger K_2CO_3 -Lösung (10 mL) versetzt und anschließend mit Dichlormethan (10×2 mL) extrahiert. Das Lösemittel wurde abdestilliert und der feste Rückstand im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 335 mg (0.869 mmol, 42% berechnet für $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$) eines gelblichen Feststoffes

Reinheit: 95% $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$, 5% unbekannte Borspezies (^{11}B -NMR-spektroskopisch)

^1H -NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.31$ (m, 8H, CH_2), 1.68 (m, 8H, CH_2), 1.45 (qt, 8H, CH_2 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz), 1.03 (t, 12H, CH_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.31$ (m, 8H, CH_2), 1.68 (m, 8H, CH_2), 1.45 (qt, 8H, CH_2 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz), 1.03 (t, 12H, CH_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -33.9$ (tt, 1B, BH_2 , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 91.2$ Hz), $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 19.5$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -33.9$ (t, 1B, BH_2 , $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 19.5$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -33.9$ (t, 1B, BH_2 , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 91.2$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (470.55 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -84.6$ (m, 3F, CF_3), -117.6 (m, 2F, CF_2) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.55 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -84.6$ (tt, 3F, CF_3 , $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.8$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 1.1$ Hz), -117.6 (tq, 2F, CF_2 , $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 23.4$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 1.1$ Hz) ppm.

2.

[PBnPh₃][C₂F₅BH₂(CN)] (1.0 g, 2.0 mmol) wurde in wässriger Salzsäure (150 mL, 17.5% v/v) suspendiert, mit Et₂O (100 mL) überschichtet und danach das Zweiphasengemisch stark gerührt, bis der Feststoff vollständig gelöst war. Anschließend wurde die Et₂O-Phase abgetrennt und mit einer wässrigen K₂CO₃-Lösung (1 g, in 30 mL H₂O) versetzt. Der Et₂O wurde destillativ entfernt und die resultierende wässrige Lösung mit [*n*Bu₄N]Br (2.1 mmol, 676 mg) in H₂O (20 mL) versetzt. Es bildete sich eine Emulsion, welche anschließend mit CH₂Cl₂ (3 × 10 mL) extrahiert wurde. Alle flüchtigen Bestandteile der organischen Phasen wurde anschließend im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt. Der Feststoff wurde danach mit H₂O (250 mL) gewaschen und im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 410 mg (1.02 mmol, 51% berechnet für [PBnPh₃][C₂F₅BH₂(CN)]) eines farblosen Feststoffes

Reinheit: 99.9% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₁₉H₃₈BF₅N₂:
C = 57.35 (57.01), H = 9.47 (9.57), N = 6.74 (7.00)%

[EMIm][C₂F₅BH₂(CN)]**1.**

[PBnPh₃][C₂F₅BH₂(CN)] (1.02 g, 2.0 mmol) wurde in HCl (18% v/v, 150 mL) suspendiert, mit Et₂O (100 mL) überschichtet, anschließend dieses Zweiphasengemisch heftig gerührt, bis kein Feststoff mehr erkennbar war. Anschließend wurde die Et₂O-Phase abgetrennt und mit einer wässrigen K₂CO₃-Lösung (1.0 g, 30 mL H₂O) versetzt. Danach wurde Et₂O destillativ entfernt und die resultierende wässrige Lösung mit [EMIm]Cl-Lösung (0.45 mL, 4.63 mol L⁻¹ in H₂O) versetzt. Es bildete sich eine Emulsion, die anschließend mit CH₂Cl₂ (6 × 4 mL) extrahiert wurde.

Alle bisherigen Arbeitsschritte wurden fünf Mal wiederholt! Die CH₂Cl₂-Phasen wurden vereinigt und mit MgSO₄ getrocknet. Anschließend wurde die Reaktionslösung filtriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 2.0 ml (2.43 g, 9.05 mmol, 90% berechnet für [PBnPh₃][C₂F₅BH₂(CN)])

Reinheit: 99.9% (¹H-, ¹¹B-NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₉H₁₃BF₅N₃:
C = 40.73 (40.18), H = 4.20 (4.87), N = 15.99 (15.62)%

2.

$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$ (0.5 M in Pentan, 20 mL, 10 mmol) wurde vorgelegt und unter Rühren $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (1.25 mL, 10 mmol) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde bei Raumtemperatur zwölf Stunden gerührt. Nach vollständiger Umsetzung des $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$ -Addukts zu einem Gemisch aus $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{NC})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ wurde das Lösemittel im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) abdestilliert und der Rückstand in Toluol (40 mL) gelöst und zwei Tage bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach beendeter Isomerisierung zu $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ wurde das Lösemittel im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) abdestilliert und der Rückstand mit Pentan (40 mL) extrahiert. Die Pentanlösung wurde filtriert und das Lösemittel destillativ abgetrennt. Der Rückstand wurde in Wasser (40 mL) aufgenommen, langsam eine wässrige KF-Lösung (0.2 mol L^{-1} , 50 mL, 10 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch anschließend bei Raumtemperatur zehn Minuten gerührt. Danach wurde die wässrige Phase mit KCl gesättigt und mit THF extrahiert ($4 \times 25\text{ ml}$). Die THF-Phase wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst (20 mL) und mit $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ (8.0 mmol, 1.17 g) versetzt. Die wässrige Reaktionslösung wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert ($5 \times 5\text{ mL}$), die organische Phase mit bidestilliertem Wasser gewaschen ($10 \times 0.5\text{ mL}$) und das Lösemittel anschließend abdestilliert. Der Rückstand wurde im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 0.3 mL (ca. 1.12 mmol, 11% berechnet für $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$) einer dunkelbraunen Flüssigkeit

Reinheit: 99% (^{11}B -NMR-spektroskopisch)

^1H -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 8.92$ (s, 1H, CH), 7.64 (m, 1H, CH), 7.57 (m, 1H, CH), 4.28 (q, 2H, CH_2 , $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7.4\text{ Hz}$), 3.93 (s, 3H, CH_3), 1.44 (t, 3H, CH_3 , $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7.4\text{ Hz}$) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 8.92$ (s, 1H, CH), 7.64 (m, 1H, CH), 7.57 (m, 1H, CH), 4.28 (q, 2H, CH_2 , $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7.4\text{ Hz}$), 3.93 (s, 3H, CH_3), 1.44 (t, 3H, CH_3 , $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7.4\text{ Hz}$), 1.11 (tq, 2H, BH_2 , $^3J(^{19}\text{F},^1\text{H}) = 23.7\text{ Hz}$, $^4J(^{19}\text{F},^1\text{H}) = 2.8\text{ Hz}$) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -33.8$ (tt, 1B, BH_2 , $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 91.3\text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 19.8\text{ Hz}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -33.8$ (t, 1B, BH_2 , $^2J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 19.8\text{ Hz}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -33.8$ (t, 1B, BH_2 , $^3J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 91.2\text{ Hz}$) ppm.

^{19}F -NMR (470.55 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -84.8$ (m, 3F, CF_3), -118.0 (m, 2F, CF_2) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.55 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -84.8$ (m, 3F, CF_3), -117.9 (t, 2F, CF_2 , $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 23.7$ Hz) ppm.

[PBnPh₃][C₂F₅BH(CN)₂]

[PBnPh₃][C₂F₅BH(CN)Br] (3.0 g, 5.08 mmol) und [*n*Bu₄N][CN] (3.0 g, 11.17 mmol) wurden in SMe₂ (20 mL) gelöst und anschließend in einem geschlossenen Reaktionskolben mit PTFE-Ventil (Rettberg, Göttingen) für 48 Stunden bei 80 °C gerührt. Danach wurde das Lösemittel im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt, der Rückstand in EtOH (40 mL) gelöst und eine Lösung aus [PBnPh₃]Cl (3.0 g, 7.71 mmol) in 20 mL EtOH zugegeben. Das Rohprodukt wurde langsam durch Zutropfen von H₂O (300 mL) gefällt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und der Feststoff mit Et₂O (100 mL) gewaschen. Nach anschließender Trocknung im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde der Feststoff in Triglyme (10 mL) gelöst und drei Stunden bei 150 °C gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mit 50 mL EtOH versetzt und wieder eine Lösung aus [PBn(Ph)₃]Cl (3.0 g, 7.71 mmol) in 20 mL EtOH zugegeben. Das Rohprodukt wurde durch langsames Zutropfen von H₂O (500 mL) gefällt. Nach Filtration der Suspension wurde der farblose Feststoff mit Et₂O (100 mL) gewaschen und anschließend im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.49 g (2.79 mmol, 54% berechnet für [PBnPh₃][C₂F₅BH(CN)Br]) eines farblosen Feststoffes

Reinheit: 99.9% (^{11}B -NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₂₉H₂₃BF₅N₂P:

C = 65.18 (64.95), H = 4.52 (4.32), N = 5.87 (5.22)%

^1H -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.98$ (m, 3H, CH), 7.80 (m, 12H, CH), 7.38 (m, 1H, CH), 7.28 (m, 2H, CH), 7.13 (m, 2H, CH), 5.15 (m, 2H, CH₂), 1.77 (qt, 1H, BH(CN)₂, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.8$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 18.7$ Hz) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.98$ (m, 3H, CH), 7.80 (m, 12H, CH), 7.38 (m, 1H, CH), 7.28 (m, 2H, CH), 7.13 (m, 2H, CH), 5.15 (m, 2H, CH₂), 1.77 (tq, 1H, BH(CN)₂, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 19.1$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 2.2$ Hz) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -33.0$ (dt, 1B, BH(CN)₂, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.1$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 22.7$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -32.9$ (t, 1B, BH(CN)₂, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 22.7$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -33.0$ (d, 1B, $\text{BH}(\text{CN})_2$, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.0\text{Hz}$) ppm.

^{19}F -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -83.9$ (s, 3F, CF_3), -122.2 (dq, 2F, CF_2 , $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 20.6$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 24.2$ Hz) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -83.9$ (m, 3F, CF_3), -122.2 (dq, 2F, CF_2 , $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 19.2$ Hz), $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 0.9$ Hz) ppm.

^{31}P -NMR (202.45 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 22.9$ (s, 1P, PBnPh_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 29.3$ (d, PCH_2 , $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 48.2$ Hz), 117.7 (d, *i*-Ph, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 86.1$ Hz), 121.5 (qt, CF_3 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 286.0$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 33.1$ Hz), 127.5 (d, *i*-Bn, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8.5$ Hz), 128.7 (d, *p*-Bn, $^5J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3.8$ Hz), 129.0 (d, *m*-Bn, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3.3$ Hz), 130.2 (d, *m*-Ph, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12.5$ Hz), 131.2 (d, *o*-Bn, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5.5$ Hz), 134.3 (d, *o*-Ph, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9.8$ Hz), 135.4 (d, *p*-Ph, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3.0$ Hz) ppm. CN-Gruppe nicht detektiert.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 29.3$ (m, PCH_2), 117.7 (m, *i*-Ph), 121.5 (s, CF_3), 121.8 (q, $\text{B}(\text{CN})$, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) \approx 62$ Hz), 127.5 (m, *i*-Bn), 128.7 (m, *p*-Bn), 129.0 (m, *m*-Bn), 130.2 (m, *m*-Ph), 131.2 (m, *o*-Bn), 134.3 (m, *o*-Ph), 135.4 (m, *p*-Ph) ppm.

[EMIm][$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2$]

Es wurde $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]$ (1.0 g, 1.86 mmol) in HCl (18% v/v, 150 mL) suspendiert und mit Et_2O (100 mL) überschichtet. Anschließend wurde dieses Zweiphasengemisch heftig gerührt, bis kein Feststoff zu erkennen war. Anschließend wurde die Et_2O -Phase abgetrennt und mit einer wässrigen K_2CO_3 -Lösung (1.0 g, 30 mL H_2O) versetzt. Danach wurde Et_2O destillativ entfernt und die resultierende wässrige Lösung mit [EMIm]Cl-Lösung (0.45 mL, 4.63 mol L^{-1} in H_2O) versetzt. Es bildete sich eine Emulsion, welche anschließend mit CH_2Cl_2 (6×4 mL) extrahiert wurde.

Alle bisherigen Arbeitsschritte wurden fünf Mal wiederholt! Die CH_2Cl_2 -Phasen wurden vereinigt und mit MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde die Reaktionslösung filtriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1.3 ml (1.54 g, 5.22 mmol, 56% berechnet für $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})_2]$)

Reinheit: 99.5% (^{11}B -NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BF}_5\text{N}_4$:

C = 41.48 (40.85), H = 4.37 (4.11), N = 18.98 (19.05)%

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 8.92$ (s, 1H, CH), 7.64 (m, 1H, CH), 7.57 (m, 1H, CH), 4.28 (q, 2H, CH_2 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz), 3.93 (s, 3H, CH_3), 1.44 (t, 3H, CH_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz,) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 8.92$ (s, 1H, CH), 7.64 (m, 1H, CH), 7.57 (m, 1H, CH), 4.28 (q, 2H, CH_2 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz), 3.93 (s, 3H, CH_3), 1.77 (tq, 1H, $\text{BH}(\text{CN})_2$, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 19.1$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 2.2$ Hz), 1.44 (t, 3H, CH_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -33.0$ (dt, 1B, $\text{BH}(\text{CN})_2$, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.1$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 22.7$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -32.9$ (t, 1B, $\text{BH}(\text{CN})_2$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 22.7$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -33.0$ (d, 1B, $\text{BH}(\text{CN})_2$, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 95.0$ Hz) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -83.9$ (s, 3F, CF_3), -122.2 (dq, 2F, CF_2 , $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 20.6$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 24.2$ Hz) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -83.9$ (m, 3F, CF_3), -122.2 (dq, 2F, CF_2 , $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 19.2$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 0.9$ Hz) ppm.

[Me₄N][C₂F₅BH₂F]

$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$ (0.5 mol L in Pentan, 15.0 mL, 7.5 mmol) wurde vorgelegt und das Pentan im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Der hochviskose farblose Rückstand wurde in CH_2Cl_2 (10 mL) aufgenommen. In einem weiteren Kolben wurde $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$ (279 mg, 3.0 mmol) vorgelegt und die Boran-Addukt-Lösung zugegeben. Es erfolgte eine sofortige Bildung eines farblosen Feststoffs. Der Reaktionsansatz wurde bei Raumtemperatur 15 Minuten gerührt, auf 0°C abgekühlt, inert filtriert und der farblose Feststoff mit kaltem CH_2Cl_2 (2×1 mL, 0°C) gewaschen. Der Feststoff wurde im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 199 mg (0.88 mmol, 29% berechnet für $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$) eines farblosen Feststoffes

Reinheit: 93% ($^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopisch), 5% $[\text{Me}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$, 2% unbekannte Borspezies

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.46 MHz, D_2O): $\delta = -4.1$ (tdt, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 99.5$ Hz, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 78.6$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 21.7$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.46 MHz, D_2O): $\delta = -4.1$ (dt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 78.6$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 21.7$ Hz) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.75 MHz, D_2O): $\delta = -83.9$ (m, 3F, CF_3), -129.5 (m, 2F, CF_2), -247.0 (m, 1F, BF) ppm.

[*n*Bu₄N][C₂F₅BH₂F]

Es wurde [Me₄N][C₂F₅BH₂F] (245 mg, 1.08 mmol) in H₂O (10 mL) gelöst. Anschließend wurde eine Lösung aus [*n*Bu₄N]Br (349 mg, 1.08 mmol) in H₂O (2 mL) zugegeben. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 204 mg (0.53 mmol, 48% berechnet für [Me₄N][C₂F₅BH₂F]) eines farblosen Feststoffes

Reinheit: 95% (¹¹B-NMR-spektroskopisch), 5% [*n*Bu₄N][C₂F₅BF₃], 1% unbekannte Borspezies

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₁₈H₃₈BF₆N:
C = 55.57 (54.97), H 10.25 (9.74), N 3.77 (3.56)%

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.17 (m, 8H, CH₂), 1.65 (m, 8H, CH₂), 1.46 (qt, 8H, CH₂, ³J(¹H,¹H) = 7.4 Hz, ³J(¹H,¹H) = 7.4 Hz), 1.05 (t, 12H, CH₃, ³J(¹H,¹H) = 7.4 Hz) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.17 (m, 8H, CH₂), 2.58 (dtq, 2H, BH₂, ²J(¹⁹F,¹H) = 42.9 Hz, ³J(¹⁹F,¹H) = 19.6 Hz, ⁴J(¹⁹F,¹H) = 3.3 Hz), 1.65 (m, 8H, CH₂), 1.46 (qt, 8H, CH₂, ³J(¹H,¹H) = 7.4 Hz, ³J(¹H,¹H) = 7.4 Hz), 1.05 (t, 12H, CH₃, ³J(¹H,¹H) = 7.4 Hz) ppm.

¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = -4.8 (tdt, 1B, BH₂F, ¹J(¹¹B,¹H) = 98.6 Hz, ¹J(¹⁹F,¹¹B) = 77.4 Hz, ²J(¹⁹F,¹¹B) = 21.1 Hz) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = -4.8 (dt, 1B, BH₂F, ¹J(¹⁹F,¹¹B) = 77.4 Hz, ²J(¹⁹F,¹¹B) = 21.1 Hz) ppm.

¹¹B{¹⁹F}-NMR (160.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = -4.8 (td, 1B, BH₂F, ¹J(¹¹B,¹H) = 98.6 Hz, ¹J(¹⁹F,¹¹B) = 77.4 Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (470.55 MHz, CD₂Cl₂): δ = -83.9 (m, 3F, CF₃), -129.2 (m, 2F, CF₂), -246.9 (m, 1F, BF) ppm.

¹⁹F{¹¹B}-NMR (470.55 MHz, CD₂Cl₂): δ = -83.9 (m, 3F, CF₃), -129.2 (tdq, 2F, CF₂, ³J(¹⁹F,¹H) = 19.4 Hz, ³J(¹⁹F,¹⁹F) = 6.6 Hz, ³J(¹⁹F,¹⁹F) = 1.0 Hz), -246.9 (ttq, 1F, BF, ³J(¹⁹F,¹H) = 43.0 Hz, ³J(¹⁹F,¹⁹F) = 6.4 Hz, ⁴J(¹⁹F,¹⁹F) = 5.2 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 13.2 (s, CH₃), 19.6 (m, CH₂), 23.7 (s, CH₂), 58.7 (t, NCH₂, ¹J(¹⁴N,¹³C) = 2.7 Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 13.2$ (q, CH_3 , $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 125.8$ Hz), 19.6 (t, CH_2 , $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 125.2$ Hz), 23.7 (t, CH_2 , $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 127.2$ Hz), 58.7 (t, NCH_2 , $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 143.4$ Hz), 122.7 (s, CF_3) ppm.

$[\text{nBu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{Br}]$

Es wurde $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2 \cdot \text{THF}$ (0.5 mol L^{-1} in Pentan, 5 mL, 2.5 mmol) vorgelegt und das Pentan im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) abdestilliert. Der hochviskose farblose Rückstand wurde anschließend in CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst. In einem weiteren Kolben wurde $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$ (322 mg, 1.0 mmol) vorgelegt und die Boran-Addukt-Lösung in CH_2Cl_2 zugegeben. Die klare Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur 20 Stunden gerührt, danach das Lösemittel im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Hexan (3×10 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde anschließend im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 337 mg (0.742 mmol, 74% berechnet für $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$) eines farblosen Feststoffes

Reinheit: 93% (^{11}B -NMR-spektroskopisch), 4% $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$, 3% $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{Cl}]$

^1H -NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.24$ (m, 8H, CH_2), 1.67 (m, 8H, CH_2), 1.46 (qt, 8H, CH_2 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz), 1.04 (t, 12H, CH_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.24$ (m, 8H, CH_2), 2.10 (tq, 2H, BH_2 , $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 21.1$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 3.0$ Hz, BH_2), 1.67 (m, 8H, CH_2), 1.46 (qt, 8H, CH_2 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz), 1.04 (t, 12H, CH_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -16.9$ (t, 1B, BH_2Br , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 105.6$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -16.9$ (s, 1B, BH_2Br) ppm.

$^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -16.9$ (t, 1B, BH_2Br , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 107.9$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 122.2$ (qt, 1C, CF_3 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 286.8$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 34.4$ Hz), 58.9 (t, 4C, CH_2 , $^1J(^{14}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 2.6$ Hz), 23.9 (s, 4C, CH_2), 19.7 (s, 4C, CH_2), 13.3 (s, 4C, CH_3) ppm.

^{19}F -NMR (470.55 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -83.1$ (tt, 3F, CF_3 , $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 3.1$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 1.6$ Hz), -121.1 (m, 2F, CF_2) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.55 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -83.1$ (tt, 3F, CF_3 , $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 3.1$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 1.6$ Hz), -121.1 (tq, 2F, CF_2 , $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 21.2$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 1.6$ Hz) ppm.

[Me₄N][C₂F₅BH₂Br]

Es wurde C₂F₅BH₂·THF (0.5 mol L⁻¹ in Pentan, 5 mL, 2.5 mmol) vorgelegt und das Pentan im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) abdestilliert. Der hochviskose farblose Rückstand wurde anschließend in CH₂Cl₂ (15 mL) gelöst. In einem weiteren Kolben wurde [Me₄N]Br (153 mg, 1.0 mmol) vorgelegt, die Boran-Addukt-Lösung in CH₂Cl₂ zugegeben und die Suspension anschließend bei 35 °C vier Tage gerührt. Es bildete sich ein voluminöser farbloser Niederschlag. Die Suspension wurde eingeeengt (ca. 5 mL) und anschließend inert filtriert. Der Feststoff wurde danach mit *n*-Pentan gewaschen (3 × 5 mL) und im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 149 mg (0.521 mmol, 52% berechnet für [Me₄N]Br) eines farblosen Feststoffes

Reinheit: 95% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

[Et₄N][C₂F₅BH₂Cl]

C₂F₅BH₂·THF (0.5 mol L⁻¹ in Pentan, 5 mL, 2.5 mmol) wurde vorgelegt und das Lösemittel im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) abdestilliert. Der hochviskose farblose Rückstand wurde in CH₂Cl₂ (10 mL) gelöst. Anschließend wurde in einem weiteren Kolben [Et₄N]Cl (166 mg, 1.0 mmol) vorgelegt und die Boran-Addukt-Lösung zugegeben. Die klare Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur 17 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt, der farblose Rückstand mit *n*-Hexan (3 × 10 mL) gewaschen und der erhaltene Feststoff danach im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 223 mg (0.75 mmol, 75% berechnet für [Et₄N]Cl) eines farblosen Feststoffes

Reinheit: 98% (¹¹B-NMR-spektroskopisch), 1% [Et₄N][C₂F₅BF₃], 1% unbekannte Borspezies

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.35 (q, 8H, CH₂, ³J(¹H,¹H) = 7.3 Hz), 1.34 (tt, 12H, CH₃, ³J(¹H,¹H) = 7.3 Hz, ³J(¹⁴N,¹H) = 1.8 Hz) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.35 (q, 8H, CH₂, ³J(¹H,¹H) = 7.3 Hz), 2.15 (tq, 2H, BH₂, ³J(¹⁹F,¹H) = 20.8 Hz, ⁴J(¹⁹F,¹H) = 3.1 Hz), 1.34 (tt, 12H, CH₃, ³J(¹H,¹H) = 7.3 Hz, ³J(¹⁴N,¹H) = 1.8 Hz) ppm.

¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = -14.5 (t, 1B, BH₂Cl, ¹J(¹¹B,¹H) = 105.7 Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -14.5$ (s, 1B, BH_2Cl) ppm.

$^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -14.5$ (t, 1B, BH_2Cl , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 105.7$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 122.3$ (qt, 1C, CF_3 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 286.3$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 34.1$ Hz), 52.7 (t, 4C, CH_2 , $^1J(^{14}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3.0$ Hz), 7.5 (s, 4C, CH_3) ppm.

^{19}F -NMR (470.55 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -83.3$ (m, 3F, CF_3), -123.8 (m, 2F, CF_2) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.55 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -83.3$ (tt, 3F, CF_3 , $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 3.1$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 1.4$ Hz), -123.8 (t, 2F, CF_2 , $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 20.9$ Hz) ppm.

[Me₄N][C₂F₅BH₂Cl]

$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$ (0.5 mol L^{-1} in Pentan, 5 mL, 2.5 mmol) wurde vorgelegt und das Lösemittel im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Der hochviskose farblose Rückstand wurde in CH_2Cl_2 (20 mL) gelöst. In einem weiteren Kolben wurde $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ (110 mg, 1.0 mmol) vorgelegt und die Boran-Addukt-Lösung zugegeben. Die Suspension wurde bei 35°C vier Tage gerührt. Es bildete sich ein voluminöser farbloser Niederschlag. Anschließend wurde die Suspension eingeeengt (5 mL), inert filtriert, der erhaltene Feststoff mit *n*-Pentan (3×5 mL) gewaschen und im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 141 mg (0.58 mmol, 58% berechnet für $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$) eines farblosen Feststoffes

Reinheit: 93% (^{11}B -NMR-spektroskopisch), 7% $[\text{Me}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$, 1% unbekannte Borspezies

^{11}B -NMR (128.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -14.7$ (tt, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 106.4$ Hz, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 19.9$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -14.5$ (t, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 19.9$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (470.55 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -83.6$ (m, 3F, CF_3), -123.9 (m, 2F, CF_2) ppm.

[PBnPh₃][C₂F₅BH(CN)Br]

$[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Br}]$ (1.7 g, 3.3 mmol) wurde in SMe_2 (15 mL) gelöst. Danach wurde die Reaktionslösung auf 0°C gekühlt und unter starkem Rühren Brom (3.3 mmol, 530 mg, 0.17 mL) in einer Portion zugegeben. Es bildete sich sofort ein Feststoff ($\text{SMe}_2\cdot\text{Br}_2$) aus, der sich unter Rühren langsam auflöste. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 Minuten gerührt. Danach wurde das Lösemittel im Feinvakuum

($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt, der Rückstand anschließend mit H₂O (500 mL) sowie Et₂O (500 mL) gewaschen und im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.62 g (2.7 mmol, 82% berechnet für [PBnPh₃][C₂F₅BH(CN)Br]) eines hellgelben Feststoffes

Reinheit: 99.5% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₂₈H₂₃BBrF₅P:

C = 56.62 (56.98), H = 3.83 (3.93), N = 2.44 (2.37)%

¹H-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.98 (m, 3H, CH), 7.80 (m, 12H, CH), 7.38 (m, 1H, CH), 7.28 (m, 2H, CH), 7.13 (m, 2H, CH), 5.15 (m, 2H, CH₂), 2.40 (q, br, 1H, BH(CN)Br, ¹J(¹¹B, ¹H) \approx 116 Hz) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.98 (m, 3H, CH), 7.80 (m, 12H, CH), 7.38 (m, 1H, CH), 7.28 (m, 2H, CH), 7.13 (m, 2H, CH), 5.15 (m, 2H, CH₂), 2.40 (m, 1H, BH(CN)), ³J(¹⁹F, ¹H) = 13.6 Hz, ³J(¹⁹F, ¹H) = 20.0 Hz, ⁴J(¹⁹F, ¹H) = 2.3 Hz) ppm.

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -22.5 (dt, 1B, BH(CN)Br, ¹J(¹¹B, ¹H) = 114.6 Hz, ³J(¹⁹F, ¹¹B) = 20.6 Hz) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -22.5 (t, 1B, BH(CN)Br, ³J(¹⁹F, ¹¹B) = 20.6 Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -82.8 (m, 3F, CF₃, ³J(¹⁹F, ¹⁹F) = 1.4 Hz, ³J(¹⁹F, ¹⁹F) = 1.1 Hz, ⁴J(¹⁹F, ¹H) = 2.3 Hz), -123.2 (m, 2F, CF_aF_b, ²J(¹⁹F, ¹⁹F) = 311.8 Hz, ³J(¹⁹F, ¹H) = 13.6 Hz), -124.2 (m, 2F, CF_aF_b, ²J(¹⁹F, ¹⁹F) = 311.8 Hz, ³J(¹⁹F, ¹H) = 20.0 Hz) ppm.

¹⁹F{¹¹B}-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -82.8 (m, 3F, CF₃, ³J(¹⁹F, ¹⁹F) = 1.4 Hz, ³J(¹⁹F, ¹⁹F) = 1.1 Hz, ⁴J(¹⁹F, ¹H) = 2.3 Hz), -123.2 (m, 2F, CF_aF_b, ²J(¹⁹F, ¹⁹F) = 311.8 Hz, ³J(¹⁹F, ¹H) = 13.6 Hz), -124.2 (m, 2F, CF_aF_b, ²J(¹⁹F, ¹⁹F) = 311.8 Hz, ³J(¹⁹F, ¹H) = 20.0 Hz) ppm.

³¹P-NMR (202.45 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 22.9 (s, 1P, PBn(Ph)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 29.3 (d, PCH₂, ¹J(³¹P, ¹³C) = 48.2 Hz), 117.7 (d, *i*-Ph, ¹J(³¹P, ¹³C) = 86.1 Hz), 121.7 (qt, CF₃, ¹J(¹⁹F, ¹³C) = 286.2 Hz, ²J(¹⁹F, ¹³C) = 34.3 Hz), 127.5 (d, *i*-Bn, ²J(³¹P, ¹³C) = 8.5 Hz), 128.7 (d, *p*-Bn, ⁵J(³¹P, ¹³C) = 3.8 Hz), 129.0 (d, *m*-Bn, ⁴J(³¹P, ¹³C) = 3.3 Hz), 130.2 (d, *m*-Ph, ³J(³¹P, ¹³C) = 12.5 Hz), 131.2 (d, *o*-Bn, ³J(³¹P, ¹³C) = 5.5 Hz), 134.3 (d, *o*-Ph, ²J(³¹P, ¹³C) = 9.8 Hz), 135.4 (d, *p*-Ph, ⁴J(³¹P, ¹³C) = 3.0 Hz) ppm. CN-Gruppe nicht detektiert.

¹³C{¹⁹F}-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 29.3 (m, PCH₂), 117.7 (m, *i*-Ph), 120.1 (q, B(CN), ¹J(¹³C, ¹¹B) \approx 66 Hz), 121.7 (s, CF₃), 127.5 (m, *i*-Bn), 128.7 (m, *p*-Bn), 129.0 (m, *m*-Bn), 130.2 (m, *m*-Ph), 131.2 (m, *o*-Bn), 134.3 (m, *o*-Ph), 135.4 (m, *p*-Ph) ppm.

[PBnPh₃][C₂F₅BH(CN)Cl]

SMe₂ (116 mg, 1.87 mmol, 0.14 mL) in CH₂Cl₂ (10 mL) wurde auf –78 °C gekühlt, danach Chlor (1.5 mmol, 53 mg) einkondensiert und die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. In einem weiteren Kolben wurde [PBnPh₃][C₂F₅BH₂(CN)] (500 mg, 1.0 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) gelöst. Danach wurde die zuvor hergestellte SMe₂-Cl₂-Lösung auf 0 °C gekühlt und zur Borat-Lösung hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt. Der hochviskose, ölige Rückstand wurde mit H₂O versetzt, worauf sich ein Feststoff bildete, der anschließend filtriert, mit H₂O (500 mL) und Et₂O (500 mL) gewaschen und abschließend im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet wurde.

Ausbeute: 192 mg (0.35 mmol, 35% berechnet für [PBnPh₃][C₂F₅BH₂(CN)]) eines hellgelben Feststoffes

Reinheit: 95% (¹¹B-NMR-spektroskopisch), 5% [PBnPh₃][C₂F₅B(CN)Cl₂]

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₂₈H₂₃BClF₅NP:

C = 59.90 (61.63), H = 4.12 (4.25), N = 2.90 (2.57)%

¹H-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.98 (m, 3H, CH), 7.80 (m, 12H, CH), 7.38 (m, 1H, CH), 7.28 (m, 2H, CH), 7.13 (m, 2H, CH), 5.15 (m, 2H, CH₂), 2.5 (q, br, 1H, BH(CN)Cl, ¹J(¹H, ¹¹B) ≈ 111 Hz) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.98 (m, 3H, CH), 7.80 (m, 12H, CH), 7.38 (m, 1H, CH), 7.28 (m, 2H, CH), 7.13 (m, 2H, CH), 5.15 (m, 2H, CH₂), 2.5 (m, BH, ³J(¹⁹F, ¹H) = 18.2 Hz, ³J(¹⁹F, ¹H) = 14.9 Hz, ⁴J(¹⁹F, ¹H) = 2.2 Hz) ppm.

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = –18.5 (dt, 1B, BH(CN)Cl, ¹J(¹H, ¹¹B) = 111.1 Hz, ³J(¹⁹F, ¹¹B) = 23.3 Hz) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = –18.5 (t, 1B, BH(CN)Cl, ³J(¹⁹F, ¹¹B) = 23.3 Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = –82.5 (m, 3F, CF₃, ³J(¹⁹F, ¹⁹F) = 0.9 Hz, ³J(¹⁹F, ¹⁹F) = 1.1 Hz), –126.0 (m, 1F, (CF_aCF_b), ²J(¹⁹F, ¹⁹F) = 311.5 Hz, ³J(¹⁹F, ¹H) = 18.2 Hz), –126.5 (m, 1F, (CF_aCF_b), ³J(¹⁹F, ¹H) = 14.9 Hz) ppm.

¹⁹F{¹¹B}-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = –82.8 (m, 3F, CF₃, ³J(¹⁹F, ¹⁹F) = 0.9 Hz, ³J(¹⁹F, ¹⁹F) = 1.1 Hz), –126.0 (m, 1F, (CF_aCF_b), ²J(¹⁹F, ¹⁹F) = 311.5 Hz, ³J(¹⁹F, ¹H) = 18.2 Hz), –126.5 (m, 1F, (CF_aCF_b), ³J(¹⁹F, ¹H) = 14.9 Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.45 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 22.9$ (s, 1P, PBnPh_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 29.3$ (d, PCH_2 , $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 48.2$ Hz), 117.7 (d, *i*-Ph, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 86.1$ Hz), 121.9 (qt, CF_3 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 284.3$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 34.5$ Hz), 127.5 (d, *i*-Bn, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8.5$ Hz), 128.7 (d, *p*-Bn, $^5J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3.8$ Hz), 129.0 (d, *m*-Bn, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3.3$ Hz), 130.2 (d, *m*-Ph, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12.5$ Hz), 131.2 (d, *o*-Bn, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5.5$ Hz), 134.3 (d, *o*-Ph, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9.8$ Hz), 135.4 (d, *p*-Ph, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3.0$ Hz) ppm. CN-Gruppe nicht detektiert.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 29.3$ (m, PCH_2), 117.7 (m, *i*-Ph), 121.9 (s, CF_3), 127.5 (m, *i*-Bn), 128.7 (m, *p*-Bn), 129.0 (m, *m*-Bn), 130.2 (m, *m*-Ph), 131.2 (m, *o*-Bn), 134.3 (m, *o*-Ph), 135.4 (m, *p*-Ph) ppm. CN-Gruppe nicht detektiert.

[PBnPh₃][C₂F₅BH(CN)F]

Es wurde [PBnPh₃][C₂F₅BH(CN)Br] (1.0 g, 1.69 mmol) und [Me₄N]F (372 mg, 4.0 mmol) in SMe_2 (20 mL) gelöst. Danach wurde der Reaktionsansatz für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsansatzes im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der Rückstand in EtOH (30 mL) suspendiert. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat mit einer Lösung aus [PBn(h₃)Cl] (657 mg, 1.69 mmol) in EtOH (10 mL) versetzt. Danach wurde langsam H₂O (500 mL) zur EtOH-Lösung getropft und der entstandene Feststoff durch Filtration isoliert und abschließend im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 716 mg (1.35 mmol, 80% berechnet für [PBnPh₃][C₂F₅BH(CN)Br])

Reinheit: 99.9% (^{11}B -NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₂₈H₂₃BF₆NP:

C = 63.76 (63.54), H = 4.69 (4.38), N = 2.75 (2.65)%.

^1H -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.98$ (m, 3H, CH), 7.80 (m, 12H, CH), 7.38 (m, 1H, CH), 7.28 (m, 2H, CH), 7.13 (m, 2H, CH), 5.15 (m, 2H, CH₂), 2.5 (dq, br, 1H, BH(CN)F, $^1J(^1\text{H}, ^{11}\text{B}) \approx 111$ Hz) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.98$ (m, 3H, CH), 7.80 (m, 12H, CH), 7.38 (m, 1H, CH), 7.28 (m, 2H, CH), 7.13 (m, 2H, CH), 5.15 (m, 2H, CH₂), 2.78 (m, BHF(CN), $^2J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 40.81$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 12.17$ Hz (CF_aF_b), $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 18.95$ Hz (CF_aF_b), $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 2.37$ Hz) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -8.07$ (dddd, 1B, $\text{BH}(\text{CN})\text{F}$, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 106.2$ Hz, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 61.8$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 21.3$ (BCF_a), $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 21.3$ (BCF_b)) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -8.07$ (ddd, 1B, BHF , $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 61.8$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 21.3$ (BCF_a), $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 21.3$ (BCF_b)) ppm.

$^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -8.07$ (d, 1B, BHF , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 106.5$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -83.5$ (m, 3F, CF_3), -131.0 (m, 1F, CF_aF_b , $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 318.7$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 0.8$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.7$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 12.2$ Hz), -132.8 (m, 1F, CF_aCF_b , $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 318.7$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 9.3$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 0.6$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 18.9$ Hz), -238.1 (m, 1F, $\text{BF}(\text{CN})\text{H}$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -83.5$ (m, 3F, CF_3), -131.0 (m, 1F, CF_aF_b , $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 318.7$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 0.8$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.7$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 12.2$ Hz), -132.8 (m, 1F, CF_aCF_b , $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 318.7$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 9.3$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 0.6$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 18.9$ Hz), -238.1 (m, 1F, $\text{BF}(\text{CN})\text{H}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 40.81$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 0.8$ Hz, CF_aF_b , $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 0.6$ Hz, CF_aCF_b , $^4J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 5.7$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.45 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 22.9$ (s, 1P, $\text{PBn}(\text{Ph})_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 29.3$ (d, PCH_2 , $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 48.2$ Hz), 117.7 (d, *i*-Ph, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 86.1$ Hz), 122.1 (qt, CF_3 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 286.0$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 33.8$ Hz), 127.5 (d, *i*-Bn, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8.5$ Hz), 128.7 (d, *p*-Bn, $^5J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3.8$ Hz), 129.0 (d, *m*-Bn, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3.3$ Hz), 130.2 (d, *m*-Ph, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12.5$ Hz), 131.2 (d, *o*-Bn, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5.5$ Hz), 134.3 (d, *o*-Ph, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9.8$ Hz), 135.4 (d, *p*-Ph, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3.0$ Hz) ppm. CN-Gruppe nicht detektiert.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 29.3$ (m, PCH_2), 117.7 (m, *i*-Ph), 121.6 (q, $\text{B}(\text{CN})$, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) \approx 63$ Hz), 122.1 (s, CF_3), 127.5 (m, *i*-Bn), 128.7 (m, *p*-Bn), 129.0 (m, *m*-Bn), 130.2 (m, *m*-Ph), 131.2 (m, *o*-Bn), 134.3 (m, *o*-Ph), 135.4 (m, *p*-Ph) ppm.

[EMIm][C₂F₅BH(CN)F]

[PBnPh₃][C₂F₅BH(CN)F] (1.0 g, 1.89 mmol) wurde in HCl (18% v/v, 150 mL) suspendiert und mit Et₂O (100 mL) überschichtet. Anschließend wurde dieses Zweiphasengemisch heftig gerührt, bis kein Feststoff mehr erkennbar war. Danach wurde die Et₂O-Phase abgetrennt und mit einer wässrigen K₂CO₃-Lösung (1.0 g, 30 mL H₂O) versetzt. Anschließend wurde Et₂O destillativ entfernt und die resultierende wässrige Lösung mit [EMIm]Cl-Lösung (0.45 mL, 4.63 mol L⁻¹ in H₂O) versetzt. Es bildete sich eine Emulsion, die anschließend mit CH₂Cl₂ (6 × 4 mL) extrahiert wurde.

Alle bisherigen Arbeitsschritte wurden fünf Mal wiederholt! Die CH_2Cl_2 -Phasen wurden vereinigt und mit MgSO_4 getrocknet, anschließend filtriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1.9 ml (2.41 g, 8.40 mmol, 89% berechnet für $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{F}]$)

Reinheit: 99.7% (^{11}B -NMR-spektroskopisch)

^1H -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = 8.92 (s, 1H, CH), 7.64 (m, 1H, CH), 7.57 (m, 1H, CH), 4.28 (q, 2H, CH_2 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz), 3.93 (s, 3H, CH_3), 1.44 (t, 3H, CH_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz,) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = 8.92 (s, 1H, CH), 7.64 (m, 1H, CH), 7.57 (m, 1H, CH), 4.28 (q, 2H, CH_2 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz), 3.93 (s, 3H, CH_3), 2.78 (m, $\text{BHF}(\text{CN})$, $^2J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 40.81$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 12.17$ Hz (CF_aF_b), $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 18.95$ Hz (CF_aF_b), $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 2.37$ Hz), 1.44 (t, 3H, CH_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = -8.07 (dddd, 1B, $\text{BH}(\text{CN})\text{F}$, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 106.2$ Hz, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 61.8$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 21.3$ (BCF_a), $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 21.3$ (BCF_b)) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = -8.07 (ddd, 1B, BHF , $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 61.8$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 21.3$ (BCF_a), $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 21.3$ (BCF_b)) ppm.

$^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = -8.07 (d, 1B, BHF , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 106.5$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = -83.5 (m, 3F, CF_3), -131.0 (m, 1F, CF_aF_b , $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 318.7$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 0.8$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.7$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 12.2$ Hz), -132.8 (m, 1F, CF_aCF_b , $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 318.7$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 9.3$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 0.6$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 18.9$ Hz), -238.1 (m, 1F, $\text{BF}(\text{CN})\text{H}$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = -83.5 (m, 3F, CF_3), -131.0 (m, 1F, CF_aF_b , $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 318.7$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 0.8$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 2.7$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 12.2$ Hz), -132.8 (m, 1F, CF_aCF_b , $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 318.7$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 9.3$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 0.6$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 18.9$ Hz), -238.1 (m, 1F, $\text{BF}(\text{CN})\text{H}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 40.81$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 0.8$ Hz CF_aF_b , $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 0.6$ Hz CF_aCF_b , $^4J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 5.7$ Hz) ppm.

$[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{B}(\text{CN})\text{Br}_2]$

$[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}(\text{CN})\text{Br}]$ (3.0 g, 5.08 mmol) wurde vorgelegt und in SMe_2 (40 mL) gelöst. Danach wurde Br_2 (1.0 mL, 3.12 g, 19.5 mmol) zugegeben und bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt. Im Anschluss wurde der Reaktionskolben mit PTFE-Glasventil (Rettberg, Göttingen) verschraubt und für 48 Stunden bei 50 °C gerührt. Danach wurden alle flüchtigen

Bestandteile im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt, der Rückstand in EtOH (50 mL) gelöst und eine Lösung aus [PBnPh₃]Cl (3.0 g, 7.71 mmol) in 30 mL EtOH zugegeben. Anschließend wurde langsam H₂O (750 mL) zugetropft und die entstandene Suspension filtriert. Der Feststoff wurde danach mit Et₂O (100 mL) gewaschen und im Anschluss im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.06 g (1.59 mmol, 31% berechnet für [PBnPh₃][C₂F₅BH(CN)Br]) eines farblosen Feststoffes

Reinheit: 99.3% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₂₈H₂₂BBr₂F₅NP:

C = 50.13 (50.26), H = 3.24 (3.31), N = 2.44 (2.09)%

¹H-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.98 (m, 3H, CH), 7.80 (m, 12H, CH), 7.38 (m, 1H, CH), 7.28 (m, 2H, CH), 7.13 (m, 2H, CH), 5.15 (m, 2H, CH₂) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.98 (m, 3H, CH), 7.80 (m, 12H, CH), 7.38 (m, 1H, CH), 7.28 (m, 2H, CH), 7.13 (m, 2H, CH), 5.15 (m, 2H, CH₂) ppm.

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -17.5 (t, 1B, B(CN)Br₂, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 28.1 Hz) ppm.

¹¹B{¹⁹F}-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -17.4 (s, 1B, B(CN)Br₂) ppm.

¹⁹F-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -78.9 (t, 3F, CF₃, ³J(¹⁹F, ¹⁹F) = 1.15 Hz, -123.1 (q, 2F, CF₂, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 24.3 Hz) ppm.

¹⁹F{¹¹B}-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -78.9 (m, 3F, CF₃), -122.2 (s, 2F, CF₂) ppm.

³¹P-NMR (202.45 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 22.9 (s, 1P, PBnPh₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 29.3 (d, PCH₂, ¹J(³¹P, ¹³C) = 48.2 Hz), 117.7 (d, *i*-Ph, ¹J(³¹P, ¹³C) = 86.1 Hz), 121.2 (qt, CF₃, ¹J(¹⁹F, ¹³C) = 288.4 Hz, ²J(¹⁹F, ¹³C) = 34.0 Hz), 127.5 (d, *i*-Bn, ²J(³¹P, ¹³C) = 8.5 Hz), 128.7 (d, *p*-Bn, ⁵J(³¹P, ¹³C) = 3.8 Hz), 129.0 (d, *m*-Bn, ⁴J(³¹P, ¹³C) = 3.3 Hz), 130.2 (d, *m*-Ph, ³J(³¹P, ¹³C) = 12.5 Hz), 131.2 (d, *o*-Bn, ³J(³¹P, ¹³C) = 5.5 Hz), 134.3 (d, *o*-Ph, ²J(³¹P, ¹³C) = 9.8 Hz), 135.4 (d, *p*-Ph, ⁴J(³¹P, ¹³C) = 3.0 Hz) ppm. CN-Gruppe nicht detektiert.

¹³C{¹⁹F}-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 29.3 (m, PCH₂), 115.8 (q, B(CN), ¹J(¹³C, ¹¹B) \approx 80 Hz), 117.7 (m, *i*-Ph), 121.2 (s, CF₃), 127.5 (m, *i*-Bn), 128.7 (m, *p*-Bn), 129.0 (m, *m*-Bn), 130.2 (m, *m*-Ph), 131.2 (m, *o*-Bn), 134.3 (m, *o*-Ph), 135.4 (m, *p*-Ph) ppm.

[EMIm][C₂F₅B(CN)Br₂]

[PBnPh₃][C₂F₅B(CN)Br₂] (1.0 g, 1.49 mmol) wurde in HCl (18% v/v, 150 mL) suspendiert und mit Et₂O (100 mL) überschichtet. Dieses Zweiphasengemisch wurde heftig gerührt, bis kein Feststoff mehr erkennbar war. Anschließend wurde die Et₂O-Phase abgetrennt und mit einer wässrigen K₂CO₃-Lösung (1.0 g, 30 mL H₂O) versetzt. Danach wurde Et₂O destillativ entfernt und die resultierende wässrige Lösung mit [EMIm]Cl-Lösung (0.45 mL, 4.63 mol L⁻¹ in H₂O) versetzt. Die sich bildende Emulsion wurde anschließend mit CH₂Cl₂ (6 × 4 mL) extrahiert.

Alle bisherigen Arbeitsschritte wurden fünf Mal wiederholt! Die CH₂Cl₂-Phasen wurden vereinigt und mit MgSO₄ getrocknet. Anschließend wurde die Reaktionslösung filtriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1.9 ml (3.06 g, 7.17 mmol, 96% berechnet für [PBnPh₃][C₂F₅B(CN)Br₂])

Reinheit: 99.3% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

¹H-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.92 (s, 1H, CH), 7.64 (m, 1H, CH), 7.57 (m, 1H, CH), 4.28 (q, 2H, CH₂, ³J(¹H, ¹H) = 7.4 Hz), 3.93 (s, 3H, CH₃), 1.44 (t, 3H, CH₃, ³J(¹H, ¹H) = 7.4 Hz,) ppm.

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -17.5 (t, 1B, B(CN)Br₂, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 28.1 Hz) ppm.

¹¹B{¹⁹F}-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -17.4 (s, 1B, B(CN)Br₂) ppm.

¹⁹F-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -78.9 (t, 3F, CF₃, ³J(¹⁹F, ¹⁹F) = 1.15 Hz), -123.1 (q, 2F, CF₂, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 24.3 Hz) ppm.

¹⁹F{¹¹B}-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -78.9 (m, 3F, CF₃), -122.2 (s, 2F, CF₂) ppm.

[PBnPh₃][C₂F₅B(CN)Cl₂]

[PBnPh₃][C₂F₅BH₂(CN)] (3.0 g, 6.0 mmol) wurde vorgelegt und in SMe₂ (20 mL) gelöst. Danach wurde Cl₂ (9.90 g, 140 mmol) in einen weiteren Kolben mit SMe₂ (60 mL) bei -78 °C einkondensiert. Die Borat-Lösung wurde anschließend in den Kolben mit SMe₂·Cl₂ bei -78 °C überführt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde gerührt. Im Anschluss wurde der Reaktionskolben mit PTFE-Glasventil (Rettberg, Göttingen) verschraubt und bei 80 °C für sieben Tage geheizt. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt, und der Rückstand in EtOH (120 mL) gelöst sowie eine Lösung aus [PBnPh₃]Cl (3.0 g, 7.71 mmol) in 30 mL EtOH zugegeben. Anschließend wurde langsam H₂O (750 mL) zugetropft und die entstandene Suspension filtriert. Der Feststoff

wurde danach mit Et₂O (100 mL) gewaschen und schließlich im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.24 g (3.86 mmol, 64% berechnet für [PBnPh₃][C₂F₅BH₂(CN)]) eines farblosen Feststoffes

Reinheit: 97.5% (¹¹B-NMR-spektroskopisch), 2.5% unbekannte Bor-Spezies

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₂₈H₂₂BCl₂F₅NP:

C = 58.00 (57.97), H = 3.71 (3.82), N = 2.63 (2.41)%

¹H-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.98 (m, 3H, CH), 7.80 (m, 12H, CH), 7.38 (m, 1H, CH), 7.28 (m, 2H, CH), 7.13 (m, 2H, CH), 5.15 (m, 2H, CH₂) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 7.98 (m, 3H, CH), 7.80 (m, 12H, CH), 7.38 (m, 1H, CH), 7.28 (m, 2H, CH), 7.13 (m, 2H, CH), 5.15 (m, 2H, CH₂) ppm.

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -8.3 (t, 1B, B(CN)Cl₂, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 26.5 Hz) ppm.

¹¹B{¹⁹F}-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -8.3 (s, 1B, B(CN)Cl₂) ppm.

¹⁹F-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -79.9 (m, 3F, CF₃), -127.3 (q, 2F, CF₂, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 27.1 Hz) ppm.

¹⁹F{¹¹B}-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -79.9 (m, 3F, CF₃), -127.3 (s, 2F, CF₂) ppm.

³¹P-NMR (202.45 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 22.9 (s, 1P, PBn(Ph)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 29.3 (d, PCH₂, ¹J(³¹P, ¹³C) = 48.2 Hz), 117.7 (d, *i*-Ph, ¹J(³¹P, ¹³C) = 86.1 Hz), 121.4 (qt, CF₃, ¹J(¹⁹F, ¹³C) = 286.5 Hz, ²J(¹⁹F, ¹³C) = 33.2 Hz), 127.5 (d, *i*-Bn, ²J(³¹P, ¹³C) = 8.5 Hz), 128.7 (d, *p*-Bn, ⁵J(³¹P, ¹³C) = 3.8 Hz), 129.0 (d, *m*-Bn, ⁴J(³¹P, ¹³C) = 3.3 Hz), 130.2 (d, *m*-Ph, ³J(³¹P, ¹³C) = 12.5 Hz), 131.2 (d, *o*-Bn, ³J(³¹P, ¹³C) = 5.5 Hz), 134.3 (d, *o*-Ph, ²J(³¹P, ¹³C) = 9.8 Hz), 135.4 (d, *p*-Ph, ⁴J(³¹P, ¹³C) = 3.0 Hz) ppm. CN-Gruppe nicht detektiert.

¹³C{¹⁹F}-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 29.3 (m, PCH₂), 117.0 (q, B(CN), ¹J(¹³C, ¹¹B) ≈ 80 Hz), 117.7 (m, *i*-Ph), 121.4 (s, CF₃), 127.5 (m, *i*-Bn), 128.7 (m, *p*-Bn), 129.0 (m, *m*-Bn), 130.2 (m, *m*-Ph), 131.2 (m, *o*-Bn), 134.3 (m, *o*-Ph), 135.4 (m, *p*-Ph) ppm.

6.3 Synthesen der Perfluoralkylhydridoboran-Addukte

C₂F₅BH₂·THF

[*n*Bu₄N][C₂F₅BH₃] (30.9 g, 82.3 mmol) wurde in THF (500 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurde unter Rühren bei 0 °C über drei Tage Iod (10.4 g, 41.2 mmol) in sehr kleinen Portionen zugegeben. Die Lösung färbte sich bei Zugabe des Iods zunächst gelb-orange, nach wenigen Minuten entfärbte sich die Lösung jeweils wieder. Es wurde die Bildung eines farblosen Feststoffs beobachtet. Der Reaktionsansatz wurde nach beendeter Iodzugabe inert filtriert und das farblose Filtrat im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) langsam eingengt. Der hochviskose Rückstand wurde in Pentan (153 mL) gelöst.

Ausbeute: 153 mL einer ca 0.5 mol L⁻¹ Pentan-Lösung, 76.4 mmol

Reinheit: 97% (¹¹B-NMR-spektroskopisch), 3% mehrere unbekannte Borspezies

¹H-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ=3.58 (m, THF), 1.73 (m, THF) ppm, BH nicht beobachtet.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ= 3.58 (m, THF), 2.46 (tq, 2H, BH₂, ³J(¹H,¹⁹F) = 18.3 Hz, ⁴J(¹H,¹⁹F) = 2.3 Hz), 1.73 ppm (m, THF).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ= -2.4 ppm (t, 1B, BH₂, ¹J(¹¹B,¹H) = 110.1 Hz).

¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ=-2.4 ppm (s, 1B, BH₂).

¹⁹F-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ= -85.8 (m, 3F, CF₃), -127.9 ppm (m, 2F, CF₂).

¹⁹F{¹¹B}-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ= -85.8 (m, 3F, CF₃), -127.9 ppm (tq, 2F, CF₂, ³J(¹⁹F,¹H) = 18.3 Hz, ³J(¹⁹F,¹⁹F) = 1.3 Hz).

C₂F₅BH₂·SMe₂

[*n*Bu₄N][C₂F₅BH₂(CN)] (20 g, 53.2 mmol) wurde in SMe₂ (150 mL) gelöst. Anschließend wurde bei Raumtemperatur unter starkem Rühren Iod (6.76 g, 26.6 mmol) in kleinen Portionen zugegeben. Es konnte eine heftige Gasentwicklung beobachtet werden. Die Lösung färbte sich bei Zugabe des Iods zunächst gelb-orange, nach wenigen Minuten entfärbte sich die Lösung jeweils wieder. Es wurde die Bildung eines farblosen Feststoffs beobachtet. Nach beendeter Iodzugabe wurde der Reaktionsansatz für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch im Feinvakuum eingengt und der hochviskose Rückstand mit *n*-Hexan (200 mL) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde danach inert filtriert.

Ausbeute: 200 mL (ca. 0.25 mol L⁻¹-Lösung in *n*-Hexan, ca. 50 mmol, ca. 93% berechnet für [nBu₄N][C₂F₅BH₂(CN)])

Reinheit: 98% (¹¹B-NMR-spektroskopisch), 2% unbekannte Borspezies

¹H-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 2.38 (s, 6C, SCH₃), 1.34 (m, 8C, CH₂), 0.93 (t, 6C, CH₃) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 2.38 (s, 6C, SCH₃), 1.34 (m, 8C, CH₂), 0.93 (t, 6C, CH₃) ppm. (BH-Signal wurde nicht beobachtet.)

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -15.0 (tt, 1B, BH₂, ¹J(¹¹B,¹H) = 110.1 Hz, ³J(¹⁹F,¹¹B) = 17.6 Hz) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -15.0 (t, 1B, BH₂, ³J(¹⁹F,¹¹B) = 17.6 Hz) ppm.

¹¹B{¹⁹F}-NMR (160.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = -15.0 (t, 1B, BH₂, ¹J(¹¹B,¹H) = 109.9 Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -85.9 (m, 3F, CF₃), -120.0 (m, 2F, CF₂) ppm.

¹⁹F{¹¹B}-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -85.9 (m, 3F, CF₃), -120.0 (t, 2F, CF₂, ³J(¹⁹F,¹H) = 20.4 Hz) ppm.

C₂F₅BH₂·NCCH₃

[nBu₄N][C₂F₅BH₃] (10.0 g, 26.7 mmol) wurde in Acetonitril (100 mL) gelöst. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und Iod (3.35 g, 13.2 mmol) in kleinen Portionen zugegeben. Es konnte eine heftige Gasentwicklung beobachtet werden. Die Lösung färbte sich bei Zugabe des Iods zunächst gelb-orange. Nach wenigen Minuten entfärbte sich die Lösung jeweils wieder. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt. Der Feststoff wurde danach in Et₂O (100 mL) suspendiert, filtriert und das Filtrat im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.96 g (17.1 mmol, 64% berechnet für [nBu₄N][C₂F₅BH₃]) eines leichtgelben Feststoffes

Reinheit: 97% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₄H₅BF₅N:
C = 28.27 (27.79), H = 3.31 (2.92), N = 8.49 (8.10)%

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN): δ = 2.00 (s, 3H, CH₃CN) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN): $\delta = 1.99$ (m, 2H, BH_2), 2.00 (s, 3H, CH_3CN) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_3CN): $\delta = -20.7$ (t, 1B, BH_2 , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 104.1$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_3CN): $\delta = -20.7$ (s, 1B, BH_2) ppm.

^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_3CN): $\delta = -85.2$ (m, 3F, CF_3), -125.2 (m, 2F, CF_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, CD_3CN): $\delta = 118.3$ (s, 1C, CH_3CN), 1.77 (s, 3C, CH_3CN) ppm.

$^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, CD_3CN): $\delta = 122.6$ (qt, 1C, CF_3 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 284.9$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 32.7$ Hz), 123.7 (tq, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 255.9$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 36.8$ Hz), 118.3 (s, 1C, CH_3CN), 1.77 (s, 3C, CH_3CN) ppm.

$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{PPh}_3$

Triphenylphosphan (0.53 g, 2.00 mmol) wurde in einer Lösung aus $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$ (30 mL, 0.1 mol L^{-1} , 3.00 mmol) gelöst und bei Raumtemperatur für sieben Tage gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan (20 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend filtriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 200 mg (0.51 mmol, 25% berechnet für PPh_3)

Reinheit: 96% (^{11}B -NMR-spektroskopisch), 4% unbekannte Borspezies

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BF}_5\text{P}$:

C = 60.19 (60.95), H = 4.21 (4.35)%

^1H -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.7\text{--}7.5$ (m, CH, PPh_3) ppm. (BH_2 -Gruppe nicht aufgelöst.)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 7.7\text{--}7.5$ (m, CH, PPh_3), 2.21 (dtq, 2H, BH_2 , $^2J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 20.3$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^{19}\text{F}) = 22.2$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 2.5$ Hz) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -28.6$ (dt, 1B, BH_2 , $^1J(^{31}\text{P}, ^{11}\text{B}) = 71.1$ Hz, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 87.9$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -28.6$ (d, 1B, BH_2 , $^1J(^{31}\text{P}, ^{11}\text{B}) = 71.1$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (470.59 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -85.8$ (m, 3F, CF_3), -112.1 (m, 2F, CF_2) ppm.

^{31}P -NMR (202.45 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 12.1$ (m, 1P, PPh_3) ppm.

$^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.45 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 12.1$ (m, 1P, PPh_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 134.2$ (d, 3C, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9.7$ Hz, *i*-CH, Ph), 133.0 (d, 6C, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2.7$ Hz, *o*-CH, Ph), 130.0 (d, 9C, *m*-CH, *p*-CH, Ph) ppm.

C₂F₅BH₂·(4-NC-py)

[*n*Bu₄N][C₂F₅BH₃] (1.00 g, 2.66 mmol) und 4-Pyridincarbonitril (0.28 g, 2.66 mmol) wurden in CH₂Cl₂ (10 mL) gelöst, bei 0 °C Iod-Perlen (0.34 mg, 1.33 mmol) langsam in kleinen Portionen zugegeben und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt, der Rückstand in Et₂O (20 mL) suspendiert, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt (2 mL). Die Et₂O-Phase wurde mit gesättigter, wässriger Na₂S₂O₃-Lösung gewaschen (3 × 2 mL). Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile der Et₂O-Phase im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt.

Ausbeute: 80 mg (0.33 mmol, 12% berechnet für [*n*Bu₄N][C₂F₅BH₃])

Reinheit: 95% (¹¹B-NMR-spektroskopisch), 5% unbekannte Borspezies

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₈H₆BF₅N₂:

C = 40.71 (40.72), H = 2.71 (2.56), N = 10.52 (11.87)%

¹H-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.98 (d, 2H, CH, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz), 8.39 (d, 2H, CH, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz), 2.72 (m, BH₂) ppm.

¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.98 (d, 2H, CH, ³J(¹H,¹H) = 6.7 Hz), 8.39 (d, 2H, CH, ³J(¹H,¹H) = 6.8 Hz), 2.74 (t, 2H, BH₂, ³J(¹⁹F,¹H) = 19.9 Hz) ppm.

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -9.24 (t, 1B, BH₂, ¹J(¹¹B,¹H) = 100.16 Hz) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -9.24 (s, 1B, BH₂) ppm.

¹⁹F-NMR (470.59 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -84.6 (m, 3F, CF₃), -126.1 (m, 2F, CF₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CDCl₃): δ = 150.8 (s, 1C, CN), 130.2 (s, 1C, C-CN), 126.7 (s, 2C, CH₂), 115.7 (s, 2C, CH₂) ppm.

C₂F₅BH₂·Py

[*n*Bu₄N][C₂F₅BH₃] (2.40 g, 6.39 mmol) wurde in Pyridin (20 mL, 0.25 mol) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Danach wurden Iod-Perlen (0.8 g, 3.15 mmol) langsam in kleinen Portionen zugegeben und für 12 Stunden gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt und der Rückstand in Et₂O (100 mL) suspendiert. Nach Filtration wurde das Filtrat im Vakuum aufkonzentriert (5 mL) und mit Pentan (55 mL) versetzt. Es entstand ein Zweiphasengemisch, bei dem die etherische Phase abgenommen und mit einer wässrigen gesättigten Lösung aus Na₂S₂O₃ (3 × 2 mL) gewaschen wurde. Das Lösemittel der etherischen Phase wurde anschließend im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt.

Ausbeute: 200 mg (0.95 mmol, 16% berechnet für $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_3]$)

Reinheit: 99% (^{11}B -NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für $\text{C}_7\text{H}_7\text{BF}_5\text{N}$:

C = 40.17 (39.86), H = 3.66 (3.34), N = 7.16 (6.64)%

^1H -NMR (500.13 MHz, CDCl_3): δ = 8.62 (m, 2H, CH), 8.16 (m, 1H, CH), 7.70 (m, 2H, CH), 2.73 (m, 2H, BH₂, nicht aufgelöst) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CDCl_3): δ = 8.62 (m, 2H, CH), 8.16 (m, 1H, CH), 7.70 (m, 2H, CH), 2.73 (tq, 2H, BH₂, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 20.1$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 2.3$ Hz) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CDCl_3): δ = -9.46 (t, 1B, BH₂, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 101.2$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, CDCl_3): δ = -9.46 (s, 1B, BH₂) ppm.

^{19}F -NMR (470.59 MHz, CDCl_3): δ = -83.8 (m, 3F, CF₃), -125.8 (m, 2F, CF₂) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.76 MHz, CDCl_3): δ = -85.4 (s, 3F, CF₃, nicht aufgelöst), -127.3 (m, 2F, CF₂, nicht aufgelöst) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, CDCl_3): δ = 148.7 (s, 2C, CH), 141.4 (s, 1C, CH), 125.9 (s, 2C, CH), 121.7 (qt, 1C, CF₃, $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 284.9$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 33.0$ Hz) ppm.

$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{IDipp}$

Es wurde IDipp (500 mg, 1.2 mmol) vorgelegt und mit einer Lösung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$ (0.1 mol L⁻¹, 20 mL, 2 mmol) in THF versetzt. Die Lösung wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Der Rückstand wurde danach mit Pentan (5 × 5 mL) gewaschen und das Lösemittel der Waschphasen im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 30 mg (0.095 mmol, 8% berechnet für IDipp)

Reinheit: 99% (^{11}B -NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{BF}_5\text{N}_2$:

C = 65.44 (66.93), H = 7.44 (7.43), N = 5.05 (5.38)%

^1H -NMR (500.13 MHz, CDCl_3): δ = 7.51 (t, 2H, p-CH, C₆H₃, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.80$ Hz), 7.32 (d, 4H, m-CH, C₆H₃, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.75$ Hz), 7.13 (s, 2H, CH), 2.56 (sept, 4H, CH(CH₃)(CH₃), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.83$ Hz), 1.32 (d, 12H, CH(CH₃)(CH₃), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.80$ Hz), 1.16 (d, 12H, CH(CH₃)(CH₃), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.80$ Hz) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (t, 2H, *p*-CH, C_6H_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.80$ Hz), 7.32 (d, 4H, *m*-CH, C_6H_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.75$ Hz), 7.13 (s, 2H, CH), 2.56 (sept, 4H, CH(CH₃)(CH₃), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.83$ Hz), 1.32 (d, 12H, CH(CH₃)(CH₃), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.80$ Hz), 1.16 (d, 12H, CH(CH₃)(CH₃), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.80$ Hz) ppm. (BH nicht aufgelöst.)

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CDCl_3): $\delta = -29.4$ (t, 1B, BH₂, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 88.7$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, CDCl_3): $\delta = -29.4$ (s, 1B, BH₂) ppm.

^{19}F -NMR (470.59 MHz, CDCl_3): $\delta = -85.3$ (m, 3F, CF₃), -114.6 (m, 2F, CF₂) ppm.

C₂F₅BH₂·SIDipp

Es wurde SIDipp (196 mg, 0.50 mmol) vorgelegt und mit einer Lösung von C₂F₅BH₂·THF (0.1 mol L⁻¹, 10 mL, 1 mmol) in Pentan versetzt. Die Reaktionslösung wurde danach für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt und der Rückstand mit einem Lösemittelgemisch aus nassem Benzol (5 mL) und *n*-Hexan (5 mL) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde filtriert und das Lösemittel des Filtrats im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt.

Ausbeute: 30 mg (0.057 mmol, 11% berechnet für SIDipp)

Reinheit: 97% (^{11}B -NMR-spektroskopisch), 3% [C₂F₅BF₃]⁻

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₂₉H₃₈BF₅N₂:

C = 66.09 (66.67), H = 7.93 (7.72), N = 4.93 (5.36)%

^1H -NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.46$ (t, 2H, *p*-CH, C_6H_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.83$ Hz), 7.31 (d, 4H, *m*-CH, C_6H_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.74$ Hz), 4.09 (s, 4H, CH₂), 3.13 (sept, 4H, CH(CH₃)(CH₃), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.88$ Hz), 1.37 (d, 12H, CH(CH₃)(CH₃), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.80$ Hz), 1.32 (d, 12H, CH(CH₃)(CH₃), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.80$ Hz) ppm. (BH nicht aufgelöst.)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.46$ (t, 2H, *p*-CH, C_6H_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.83$ Hz), 7.31 (d, 4H, *m*-CH, C_6H_3 , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.74$ Hz), 4.09 (s, 4H, CH₂), 3.13 (sept, 4H, CH(CH₃)(CH₃), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.88$ Hz), 1.37 (d, 12H, CH(CH₃)(CH₃), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.80$ Hz), 1.32 (d, 12H, CH(CH₃)(CH₃), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.80$ Hz), 0.97 (tq, 2H, BH₂, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 26.28$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 2.90$ Hz) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -29.3$ (t, 1B, BH₂, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 87.6$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -29.3$ (s, 1B, BH₂) ppm.

^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -85.7$ (m, 3F, CF₃), -114.7 (m, 2F, CF₂) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.59 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -85.7$ (m, 3F, CF_3), -114.7 (t, 2F, CF_2 , $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 26.2$ Hz) ppm.

$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{Me}_4\text{Im}$

Me_4Im (248 mg, 2.0 mmol) wurde in einer Lösung aus $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$ in Benzol (0.2 mol L^{-1} , 2.0 mmol, 10 mL) gelöst und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexane (20 mL) gewaschen. Die Waschphasen wurden vereinigt und das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 196 mg (0.76 mmol, 38% berechnet für Me_4Im)

Reinheit: 96% (^{11}B -NMR-spektroskopisch), 4% unbekannte Borspezies

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{BF}_5\text{N}_2$:

C = 42.00 (42.22), H = 5.62 (5.51), N = 11.33 (10.94)%

^1H -NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.68$ (s, 6H, NCH_3), 2.18 (s, 6H, CCH_3), BH nicht aufgelöst ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.68$ (s, 6H, NCH_3), 2.18 (s, 6H, CCH_3), 1.65 (tq, 2H, BH_2 , $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 24.2$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 2.76$ Hz) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -30.1$ (tt, 1B, BH_2 , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 88.7$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 17.2$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -30.1$ (t, 1B, BH_2 , $^3J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 17.2$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -85.0$ (m, 3F, CF_3), -117.0 (m, 2F, CF_2) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.59 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -85.0$ (m, 3F, CF_3), -117.0 (t, 2F, CF_2 , $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 24.2$ Hz) ppm.

$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot(i\text{Pr})_2\text{Me}_2\text{Im}$

$(i\text{Pr})_2\text{Me}_2\text{Im}$ (180.3 mg, 1.0 mmol) wurde in einer Lösung aus $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{THF}$ (0.1 mol L^{-1} , 1.0 mmol, 10 mL) in Benzol gelöst. Die Reaktionslösung wurde danach bei Raumtemperatur für zehn Minuten gerührt und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Der Rückstand wurde danach mit H_2O (50 mL) aufgenommen und mit *n*-Hexan (10×20 mL) extrahiert. Das Lösemittel der Hexan-Phase wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 68 mg (0.21 mmol, 21% berechnet für $(iPr)_2Me_2Im$)

Reinheit: 96% (^{19}F -NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für $C_{13}H_{22}BF_5N_2$:

C = 47.94 (50.02), H = 7.24 (7.10), N = 7.67 (8.97)%

1H -NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2): δ = 5.48 (m, 2H, $CH(CH_3)(CH_3)$), 2.30 (s, 6H, CCH_3), 1.49 (d, 12H, $CH(CH_3)(CH_3)$) ppm. (BH nicht aufgelöst.)

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2): δ = 5.48 (m, 2H, $CH(CH_3)(CH_3)$), 2.30 (s, 6H, CCH_3), 1.49 (d, 12H, $CH(CH_3)(CH_3)$), 1.68 (tq, 2H, BH_2 , $^3J(^{19}F, ^1H) = 24.68$ Hz) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): δ = -30.0 (tt, 1B, BH_2 , $^1J(^{11}B, ^1H) = 88.5$ Hz, $^3J(^{19}F, ^{11}B) = 14.9$ Hz) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): δ = -30.0 (t, 1B, BH_2 , $^3J(^{19}F, ^{11}B) = 14.9$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_2Cl_2): δ = -84.9 (m, 3F, CF_3), -117.2 (m, 2F, CF_2) ppm.

$^{19}F\{^{11}B\}$ -NMR (470.59 MHz, CD_2Cl_2): δ = -84.9 (m, 3F, CF_3), -117.2 (m, 2F, CF_2) ppm.

$C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$

$(tBu)_2Im$ (360 mg, 2.0 mmol) wurde in einer Lösung aus $C_2F_5BH_2 \cdot THF$ (0.1 mol L^{-1} , 2.0 mmol, 20 mL) in Benzol gelöst. Danach wurde die Reaktionslösung bei 70 °C für 24 Stunden geheizt und im Anschluss das Lösemittel im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Der Rückstand wurde in H_2O (30 mL) gelöst und mit *n*-Hexan extrahiert (10×20 mL). Die Hexan-Phasen wurden danach vereinigt und das Lösemittel im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 242 mg (0.78 mmol, 38% berechnet für $(tBu)_2Im$)

Reinheit: 90% (^{11}B -NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für $C_{13}H_{22}BF_5N_2$:

C = 49.56 (50.02), H = 7.23 (7.10), N = 8.42 (8.97)%

1H -NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.26 (s, 2H, CH), 1.77 (s, 18H, $NC(CH_3)$) ppm. (BH nicht aufgelöst.)

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.26 (s, 2H, CH), 1.77 (s, 18H, $NC(CH_3)$), 2.15 (tq, 2H, BH_2 , $^3J(^{19}F, ^1H) = 23.7$ Hz, $^4J(^{19}F, ^1H) = 3.0$ Hz) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): δ = -27.5 (t, br, 1B, BH_2 , $^1J(^{11}B, ^1H) = 88.4$ Hz) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): δ = -27.5 (m, br, 1B, BH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -27.5$ (t, 1B, BH_2 , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 88.4$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -84.9$ (m, 3F, CF_3), -112.3 (m, 2F, CF_2) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.59 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -84.9$ (m, 3F, CF_3), -112.3 (t, 2F, CF_2 , $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 23.8$ Hz) ppm.

$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{CAAC}$

$\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{SMe}_2$ (1.5 mmol, 290 mg, 0.5M in CH_2Cl_2 , 3 mL) wurde vorgelegt und das Lösemittel im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand mit Toluol (10 mL) versetzt und diese Toluol-Lösung zu CAAC (285 mg, 1.0 mmol) hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wurde anschließend bei Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt, danach das Volumen der Lösung auf ca. 5 mL eingeeengt und für ca. zwei Wochen bei -25 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde inert filtriert und im Feinvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 84 mg (0.20 mmol, 20% berechnet für CAAC)

Reinheit: 99.9% (^{11}B -NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{BF}_5\text{N}$:

C = 63.33 (63.32), H = 7.94 (7.97), N = 3.35 (3.36)%

^1H -NMR (500.13 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 7.15$ – 7.0 (m, 1H, ArH), 7.03 – 6.96 (m, 2H, ArH), 2.53 (sept, 2H, $i\text{Pr-CH}$), 1.53 (s, 6H, CH_3), 1.50 (s, 2H, CH_2), 1.29 (d, 6H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.13 (d, 6H, $i\text{Pr-CH}_3$), 0.85 (s, 6H, CH_3) ppm. (BH_2 nicht beobachtet.)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.13 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 7.15$ – 7.0 (m, 1H, ArH), 7.03 – 6.96 (m, 2H, ArH), 2.53 (sept, 2H, $i\text{Pr-CH}$), 1.53 (s, 6H, CH_3), 1.50 (s, 2H, CH_2), 1.29 (d, 6H, $i\text{Pr-CH}_3$), 1.13 (d, 6H, $i\text{Pr-CH}_3$), 0.85 (s, 6H, CH_3), 1.75 (tq, 2H, $\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2$, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 26.9$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 2.94$ Hz) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, Toluol- d_8): $\delta = -25.2$ (t, br, 1B, BH_2 , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 88.3$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, Toluol- d_8): $\delta = -25.2$ (t, br, 1B, BH_2 , $^3J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 14.7$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (160.46 MHz, Toluol- d_8): $\delta = -25.2$ (t, 1B, BH_2 , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 88.3$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (470.59 MHz, Toluol- d_8): $\delta = -84.3$ (m, 3F, CF_3), -112.2 (m, 2F, CF_2) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.59 MHz, Toluol- d_8): $\delta = -84.3$ (m, 3F, CF_3), -112.2 (t, 2F, CF_2 , $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 26.7$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.75 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 144.3$ (s), 137.1 (s), 128.5 (m, Ar-CH), 127.5 (m, Ar-CH), 124.7 (m, Ar-CH), 77.2 (s), 51.8 (s), 29.0 (s), 28.1 (s), 25.5 (s), 23.3 (s) ppm.

C₂F₅BH₂·PEt₃O

Es wurde PEt₃O (1.00 mmol, 134 mg) vorgelegt und eine Lösung von C₂F₅BH₂·THF (1.00 mmol, 0.1M in THF, 10 mL) zugegeben. Danach wurde der Reaktionsansatz für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt.

³¹P{¹H}-NMR (202.45 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 82.6 (m) ppm.

C₂F₅BH₂·Silylen**1.**

Es wurde Silylen (Bis[N,N'-diisopropylbenzamidinato]-silizium(II)) (500 mg, 1.15 mmol) vorgelegt und mit C₂F₅BH₂·THF-Lösung (0.1M in THF, 5.0 mmol, 20 mL) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösemittel im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan (10 mL) gelöst. Der Ansatz wurde eingengt und bei -30 °C für mehrere Wochen gelagert. Dabei konnten geeignete Kristalle von C₂F₅BH₂·Silylen für Röntgenbeugungsexperimente isoliert werden.

2.

Es wurde Silylen (Bis[N,N'-diisopropylbenzamidinato]-silizium(II)) (200 mg, 0.46 mmol) vorgelegt und in *n*-Pentan (5 mL) gelöst. Danach wurde der Reaktionsansatz mit C₂F₅BH₂·SMe₂-Lösung (0.35M in Pentan, 5.0 mmol, 1.3 mL) versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde im Anschluss im Feinvakuum entfernt. Es konnte ein gelbes Öl erhalten werden.

Reinheit: 99% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

¹¹B-NMR (160.46 MHz, Toluol-d₈): δ = -33.8 (tt, 1B, BH₂, ¹J(¹¹B,¹H) = 89.6 Hz, ³J(¹⁹F,¹¹B) = 18.7 Hz) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, Toluol-d₈): δ = -33.8 (t, 1B, BH₂, ³J(¹⁹F,¹¹B) = 18.7 Hz) ppm.

¹¹B{¹⁹F}-NMR (160.46 MHz, Toluol-d₈): δ = -33.8 (t, 1B, BH₂, ¹J(¹¹B,¹H) = 89.6 Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (470.59 MHz, Toluol-d₈): δ = -86.2 (m, 3F, CF₃), -109.2 (m, 2F, CF₂) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.59 MHz, Toluol- d_8): $\delta = -86.2$ (m, 3F, CF_3), -109.2 (t, 2F, CF_2 , $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 29.9$) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.36 MHz, Toluol- d_8): $\delta = -47.8$ (m, 1Si, BH_2Si).

6.4 Synthese der Bis(perfluoralkyl)borate

6.4.1 Synthese der Edukte

BCl(OMe)₂

Diese Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift hergestellt.^[150]

BCl₃ (6.06 g, 51.7 mmol) wurde in einen 25 ml Glaskolben mit PTFE-Ventil (Rettberg, Göttingen) bei –80 °C einkondensiert und anschließend unter Rühren innerhalb von fünf Minuten bei –25 °C B(OMe)₃ (10.7 g, 103.4 mmol, 11.6 mL) zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde innerhalb von 12 Stunden auf Raumtemperatur gebracht. Zur Aufreinigung wurde anschließend fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen inert destilliert.

Ausbeute: 13.8 g (128 mmol, 82% berechnet für B(OMe)₃)

Reinheit: 86% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

¹¹B-NMR (64.14 MHz, CDCl₃): δ = 23.8 (s, 1B, BCl(OMe)₂) ppm.

K[(C₂F₅)₂B(OMe)₂]

Diese Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift hergestellt.^[149]

Es wurde Et₂O (350 mL) vorgelegt, entgast und danach auf –90 °C gekühlt. Anschließend wurde C₂F₅H (17.4 g, 145 mmol) einkondensiert und unter Rühren eine *n*BuLi-Lösung (2.5 M, 48.9 mL, 122 mmol in Hexanen) zur Reaktionslösung innerhalb von zehn Minuten zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde 30 Minuten gerührt und dann mit BCl(OMe)₂ (5.82 g, 53.8 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 40 Minuten bei –90 °C und anschließend weitere drei Stunden bei –78 °C gerührt. Danach wurde der Reaktionsansatz innerhalb von zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Die Suspension wurde für 12 Stunden weitergerührt und in eine wässrige KF-Lösung (30 g, 516 mmol, 70 mL H₂O) gegeben. Das Zweiphasengemisch wurde eine Stunde gerührt, die wässrige Phase danach abgetrennt und mit Et₂O (200 mL) extrahiert. Nach Vereinigung der organischen Phasen wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der zähflüssige Rückstand wurde im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet, bis ein farbloser Feststoff auskristallisierte.

Ausbeute: 11.8 g (33.7 mmol, 63% berechnet für BCl(OMe)₂)

Reinheit: 90% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für $\text{KC}_6\text{H}_6\text{BF}_{10}\text{O}_2$:

C = 20.30 (20.60), H = 1.50 (1.73)%

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, D_2O): $\delta = 3.21$ (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, D_2O): $\delta = -1.77$ (qi, 1B, $B(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 15.8$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (160.46 MHz, D_2O): $\delta = -1.77$ (s, 1B, $B(\text{C}_2\text{F}_5)_2$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (470.55 MHz, D_2O): $\delta = -82.3$ (m, 6F, CF_3), -126.7 (m, 4F, CF_2) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (470.55 MHz, D_2O): $\delta = -82.3$ (m, 6F, CF_3), -126.7 (m, 4F, CF_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.75 MHz, D_2O): $\delta = 121.6$ (qt, 2C, CF_3 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 285$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 32$ Hz),
49.1 (s, 2C, OCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (125.75 MHz, D_2O): $\delta = 121.6$ (s, 3C, CF_3), 121.1 (q, 2C, CF_2 , $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65$ Hz),
49.1 (q, 2C, OCH_3 , $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 141$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}, ^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.75 MHz, D_2O): $\delta = 121.6$ (qt, 2C, CF_3 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 285$ Hz,
 $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 32$ Hz), 121.1 (tq, 2C, CF_2 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 267$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 38.5$ Hz), 49.1 (s, 2C,
 OCH_3) ppm.

$\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$

Diese Verbindung wurde nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift hergestellt.^[149]

$\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]$ (10.0 g, 28.6 mmol) wurde in einem Teflon-Kolben vorgelegt und mit wasserfreier HF (20 mL) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde 24 Stunden gerührt und anschließend die aHF unter vermindertem Druck entfernt. Danach wurde zum Rückstand H_2O (20 mL) und Kaliumcarbonat (ca. 15 g) hinzugegeben, bis nur noch eine feste Masse vorhanden war. Diese wurde mit CH_3CN (300 mL) extrahiert, das Lösemittel wurde mittels Rotationsverdampfer entfernt und der leicht beige Rückstand solange im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet, bis ein farbloser Feststoff auskristallisierte.

Ausbeute: 7.81 g (24.0 mmol, 84% berechnet für $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]$)

Reinheit: 99% ($^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für $\text{KC}_4\text{BF}_{12}$:

C = 15.05 (14.74)%

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, D_2O): $\delta = 0.14$ (tqi, 1B, $B(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 64.1$ Hz,
 $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 21.3$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (470.55 MHz, D_2O): $\delta = -83.4$ (t, 6F, CF_3), -135.3 (m, 4F, CF_2), -175.1 (q, 2F, BF_2 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 64.1$ Hz) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.55 MHz, D_2O): $\delta = -83.4$ (t, 6F, CF_3), -135.3 (m, 4F, CF_2), -175.1 (q, 2F, BF_2 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 64.1$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.75 MHz, D_2O): $\delta = 120.7$ (qt, 2C, CF_3 , $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 285$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 32$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (125.75 MHz, D_2O): $\delta = 120.7$ (s, 3C, CF_3), 117.9 (q, 2C, CF_2 , $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 65$ Hz) ppm.

6.4.2 Synthese der Bis(pentafluorethyl)borate

[EMIm][(C₂F₅)₂BF₂]

K[(C₂F₅)₂BF₂] (6.00 g, 18.4 mmol) wurde in Wasser (15 mL) gelöst und anschließend unter Rühren mit einer Lösung aus EMImCl (2.70 g, 18.4 mmol) in Wasser (5 mL) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde 20 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wurde danach mit CH₂Cl₂ (10 × 10 mL) extrahiert und das Lösemittel anschließend destillativ entfernt. Der gelbliche, flüssige Rückstand wurde im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 6.16 g (15.47 mmol, 84% berechnet für K[(C₂F₅)₂BF₂])

Reinheit: 99% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₁₀H₁₁BF₁₂N₂:

C = 30.5 (30.2), H = 2.43 (2.72), N = 7.09 (7.04)%

¹H-NMR (500.13 MHz, D₂O): δ = 9.06 (s, 1H, CH), 7.81 (dd, 1H, CH, ³J(¹H, ¹H) = 2.22 Hz, ⁴J(¹H, ¹H) = 1.79 Hz), 7.73 (dd, 1H, CH, ³J(¹H, ¹H) = 2.22 Hz, ⁴J(¹H, ¹H) = 1.79 Hz), 4.44 (q, 2H, CH₂), 4.09 (s, 3H, CH₃), 1.59 (t, 3H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.46 MHz, D₂O): δ = -0.05 (tq, 1B, B(C₂F₅)₂, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 62.2 Hz, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 21.7 Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (470.55 MHz, D₂O): δ = -83.4 (t, 6F, CF₃), -135.3 (m, 4F, CF₂), -176.9 (m, 2F, BF₂) ppm.

¹⁹F{¹¹B}-NMR (470.55 MHz, D₂O): δ = -83.4 (t, 6F, CF₃), -135.3 (m, 4F, CF₂), -176.9 (m, 2F, BF₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.75 MHz, D₂O): δ = 134 (s, 1C, CH), 122 (s, 1C, CH), 120.7 (qt, 2C, CF₃, ¹J(¹⁹F, ¹³C) = 285 Hz, ²J(¹⁹F, ¹³C) = 32 Hz), 120.2 (s, 1C, CH), 43.6 (s, 1C, CH₃), 34.0 (s, 1C, CH₂), 12.6 (s, 1C, CH₃) ppm.

¹³C{¹⁹F}-NMR (125.75 MHz, D₂O): δ = 134 (s, 1C, CH), 122.0 (s, 1C, CH), 120.7 (s, 2C, CF₃), 117.9 (q, 2C, CF₂, ¹J(¹³C, ¹¹B) = 65 Hz), 120.2 (s, 1C, CH), 43.6 (tq, 1C, CH₂, ¹J(¹³C, ¹H) = 144 Hz, ²J(¹³C, ¹H) = 4.6 Hz), 34.0 (q, 1C, NCH₃), 12.6 (s, 1C, CH₃, ¹J(¹³C, ¹H) = 130 Hz, ²J(¹³C, ¹H) = 3.5 Hz) ppm.

[*n*Bu₄N][(C₂F₅)₂BF₂]

K[(C₂F₅)₂BF₂] (387 mg, 1.19 mmol) und [*n*Bu₄N]Br (383 mg, 1.19 mmol) wurden jeweils in H₂O (3 mL) gelöst. Anschließend wurden beide wässrige Lösungen vereinigt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Die entstandene Suspension wurde abfiltriert und der Filtrationsrückstand im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 520 mg (0.98 mmol, 83% berechnet für K[(C₂F₅)₂BF₂])

Reinheit: 99% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₉H₉BF₁₂N:

C = 45.4 (45.4), H = 6.50 (6.86), N = 2.63 (2.65)%

¹H-NMR (500.13 MHz, D₂O): δ = 3.46 (m, 12H, CH₃), 1.84 (m, 8H, CH₂), 1.45 (sx, 8H, CH₂, ³J(¹H, ¹H) = 7.33 Hz), 1.00 (t, 12H, CH₃, ³J(¹H, ¹H) = 7.33 Hz) ppm.

¹¹B-NMR (160.46 MHz, D₂O): δ = -0.05 (tqi, 1B, B(C₂F₅)₂, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 6 Hz, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 21.7 Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (470.55 MHz, D₂O): δ = -83.5 (m, 6F, CF₃), -135.2 (m, 4F, CF₂), -176.9 (q, 2F, BF₂, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 62.2 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.75 MHz, D₂O): δ = 120.7 (qt, 2C, CF₃, ¹J(¹⁹F, ¹³C) = 285 Hz, ²J(¹⁹F, ¹³C) = 32 Hz), 58.4 (t, 4C, CH₂, ¹J(¹⁴N, ¹³C) = 2.96 Hz), 23.5 (s, 4C, CH₂), 19.4 (s, 4C, CH₂, ²J(¹⁴N, ¹³C) = 1.46 Hz), 12.9 (s, 4C, CH₃) ppm.

¹³C{¹⁹F}-NMR (125.75 MHz, D₂O): δ = 120.7 (s, 2C, CF₃), 117.9 (q, 2C, CF₂, ¹J(¹¹B, ¹³C) = 65 Hz), 58.4 (t, 4C, CH₂, ¹J(¹⁴N, ¹³C) = 2.96 Hz), 23.5 (s, 4C, CH₂), 19.4 (s, 4C, CH₂, ²J(¹⁴N, ¹³C) = 1.46 Hz), 12.9 (s, 4C, CH₃) ppm.

[EMIm][(C₂F₅)₂B(OMe)₂]

K[(C₂F₅)₂B(OMe)₂] (1.00 g, 2.86 mmol) wurde in Wasser (15 mL) gelöst und anschließend unter Rühren mit einer Lösung aus EMImCl (418 mg, 18.4 mmol) in Wasser (5 mL) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde 10 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wurde anschließend mit CH₂Cl₂ (5 × 5 mL) extrahiert. Das Lösemittel wurde anschließend destillativ entfernt. Der gelbliche, flüssige Rückstand wurde im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: ca.0.1 mL

Reinheit: 99% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für $C_{12}H_{17}BF_{10}N_2O_2$:

C = 33.79 (34.15), H = 3.99 (4.06), N = 6.52(6.64)%

1H -NMR (500.13 MHz, CD_3CN): δ = 8.42 (s, 1H, CH), 7.37 (dd, 1H, CH, $^3J(^1H, ^1H) = 2.22$ Hz, $^4J(^1H, ^1H) = 1.79$ Hz), 7.32 (dd, 1H, CH, $^3J(^1H, ^1H) = 2.22$ Hz, $^4J(^1H, ^1H) = 1.79$ Hz), 4.15 (q, 2H, CH_2), 3.81 (s, 3H, CH_3), 3.20 (m, 3H, CH_3), 1.45 (t, 3H, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_3CN): δ = -1.54 (qi, 1B, $B(C_2F_5)_2$, $^2J(^{19}F, ^{11}B) = 15.8$ Hz) ppm.

$^{11}B\{^{19}F\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_3CN): δ = -1.54 (s, 1B, $B(C_2F_5)_2$) ppm.

^{19}F -NMR (470.55 MHz, CD_3CN): δ = -82.5 (m, 6F, CF_3), -127.3 (m, 4F, CF_2) ppm.

$^{19}F\{^{11}B\}$ -NMR (470.55 MHz, CD_3CN): δ = -82.5 (m, 6F, CF_3), -127.3 (m, 4F, CF_2) ppm.

$K[(C_2F_5)_2BF(CN)]$

$K[(C_2F_5)_2BF_2]$ (1.00 g, 3.07 mmol) wurde mit $(CH_3)_3SiCN$ (10 mL, 135.83 mmol, 13.48 g) und $(CH_3)_3SiCl$ (0.50 mL, 3.93 mmol, 42 mg) versetzt. Anschließend wurde der Kolben mit einem PTFE-Glasventil verschlossen und in einer Mikrowelle bei 100W für 30 Minuten bestrahlt. Dieser Vorgang wurde drei Mal wiederholt. Danach wurde der Reaktionsansatz für eine Stunde in der Mikrowelle bei 100W bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsansatzes wurden im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der Rückstand mit Triglyme (10 mL) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde anschließend vier Stunden bei 150 °C gerührt. Eine Isolierung war aufgrund der Bildung von Nebenprodukten nicht möglich.

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ = -7.8 (dqj, 1B, $B(C_2F_5)_2$, $^1J(^{19}F, ^{11}B) = 59.4$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{11}B) = 22.4$ Hz) ppm.

^{19}F -NMR (470.55 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ = -82.9 (m, 3F, CF_3), -131.7 (m, 2F, CF_2), -224.4 (q, 1F, $BFCN$).

NMR-Daten für **$K[(C_2F_5)_2BF(NC)]$** :

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ = -0.69 (dqj, 1B, $FB(C_2F_5)_2$, $^1J(^{19}F, ^{11}B) = 69.5$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{11}B) = 19.7$ Hz) ppm.

NMR-Daten für **$K[(C_2F_5)_2B(NC)(CN)]$** :

^{11}B -NMR (160.46 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ = -20.69 (m, 1B, $FB(C_2F_5)_2$) ppm.

Cs[(C₂F₅)₂B(CN)₂]

K[(C₂F₅)₂BF₂] (2.00 g, 6.14 mmol) wurde mit (CH₃)₃SiCN (10 mL, 79.9 mmol, 7.93 g) und (CH₃)₃SiOTf (1.00 mL, 5.53 mmol, 1.23 g) versetzt und anschließend unter Rühren 72 Stunden bei 150 °C erhitzt. Die Reaktionslösung färbte sich dabei schwarz. Danach wurde das überschüssige (CH₃)₃SiCN im Vakuum entfernt und der schwarze Rückstand in H₂O (100 mL) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit H₂O₂ und K₂CO₃ versetzt, bis die Reaktionslösung eine hellrote Farbe annahm. Anschließend wurde zur wässrigen Lösung K₂S₂O₃ hinzugegeben, bis der Peroxidtest negativ ausfiel. Die hellrote Suspension wurde über Celite® abfiltriert, die wässrige Lösung mit verdünnter HCl (10% v/v) versetzt, bis die Lösung sauer reagierte (pH < 2, Indikatorpapier). Die wässrig-saure Lösung wurde mit Et₂O extrahiert, die Et₂O-Phase danach mit CsCl (2.07 g, 12.3 mmol) versetzt und anschließend über CsCO₃ getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in THF (15 mL) aufgenommen. Nach Zugabe von CH₂Cl₂ kristallisierte das Produkt bei –30 °C aus.

Ausbeute: 536 mg (1.58 mmol, 17% berechnet für K[(C₂F₅)₂BF₂])

Reinheit: 80% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = –26.5 (qi, 1B, B(C₂F₅)₂, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 22.8 Hz) ppm.

¹¹B{¹⁹F}-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = –26.5 (s, 1B, B(C₂F₅)₂) ppm.

¹⁹F-NMR (470.55 MHz, (CD₃)₂CO): δ = –82.6 (m, 6F, CF₃), –123 (q, 4F, CF₂, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 22.8 Hz) ppm.

¹⁹F{¹¹B}-NMR (470.55 MHz, (CD₃)₂CO): δ = –82.6 (m, 6F, CF₃), –123 (m, 4F, CF₂) ppm.

K[(C₂F₅)₂B(CN)₂]

K[(C₂F₅)₂BF₂] (5.0 g, 15.3 mmol) wurde mit (CH₃)₃SiCN (15.9 g, 160 mmol, 20 mL) und (CH₃)₃SiOTf (0.5 mL, 2.76 mmol, 615 mg) versetzt und danach der Reaktionsansatz bei 150 °C für 240 Stunden gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum (1·10^{–3}mbar) entfernt. Der Rückstand wurde in H₂O (50 mL) gelöst und mit K₂CO₃ (15 g, 0.10 mmol) und H₂O₂ (50 mL, 30% v/v) versetzt, bis der Reaktionsansatz eine hellgelbe Farbe annahm. Danach wurde die wässrige Lösung mit K₂S₂O₃ versetzt, bis der Peroxidtest negativ ausfiel. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum (1·10^{–3}mbar) entfernt und der Rückstand mit Et₂O (200 mL) gewaschen. Die etherische Phase wurde mit

K₂CO₃ getrocknet und anschließend filtriert. Das Lösemittel wurde danach im Feinvakuum (1·10⁻³mbar) entfernt.

Ausbeute: 1.82 g (5.36 mmol, 35% berechnet für K[(C₂F₅)₂BF₂])

Reinheit: 99.9% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₆BF₁₂KN₂:

C = 21.72 (21.20), N = 7.78(8.24)%

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -26.5 (qi, 1B, B(C₂F₅)₂, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 22.8 Hz) ppm.

¹¹B{¹⁹F}-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -26.5 (s, 1B, B(C₂F₅)₂) ppm.

¹⁹F-NMR (470.55 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -82.6 (m, 6F, CF₃), -123.0 (q, 4F, CF₂, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 22.8 Hz) ppm.

¹⁹F{¹¹B}-NMR (470.55 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -82.6 (m, 6F, CF₃), -123.0 (m, 4F, CF₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.99 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 124.1 (m, 2C, CF₃) ppm.

[EMIm][(C₂F₅)₂B(CN)₂]

K[(C₂F₅)₂B(CN)₂] (1.32 g, 3.88 mmol) wurde in Wasser (15 mL) gelöst und anschließend unter Rühren mit einer Lösung aus EMImCl (0.74 g, 5.05 mmol) in Wasser (15 mL) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde 20 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wurde anschließend mit CH₂Cl₂ (3 × 50 mL) extrahiert. Das Lösemittel wurde anschließend destillativ entfernt. Der gelbliche, flüssige Rückstand wurde im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 1.55 g (3.77 mmol, 97% berechnet für K[(C₂F₅)₂B(CN)₂])

Reinheit: 99% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

¹H-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.92 (s, 1H, CH), 7.64 (m, 1H, CH), 7.57 (m, 1H, CH), 4.28 (q, 2H, CH₂, ³J(¹H, ¹H) = 7.4 Hz), 3.93 (s, 3H, CH₃), 1.44 (t, 3H, CH₃, ³J(¹H, ¹H) = 7.4 Hz,) ppm.

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -26.5 (qi, 1B, B(C₂F₅)₂, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 22.8 Hz) ppm.

¹¹B{¹⁹F}-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -26.5 (s, 1B, B(C₂F₅)₂) ppm.

¹⁹F-NMR (470.55 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -82.6 (m, 6F, CF₃), -123.0 (q, 4F, CF₂, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 22.8 Hz) ppm.

¹⁹F{¹¹B}-NMR (470.55 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -82.6 (m, 6F, CF₃), -123.0 (m, 4F, CF₂) ppm.

K[(C₂F₅)₂B(OMe)(CN)]

K[(C₂F₅)B(OMe)₂] (3.6 g, 10.3 mmol) wurde in (CH₃)₃SiCN (10 mL, 79.9 mmol, 7.93 g) und (CH₃)₃SiCl (0.5 mL, 1.7 g, 15.7 mmol) gelöst und anschließend der Reaktionsansatz bei Raumtemperatur für drei Stunden gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt, der Rückstand in H₂O (100 mL) gelöst und mit KF (2.0 g, 40 mmol) versetzt. Anschließend wurde mit Et₂O (10 × 25 mL) extrahiert, die Et₂O-Phasen abgetrennt und die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt (1·10⁻³ mbar). Der gelbe zähflüssige Rückstand wurde anschließend in Et₂O gelöst und mit CH₂Cl₂ gefällt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.9 g (6.87 mmol, 66% berechnet für K[(C₂F₅)B(OMe)₂])

Reinheit: 99% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

¹H-NMR (500.13 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 3.36 (m, br, 3H, OCH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -9.05 (qi, 1B, B(C₂F₅)₂, ²J(¹⁹F, ¹¹B) = 20.17 Hz) ppm.

¹¹B{¹⁹F}-NMR (160.46 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -9.05 (s, 1B, B(C₂F₅)₂) ppm.

¹⁹F-NMR (470.55 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -82.0 (m, 6F, CF₃), -127.5 (m) ppm.

¹⁹F{¹¹B}-NMR (470.55 MHz, (CD₃)₂CO): δ = -82.0 (m, 6F, CF₃), -127.5 (m) ppm.

[PPh₄][(C₂F₅)₂B(OMe)(CN)]

K[(C₂F₅)₂B(OMe)₂] (1.0 g, 2.86 mmol) wurde in (CH₃)₃SiCN (10 mL, 79.9 mmol, 7.93 g) und (CH₃)₃SiCl (0.5 mL, 1.7 g, 15.7 mmol) gelöst und anschließend der Reaktionsansatz bei Raumtemperatur für drei Stunden gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) entfernt, der Rückstand in H₂O (50 mL) gelöst und mit KF (2.0 g, 40 mmol) versetzt. Anschließend wurde mit Et₂O (10 × 25 mL) extrahiert, die Et₂O-Phasen abgetrennt und die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt (1·10⁻³ mbar). Der gelbe zähflüssige Rückstand wurde anschließend in H₂O (10 mL) gelöst und mit einer wässrigen [PPh₄]Br-Lösung (1.26 g, 3.0 mmol) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde danach filtriert und der erhaltene Feststoff im Feinvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 610 mg (0.95 mmol, 33% berechnet für K[(C₂F₅)₂B(OMe)₂])

Reinheit: 96% (¹¹B-NMR-spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für C₃₀H₂₃BF₁₀NOP:

C = 55.83 (55.84), H = 3.53 (3.59), N = 2.02 (2.17)%

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 8.06\text{--}7.94$ (m, 4H, PPh_4), 7.94–7.81 (m, 16H, PPh_4), 3.36 (m, br, 3H, OCH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -8.94$ (qi, 1B, $\text{B}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 20.17$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -8.94$ (s, 1B, $\text{B}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (470.55 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -82.0$ (m, 6F, CF_3), -127.1 (m) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (470.55 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -82.0$ (m, 6F, CF_3), -127.1 (m) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.45 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 23.0$ (s, 1P, PPh_4) ppm.

[EMIm][$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})(\text{CN})$]

$\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]$ (1.0 g, 2.86 mmol) wurde in $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (10 mL, 79.9 mmol, 7.93 g) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (0.5 mL, 1.7 g, 15.7 mmol) gelöst und anschließend der Reaktionsansatz bei Raumtemperatur für drei Stunden gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt und der Rückstand in H_2O (50 mL) gelöst. Nach Zugabe von $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ (0.51 g, 3.5 mmol) wurde anschließend mit CH_2Cl_2 (5×10 mL) extrahiert. Die organischen CH_2Cl_2 -Phasen wurden vereinigt und nochmals mit H_2O (3×10 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und das Lösemittel im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 1.1 g (2.71 mmol, 95% berechnet für $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]$)

Reinheit: 99.9% ($^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopisch)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet) für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BF}_{10}\text{N}_3\text{O}$:

C = 34.69 (34.56), H = 3.29 (3.38), N = 9.88(10.08)%

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, D_2O): $\delta = 9.06$ (s, 1H, CH), 7.81 (dd, 1H, CH, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.22$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.79$ Hz), 7.73 (dd, 1H, CH, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.22$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.79$ Hz), 4.44 (q, 2H, CH_2), 4.09 (s, 3H, CH_3), 2.10 (s, 3H, OCH_3), 1.59 (t, 3H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -9.02$ (qi, 1B, $\text{B}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 20.17$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (160.46 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -9.02$ (s, 1B, $\text{B}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (470.55 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -82.2$ (m, 6F, CF_2), -127.3 (m) ppm.

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (470.55 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -82.0$ (m, 6F, CF_2), -127.1 (m) ppm.

7 Anhang

7.1 Einkristallstrukturanalysen

Tabelle 7.1.1: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$ und $C_2F_5BH_2 \cdot PPh_3$.

Verbindung	$C_2F_5BH_2 \cdot PyCN$	$C_2F_5BH_2 \cdot PPh_3$
Summenformel	$C_8H_6BF_5N_2$	$C_{20}H_{17}BF_5P$
Formelgewicht [$g \text{ mol}^{-1}$]	235.96	394.11
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$I2/a$	$P\bar{1}$
a [Å]	9.7492(10)	8.943(3)
b [Å]	8.9386(9)	10.057(4)
c [Å]	22.528(3)	10.567(4)
α [°]	90	96.064(9)
β [°]	93.546(3)	101.313(9)
γ [°]	90	95.583(10)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1959.4(4)	920.0(6)
Z	8	2
ρ_{ber} [$Mg \text{ m}^{-3}$]	1.600	1.423
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.163	0.199
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (SADABS)	semi-empirisch (SADABS)
$F(000)$ [e]	944	404
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex I, MoK α (0.71073 Å)	Bruker Smart Apex I, MoK α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	2.452 bis 26.000	2.051 bis 26.124
Reflexe gemessen / unabhängig	11419 / 1922	11995 / 3607
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	1601	2599
$R(\text{int})$	0.0382	0.0656
Daten / Einschränkungen / Var. Par.	1922 / 0 / 151	3607 / 0 / 252
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0331	0.0407
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0852	0.0978
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.063	1.065
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.385 / -0.288	0.314 / -0.376

[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] $a = 0.046$, $b = 0.928$; [b2] $a = 0.0444$, $b = 0.0$. [c] Goof: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$)

Tabelle 7.1.2: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $C_2F_5BH_2 \cdot IDipp$ und $C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$.

Verbindung	$C_2F_5BH_2 \cdot IDipp$	$C_2F_5BH_2 \cdot Me_4Im$
Summenformel	$C_{29}H_{38}BF_5N_2$	$C_9H_{14}BF_5N_2$
Formelgewicht [$g \text{ mol}^{-1}$]	520.42	256.03
Messtemperatur [K]	100(2)	200(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	9.8275(18)	8.5594(12)
b [Å]	17.139(3)	8.6006(12)
c [Å]	19.338(4)	9.0695(13)
α [°]	115.090(6)	102.302(5)
β [°]	98.021(6)	102.402(5)
γ [°]	93.486(6)	104.794(6)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2894.7(10)	604.56(15)
Z	4	2
ρ_{ber} [$Mg \text{ m}^{-3}$]	1.194	1.406
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.091	0.137
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (SADABS)	semi-empirisch (SADABS)
$F(000)$ [e]	1104	264
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex I, $MoK\alpha$ (0.71073 Å)	Bruker Smart Apex I, $MoK\alpha$ (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	1.183 bis 26.163	2.398 bis 26.055
Reflexe gemessen / unabhängig	35641 / 11499	8073
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	6406	1612
$R(\text{int})$	0.1360	0.0410
Daten / Einschränkungen / Var. Par.	11499 / 0 / 745	2382 / 0 / 166
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0524	0.0487
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.1358	0.1334
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	0.898	1.020
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.417 / -0.233	0.198 / -0.236

[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] $a = 0.0695$, $b = 0.0$; [b2] $a = 0.0567$, $b = 0.1712$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables)

Tabelle 7.1.3: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von C₂F₅BH₂-CAAC und K[(C₂F₅)₂BF₂].

Verbindung	C ₂ F ₅ BH ₂ -CAAC	K[(C ₂ F ₅) ₂ BF ₂]
Summenformel	C ₂₂ H ₃₃ BF ₅ N	C ₂₉ H ₂₂ BF ₁₂ P
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	417.30	640.24
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.541(2)	11.5154(2)
<i>b</i> [Å]	19.336(3)	17.4524(3)
<i>c</i> [Å]	11.0272(19)	14.4594(3)
α [°]	90	90
β [°]	93.871(6)	106.991(2)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2242.5(7)	2779.1(9)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.236	1.530
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.099	1.802
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (SADABS)	semi-empirisch (SADABS)
<i>F</i> (000) [e]	690.0	1296
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex I, MoK α (0.71073 Å)	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, (CuK α = 1.54184 Å)
Theta-Bereich [°]	2.204 bis 26.099	4.079 bis 77.591
Reflexe gemessen / unabhängig	13631 / 4425	34385 / 5821
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2833	5082
<i>R</i> (int)	0.0609	0.0487
Daten / Einschränkungen / Var. Par.	4425 / 0 / 278	5821 / 0 / 388
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0522	0.0472
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.1330	0.1388
Goodness-of-fit <i>F</i> ^{2[c]}	1.018	1.052
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.290 / -0.225	0.556 / -0.379

[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] $a = 0.0629$, $b = 0.1049$; [b2] $a = 0.0692$, $b = 3.3174$, [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables)

Tabelle 7.1.4: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im$ und $C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$.

Verbindung	$C_2F_5BH_2 \cdot (iPr)_2Me_2Im$	$C_2F_5BH_2 \cdot (tBu)_2Im$
Summenformel	$C_{13}H_{22}BF_5N_2$	$C_{13}H_{22}BF_5N_2$
Formelgewicht [$g \text{ mol}^{-1}$]	312.13	312.13
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$
a [Å]	9.582(3)	8.6990(13)
b [Å]	11.046(4)	15.909(3)
c [Å]	14.919(5)	11.2238(17)
α [°]	90	90
β [°]	90	96.340(6)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1579.1(8)	1543.8(4)
Z	4	4
ρ_{ber} [$Mg \text{ m}^{-3}$]	1.313	1.343
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.118	0.121
Absorptionskorrektur	analytisch (SADABS)	semi-empirisch (SADABS)
$F(000)$ [e]	656	656
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex I, MoK_{α} (0.71073 Å)	Bruker Smart Apex I, MoK_{α} (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	2.294 bis 26.086	2.230 bis 26.074
Reflexe gemessen / unabhängig	3330 / 3330	19883 / 3051
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	2190	2227
$R(\text{int})$	-	0.0518
Daten / Einschränkungen / Var. Par.	3330 / 0 / 206	3051 / 12 / 204
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0736	0.0436
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.1773	0.1178
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	0.965	1.061
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.347 / -0.348	0.422 / -0.273

[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] $a = 0.0553$, $b = 1.977$; [b2] $a = 0.053$, $b = 0.8023$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$)

Tabelle 7.1.5: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{F}]$ und $[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$.

Verbindung	$[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2\text{F}]$	$[\text{PBnPh}_3][\text{C}_2\text{F}_5\text{BH}_2(\text{CN})]$
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{BF}_6\text{N}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{BF}_5\text{NP}$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	393.30	511.26
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a [Å]	8.9960(12)	11.2165(8)
b [Å]	16.055(2)	15.2255(12)
c [Å]	15.471(2)	15.0240(12)
α [°]	90	90
β [°]	98.995(4)	92.057(2)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2207.0(5)	2564.1(3)
Z	4	4
ρ_{ber} [Mg m^{-3}]	1.184	1.324
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.103	0.161
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (SADABS)	semi-empirisch (SADABS)
$F(000)$ [e]	848	1056
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex I, $\text{MoK}\alpha$ (0.71073 Å)	Bruker Smart Apex I, $\text{MoK}\alpha$ (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	2.537 bis 26.046	1.817 bis 26.073
Reflexe gemessen / unabhängig	28327	24774
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	2439	3589
$R(\text{int})$	0.0828	0.0613
Daten / Einschränkungen / Var. Par.	4352 / 25 / 279	5071 / 0 / 349
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0706	0.0463
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.2008	0.1173
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.015	1.035
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å^{-3}]	0.453 / -0.413	0.265 bis -0.294

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.0754$, $b = 2.7766$; [b2] $a = 0.052$, $b = 0.7398$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables)

Tabelle 7.1.6: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [PBnPh₃][C₂F₅BH(CN)₂] und [PBnPh₃][C₂F₅BH(CN)Br].

Verbindung	[PBnPh ₃][C ₂ F ₅ BH(CN) ₂]	[PBnPh ₃][C ₂ F ₅ BH(CN)Br]
Summenformel	C ₂₉ H ₂₃ BF ₅ N ₂ P	C ₂₈ H ₂₃ BBrF ₅ N
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	536.27	587.45
Messtemperatur [K]	100(2)	95(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.8383(16)	10.8779(9)
<i>b</i> [Å]	11.1208(17)	11.0938(9)
<i>c</i> [Å]	12.8383(17)	12.6246(10)
α [°]	103.405(5)	102.993(3)
β [°]	98.831(5)	99.324(3)
γ [°]	113.686(5)	113.232(3)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1324.6(3)	1309.56(19)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.345	1.490
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.160	1.666
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (SADABS)	semi-empirisch (SADABS)
<i>F</i> (000) [e]	552	593
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex I, MoK α (0.71073 Å)	Bruker Smart Apex I, MoK α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	1.697 bis 26.145	1.724 bis 26.774
Reflexe gemessen / unabhängig	14726	16.464
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2997	4805
<i>R</i> (int)	0.0878	0.0459
Daten / Einschränkungen / Var. Par.	5285 / 147 / 444	5506 / 44 / 385
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0754	0.0385
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.1768	0.0979
Goodness-of-fit <i>F</i> ² [c]	0.864	1.041
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.667 / -0.608	1.464 / -0.453

[a] $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{0.5}$, weight-Karte: $w = [\sigma^2 F_o + (aP)^2 + bP]^{-1}$; $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; [b1] $a = 0.1008$, $b = 3.6553$; [b2] $a = 0.0693$, $b = 3.3144$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables)

Tabelle 7.1.7: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [PBn(Ph)₃][C₂F₅BH(CN)F] und [PBn(Ph)₃][C₂F₅BH(CN)Cl].

Verbindung	[PBnPh ₃][C ₂ F ₅ BH(CN)F]	[PBnPh ₃][C ₂ F ₅ BH(CN)Cl]
Summenformel	C ₂₈ H ₂₃ BF ₆ NP	C ₂₈ H ₂₃ BClF ₅ NP
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	529.25	545.70
Messtemperatur [K]	150	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12.42160(10)	10.9611(2)
<i>b</i> [Å]	8.91340(10)	11.0680(2)
<i>c</i> [Å]	23.7551(4)	12.4923(2)
α [°]	90	102.5980(10)
β [°]	99.5500(10)	99.0450(10)
γ [°]	90	114.135(2)
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2593.68(6)	1297.07(4)
<i>Z</i>	4	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.355	1.397
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.483	2.368
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
<i>F</i> (000) [e]	1088	560
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, (CuK α = 1.54184 Å)	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, (CuK α = 1.54184 Å)
Theta-Bereich [°]	3.608 bis 77.619	3.773 bis 77.577
Reflexe gemessen / unabhängig	33194 / 5423	31274 / 5442
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4777	4711
<i>R</i> (int)	0.0406	0.1215
Daten / Einschränkungen / Var. Par.	5423 / 20 / 366	5442 / 6 / 366
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0507	0.0589
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.1434	0.1643
Goodness-of-fit <i>F</i> ² [c]	1.080	1.071
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.687 / -0.441	0.642 bis -0.750

[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] $a = 0.0735$, $b = 1.2906$; [b2] $a = 0.0921$, $b = 0.76172$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables)

Tabelle 7.1.8: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von [PBnPh₃][C₂F₅B(CN)Br₂] und [PBnPh₃][C₂F₅B(CN)Cl₂].

Verbindung	[PBnPh ₃][C ₂ F ₅ B(CN)Br ₂]	[PBnPh ₃][C ₂ F ₅ B(CN)Cl ₂]
Summenformel	C ₂₈ H ₂₂ BBR ₂ F ₅ NP	C ₂₈ H ₂₂ BCl ₂ F ₅ NP
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	669.06	580.14
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.76650(10)	10.64112(16)
<i>b</i> [Å]	18.0655(3)	17.9095(3)
<i>c</i> [Å]	14.4864(2)	14.4486(2)
α [°]	90	90
β [°]	102.9410(10)	103.8256(15)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2746.07(7)	2673.80(7)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.618	1.441
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.766	3.231
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
<i>F</i> (000) [e]	1328	1184
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, (CuK α = 1.54184 Å)	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, (CuK α = 1.54184 Å)
Theta-Bereich [°]	3.974 bis 77.435	4.003 bis 78.289
Reflexe gemessen / unabhängig	33649 / 5764	32757 / 5596
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5137	4865
<i>R</i> (int)	0.1347	0.1018
Daten / Einschränkungen / Var. Par.	5764 / 0 / 343	5596 / 6 / 362
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0778	0.0586
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.2201	0.1577
Goodness-of-fit <i>F</i> ² [<i>c</i>]	1.057	1.024
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	1.942 bis -1.444	0.709 bis -0.595

[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] $a = 0.1508$, $b = 5.8376$; [b2] $a = 0.091363$, $b = 3.016009$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables)

Tabelle 7.1.9: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $K[(C_2F_5)_2B(CN)_2]$ und $Cs[(C_2F_5)_2B(CN)_2]$.

Verbindung	$K[(C_2F_5)_2B(CN)_2]$	$Cs[(C_2F_5)_2B(CN)_2]$
Summenformel	$C_6BF_{10}KN_2$	$C_6BCsF_{10}N_2$
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	339.99	433.80
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$Pna2_1$
a [Å]	9.5991(11)	9.878(5)
b [Å]	9.8617(12)	14.856(7)
c [Å]	12.6815(14)	7.979(4)
α [°]	107.729(4)	90
β [°]	97.391(4)	90
γ [°]	101.717(4)	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1096.0(2)	1170.8(9)
Z	4	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	2.060	2.461
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.613	3.283
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (SADABS)	analytisch
$F(000)$ [e]	656	800
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex I, MoK α (0.71073 Å)	Bruker Smart Apex I, MoK α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	2.243 bis 2.6123	2.476 bis 26.819
Reflexe gemessen / unabhängig	10600	4712
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	3789	1311
$R(\text{int})$	0.0274	0.0580
Daten / Einschränkungen / Var. Par.	4347 / 0 / 361	1735 / 46 / 191
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0261	0.0576
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.0666	0.1315
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	1.039	1.228
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.435 / -0.314	1.858 / -3.054

[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] $a = 0.0277$, $b = 0.4347$; [b2] $a = 0.0313$, $b = 0.5799$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; ($m = \text{reflections}$, $n = \text{variables}$)

Tabelle 7.1.10: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $K[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]$ und $K[(C_2F_5)_2B(OMe)_2]$.

Verbindung	$K[(C_2F_5)_2B(OMe)(CN)]$	$K[(C_2F_5)_2B(OMe)_2]$
Summenformel	$C_6H_3BF_{10}KNO$	$C_6H_7BF_{10}KO_3$
Formelgewicht [$g\ mol^{-1}$]	331.20	367.03
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [Å]	23.8619(14)	8.5298(3)
b [Å]	13.8278(7)	11.6545(4)
c [Å]	23.6600(13)	13.3852(5)
α [°]	90	90
β [°]	116.5400(10)	107.530(4)
γ [°]	90	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	6984.1(7)	1268.83(8)
Z	25	4
ρ_{ber} [$Mg\ m^{-3}$]	1.969	1.921
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.582	5.005
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (SADABS)	semi-empirisch (SADABS)
$F(000)$ [e]	4032	724
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex I, MoK_{α} (0.71073 Å)	XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix, ($CuK_{\alpha} = 1.54184$ Å)
Theta-Bereich [°]	1.759 bis 31.764	5.139 bis 77.733
Reflexe gemessen / unabhängig	130954 / 23689	14762 / 2617
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	15222	2300
$R(\text{int})$	0.0803	0.1098
Daten / Einschränkungen / Var. Par.	23689 / 0 / 1093	2617 / 0 / 199
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^[a]	0.0585	0.0665
wR_2 (alle Reflexe) ^[b]	0.1765	0.1891
Goodness-of-fit F^2 ^[c]	0.995	1.045
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [$e\ \text{Å}^{-3}$]	1.358 / -0.843	1.088 bis -0.976

[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] $a = 0.0871$, $b = 9.1061$; [b2] $a = 0.1337$, $b = 1.1987$. [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables)

Tabelle 7.1.10: Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von C₂F₅BH₂-Silylen.

Verbindung	C ₂ F ₅ BH ₂ -Silylen
Summenformel	C ₃₀ H ₄₆ BF ₅ N ₄ Si
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	602.61
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.992(2)
<i>b</i> [Å]	16.272(4)
<i>c</i> [Å]	20.565(5)
α [°]	90
β [°]	90.483(7)
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3315.3(13)
<i>Z</i>	4
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.207
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.125
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
<i>F</i> (000) [e]	1284
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex I, MoK α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	1.601 bis 26.067
Reflexe gemessen / unabhängig	25821 / 6524
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2190
<i>R</i> (int)	0.1012
Daten / Einschränkungen / Var. Par.	6524 / 10 / 381
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0690
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^[b]	0.1704
Goodness-of-fit <i>F</i> ² [c]	1.020
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.520 / -0.512

[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] $a = 0.0598$, $b = 2.9732$ [c] GooF: $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{0.5}$; (m = reflections, n = variables)

7.2 Viskositätsmessungen

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][C ₂ F ₅ BH ₃]	20.00	1.2158	37.7	31.0	68.3	80
			37.1	30.6	64.2	70
			37.0	30.4	57.6	60
			37.0	30.5	49.4	50
			37.0	30.5	40.5	40
			37.1	30.5	31.0	30
			37.4	30.7	20.9	20
	23.00	1.2134	33.8	27.8	76.4	80
			33.4	27.5	71.5	70
			33.1	27.3	64.4	60
			33.2	27.4	55.2	50
			33.3	27.4	45.1	40
			33.4	27.5	34.5	30
	25.00	1.2118	33.7	27.7	23.2	20
			31.3	25.9	82.3	80
			31.1	25.7	76.7	70
			30.8	25.4	69.3	60
			30.9	25.5	59.3	50
			31.0	25.6	48.4	40
			31.1	25.7	37.0	30
	30.00	1.2079	31.4	25.9	24.9	20
26.6			22.0	96.9	80	
26.3			21.8	90.8	70	
26.0			21.5	82.0	60	
26.2			21.7	70.1	50	
26.3			21.8	57.2	40	
26.4			21.8	43.6	30	
40.00	1.2001	26.5	22.0	29.4	20	
		18.2	15.2	37.2	80	
		18.6	15.5	34.6	70	
		19.2	16.0	30.9	60	

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][C ₂ F ₅ BH ₃]	40.00		19.4	16.2	27.0	50
			19.6	16.4	22.5	40
			20.1	16.8	17.1	30
			---	---	---	20
	50.00	1.1923	14.1	11.8	48.0	80
			14.4	12.1	44.6	70
			14.9	12.5	39.9	60
			15.0	12.6	34.9	50
			15.1	12.7	29.1	40
			15.2	12.8	22.5	30
			15.5	13.0	15.1	20
	60.00	1.1846	10.9	9.2	61.6	80
			11.2	9.5	57.1	70
11.6			9.8	51.0	60	
11.7			9.9	44.7	50	
11.8			9.9	37.3	40	
11.9			10.0	28.8	30	
12.1			10.2	19.3	20	
70.00	1.1770	8.8	7.4	76.8	80	
		9.0	7.6	71.2	70	
		9.3	7.9	63.7	60	
		9.3	7.9	55.9	50	
		9.4	8.0	46.6	40	
		9.5	8.1	35.9	30	
		9.7	8.2	24.1	20	
80.00	1.1695	7.1	6.1	93.8	80	
		7.4	6.3	86.8	70	
		7.6	6.5	77.7	60	
		7.6	6.5	68.1	50	
		7.7	6.6	56.8	40	
		7.8	6.6	43.8	30	
		7.9	6.8	29.4	20	

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][C ₂ F ₅ BH ₂ (CN)]	20.00	1.2228	19.7	16.1	120.4	80
			19.7	16.1	108.2	70
			19.8	16.2	92.3	60
			20.0	16.3	75.3	50
			20.0	16.3	57.6	40
			19.9	16.3	39.2	30
			19.9	16.3	39.2	20
	23.00	1.2203	18.3	15.0	130.9	80
			18.3	15.0	117.3	70
			18.4	15.1	100.0	60
			18.5	15.1	81.9	50
			18.4	15.1	62.9	40
			18.4	15.1	62.9	30
			18.3	15.0	42.8	20
	25.00	1.2186	17.5	14.3	37.0	80
			17.5	14.4	34.0	70
			17.6	14.5	29.9	60
			17.9	14.7	24.7	50
			18.2	14.9	18.9	40
			18.2	14.9	18.9	30
			18.3	15.0	12.8	20
30.00	1.2145	15.2	12.5	42.5	80	
		15.3	12.6	38.9	70	
		15.4	12.6	34.2	60	
		15.4	12.7	28.6	50	
		15.5	12.8	22.1	40	
		15.5	12.8	22.1	30	
		15.6	12.9	15.0	20	
40.00	1.2063	11.8	9.8	54.6	80	
		11.8	9.8	50.2	70	
		11.9	9.8	44.2	60	
		11.9	9.9	36.9	50	
		11.9	9.9	36.9	40	
		12.0	9.9	28.6	30	

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][C ₂ F ₅ BH ₂ (CN)]	40.00		12.1	10.0	19.4	20
	50.00					80
		1.1982	9.2	7.7	69.5	70
			9.3	7.7	63.6	60
			9.3	7.8	56.0	50
			9.4	7.8	46.7	40
			9.5	7.9	36.1	30
			9.5	7.9	24.5	20
	60.00					80
		1.1902	7.5	6.3	85.2	70
			7.5	6.3	78.1	60
			7.6	6.4	68.9	50
			7.6	6.4	57.4	40
			7.7	6.4	44.5	30
			7.7	6.5	30.2	20
	70.00					80
		1.1822	6.2	5.2	102.9	70
			6.2	5.3	94.2	60
			6.3	5.3	83.0	50
			6.3	5.3	69.3	40
			6.3	5.4	53.7	30
			6.4	5.4	36.5	20
	80.00					80
		1.1743	5.2	4.4	122.2	70
		5.2	4.5	111.8	60	
		5.3	4.5	98.5	50	
		5.3	4.5	82.4	40	
		5.3	4.5	63.8	30	
		5.3	4.5	43.4	20	

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]	
[EMIm][C ₂ F ₅ BH(CN) ₂]	20.00	1,2318	18,0	14,6	35,9	70	
			18,3	14,8	32,6	60	
			18,4	14,9	28,6	50	
			18,5	15,0	24,0	40	
			18,5	15,0	18,6	30	
	keine						20
	23.00	1,2292	16,4	13,4	39,3	70	
			16,6	13,5	35,8	60	
			16,7	13,6	31,6	50	
			16,7	13,6	26,5	40	
			16,7	13,6	20,5	30	
16,7			13,6	14,0	20		
25.00	1,2274	15,5	12,6	41,7	70		
		15,6	12,7	38,1	60		
		15,7	12,8	33,6	50		
		15,7	12,8	28,1	40		
		15,7	12,8	21,8	30		
		15,8	12,9	14,9	20		
30.00	1,2231	13,3	10,9	48,2	70		
		13,5	11,0	44,0	60		
		13,6	11,1	38,7	50		
		13,6	11,1	32,5	40		
		13,6	11,1	25,2	30		
		13,6	11,1	17,2	20		
40.00	1,2146	10,3	8,5	62,5	70		
		10,4	8,5	57,1	60		
		10,4	8,6	50,4	50		
		10,4	8,6	42,2	40		
		10,4	8,6	32,7	30		
		10,5	8,6	22,3	20		
50.00	1,2061	8,2	6,8	78,0	70		
		8,3	6,9	71,4	60		
		8,3	6,9	62,9	50		
		8,3	6,9	52,7	40		

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][C ₂ F ₅ BH(CN) ₂]	50.00		8,3	6,9	41,0	30
			8,3	6,9	27,9	20
	60.00	1,1978	6,7	5,6	95,9	70
			6,7	5,6	87,9	60
			6,7	5,6	77,6	50
			6,7	5,6	64,9	40
			6,8	5,6	50,4	30
			6,8	5,6	34,4	20
	70.00	1,1895	5,5	4,6	116,3	70
			5,5	4,6	106,5	60
			5,5	4,7	93,9	50
			5,6	4,7	78,6	40
			5,6	4,7	61,1	30
			5,6	4,7	41,6	20
	80.00	1,1812	4,6	3,9	137,8	70
			4,6	3,9	126,3	60
			4,7	3,9	111,4	50
			4,7	4,0	93,2	40
			4,7	4,0	72,4	30
			4,7	4,0	49,3	20

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][C ₂ F ₅ BH(CN)F]	20.00	1.2833	24.7	19.2	95.4	70
			24.4	19.0	86.2	60
			24.6	19.2	73.6	50
			24.8	19.4	60.0	40
			25.0	19.4	45.7	30
			25.0	19.5	31.0	20
	23.00	1.2806	22.7	17.7	104.5	70
			22.6	17.6	94.2	60
			22.7	17.7	80.6	50

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][C ₂ F ₅ BH(CN)F]			22.8	17.8	65.7	40
			22.8	17.8	50.2	30
			22.8	17.8	34.1	20
	25.00	1.2789	21.3	16.7	111.3	70
			21.2	16.6	100.5	60
			21.3	16.6	85.8	50
			21.4	16.7	70.0	40
			21.4	16.7	53.5	30
			21.4	16.7	36.3	20
	30.00	1.2746	18.4	14.4	129.4	70
			18.2	14.3	116.9	60
			18.3	14.4	99.6	50
			18.4	14.4	81.3	40
			18.4	14.5	62.1	30
			18.4	14.4	42.2	20
	40.00	1.2660	13.7	10.9	46.3	70
			13.9	11.0	42.1	60
			14.0	11.1	37.1	50
			14.0	11.1	31.1	40
			14.1	11.1	24.1	30
			14.1	11.1	16.4	20
	50.00	1.2574	10.8	8.6	58.8	70
			11.0	8.7	53.4	60
			11.0	8.8	47.1	50
11.0			8.8	39.5	40	
11.1			8.8	30.6	30	
11.1			8.8	20.8	20	
60.00	1.2490	8.6	6.9	73.5	70	
		8.7	7.0	66.9	60	
		8.8	7.1	58.7	50	
		8.9	7.1	48.8	40	
		8.8	7.1	38.2	30	
		8.9	7.1	26.0	20	
70.00	1.2406	7.0	5.7	89.8	70	

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][C ₂ F ₅ BH(CN)F]	70.00	1.2406	7.1	5.8	81.6	60
			7.2	5.8	71.9	50
			7.2	5.8	60.2	40
			7.2	5.8	46.7	30
			7.3	5.9	31.7	20
	80.00	1.2323	5.9	4.8	107.6	70
			5.9	4.8	97.8	60
			6.0	4.8	86.2	50
			6.0	4.9	72.1	40
			6.0	4.9	55.9	30
			6.0	4.9	38.1	20

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][C ₂ F ₅ B(CN)Br ₂]	20.00	1.6480	71.8	43.5	30.9	70
			70.9	43.0	28.0	60
			70.7	42.9	24.2	50
			71.9	43.6	19.5	40
			73.1	44.4	14.7	30
			73.7	44.7	9.9	20
	23.00	1.6448	64.1	39.0	35.0	70
			63.4	38.5	31.6	60
			63.2	38.4	27.3	50
			63.8	38.8	22.1	40
			64.8	39.4	16.7	30
			65.2	39.6	11.2	20
	25.00	1.6426	58.9	35.9	38.0	70
			58.3	35.5	34.4	60
			58.1	35.4	29.6	50
58.7			35.8	24.0	40	
59.6			36.3	18.1	30	
		60.0	36.5	12.2	20	

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][C ₂ F ₅ B(CN)Br ₂]	30.00	1.6373	48.4	29.6	46.3	70
			47.9	29.3	41.9	60
			47.8	29.2	36.1	50
			48.3	29.5	29.2	40
			49.0	29.9	22.0	30
			49.4	30.1	14.8	20
	40.00	1.6268	34.0	20.9	66.0	70
			33.5	20.6	59.7	60
			33.4	20.5	51.6	50
			33.8	20.8	41.7	40
			34.4	21.1	31.4	30
			34.6	21.3	21.1	20
	50.00	1.6164	24.8	15.4	90.3	70
			24.5	15.1	81.8	60
			24.5	15.1	70.4	50
			24.8	15.3	56.9	40
			25.2	15.6	42.9	30
			25.3	15.7	28.9	20
	60.00	1.6061	18.8	11.7	119.3	70
			18.6	11.6	107.9	60
			18.6	11.6	92.7	50
18.8			11.7	74.9	40	
19.1			11.9	56.6	30	
19.2			11.9	38.2	20	
70.00	1.5959	14.7	9.2	153.0	70	
		14.5	9.1	138.5	60	
		14.5	9.1	118.5	50	
		14.7	9.2	95.7	40	
		14.9	9.3	72.5	30	
		14.9	9.4	49.0	20	
80.00	1.5857	11.7	7.4	191.3	70	
		11.6	7.3	172.9	60	
		11.7	7.4	147.6	50	
		11.9	7.5	119.0	40	

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][C ₂ F ₅ B(CN)Br ₂]	80.00		12.0	7.5	90.4	30
			12.0	7.5	61.2	20

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][C ₂ F ₅ BF ₂]	20.00	1.5090	29.3	19.4	77.7	70
			29.0	19.2	70.1	60
			29.2	19.3	59.9	50
			29.3	19.4	48.8	40
			29.4	19.5	37.3	30
			29.6	19.6	25.1	20
	23.00	1.5058	26.5	17.6	86.0	70
			26.3	17.4	77.5	60
			26.4	17.6	66.2	50
			26.6	17.7	53.9	40
			26.7	17.7	41.1	30
			26.9	17.8	27.7	20
	25.00	1.5036	24.8	16.5	91.7	70
			24.7	16.4	82.6	60
			24.8	16.5	70.5	50
			25.0	16.6	57.4	40
			25.0	16.7	43.8	30
			25.2	16.7	29.6	20
30.00	1.4983	21.4	14.3	106.8	70	
		21.2	14.1	96.1	60	
		21.3	14.2	82.0	50	
		21.5	14.3	66.8	40	
		21.5	14.3	51.1	30	
		21.6	14.4	34.5	20	
40.00	1.4877	16.1	10.8	141.4	70	
		16.0	10.8	126.9	60	
		16.2	10.9	108.0	50	

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][(C ₂ F ₅) ₂ BF ₂]	40.00		16.2	10.9	88.3	40
			16.2	10.9	67.8	30
			16.3	10.9	45.8	20
	50.00	1.4772	12.5	8.5	181.9	70
			12.5	8.5	162.2	60
			12.6	8.5	137.7	50
			12.6	8.5	113.0	40
			12.6	8.5	86.9	30
			12.7	8.6	58.7	20
	60.00	1.4667	10.1	6.9	226.8	70
			10.0	6.8	202.0	60
			10.2	6.9	171.0	50
			10.1	6.9	140.8	40
			10.1	6.9	108.4	30
			10.2	6.9	73.3	20
	70.00	1.4564	8.1	5.6	75.3	70
			8.2	5.6	69.1	60
			8.2	5.6	60.9	50
8.3			5.7	50.6	40	
8.3			5.7	39.2	30	
					20	
80.00	1.4461	6.7	4.7	90.6	70	
		6.8	4.7	83.0	60	
		6.8	4.7	73.1	50	
		6.9	4.7	60.9	40	
		6.9	4.8	47.0	30	
		7.0	4.8	31.9	20	

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][(C ₂ F ₅) ₂ B(OMe)(CN)]	20.00	1.4174	73.7	52.0	31.3	70
			72.6	51.3	28.4	60
			72.5	51.1	24.5	50
			73.5	51.9	19.8	40
			75.0	52.9	14.9	30
			76.0	53.6	10.0	20
	23.00	1.4145	64.9	45.9	35.9	70
			64.1	45.3	32.5	60
			63.7	45.0	28.1	50
			64.4	45.5	22.8	40
			65.5	46.3	17.1	30
			66.3	46.9	11.4	20
	25.00	1.4125	59.1	41.8	39.4	70
			58.4	41.4	35.6	60
			58.1	41.1	30.8	50
			58.7	41.5	25.0	40
			59.8	42.3	18.7	30
			60.5	42.8	12.5	20
	30.00	1.4077	47.7	33.9	48.8	70
			47.1	33.4	44.2	60
			46.8	33.2	38.3	50
47.3			33.6	31.0	40	
48.2			34.2	23.3	30	
48.8			34.6	15.6	20	
40.00	1.3981	32.3	23.1	71.9	70	
		31.8	22.8	65.3	60	
		31.7	22.6	56.4	50	
		32.1	22.9	45.6	40	
		32.7	23.4	34.3	30	
		33.1	23.7	22.9	20	
50.00	1.3886	22.8	16.5	27.2	70	
		23.3	16.8	24.6	60	
		23.5	16.9	21.6	50	
		23.6	17.0	18.1	40	

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][[(C ₂ F ₅) ₂ B(OMe)(CN)]]	50.00	1.3792	23.6	17.0	14.1	30
			17.4	12.6	32.8	60
			17.5	12.7	28.9	50
			17.6	12.7	24.2	40
			17.6	12.8	18.8	30
			70.00	1.3699	13.1	9.6
	70.00	1.3699	13.4	9.8	42.6	60
			13.5	9.9	37.4	50
			13.5	9.9	31.3	40
			13.6	9.9	24.3	30
			13.6	9.9	16.6	20
			80.00	1.3606	10.3	7.6
	80.00	1.3606	10.5	7.7	54.1	60
			10.6	7.8	47.6	50
			10.6	7.8	39.8	40
			10.7	7.8	30.9	30
			10.7	7.9	21.0	20

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][[(C ₂ F ₅) ₂ B(CN) ₂]	20.00	1.4050	29.0	20.7	21.7	70
			29.8	21.2	19.5	60
			30.0	21.3	17.1	50
			30.1	21.4	14.3	40
	23.00	1.4020	26.1	18.6	24.1	70
			26.8	19.1	21.6	60
			27.0	19.3	19.0	50
			27.2	19.4	15.8	40
	25.00	1.3999	24.4	17.4	25.8	70
			25.1	17.9	23.1	60
			25.3	18.1	20.3	50
			25.4	18.1	16.9	40

Verbindung	T [°C]	ρ [g cm ⁻³]	η [mPa s]	ν [mm ² s ⁻¹]	$\dot{\gamma}$ [1 s ⁻¹]	Winkel [°]
[EMIm][[(C ₂ F ₅) ₂ B(CN) ₂]	30.00	1.3949	20.7	14.8	30.2	70
			21.3	15.3	27.0	60
			21.5	15.4	23.7	50
			21.7	15.5	19.8	40
			21.8	15.6	15.3	30
	40.00	1.3849	15.5	11.2	40.3	70
			16.0	11.5	36.0	60
			16.1	11.7	31.6	50
			16.2	11.7	26.4	40
			16.3	11.8	20.4	30
	50.00	1.3751	12.1	8.8	51.4	70
			12.5	9.1	46.0	60
			12.6	9.2	40.3	50
			12.7	9.2	33.7	40
			12.8	9.3	26.0	30
			13.0	9.4	17.5	20
	60.00	1.3653	9.6	7.0	64.9	70
			9.9	7.2	57.9	60
			10.0	7.3	50.9	50
			10.0	7.4	42.5	40
10.1			7.4	32.8	30	
10.3			7.5	22.1	20	
70.00	1.3556	7.8	5.7	79.7	70	
		8.0	5.9	71.3	60	
		8.1	6.0	62.6	50	
		8.1	6.0	52.3	40	
		8.2	6.0	40.4	30	
		8.3	6.1	27.2	20	
80.00	1.3460	6.5	4.8	95.7	70	
		6.7	5.0	85.7	60	
		6.7	5.0	75.2	50	
		6.8	5.0	62.8	40	
		6.8	5.1	48.5	30	

8 Literaturverzeichnis

- [1] G. Wittig, P. Raff, *Liebigs Ann. Chem.* **1951**, 573, 195-209.
- [2] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 560-568.
- [3] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakos, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7735-7741.
- [4] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1229-1234.
- [5] M. Gorlov, L. Kloo, *Dalton Trans.* **2008**, 2655-2666.
- [6] A. Eftekhari, *Energy Storage Mater.* **2017**, 9, 47-69.
- [7] J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3403-3412.
- [8] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc., Perk. Trans. 2* **1993**, 799-805.
- [9] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 677-685.
- [10] B. Györi, J. Emri, I. Fehér, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, 17-28.
- [11] E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12085-12088.
- [12] 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.
- [13] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2018**, 130, 14178-14221.
- [14] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116-2142.
- [15] M. Finze, E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, J. Hung, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2005**, 24, 5103-5109.
- [16] R. V. Honeychuck, W. H. Hersh, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2869-2886.
- [17] W. Beck, K. Suenkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405-1421.
- [18] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4696-4705.
- [19] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10268-10273.
- [20] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 248-250.
- [21] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8276-8283.
- [22] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245-250.
- [23] J. H. Golden, P. F. Mutolo, E. B. Lobkovsky, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5374-5375.
- [24] R. Appel, G. Eisenhauer, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 246-248.
- [25] L. Q. Hu, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5007-5010.

- [26] J. Foropoulos, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3720-3723.
- [27] M. Beran, J. Příhoda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 55-59.
- [28] K. Shelly, C. A. Reed, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3117-3118.
- [29] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133-139.
- [30] T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, *15*, 3776-3778.
- [31] T. J. Barbarich, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 289-331.
- [32] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490-502.
- [33] M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 4711-4740.
- [34] E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [35] W. Levason, D. Pugh, G. Reid, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 1677-1686.
- [36] A. B. A. Rupp, I. Krossing, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2537-2546.
- [37] J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508-3576.
- [38] K. Xu, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11503-11618.
- [39] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H.-K. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14326-14346.
- [40] R. Younesi, G. M. Veith, P. Johansson, K. Edström, T. Vegge, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1905-1922.
- [41] T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6635-6637.
- [42] S.-J. Lee, P. J. Shapiro, B. Twamley, *Organometallics* **2006**, *25*, 5582-5586.
- [43] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772-3789.
- [44] K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *219*, 93-98.
- [45] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732-7733.
- [46] 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.
- [47] C. Feldmann, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 2-2.
- [48] N. Luo, G. H. Miley, J. Mather, R. Burton, G. Hawkins, E. Byrd, F. Holcomb, J. Rusek, *J. Power Sources* **2008**, *185*, 356-362.
- [49] N. A. Choudhury, R. K. Raman, S. Sampath, A. K. Shukla, *J. Power Sources* **2005**, *143*, 1-8.
- [50] S. C. Amendola, P. Onnerud, M. T. Kelly, P. J. Petillo, S. L. Sharp-Goldman, M. Binder, *J. Power Sources* **1999**, *84*, 130-133.
- [51] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 3429-3435.
- [52] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra, L. R. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 199-204.

- [53] R. F. Borch, H. D. Durst, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3996-3997.
- [54] R. F. Borch, M. D. Bernstein, H. D. Durst, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2897-2904.
- [55] C. F. Lane, *Synthesis* **1975**, *1975*, 135-146.
- [56] R. O. Hutchins, N. R. Natale, *Org. Prep. Proced. Int.* **1979**, *11*, 201-246.
- [57] H. Yao, M. L. Kuhlman, T. B. Rauchfuß, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6256-6264.
- [58] C. Kerpen, J. A. P. Sprenger, L. Herkert, M. Schäfer, L. A. Bischoff, P. Zeides, M. Grüne, R. Bertermann, F. A. Brede, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2844-2848.
- [59] J. Landmann, F. Keppner, D. B. Hofmann, J. A. P. Sprenger, M. Häring, S. H. Zotnick, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2795-2799.
- [60] 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.
- [61] N. Ignatyev, J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze, DE102013009959A1, Merck Patent GmbH, **2013**.
- [62] W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345-354.
- [63] A. Schnurr, K. Samigullin, J. M. Breunig, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2011**, *30*, 2838-2843.
- [64] H. Vitze, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallographica Section E* **2012**, *68*, m1371.
- [65] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880-1881.
- [66] J. Geier, G. Pawelke, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6549-6554.
- [67] G. Pawelke, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 759-762.
- [68] A. A. Tyutyunov, V. E. Boyko, S. M. Igoumnov, *Fluorine Notes* **2011**, *1*.
- [69] P. T. Hennig, J. A. P. Sprenger, L. N. Schneider, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6110-6113.
- [70] L. Schneider, Bachelorarbeit, Universität Würzburg **2015**.
- [71] J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, L. N. Schneider, M. Finze, N. Ignatyev, DE102016009846A1, Merck Patent GmbH, **2015**.
- [72] P. Hennig, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität (Würzburg), **2015**.
- [73] H. Sun, S. G. DiMagno, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2050-2051.
- [74] D. P. Cox, J. Terpinski, W. Lawrynowicz, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3216-3219.
- [75] R. K. Sharma, J. L. Fry, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2112-2114.
- [76] B. Regelman, K. W. Klinkhammer, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1633-1638.
- [77] G. B. M. Vaughan, A. J. Mora, A. N. Fitch, P. N. Gates, A. S. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 79-84.
- [78] S. Beccaceci, J. S. Ogden, J. M. Dyke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2075-2082.
- [79] T. Clark, J. S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2008**, *14*, 689-697.

- [80] B. Dischler, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 653-663.
- [81] J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, N. Ignat'ev, M. Finze, *J. Fluorine Chem.* **2018**, *206*, 54-60.
- [82] D. J. Brauer, H. Bürger, Y. Chebude, G. Pawelke, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3972-3977.
- [83] K. Duda, A. Himmelspach, J. Landmann, F. Kraus, M. Finze, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13241-13244.
- [84] J. Sprenger, M. Finze, mündliche Mitteilung, **2019**.
- [85] J. Warneke, S. Z. Konieczka, G.-L. Hou, E. Aprà, C. Kerpen, F. Keppner, T. C. Schäfer, M. Deckert, Z. Yang, E. J. Bylaska, G. E. Johnson, J. Laskin, S. S. Xantheas, X.-B. Wang, M. Finze, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 5903-5915.
- [86] R. T. Boéré, J. Derendorf, C. Jenne, S. Kacprzak, M. Keßler, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, T. Vent-Schmidt, J. Warneke, S. Weber, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4447-4459.
- [87] P. Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* **1914**, *8*, 405-422.
- [88] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3264-3265.
- [89] J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 323-327.
- [90] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480-483.
- [91] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *792*, 792-793.
- [92] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123-150.
- [93] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621.
- [94] M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, *Chem. Rev.* **2017**.
- [95] N. Ignatyev, M. Schulte, J. Sprenger, M. Finze, W. Frank, WO2011085966, Merck Patent GmbH, **2011**.
- [96] J. A. P. Sprenger, *Dissertationsarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2010**.
- [97] J. A. P. Sprenger, M. Schäfer, N. Ignatiev, M. Finze, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *174*, 30-35.
- [98] H. Shinohara, K. Kawata, H. Yoshizaki, P. Kirsch, N. Ignatyev, W.-R. Pitner, M. Schulte, J. Sprenger, M. Finze, W. Frank, WO2011085967, Merck Patent GmbH, **2011**.
- [99] P. Barthen, W. Frank, N. Ignatiev, *Ionics* **2015**, *21*, 149-159.
- [100] S. Tsuzuki, W. Shinoda, H. Saito, M. Mikami, H. Tokuda, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10641-10649.
- [101] D. R. Linde, *Handbook of Chemistry and Physics*, 82 ed., CRC Press, New York, 6-182 - 6-186, **2001**.
- [102] N. V. Ignat'ev, M. Finze, J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, E. Bernhardt, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *177*, 46-54.
- [103] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [104] S. Dorbritz, W. Ruth, U. Kragl, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1273-1279.

- [105] Q.-G. Zhang, S.-S. Sun, S. Pitula, Q.-S. Liu, U. Welz-Biermann, J.-J. Zhang, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 4659-4664.
- [106] E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 6003-6011.
- [107] A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, E. Spohr, J. Ulstrup, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3351-3366.
- [108] A. Webber, G. E. Blomgren, in *Advances in Lithium-Ion Batteries* (Eds.: W. A. van Schalkwijk, B. Scrosati), Springer US, Boston, MA, **2002**, pp. 185-232.
- [109] F. Endres, in *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 218*, **2004**, p. 255.
- [110] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E. I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1165-1173.
- [111] P. Walden, in *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 54U*, **1906**, p. 129.
- [112] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, E. I. Izgorodina, A. P. Abbott, G. Annat, K. Fraser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4962-4967.
- [113] C. A. Angell, N. Byrne, J.-P. Belieres, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1228-1236.
- [114] H. C. Brown, *Tetrahedron* **1961**, *12*, 117-138.
- [115] H. Doucet, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 2013-2030.
- [116] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023-4078.
- [117] B. Peng, J. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 479-483.
- [118] N. C. Smythe, J. C. Gordon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 509-521.
- [119] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [120] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041-2045.
- [121] T. Ramnial, H. Jong, I. D. McKenzie, M. Jennings, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* **2003**, 1722-1723.
- [122] A. D. Phillips, P. P. Power, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2005**, *61*, o291-o293.
- [123] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413.
- [124] D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2021-2023.
- [125] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420.
- [126] G. Frenking, N. Holzmann, *Science* **2012**, *336*, 1394.
- [127] J. Monot, A. Solovyev, H. Bonin-Dubarle, É. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9352-9355.
- [128] R. Böser, L. C. Haufe, M. Freytag, P. G. Jones, G. Hörner, R. Frank, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6274-6280.

- [129] D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590-7592.
- [130] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810-8849.
- [131] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256-266.
- [132] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851-5855.
- [133] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7066-7071.
- [134] P. Janssen, B. Streipert, R. Krafft, P. Murmann, R. Wagner, L. Lewis-Alleyne, G.-V. Röschenthaler, M. Winter, I. Cekic-Laskovic, *J. Power Sources* **2017**, *367*, 72-79.
- [135] K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7020-7023.
- [136] K. Junold, C. Burschka, R. Bertermann, R. Tacke, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9401-9413.
- [137] S. Parsons, C. Tang, A. J. Downs, *CSD Communication* **2015**, DOI: 10.5517/cc1jm3x5.
- [138] M. Lutz, A. L. Spek, A. Azghay, J. C. Slootweg, *CSD Communication* **2013**, DOI: 10.5517/cct0l2g.
- [139] M. Van Overschelde, E. Vervecken, S. G. Modha, S. Cogen, E. Van der Eycken, J. Van der Eycken, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6410-6415.
- [140] M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629-4631.
- [141] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1975**, *106*, 1235-1257.
- [142] R. D. Chambers, H. C. Clark, C. J. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5298-5301.
- [143] G. Pawelke, F. Heyder, H. Bürger, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, 1-4.
- [144] D. J. Brauer, H. Bürger, G. Pawelke, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 305-317.
- [145] G. Pawelke, H. Bürger, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 147-174.
- [146] G. Pawelke, H. Bürger, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 243-266.
- [147] D. J. Brauer, H. Bürger, R. Hübinger, G. Pawelke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 679-686.
- [148] N. Y. Adonin, H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Organometallics* **2007**, *26*, 2420-2425.
- [149] A. Abo-Amer, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, P. Fritzen, H.-J. Frohn, C. Steinberg, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1771-1778.
- [150] P. Fritzen, Dissertationarbeit, Universität Duisburg-Essen **2003**.
- [151] N. Schopper, M. Finze, private Mitteilung, **2019**.
- [152] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6581-6591.
- [153] V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225-255.
- [154] M. A. Beckett, D. S. Brassington, P. Owen, M. B. Hursthouse, M. E. Light, K. M. A. Malik, K. S. Varma, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 7-11.

- [155] M. A. Beckett, D. S. Brassington, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 530-533.
- [156] W. Schlenk, *Methoden der Organischen Chemie, Vol. 3*, Georg Thieme Verlag, Wuppertal, **1924**.
- [157] A. Stock, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1921**, *54A*, 142.
- [158] H. Willner, *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie*, Wuppertal, **2004**.
- [159] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5 ed., Butterworth-Heinemann (Elsevier), **2003**.
- [160] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [161] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516-3526.
- [162] R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadieu, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2957-2960.
- [163] J. Berthel, Dissertationarbeit, Julius-Maximilians-Universität (Würzburg), **2017**.
- [164] 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.
- [165] G. M. Sheldrick, *SHELXT, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **2014**.
- [166] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica* **2008**, *A64*, 112-122.
- [167] SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [168] SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [169] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [170] Diamond 4.5.2, K. Brandenburg, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1997-2018**.
- [171] Gaussian 09, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Xi, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, M. B. F. Ogliaro, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, USA, **2009**.
- [172] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review A* **1965**, *140*, 1133-1138.
- [173] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785-789.

- [174] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [175] J. W. Finley, P. J. Stephens, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1995**, *357*, 225-235.

Publikationen

Publikationen in Fachjournalen/Patente:

„The pentafluoroethyltrihydroborate anion: from shock sensitive salts to stable room temperature ionic liquids”

P. T. Hennig, J. A. P. Sprenger, L. N. Schneider, N. V. Ignat'ev and M. Finze

Chem. Commun. **2019**, 55, 6110–6113.

„Carba-closo-dodecaboranylethynyl ligands facilitating luminescent reversed charge-transfer excited states in gold/silver complexes”

Michael Hailmann, Benjamin Hupp, Alexander Himmelspach, Fabian Keppner, Philipp T. Hennig, Rüdiger Bertermann, Andreas Steffen and Maik Finze

Chem. Commun. **2019**, 55, 9351–9354.

„Cyanohydroborate Anions: Synthesis, Salts, and Low-viscosity Ionic Liquids”

Lisa A. Bischoff, Michael Drisch, Christoph Kerpen, Philipp T. Hennig, Johannes Landmann, Jan A. P. Sprenger, Rüdiger Bertermann, Matthias Grüne, Qinqin Yuan, Jonas Warneke, Xuebin Wang, Nikolai Ignat'ev, and Maik Finze

Chem. Eur. J. **2019**, 25, 3560–3574.

„Chlorocyanoborates: Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization, and Properties of Ionic Liquids“

Lisa A. Bischoff, Jan A. P. Sprenger, Philipp T. Hennig, Nikolai V. Ignat'ev, and Maik Finze

Z. Anorg. Allg. Chem. **2018**, 644, 1285–1292.

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

Johannes Landmann, Jan A. P. Sprenger, Philipp T. Hennig, Rüdiger Bertermann, Matthias Grüne, Frank Würthner, Nikolai V. Ignat'ev, and Maik Finze

Chem. Eur. J. **2018**, 24, 608–623.

“Borylation of Fluorinated Arenes with the Boron-centered Nucleophile $B(CN)_3^{2-}$ – a Unique Entry to Aryltricyanoborates”

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

„Fluoralkylhydrido- und Fluoralkylcyanohydridoborate“

J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, L. N. Schneider, N. Ignatiev, M. Finze
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt (Germany)
DE102016009846A1, **22.02.2018 (16.08.2016)**.

Posterbeiträge auf Fachtagungen:

“Perfluoroalkylhydridoborane adducts”

P. T. Hennig, J. A. P. Sprenger, L. N. Schneider, N. V. Ignat'ev, M. Finze
22nd International Symposium on Fluorine Chemistry, Juli **2018**, Oxford (UK).

“Perfluoroalkylhydridoborane adducts”

P. T. Hennig, J. A. P. Sprenger, L. N. Schneider, N. V. Ignat'ev, M. Finze
Summer School on Fluorine Chemistry, Juli **2018**, Würzburg.

“Perfluoroalkylhydridoborates”

P. T. Hennig, J. A. P. Sprenger, L. N. Schneider, N. V. Ignat'ev, M. Finze
Summer School on Catalysis and Organometallic Synthesis, Juli **2017**, Würzburg.

Vorträge auf Fachtagungen:

“Perfluoroalkylhydridoborates and -boranes: Synthesis and surprising properties”

P. T. Hennig, J. A. P. Sprenger, L. N. Schneider, N. V. Ignat'ev, M. Finze
18. Deutscher Fluortag, September **2018**, Schmitten.

“Fluorinated Boron-based Building Blocks: Weakly Coordinating Anions, Borane-Adducts and More”

P. T. Hennig, J. A. P. Sprenger, L. N. Schneider, N. V. Ignat'ev, M. Finze

Merck-Doktoranden/Post-Doc-Seminar, Merck KGaA, März **2018**, Darmstadt.

“Synthesis of Pentafluoroethyltrihydridoborate: reactive compounds and cyano derivatives”

P. T. Hennig, J. A. P. Sprenger, L. N. Schneider, N. V. Ignat'ev, M. Finze

47. Borchemikertreffen, **2017**, Lichtenfels.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Maik Finze bedanken, dass ich nicht nur meine Masterarbeit, sondern auch meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen durfte. Danke Maik, dass ich die Möglichkeit hatte, in deinem Arbeitskreis zu forschen und viele neue Kenntnisse dazulernen durfte. Danke, für deine stets „offene Tür“, die Hilfestellungen und Unterstützung sowie die lehrreichen Diskussionen mit dir. Auch ein großes Dankeschön dafür, dass ich an nationalen und internationalen Tagungen und Seminaren teilnehmen durfte.

Ein weiterer Dank gilt Dr. Jan A. P. Sprenger, bei dem meine Zeit im Arbeitskreis Finze in Form eines Praktikums begonnen hat. Du hast damals nicht nur sehr viele Erfahrungen der Borat-Chemie mit mir geteilt, sondern auch meine Begeisterung für diese Chemie in mir geweckt. Ich danke dir an dieser Stelle für die Diskussionen und Ideen sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Außerdem danke ich dir für die Durchführung der Viskositäts- und DSC-Messungen.

Ich möchte mich weiterhin bei meinen Bachelorstudenten Nils Schopper und Ludwig Zapf bedanken. Ihr habt nicht nur mit eurer Bachelorarbeit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, sondern mich auch als wissenschaftliche Hilfskräfte darüber hinaus im Labor unterstützt. Nicht nur über die vielen Ideen und Diskussionen im Rahmen der Forschung, sondern über die entstandene Freundschaft mit euch beiden freue ich mich besonders.

Ich möchte mich bei Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer und Laura Wolz für das Aufnehmen vieler NMR-Spektren und Sondermessungen bedanken. Insbesondere für die Unterstützung bei der Simulation von NMR-Spektren und das Durchführen vieler DOSY-NMR-Messungen, bei denen wir viele Tage zusammen verbracht haben. Ich habe diese Zeit sehr genossen und dabei viel gelernt. Ich danke Lisa Bischoff für das Aufnehmen der Raman-Spektren und Fabian Keppner für das Durchführen der Reaktionen in aHF. Außerdem danke ich Dr. Nikolai Ignat'ev für die Hinweise und Tipps bei den CV-Messungen. Ein weiterer Dank gilt Dr. Krzysztof Radacki und Dr. Alexandra Friedrich, welche mir das Messen und Lösen von Kristallstrukturen beigebracht haben. Bei Sabine Timmroth und Liselotte Michels möchte ich mich für die Messungen der Elementaranalysen bedanken. Des Weiteren danke ich den beiden Glasbläsern Berthold Fertig und Bernhard Werner für die schnellen Reparaturen bei defekten Vakuumlinien und das Anfertigen von Spezialapparaturen sowie Herrn Reinhart, Herrn Ruf und Herrn Obert aus der Werkstatt. Außerdem danke ich Leon N. Schneider für sein

Engagement, die Arbeitsabläufe im Arbeitskreis stets zu optimieren, die Wartung von Geräten sowie die sehr professionelle Erstellung und Gestaltung der Abbildungen unserer Vakuumlinien und Glasgeräte.

Ich möchte mich außerdem für das Korrekturlesen dieser Arbeit bei Dr. Jan A. P. Sprenger, Dr. Tatjana Ribbeck, Jarno Riefer, Raphael Wirthensohn, Ludwig Zapf, Heike und Dr. Thomas Hennig sowie Denise Schiwon bedanken.

Dem ganzen Arbeitskreis Finze (Dr. Jan A. P. Sprenger, Raphael Wirthensohn, Jarno Riefer, Nils Schopper, Ludwig Zapf, Leon N. Schneider, Tobi Bischof, Lisa Bischoff, Steffen Föhrenbacher, Jiang He, Fabian Keppner, Tanja Knuplez, Roland Graf, Laura Wolz und Manuel Weber) danke ich für die schöne Zeit, die ich mit euch hatte, und die gute Zusammenarbeit. Insbesondere bei Raphael und Jarno möchte ich mich für die Zusammenarbeit im Labor und die seit Beginn unseres Studiums 2009 anhaltende Freundschaft bedanken. Den ehemaligen Mitgliedern des AK-Finze (Dr. Landmann, Dr. Drisch, Dr. Duda, Dr. Häring, Dr. Kerpen, Dr. Hailmann und Dr. Konieczka) danke ich für die lehrreichen Tipps und das offene Ohr für Fragen. Besonders hervorheben möchte ich meine Kollegen des ehemaligen Labors 306 (Dr. Landmann, Dr. Drisch und später auch Jarno Riefer). Ich hatte immer eine super Zeit mit euch bei guter Musik, meist ausgelassener Stimmung und dem einen oder anderen Bierchen zum Feierabend. Ich möchte weiterhin dem Arbeitskreis Radius (Andreas Hock, Mirjam Krauß, Katharina Lubitz, Laura Kühn, Maximilian Kuntze-Fechner, Michael Philipp und Lukas Tendera) für die Bereitstellung diverser Carbene danken und für die schöne Zeit, die wir im 3.Stock des Altbaus der IAC hatten. Darüber hinaus ein Dankeschön an die aktuelle Crew des Kaffeeraums Radius (Katha, Laura, Andy, Mirjam, Tatjana, Jarno, Raphael und Ludwig) für die schöne Zeit beim Mittagessen. Die Gespräche und den Gossip des Hauses werde ich sicherlich vermissen.

Zu guter Letzt möchte ich ganz besonders meinen Eltern für die Unterstützung während meines gesamten Studiums danken. Ihr habt mich nicht nur finanziell unterstützt, sondern auch in den schweren Zeiten des Studiums immer an mich geglaubt.

Ein weiterer besonderer Dank geht an Denise! Du hast mich nicht nur während der anstrengenden letzten Monate bei der Erstellung dieser Arbeit sehr geduldig ertragen, sondern hast mich immer motivierend unterstützt und mir den Rücken freigehalten. Danke, dass du da bist!