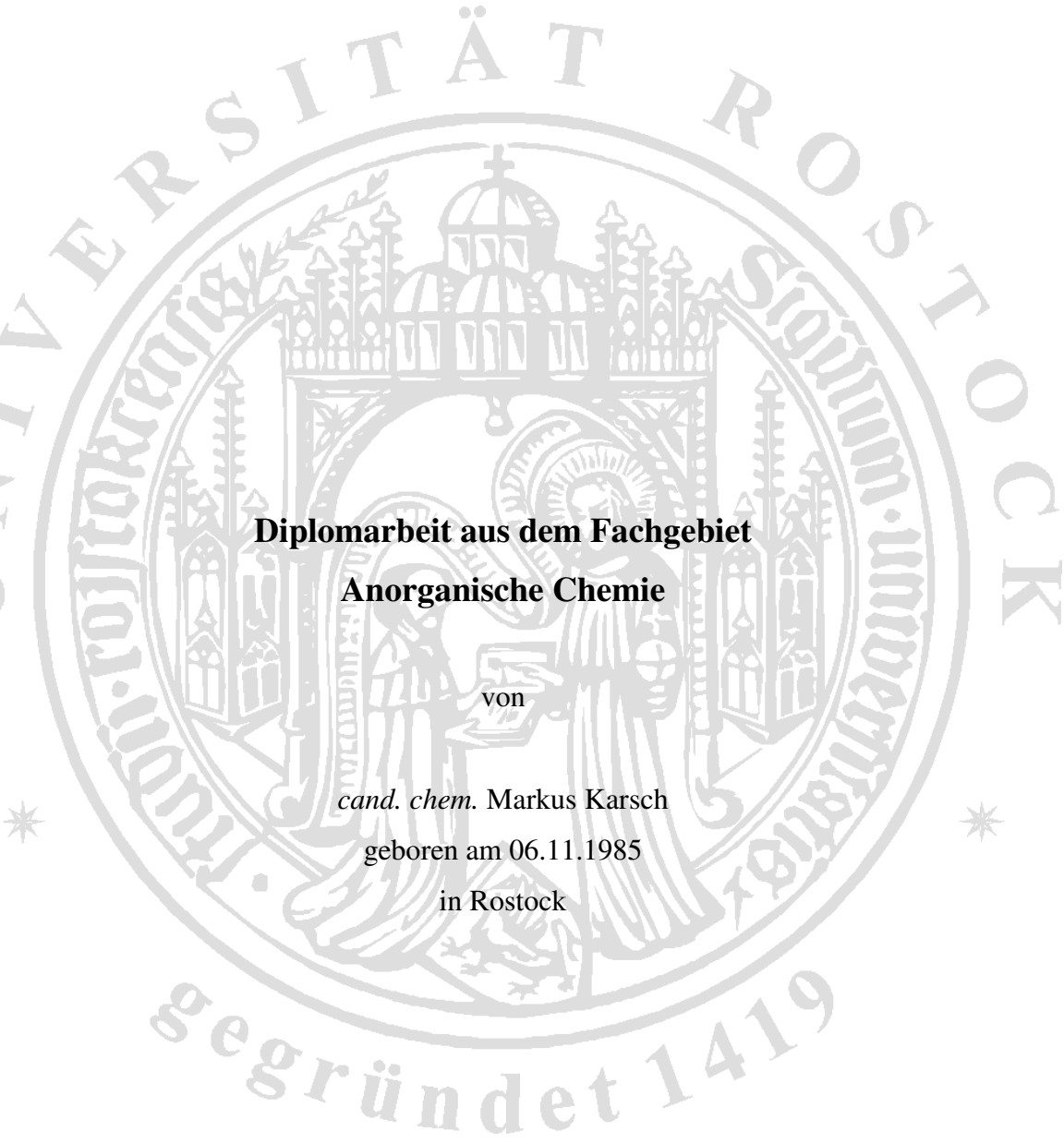
Synthese neuer schwach koordinierender Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen



Diplomarbeit aus dem Fachgebiet

Anorganische Chemie

von

cand. chem. Markus Karsch

geboren am 06.11.1985

in Rostock

für die Diplomhauptprüfung in der Chemie an der

Universität Rostock

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Anorganische und Elementorganische Chemie der Universität Rostock von Oktober 2009 bis Juli 2010 unter der Betreuung von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz

2. Gutachter: Dr. Jörg Harloff

Erklärung

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass die vorliegende Arbeit selbstständig von mir angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst wurde. Keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen wurden dazu verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den 19. Juli 2010

Markus Karsch

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Axel Schulz für die Vergabe des interessanten Themas, der Bereitstellung des Labors, den informativen und hilfreichen Gesprächen und das in mich gesetzte Vertrauen.

Bedanken möchte ich mich bei Martin Becker und Karsten Voß, die mich herzlich in ihrem Labor aufgenommen und mich bei meinen Arbeiten unterstützt haben. Ganz besonders möchte ich mich bei Karsten bedanken, der mich in das Themengebiet eingearbeitet hat und mir mit Ratschlägen und tatkräftiger Unterstützung zur Seite stand.

Herrn Dr. Alexander Villinger gilt ausdrücklicher Dank für die Vermessung der Einkristalle und die Verfeinerung der Röntgenstrukturen. Herrn Dr. Ronald Wustrack möchte ich für die Bereitstellung und Einrichtung benötigter Software danken.

Meinen Dank möchte ich auch allen weiteren Mitarbeitern im Arbeitskreis Schulz für die freundliche Aufnahme und der hilfreichen Unterstützung aussprechen.

Des Weiteren möchte ich mich bei der analytischen Abteilung des Hauses bedanken. Bei Frau Pries für die Durchführung der Elementaranalysen, bei Frau Weihs für die Anfertigung der IR-Spektren, bei Herrn Dr. Michalik, Frau Schimanski und Frau Goronzi für die Anfertigung der NMR-Spektren und bei Herrn Thomas für die Vermessung der Raman-Proben.

Meinen Freunden und Kommilitonen danke ich für die schöne Zeit die sie mir in den letzten 5 Jahren trotz anstrengenden Studiums bereitet haben.

Vor allem danke ich aber meinen Brüdern und meinen Eltern, die mich finanziell und moralisch unterstützt haben und ohne die das Studium nicht möglich gewesen wäre.

Herzlichen Dank!

Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ und $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$, die als Ausgangsverbindungen für die Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen Verwendung finden. Diese werden aus $LiAlH_4$ bzw. $NaBH_4$ und $HO–C_6H_4–CN$ hergestellt.

Im zweiten Teil wird auf die Umsetzung der schon zuvor eingesetzten Hydride und $HO–C_6F_4–CN$, das im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und vollständig charakterisiert wurde, eingegangen. Aus der Umsetzung mit $LiAlH_4$ konnte das $Li[Al(O–C_6F_4–CN)_4]$ erhalten und vollständig charakterisiert werden, während aus der Umsetzung mit $NaBH_4$ nur das Zersetzungsprodukt $Na(O–C_6F_4–CN)$ durch Einkristallröntgenstrukturanalytik nachgewiesen werden konnte. Die Ausgangsverbindungen, die jeweils 4 terminale Cyano-Gruppen besitzen, stellen dabei die Lewis-basische Komponente für die Synthese der Addukt-Anionen dar. Als Lewis-Säure wurde Tris(pentafluorphenyl)boran verwendet.

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese des $B(C_6F_5)_3$ und dessen Umsetzung mit den drei Ausgangsverbindungen. Es ergaben sich dabei nicht erwartete, aber hoch interessante Produkte. Aus der Umsetzung des $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ mit $B(C_6F_5)_3$ im Überschuss konnte das Fragment $(THF)_2Al\{O–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3\}_3$ isoliert und charakterisiert werden. Aus der Umsetzung von $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ mit $B(C_6F_5)_3$ wurde $[(F_5C_6)_3B·O–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3]^-$ erhalten. Die Umsetzung von $Li[Al(O–C_6F_4–CN)_4]$ mit vier Äquivalenten $B(C_6F_5)_3$ ergab das Tri-Addukt $Li[\{NC–C_6F_4–O\}Al\{O–C_6F_4–CN·B(C_6F_5)_3\}_3]$, in dem die vierte CN-Gruppe vom Kation koordiniert wird. Zudem wurde die Hydrolyseempfindlichkeit untersucht, indem nach der Umsetzung des $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ mit 4 Äquivalenten $B(C_6F_5)_3$ das Reaktionsgemisch an der Luft aufbewahrt wurde. Dabei konnten kristalline Nadeln der Verbindung $HO–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3$ erhalten werden.

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung 1

2. Einleitung 3

2.1. Schwach koordinierende Anionen 3

2.2. Addukt-Anionen 6

2.3. Konzept der Addukt-Anionen 8

3. Ergebnisse und Diskussion 11

3.1. Darstellung von $[E(O–C_6H_4–CN)_4]^-$ (E = Al, B) 11

3.1.1. $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$ 12

3.1.2. $[B(O–C_6H_4–CN)_4]^-$ 15

3.2. Darstellung von $[E(O–C_6F_4–CN)_4]^-$ (E = Al, B) 19

3.2.1. $HO–C_6F_4–CN$ 20

3.2.2. $[Al(O–C_6F_4–CN)_4]^-$ 23

3.2.3. Versuch der Synthese von $Na[B(O–C_6F_4–CN)_4]$ 26

3.3. Umsetzung mit Tris(pentafluorphenyl)boran 29

3.3.1. Tris(pentafluorphenyl)boran 32

3.3.2. $Al\{O–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3\}_3$ 34

3.3.3. $[(F_5C_6)_3B·O–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3]^-$ 37

3.3.4. $[\{NC–C_6F_4–O\}Al\{O–C_6F_4–CN·B(C_6F_5)_3\}_3]^-$ 39

3.3.5. $HO–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3$ 41

3.4. Zusammenfassung und Perspektiven 43

4. Experimenteller Teil 45

4.1. Allgemeine Informationen 45

4.2. Darstellung und analytische Daten zu den Verbindungen 47

5. Anhang 59

5.1. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik 59

5.2. Abbildungsverzeichnis 65

5.3. Tabellenverzeichnis 67

5.4. Literaturverzeichnis 68

Abkürzungsverzeichnis

ATR	attenuated total reflection	***m***	*meta*
bzw.	beziehungsweise	**Me**	Methyl
BMIm	1-Butyl-3-methylimidazolium	**MHz**	Megahertz
d	Bindungslänge	**mL**	Milliliter
CH_2Cl_2	Dichlormethan	**mmol**	Millimol
CH_3CN	Acetonitril	***n*-BuLi**	*n*-Butyllithium
d	Dublett	**NMR**	nuclear magnetic resonance
dd	doppel Duplett	***o***	*ortho*
δ	chemische Verschiebung	***p***	*para*
DSC	Differential Scanning Calorimetry	**Ph**	Phenyl
equiv.	Äquivalente	**ppm**	parts per million
EMIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium	**q**	Quartett
Et	Ethyl	**RT**	Raumtemperatur
Et_2O	Diethylether	**s.**	siehe
et al.	et alii / et aliae	**s**	Singulett (NMR), strong (IR)
etc.	et cetera	**Smp.**	Schmelzpunkt
h	Stunde	**T**	Temperatur
Hz	Hertz	**t**	Triplett
***i*-Pr**	*iso*-Propyl	**^{t}BuOH**	*tert*-Butanol
IR	Infrarot	**THF**	Tetrahydrofuran
J	Kopplungskonstante	**vgl.**	vergleiche
LB	Lewis-Base	**vs**	very strong
LM	Lösemittel	**w**	weak
LS	Lewis-Säure	**WCA**	weakly coordinating anion
m	Multiplett (NMR), medium (IR)	**z. B.**	zum Beispiel

1. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, neue schwach koordinierende Anionen zu synthetisieren und Erkenntnisse über ihre Stabilität und ihre Nukleophilie zu gewinnen. Dabei sollen zunächst Anionen mit mehreren terminalen, Lewis-basischen Gruppen synthetisiert werden. Diese stellen das Grundgerüst der schwach koordinierenden Anionen dar, die dann durch eine Umsetzung mit einer starken und sterisch anspruchsvollen Lewis-Säure erhalten werden. So sollen durch Variation des zentralen Elements und der Lewis-basischen Gruppen neue schwach koordinierende Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen erhalten werden, bei denen sich die negative Ladung über eine größtmögliche Oberfläche verteilt.

2. Einleitung

2.1. Schwach koordinierende Anionen

Bei schwach koordinierenden Anionen (engl. weakly coordinating anions = wca's) handelt es sich um Anionen, die trotz ihrer negativen Ladung eine geringe Basizität aufweisen. Zudem verfügen sie über die Eigenschaft die Ladung über eine größtmögliche Oberfläche zu delokalisieren und chemisch inert zu sein.

Das Interesse an schwach koordinierenden Anionen ist, dank ihrer zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten, in den letzten Jahrzehnten rasant gestiegen. Anfangs war der Begriff „noncoordinating anion" noch sehr gebräuchlich und bezeichnete ein komplexes Anion, in dem die Ladung durch Mesomerie stabilisiert wird, wie beispielsweise in $[CF_3SO_3]^-$, $[BF_4]^-$, $[ClO_4]^-$, $[AlX_4]^-$, oder $[MF_6]^-$ (X = Cl-I; M = P, As, Sb, etc.).[1] Durch den immer gebräuchlicheren Einsatz der Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte sich jedoch, dass auch diese „noncoordinating anions" relativ starke Wechselwirkungen zu Kation aufweisen.[2] Jedoch machte sich ihr positiver Einfluss in der Katalyse, als Gegenion zu den zumeist kationischen Katalysatorkomplexen bei der Olefinpolymerisation, bemerkbar. Dadurch waren sie nicht mehr nur im Fokus der Grundlagenforschung[3], sondern auch für die angewandte Chemie[4] von Interesse. Somit fanden sie Anwendung bei der Synthese neuer ionischer Flüssigkeiten, deren Anwendungsbereich von Elektrolyten über Reaktionsmedien, bis hin in Solarzellen oder Brennstoffzellen reicht.[1,5,6,7,8]

Durch ihre Weiterentwicklung, bei der die Oberfläche gezielt vergrößert wurde, entstanden eine Reihe neuer WCA's, wie z.B. die Borat-Anionen (z.B. $[B(C_6F_5)_4]^-$)[9], die Carborate (z.B. $[CB_{11}H_6X_6]^-$-Ion mit X = Cl, Br)[3a,10,11,12,13], Alkoxy- und Aryloxymetallate (z.B. $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$)[14] und Teflat-basierte Anionen (z.B. $[M(OTeF_5)_6]^-$ mit M = As, Sb, Bi, Nb)[15,16,17], die eine geringe Nukleophilie, chemisch-inertes Verhalten aufweisen.

Für die anorganische Grundlagenforschung ist der schwach koordinierende Charakter insofern wichtig, als dass mit den WCA's hochreaktive Kationen, wie zum Beispiel $[CX_3]^+$-Ionen mit X = Cl, Br, I[18,19], stabilisiert werden oder auch schwach gebundene Komplexe, wie beispielsweise das $[Ag(P_4)_2]^+$-Ion[20,21,22], isoliert werden können.

Im Folgenden wird auf die vier oben genannten Gruppen von WCA's eingegangen, von denen typische Vertreter in Abbildung 1 dargestellt sind.

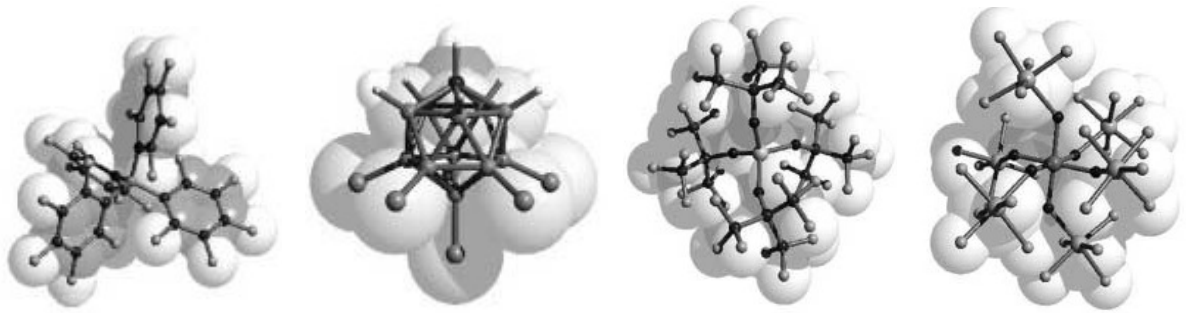


Abbildung 1. Molekülstruktur der Ionen $[B(C_6F_5)_4]^-$, $[CB_{11}H_6Cl_6]^-$, $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ und des $[As(OTeF_5)_6]^-$ als Überlagerung einer *ball-and-stick*- und *space-filling*-Darstellung.

Borat-Anionen besitzen ihren Ursprung im $[BF_4]^-$-Anion, das noch heute ein häufig verwendetes Gegenion für Katalysator-Kationen ist, zum Beispiel in Rh-Katalysatoren für Hydrierungsreaktionen. Ein einfacher Austausch der Fluoratome mit Phenylresten führt zwar zu größeren Anionen, allerdings besitzt es eine relativ große Nukleophilie und zeigt Hydrolyseempfindlichkeit.[23] Dieses Problem konnte mit fluorierten Phenylresten umgangen werden, was zu den Anionen $[B(C_6F_5)_4]^-$[9a] und $[B(C_6H_3\text{-}3,5\text{-}(CF_3)_2)_4]^-$[24] führte, die kommerziell erhältlich sind und ebenfalls in der homogenen Katalyse eingesetzt werden.[3] Ausgehend von den Boraten konnten mit anderen Hauptgruppe-3-Elementen Anionen der Klasse $[M(C_6F_5)_4]^-$ synthetisiert werden, wobei die Aluminate im Vergleich zu den Gallaten nicht nur hydrolyseempfindlich sind, sondern auch explosiv sein können.[25,26]

Carborate sind die Anionen der Carborane, die erstmals in den 60er Jahren von Knoth *et al.* hergestellt und publiziert wurden.[27,28] Es handelt sich dabei um Bor-Kohlenstoff-Cluster von denen die mit einer Ikosaederstruktur am stabilsten sind. Aus den Carboranen können durch Lithiierung oder Umsetzung mit starken Basen die Carborate synthetisiert werden. Auch wenn die exohedralen B-H-Einheiten schon schwach koordinierend sind, zeigte sich später, dass eine Halogenierung die Carborate stabiler und weniger nukleophil macht. Bei Untersuchungen aller bekannten Carborat-Verbindungen mit $i\text{Pr}_3\text{-Si}^+$ als Gegenion zeigte sich, dass das von Strauss *et al.* synthetisierte $[1\text{-R-}CB_{11}F_{11}]^-$ (R = Me, Et, etc.)[29,30] am schwächsten gebunden ist.[31] In der Grundlagenforschung sind diese Anionen von besonderer Bedeutung, da sie außergewöhnlich stabil sind. So wurden

unter anderem damit schon die freie Brönstedt-Säure [32], Fulleren-Ionen HC_{60}^+ und C_{60}^+ [33], Aluminium-Ionen des Typs $[AlEt_2]^+$ [34] und protonierte Benzol- und Toluol-Salze[32] isoliert.

Alkoxy- und Aryloxyaluminate gehen auf die Arbeiten von Strauss *et al.* zurück, dem es im Jahr 1996 gelang das Aluminat $[Al\{OC(Ph)(CF_3)_2\}_4]^-$ [35] zu synthetisieren. Von den Aluminaten gibt es seitdem eine ganze Reihe von (schwach koordinierenden) Anionen, die aus dem $LiAlH_4$ und den, zumeist fluorierten, Alkoholen hergestellt werden können:

$$LiAlH_4 + 4\ HOR_F \rightarrow Li[Al(OR_F)_4] + 4\ H_2$$

Dabei hat sich das im Jahr 2001 von Krossing *et al.* publizierte $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ [36] als besonders stabil und schwach koordinierend erwiesen. Anhand der Silberverbindungen wurde belegt, dass es sogar weniger nukleophil ist als das Carborat-Anion $[CB_{11}H_6Cl_6]^-$.[36] Die Stabilität des Anions lässt sich darauf zurückführen, dass das Sauerstoffatom von den perfluorierten Isopropylresten elektronisch stabilisiert und sterisch gut abgeschirmt wird, wodurch sogar eine Handhabung in Salpetersäure ohne Hydrolyse der Alkoxygruppe möglich ist.[36] Mit dem $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ konnten schwache Lewis-Base-Komplexe des Ag^+-Kations mit P_4,[37] P_4S_3,[38] S_8 [39] und C_2H_4 [40] dargestellt werden. Zudem zeigte sich seine chemische Robustheit gegenüber starken elektrophilen, wie beispielsweise $[PX_4]^+$, $[P_2X_5]^+$, $[P_5X_2]^+$ [41] und $[CI_3]^+$.[42] Weitere, aber weniger stabile, Alkoxy- und Aryloxymetallate sind die $[M(OC_6F_5)_6]^-$ Anionen mit M = Nb oder Ta.[43]

Teflate sind anionische Komplexe, bei denen basierend auf $[BF_4]^-$ und $[MF_6]^-$ das Fluor durch die größere $OTeF_5$-Gruppe ersetzt wurde, um die Anionen $[B(OTeF_5)_4]^-$ [44] und $[M(OTeF_5)_6]^-$ (M = As,[45] Bi,[45] Sb,[45][46][47] Nb[46][48]) zu bilden. Gezeigt hat sich, dass die Anionen mit der Koordinationszahl 6 eine größere Stabilität gegenüber starken Elektrophilen besitzen, während die entsprechende Borverbindung in Gegenwart von Ag^+-Kation eine $[OTeF_5]^-$-Gruppe abspaltet.[44] Mit den Boraten, Arsenaten und Antimonaten konnten jedoch Kationen, wie beispielsweise $[Ag(CO)_2]^+$,[49] $[AsX_4]^+$,[50] und $[SbX_4]^+$ [51] stabilisiert und isoliert werden.

2.2. Addukt-Anionen

Die ersten Darstellungen von Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen gehen auf das Jahr 1969 zurück in dem erstmals die Synthese des $[As_2F_{11}]^-$ beschrieben wurde. Diese gelang, als bei der Herstellung des Hexafluoroarsenats ein Überschuss an AsF_5, einer starken Lewis-Säure, zu einer HF-Lösung gegeben wurde. Es erfolgte eine Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Bildung, bei der die noch vorhandene basische Funktionalität des Hexafluoroarsenats zur weiteren Umsetzung mit dem überschüssigen AsF_5 führte. Die Struktur des $[As_2F_{11}]^-$ wurde jedoch erst ungefähr 30 Jahre später von Minkwitz *et al.* durch Einkristallröntgenstrukturanalyse von der Verbindung $(MeS)_2CSH^+As_2F_{11}^-$ aufgeklärt.[52,53]

Die selbe Darstellung gelang anschließend für die entsprechenden Antimon-Verbindungen, die im Vergleich zu den Arsenaten eine deutlich größere Oberfläche besitzen. Dabei konnte mit den Anionen $[Sb_3F_{16}]^-$ [54] und $[Sb_4F_{21}]^-$,[55] (siehe Abbildung 2) die im Vergleich zum Di-Antimonat stabiler gegenüber elektrophilen Angriffen sind, im Jahr 1968 von Edwards *et al.* ein Salz mit $[Br_2]^+$ [56] und im Jahr 1997 von Drews *et al.* die Verbindung mit $[Xe_2]^+$ [55] als Gegenion synthetisiert und sogar die Molekülstruktur anhand von Kristallen bestimmt werden. Gezeigt hat sich vor allem, dass die Größe der Anionen $[M_nF_{5n+1}]^-$ entscheidend für die Nukleophilie ist. Je größer die Anionen, desto schwächer ist deren Nukleophilie, d.h. deren koordinierender Charakter.

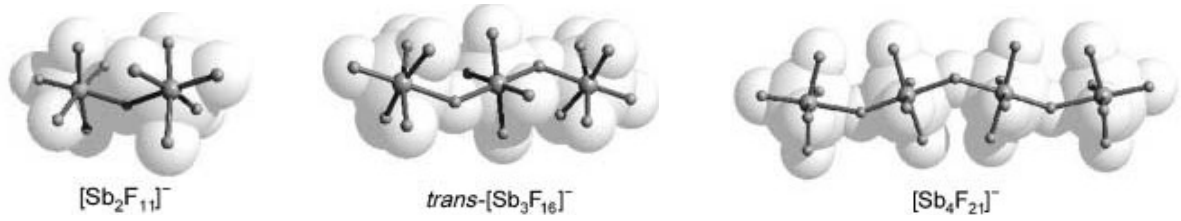


Abbildung 2. Molekülstrukturen der größer werdenden Antimonat-Anionen als Überlagerung von *ball-and-stick* und *space-filling* Darstellung.

Eine einfachere Methode, um aus starken Lewis-Basen WCA's zu erhalten, ist die Umsetzung mit einer starken und sterisch anspruchsvollen Lewis-Säure, wie beispielsweise dem Tris(pentafluorphenyl)boran. Die starke Azidität unter Bildung schwach koordinierender Anionen ist seit 1966 bekannt, als Park *et al.* beobachteten, dass $B(C_6F_5)_3$ eine Methylgruppe von einem Gruppe-14-Metallocen abstrahierte und neben dem aktiven Polymerisationskatalysator das $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ bildete.[57,58] Seitdem wurden verschiedene

perfluorierte Boran-Organyle synthetisiert, bei denen die Phenylgruppen partiell oder vollständig durch 2-Perfluorbiphenyl[59] und 2-Perfluornaphthyl[60] ersetzt wurden.

Die simple Darstellung mit kleinen harten Lewis-Basen und 2 Äquivalenten des $B(C_6F_5)_3$, wie sie von Bochmann *et al.* 1999 publiziert wurde, führte zu den Donor-Akzeptor-Komplexen des Typs $[(F_5C_6)_3B(\mu\text{-}X)B(C_6F_5)_3]^-$ (mit X = CN,[61] NH_2[62]) in fast quantitativen Ausbeuten. Weitere interessante Boran-Addukte wurden mit $[Ni(CN)_4]^{2-}$ und dem Imidazolyl-Anion [63,64] synthetisiert.

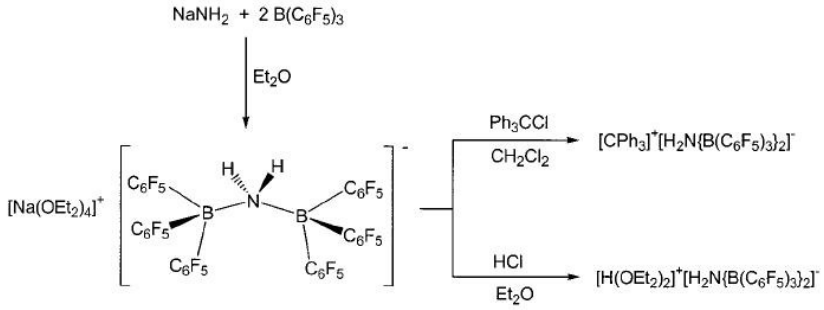


Abbildung 3. Übersicht zur Darstellung des $[(F_5C_6)_3B(\mu\text{-}NH_2)B(C_6F_5)_3]^-$ und Folgereaktionen.

Die hohe Stabilität der dativen Bindung hat sich dabei in einigen Testreaktionen bewährt. Beispielsweise konnten bei der Umsetzung des $Na^+[(F_5C_6)_3B(\mu\text{-}NH_2)B(C_6F_5)_3]^-$ mit HCl in Et_2O keine Zersetzungsprodukte, wie NaCl, $H_3N{\cdot}B(C_6F_5)_3$ und $Et_2O{\cdot}B(C_6F_5)_3$, die man erwarten könnte, sondern das Salz $[H(OEt_2)_2]^+[(F_5C_6)_3B(\mu\text{-}NH_2)B(C_6F_5)_3]^-$ erhalten werden. Durch Kationenaustausch wurde das $[CPh_3]^+[(F_5C_6)_3B(\mu\text{-}NH_2)B(C_6F_5)_3]^-$ erhalten, das für längere Zeit an der Luft aufbewahrt werden konnte, ohne das Hydrolyse eintrat (siehe Abbildung 3).[61a]

2.3. Konzept der Addukt-Anionen

Nach einem bestimmten Konzept, basierend auf den Vorarbeiten von Bochmann *et al.* wurden 2009 von unserer Arbeitsgruppe neue schwach koordinierende Addukt-Anionen synthetisiert und publiziert.[65] Dieses Konzept beinhaltet einen schematischen Aufbau der Addukt-Anionen, wie in Abbildung 4 dargestellt ist, nach dem es drei Hauptbestandteile gibt. Hierbei ist ein zentrales Element vorhanden, an dem n-mal ein Lewis-Base-Linker gebunden ist, der durch Elektronen-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung jeweils eine möglichst sperrige Lewis-Säure bindet. Das Konzept bietet dadurch verschiedene Kombinationsmöglichkeiten nach denen schwach koordinierende Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen durch Variation des zentralen Elements (Al, B, C, N), des Lewis-Base-Linkers (-CN, -O, -OH) oder der Lewis-Säure ($B(C_6F_5)_3$, $B(C_6H_5)_3$) hergestellt werden können.

Nach diesem Konzept wurde in der Arbeit unserer Arbeitgruppe das Element variiert (B, C, N) und mit CN-Gruppen (LB-Linker) kombiniert, um Pseudohalogene zu erhalten, die anschließend durch Umsetzung mit dem Tris(pentafluorphenyl)boran (Lewis-Säure) zu den entsprechenden Addukt-Anionen führten.

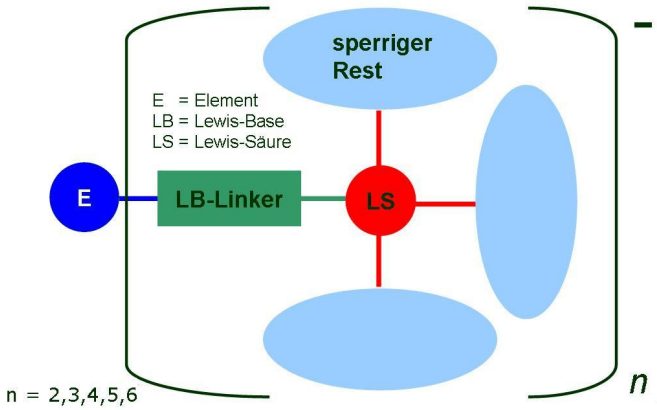


Abbildung 4. Konzept zur Darstellung schwach koordinierender Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen.

Die verwendeten Pseudohalogene stammen dabei aus der Überlegung des Grimm'schen Hydridverschiebungsatzes heraus, nach dem Atome durch Aufnahme von n Wasserstoffatomen die Eigenschaften der um n Positionen nach rechts im Periodensystem stehenden Gruppe erhalten. So erhalten das BH_4^-, CH_3^-, NH_2^- und das OH^- Halogencharakter, wobei es sich bei den Pseudohalogenen um starke Lewis-Basen handelt.

Eine Substitution der Wasserstoffatome beim BH_4^-, CH_3^- und NH_2^- mit dem Lewis-Base-Linker CN führte zu den Kerngerüsten, die jedoch durch die nukleophilen N-Atome der terminalen CN-Gruppen noch nicht zu den WCA's gehören. Diese Kerngerüste sind demzufolge das Tetracyanoborat (tcb), das Tricyanmethanid (tcm) und das Dicyanamid (dca). Die weitere Umsetzung mit $B(C_6F_5)_3$ führte zu den entsprechenden Addukt-Anionen $[B(CN{\cdot}B(C_6F_5)_3)_4]^-$ (tcb_4b), $[C(CN{\cdot}B(C_6F_5)_3)_3]^-$ (tcm_3b) und $[N(CN{\cdot}B(C_6F_5)_3)_2]^-$ (dca_2b), die in Abbildung 5 dargestellt sind. Aufgrund ihrer guten Ladungsverteilung über das gesamte Molekül, was nicht nur der voluminösen Lewis-Säure, sondern auch den Lewis-Base-Linkern zu verdanken ist, gehören sie zu den schwach koordinierenden Anionen.

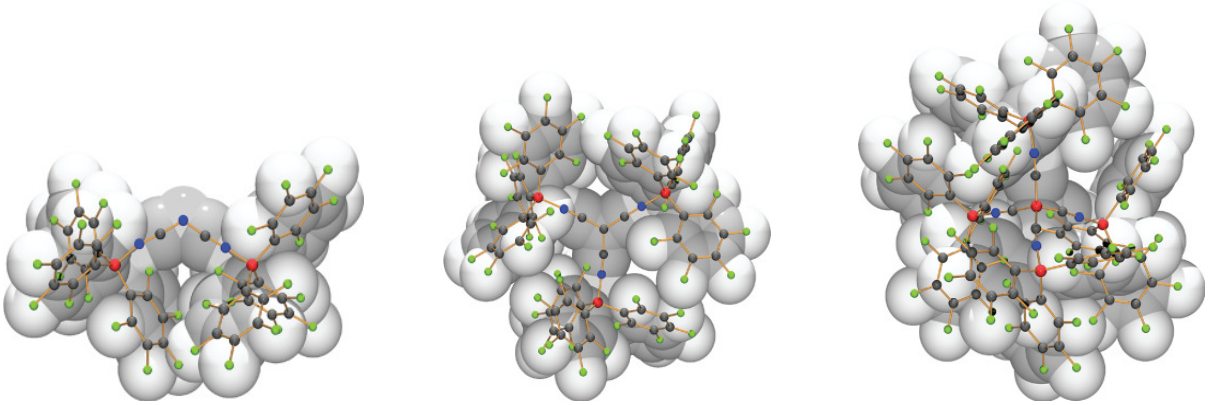


Abbildung 5. Molekülstruktur des dca_2b Anions in K[dca_2b], des tcm_3b Anions in [K(18-crown-6)][tcm_3b] und des tcb_4b Anions in $[K(Et_2O)_4][tcb_4b]$ als Überlagerung von *ball-and-stick* und *space-filling* Darstellungen. Farbcode: Bor rot, Kohlenstoff dunkelgrau, Stickstoff blau, Fluor hellgrün.

Zudem erfolgte ein Kationenaustausch, bei dem die schwach koordinierenden Kationen Ethyl-Methyl-Imidazolium (EMIm) und Butyl-Methyl-Imidazolium (BMIm) eingefügt wurden. Im Gegensatz zu vielen schwach koordinierenden Anionen stellen die EMIm- und BMIm-Salze dieser Addukt-Anionen mit ihren Schmelzpunkten zwischen 120 °C und 200 °C definitionsgemäß keine ionischen Flüssigkeiten dar. Anhand von DFT-Rechnungen, mit denen die Ladungsverteilung im Molekül berechnet wird, konnte ein großer Ladungstransfer auf das perfluorierte Boran ermittelt werden, der jedoch bei jeder zusätzlichen Borankoordination geringer wird. Mit der VBT-Theorie zeigte sich, dass die Anionenvolumina in der Reihe dca_2b (924 $Å^3$) < tcm_3b (1382 $Å^3$) < tcb_4b (1838 $Å^3$) stark zunehmen und ein jedes $B(C_6F_5)_3$-Molekül einen ungefähren "Volumengewinn" von 430.5 $Å^3$ bringt. Es handelt sich hierbei um eine einfache, additive, empirische Methode zur Vorhersage von thermodynamischen Daten für Verbindungen in kondensierter Phase.

Das erwähnte Konzept könnte hierbei noch um einen sogenannten Spacer, also einen Platzhalter, der sich zwischen dem zentralen Element und dem Lewis-Base-Linker befinden soll, erweitert werden. Dadurch soll die Größe der Oberfläche und damit auch die Delokalisierung der negativen Ladung erhöht werden. Als Platzhalter eignen sich Phenylringe besonders gut, da sie sehr gut in der Lage sind die negative Ladung durch Mesomerie im System zu verteilen. Sie bieten im Vergleich zu aliphatischen Strukturen eine höhere Stabilität gegenüber Deformierung. Die Verwendung aliphatischer Spacer ist jedoch nicht gänzlich auszuschließen.

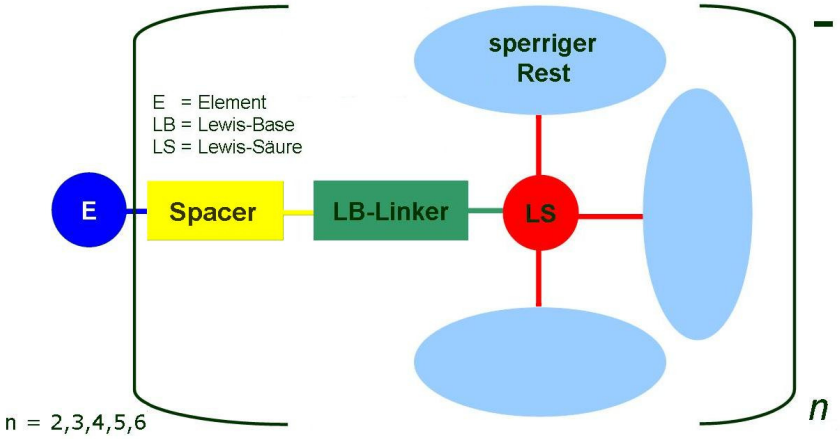


Abbildung 6. Um einen Platzhalter erweitertes Konzept zur Addukt-Anionen-Darstellung.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Darstellung von $[E(O–C_6H_4–CN)_4]^-$ (E = Al, B)

Als Ausgangsverbindung für die Umsetzung mit der Lewis-Säure sollte ein möglichst großes Anion mit mehreren terminalen Lewis-Base-Gruppen synthetisiert werden. Ausgehend vom $[B(CN)_4]^-$ sollte zwischen dem zentralen Element und der CN-Gruppe eine Phenoxy-Gruppe eingesetzt werden. Es gelang dabei die Synthese des $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ und des $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ (vgl. Abbildung 7), die durch eine einfache Umsetzung der jeweiligen Hydride mit dem 4-Hydroxybenzonitril hergestellt werden können. Sowohl bei dem Aluminat als auch bei dem Boronat ergeben sich einfach negativ geladenen Ionen mit vier terminalen CN-Gruppen, an denen jeweils ein Molekül der Lewis-Säure koordinieren kann.

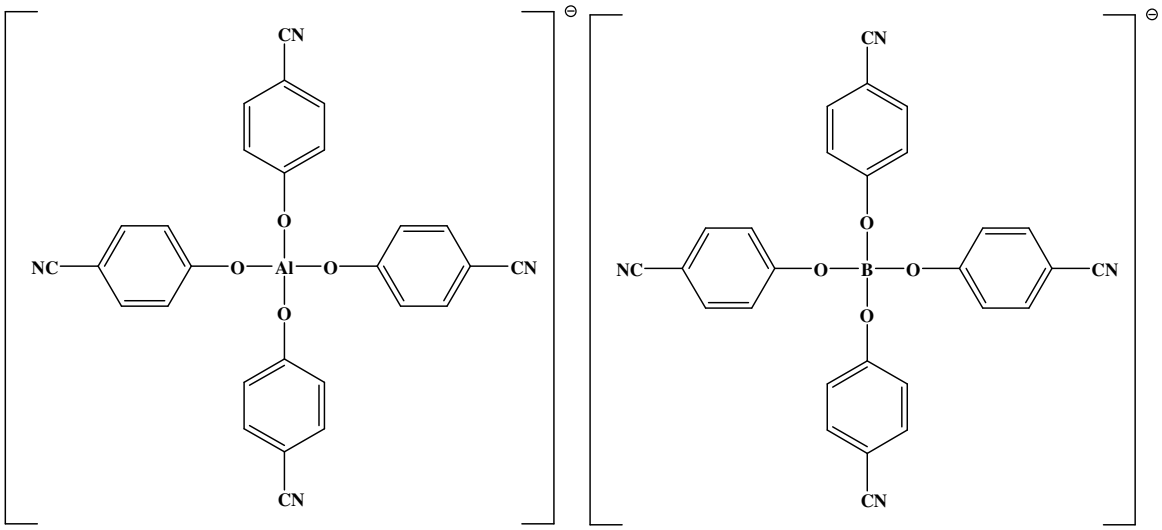


Abbildung 7. $[E(O–C_6H_4–CN)_4]^-$ (E = Al, B)

3.1.1. $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$

Die Reaktionsgleichung zur Darstellung des Lithiumtetrakis(4-cyanophenoxy)aluminats ist in Abbildung 8 aufgeführt. Unter Wasserstoffentwicklung, die als Triebkraft der Reaktion gilt, erfolgt die Bildung von vier Al-O-Bindungen, womit das Produkt $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ erhalten wird.

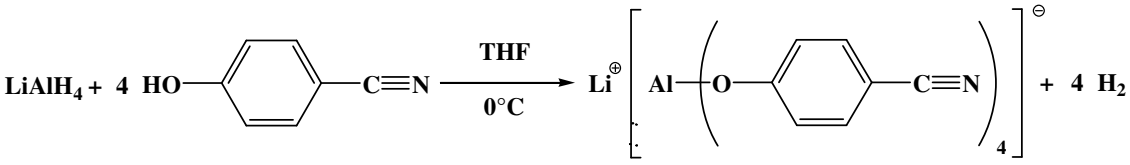


Abbildung 8. Reaktionsgleichung zur Darstellung des $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$.

Als Lösemittel wurde THF verwendet, in dem sich sowohl die Ausgangsverbindungen als auch das Reaktionsprodukt löst. Die Ausgangsverbindungen wurden vor der Umsetzung gereinigt. Das Lithiumaluminiumhydrid wurde in Diethylether gelöst und von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Anschließend wurde im Vakuum und bei mäßiger Wärme das Lösemittel entfernt, um das aktivierte Hydrid zu erhalten. Beim 4-Hydroxybenzonitril, das im Gegensatz zum $LiAlH_4$ luftstabil ist, konnte durch eine Sublimation bei 70 °C und 10^{-3} mbar ein unproblematischer Reinigungsschritt gefunden werden.

Beide Komponenten wurden in frisch destilliertem THF gelöst. Anschließend erfolgte die tropfenweise Zugabe des $HO–C_6H_4–CN$ im Überschuss zum Hydrid unter Eiskühlung, wobei starke Wasserstoffentwicklung stattfand. Damit der entstandene Wasserstoff entweichen und sich die Edukte vollständig umsetzen konnten, wurde die Lösung für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wurde danach im Hochvakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit Diethylether gewaschen, um den überschüssigen Anteil des $HO–C_6H_4–CN$ abzutrennen. Versucht wurde zudem ein Kationenaustausch, um möglichst Silber mit den bestehenden Kationen auszutauschen. Eine Umsetzung mit AgF in CH_2Cl_2, wie sie von Krossing *et al.* beschrieben wurde[36], führte jedoch zu keiner Reaktion.

Farblose Kristalle konnten aus einer konzentrierten THF-Lösung, die mit wenig Dichlormethan versetzt wurde, bei –35 °C erhalten und die Molekülstruktur durch Einkristallröntgenstrukturanalytik ermittelt werden.

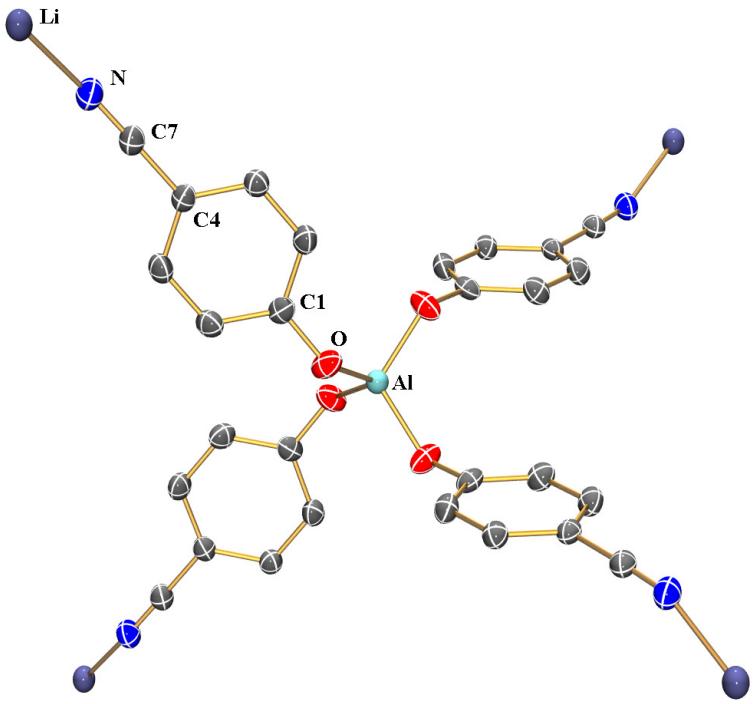


Abbildung 9. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, Al türkis, Li dunkelblau, N blau, O rot. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Al–O 1.7329(9), O–C1 1.338(1), C4–C7 1.433(2), C7–N 1.149(2), N–Li 2.054(1); O–Al–O‘ 107.43(3), O–Al–O‘‘ 113.63(7), Al–O–C1 134.20(8), C4–C7–N 177.4(1), C7–N–Li 160.0(1), N–Li–N‘ 106.78(3), N–Li–N‘‘ 115.00(6); O–Al–O‘–C1‘ 53.69(9), O–Al–O‘‘–C1‘‘ 176.3(1), O–Al–O‘‘‘–C1‘‘‘ 65.0(1), Al–O–C1–C2 102.1(1), C4–C7–N–Li 11(3), C7–N–Li–N‘ 56.6(3), C7–N–Li–N‘‘ 61.7(3), C7–N–Li–N‘‘‘ 179.9(3).

Das $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ kristallisiert lösemittelfrei in der tetragonalen Raumgruppe *I*-4, wobei das Molekül zweimal in der Elementarzelle Platz findet. Mit den Zellkonstanten a = b = 6.9524(8) Å und c = 25.457(7) Å ergibt sich ein Zellvolumen von 1230.5(4) $Å^3$. Die asymmetrische Einheit ist $Al–O–C_6H_4–CN\cdots Li$.

Das Aluminium ist nahezu tetraedrisch von den Sauerstoffatomen umgeben. Von den sechs O–Al–O-Winkeln sind zwei größer (O–Al–O´´ 113.63(7)°) und vier kleiner (O–Al–O´ 107.43(3)°) als der ideale Tetraederwinkel. Die selbe verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre ergibt sich für das Lithium-Kation mit den CN-Stickstoffatomen. Auch hier sind zwei N–Li–N-Winkel größer (N–Li–N´´ 115.00(6)°) und vier kleiner (N–Li–N´ 106.78(3)°) als der ideale Tetraederwinkel. Dadurch resultiert eine regelmäßige dreidimensionale Vernetzung der $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$-Einheiten. Durch die Phenylringe ergeben sich große Hohlräume, wie in Abbildung 10 zu sehen ist. Die Abstände sind hingegen zwischen allen Sauerstoffatomen und dem Aluminium (1.7329(9) Å) bzw. allen Stickstoffatomen und dem Lithium-Kation (2.0544(1) Å) gleich groß. Mit 1.149(2) Å

entspricht die C–N-Dreifachbindung der Summe der Kovalenzradien ($r_{cov,CN}$ = 1.15 Å), die für eine C–N-Dreifachbindung typisch ist. Mit einem C–C–N-Winkel von 177.4(1)° steht die CN-Gruppe fast linear zum Phenylring, während das Lithium-Kation mit einem C–N–Li-Winkel von 160.0(1)° leicht heraus steht.

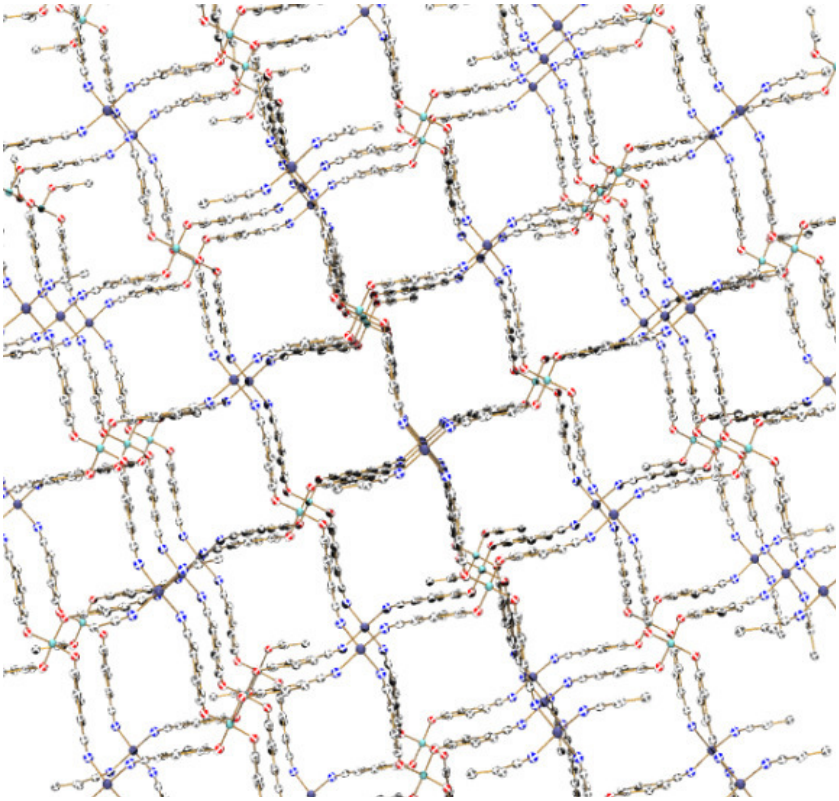


Abbildung 10. Darstellung von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ entlang der *c*-Achse (0 0 1). Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, Al türkis, Li dunkelblau, N blau, O rot. H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

NMR. Im ^{1}H-NMR-Spektrum sind die Signale der Protonen des Phenylrings als Dupletts vorhanden (δ = 7.37 ppm, 6.85 ppm).

IR. Das Infrarot-Spektrum zeigt die Bande der CN-Streckschwingung bei 2235.9 cm^{-1} und die Banden des Phenylrings zwischen 546 cm^{-1} und 1592 cm^{-1}.

Raman. Das Raman-Spektrum zeigt, wie das IR-Spektrum, eine intensive Bande der CN-Streckschwingung bei 2235 cm^{-1}.

3.1.2. $[B(O–C_6H_4–CN)_4]^-$

Die Synthese des $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ erfolgte analog zu der vom $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (Abbildung 11). Im Vergleich zum $LiAlH_4$ besitzt das Natriumborhydrid jedoch neben seiner schlechteren Löslichkeit in THF auch eine geringere Reaktivität, daher wurde die Zeit des Erhitzens auf 3 h erhöht. Während des Erhitzens löste sich das $NaBH_4$ nach und nach.

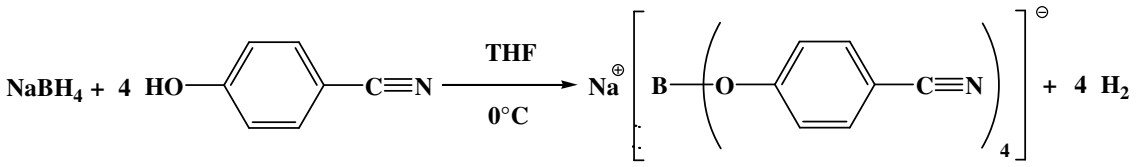


Abbildung 11. Reaktionsgleichung zur Synthese des $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$.

Um Kristalle zu erhalten wurde das Produkt in THF gelöst, danach auf die Hälfte des Ausgangsvolumens eingeengt und mit wenig Dichlormethan versetzt. Nach wenigen Stunden im Tiefkühlfach bei –35 °C kristallisierte $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ (Abbildung 12) zusammen mit Lösemittelmolekülen aus und konnte anschließend kristallografisch vermessen werden.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte, dass sich im Kristallgitter des $[Na(THF)_3][B(O–C_6H_4–CN)_4] \cdot 0.5$ THF zwei Formeleinheiten pro Zelle befinden, die in der triklinen Raumgruppe *P*-1 angeordnet sind. Die asymmetrische Einheit besteht aus $1/2[Na(THF)_2]^+$, $1/2[Na(THF)_4]^+$, $[B(O–C_6H_4–CN)_4]^-$ und 0.5 THF-Molekülen, die sich fehlgeordnet in den Hohlräumen befinden. Aus den Zelllängen a = 11.402(5) Å, b = 14.598(7) Å und c = 14.890(6) Å ergibt sich ein Zellvolumen von 2264.4(2) $Å^3$.

Im Kristall liegt das $[Na(THF)_3][B(O–C_6H_4–CN)_4] \cdot 0.5$ THF in Netzebenen vor, die nicht miteinander verbunden sind (vgl. Abbildung 14). Dabei sind die $[B(O–C_6H_4–CN)_4]$-Anionen über zwei unterschiedlich koordinierte Natrium-Kationen miteinander verbrückt. Das eine wird von zwei CN-Gruppen koordiniert, während es beim anderen vier CN-Gruppen sind. In beiden Fällen besitzen die Natrium-Kation aber eine oktaedrische Koordinationssphäre aus CN-Gruppen und THF-Molekülen (vgl. Abbildung 13). Von jedem $[B(O–C_6H_4–CN)_4]$-Anion koordinieren nur drei CN-Gruppen an Natrium-Kationen, während die vierte CN-Gruppe frei in den Raum steht. Es zeigt sich anhand der Abstände zum Na-Kation, dass die THF-Moleküle (Mittelwert: Na–O 2.35(2)Å) stärker koordinieren, als die CN-Gruppen (Mittelwert: Na–N 2.52(2) Å). Die Winkel am oktaedrisch koordinierten Natrium weisen keine starken Abweichungen von der idealen Oktaederstruktur auf und

befinden sich alle im Bereich um 90°. Die größten Abweichungen liegen bei 83.34(6)° bzw. 96.66(6)° (N2–Na1–N3) und 85.5(8)° bzw. 94.5(8)° (O6–Na2–O7).

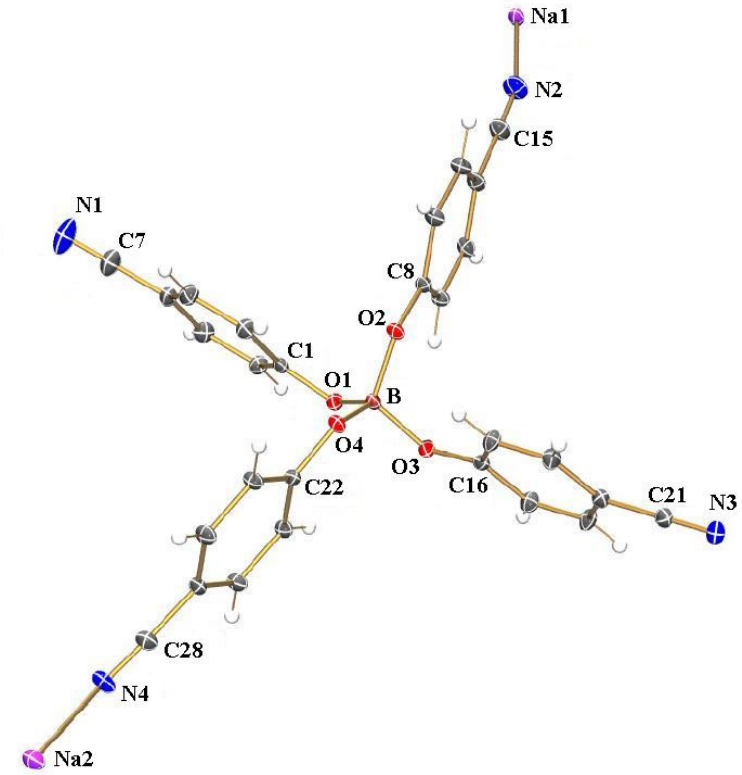


Abbildung 12. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, Bor dunkelrot, Na violett, N blau, O rot. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B–O1 1.463(2), B–O2 1.467(2), B–O3 1.468(2), B–O4 1.467(2), O1–C1 1.340(2), O2–C8 1.347(2), O3–C15 1.341(2), O4–C22 1.345(2), N1–C7 1.137(3), N2–C14 1.143(3), N3–C21 1.141(2), N4–C28 1.148(2), N2–Na1 2.443(2), N3–Na1 2.572(2), N4–Na2 2.541(2); O1–B–O2 114.0(2), O1–B–O3 101.0(1), O1–B–O4 114.7(1), O2–B–O3 113.7(1), O2–B–O4 100.5(1), O3–B–O4 113.6(2), C14–N2–Na1 159.0(2), C21–N3–Na1 153.3(2), C28–N4–Na2 146.9(2), C1–O1–B 125.6(1), C8–O2–B 125.3(1), C15–O3–B 125.1(1), C22–O4–B 127.3(1), N1–C7–C4 179.4(3), N2–C14–C11 177.6(2), N3–C21–C18 179.3(2), N4–C28–C25 175.6(2).

Im Boronat sind die Sauerstoffatome in einer verzerrten tetraedrischen Koordinationssphäre um das zentrale Bor-Atom angeordnet. Dabei sind wie schon im $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ zwei O–B–O-Winkel kleiner und vier O–B–O-Winkel größer als der ideale Tetraederwinkel und es ergibt sich ein Mittelwert von 109.6(2)°. Die B–O-Abstände sind nicht wie beim $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ gleich lang, jedoch weichen sie nicht stark voneinander ab. Sie sind mit einem Mittelwert von 1.466(2) Å etwas kürzer als es für die Summe der Kovalenzradien einer B–O-Einfachbindung typisch ist ($r_{cov,BO}$ = 1.48 Å). Die C–N-Dreifachbindung ist mit einer durchschnittlichen Länge von 1.142(3) Å etwas kürzer und steht stärker abgewinkelt zum Kation als es im $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (1.149(2) Å) der Fall ist, was auf die schwächeren

Wechselwirkungen mit dem Kation zurückzuführen ist. Mit C–C–N-Winkeln zwischen 175.6(2)° und 179.3(3)° steht die CN-Gruppe fast linear zum Ring.

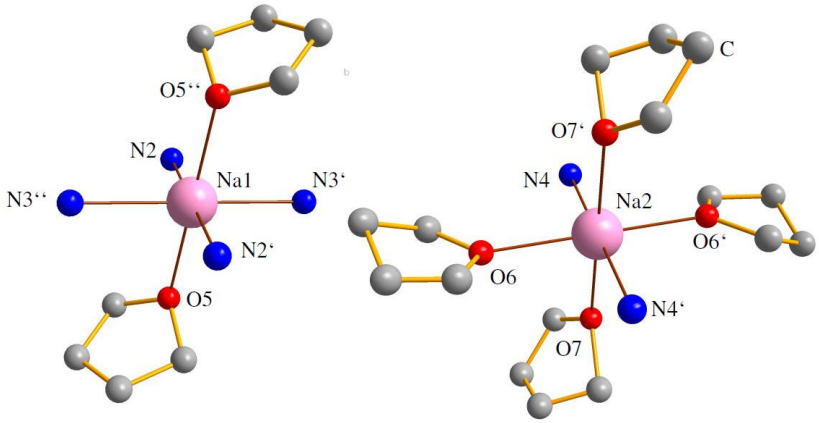


Abbildung 13. Koordinationsumgebung der unterschiedlich koordinierten Na^+-Kationen im $[Na(THF)_3][B(O–C_6H_4–CN)_4] \cdot 0.5$ THF als *ball-and-stick*-Darstellung. Links Na1, rechts Na2. Farbkodierung: C grau, N blau, Na pink, O rot. Ausgewählte Abstände (Å): Na1–O5 2.375(1), Na1–N2 2.443(2), Na1–N3 2.572(2), Na2–O6 2.419(5), Na2–O6´ 2.30(1), Na2–O7 2.44(1), Na2–O7´ 2.21(2), Na2–N4 2.541(2); N2–Na1–N3 83.34(6), N2–Na1–N3 96.66(6), O5–Na1–N2 86.50(6), O5–Na1–N2 93.50(6), O5–Na1–N3 93.86(5), O5–Na1–N3 86.14(5), O6–Na2–N4 89.1(2), O7–Na2–N4 84.3(4), O6–Na2–O7 94.5(8), O6–Na2–O7 85.5(8).

NMR. Im ^{1}H-NMR-Spektrum zeigen die Phenyl-Protonen des $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ Signale bei $\delta = 7.40$ ppm und $\delta = 7.10$ ppm. Sie sind damit im Vergleich zum $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ stärker tieffeldverschoben. Im ^{11}B-NMR-Spektrum ist ein scharfes Signal des Bor-Kerns bei $\delta = 2.55$ ppm zu erkennen.

IR. Im IR-Spektrum ist die Bande der CN-Streckschwingung bei 2225.6 cm^{-1} vorhanden. Die Banden des Phenylrings sind im Bereich 547 cm^{-1} bis 1598 cm^{-1} vorhanden.

Raman. Die CN-Streckschwingung ist im Raman-Spektrum bei 2230 cm^{-1} zu sehen.

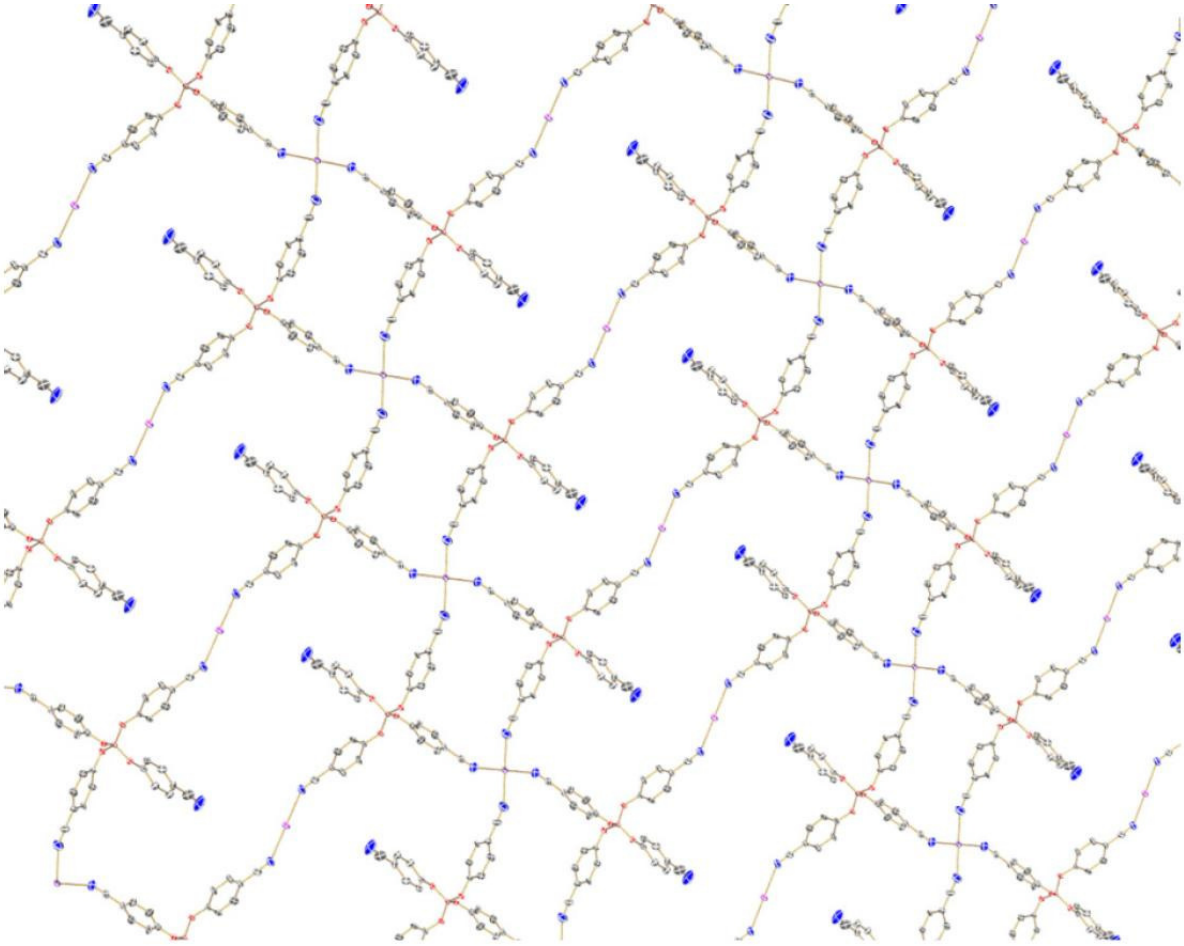


Abbildung 14. ORTEP-Darstellung von $[Na(THF)_3][B(O–C_6H_4–CN)_4] \cdot 0.5$ THF entlang der *b*-Achse (0 1 0). Farbkodierung: C dunkelgrau, N blau, Na pink, O rot. H-Atome und THF-Moleküle zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

3.2. Darstellung von $[E(O–C_6F_4–CN)_4]^-$ (E = Al, B)

Für schwach koordinierende Anionen ist eine inerte Oberfläche von großer Bedeutung, weswegen perfluorierte Verbindungen häufig als WCA's Verwendung finden. Deswegen wurde neben dem $HO–C_6H_4–CN$ auch das $HO–C_6F_4–CN$ eingesetzt, um somit zu den Salzen mit den fluorierten Ionen $[E(O–C_6F_4–CN)_4]^-$ zu gelangen (Abbildung 15).

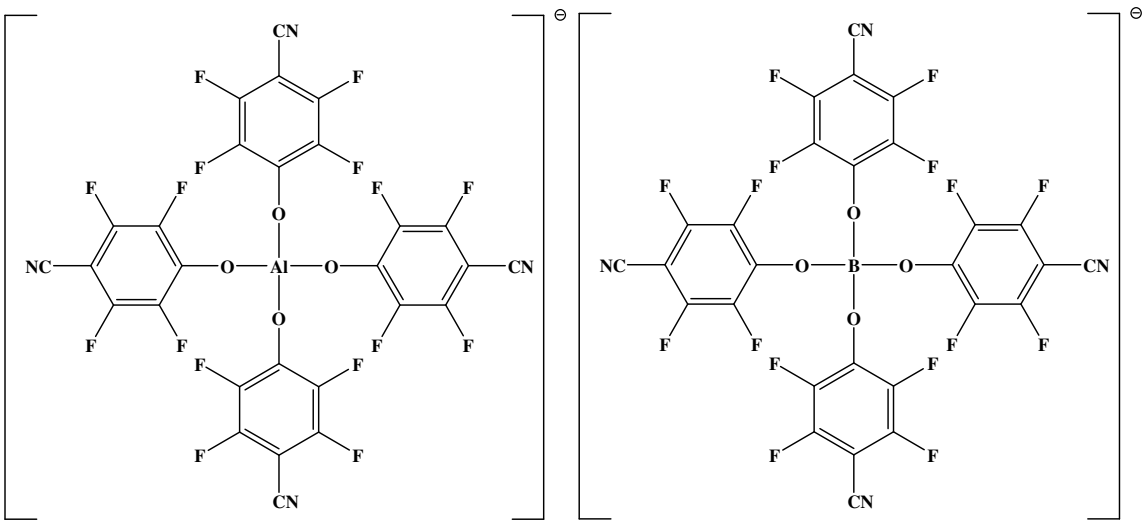


Abbildung 15. Schematische Darstellung der Zwischenverbindungen $[E(O–C_6F_4–CN)_4]^-$ (E = Al, B).

Dazu wurde zunächst die Ausgangsverbindung, das Tetrafluoro-4-hydroxybenzonitril, hergestellt und vollständig charakterisiert. Die weitere Umsetzung mit $LiAlH_4$ führte zur Darstellung des $Li[Al(O–C_6F_4–CN)_4]$ als THF-Addukt, worauf noch im Kapitel 3.2.2. näher eingegangen wird.

Aus der Umsetzung mit dem $NaBH_4$ konnte nur das Natrium-4-cyano-tetrafluorophenolat isoliert werden, was auf die Instabilität des in Abbildung 15 (rechts) dargestellten Anions hinweist. Dabei konnten zwei Strukturen aus unterschiedlichen Lösemitteln erhalten werden, die im Folgenden diskutiert werden. Das neutrale $B(O–C_6F_4–CN)_3$ konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden, jedoch sind im NMR-Spektrum der Reaktionslösung mehrere Fragmente nachweisbar.

3.2.1. HO–C_6F_4–CN

Das Tetrafluoro-4-hydroxybenzonitril konnte, wie von Birchall *et al.* beschrieben, aus dem Pentafluorbenzonitril dargestellt werden (Abbildung 16).[66]

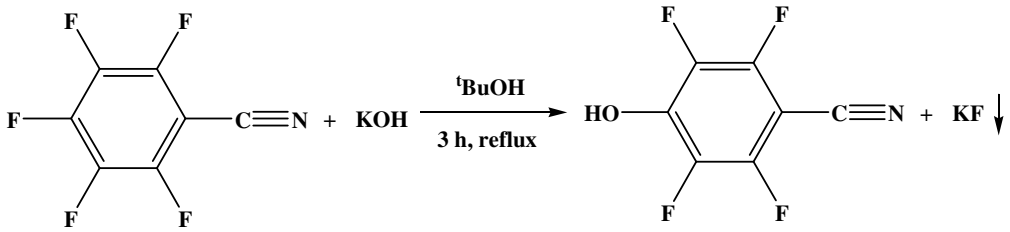


Abbildung 16. Reaktionsgleichung zur Darstellung des Tetrafluoro-4-hydroxybenonitrils.

Dazu wurden beide Ausgangsverbindungen in *tert*-Butanol suspendiert und anschließend unter Rückfluss erhitzt. Um bessere Ausbeuten zu erhalten wurde die Zeit, in der unter Rückfluss erhitzt wurde, auf 3 Stunden erhöht, bis das KOH vollständig gelöst war.

Nach der Zugabe von Wasser und dem Entfernen des *tert*-Butanols wurde mit Diethylether extrahiert, wodurch nach dem Abdestillieren des Lösemittels ein hellgelbes Rohprodukt erhalten wurde. Umkristallisation aus Toluol ergab das Produkt nur in mittelmäßiger Reinheit. Beim Trocknen im Vakuum konnte dann jedoch beobachtet werden, dass das Produkt, wie schon das 4-Hydroxybenzonitril, bei 55 °C und 10^{-3} mbar sublimiert. Somit wurde nach Sublimation ein farbloser Feststoff in guten Ausbeuten (51 %) und hoher Reinheit erhalten wird.

NMR. Im ^{19}F-NMR-Spektrum sind neben den beiden F-Signalen des para-Produkts bei δ = –133.27 ppm und δ = –159.41 ppm noch vier weitere Signale, die im Verhältnis 1:49 zu den zwei Hauptsignalen stehen und dem ortho-Nebenprodukt zuzuordnen sind. Das Proton der OH-Gruppe zeigt ein breites Signal im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ = 6.92 ppm.

IR. Im IR-Spektrum ist sowohl die breite Bande der OH-Schwingung bei 3155.3 cm^{-1} als auch ein scharfes Signal der CN-Schwingung bei 2252.5 cm^{-1} zu sehen. Die CN-Bande liegt damit bei etwas höheren Wellenzahlen als beim Li[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] (2235 cm^{-1}) und Na[B(O–C_6H_4–CN)$_4$] (2225.6 cm^{-1}).

Raman. Im Raman-Spektrum ist die Bande der CN-Schwingung ebenfalls bei 2252 cm^{-1} sichtbar.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalytik wurden farblose Kristalle aus einer stark konzentrierten Chloroform-Lösung erhalten. Diese konnten bei Raumtemperatur vermessen und daraus die Struktur bestimmt werden (Abbildung 17).

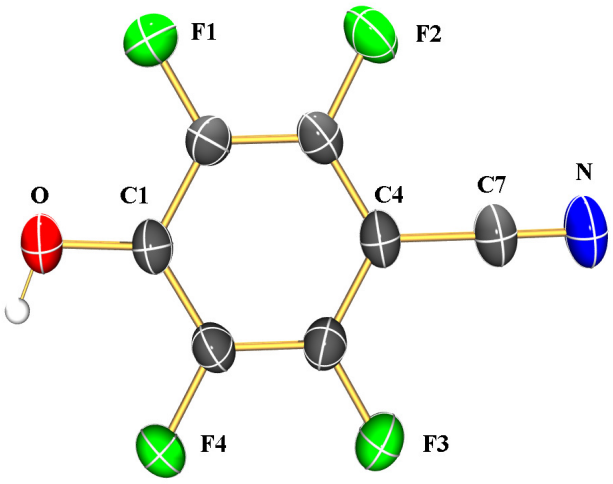


Abbildung 17. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von HO–C_6F_4–CN. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 296 K. Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, F grün, N blau, O rot. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): O–C1 1.340(2), C2–F1 1.342(2), C3–F2 1.337(2), C5–F3 1.330(2), C6–F4 1.345(2), C4–C7 1.437(2), C7–N 1.133(2); N–C7–C4 179.6(2), C3–C4–C7 121.0(2), C5–C4–C7 121.1(1), O–C1–C2 124.4(1), O–C1–C6 117.9(1).

Tetrafluoro-4-hydroxybenzonitril kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P* 2_1/c. Die Elementarzelle ist 722.11(4) $Å^3$ groß und beinhaltet vier Formeleinheiten (vgl. Abbildung 18). Die asymmetrische Einheit ist durch HO–C_6F_4–CN gegeben. Durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der OH- und der CN-Gruppe ist jedes Molekül an zwei weiteren gebunden ist. Der OH···NC-Abstand beträgt 2.0032 Å. Die Verbrückungen setzen sich linear fort, wodurch keine zwei- bzw. dreidimensionalen Vernetzungen entstehen (s. Abbildung 18).

Das Molekül ist vollkommen planar. Die C–O-Bindung ist mit einer Länge von 1.340(2) Å kürzer als man es nach den Kovalenzradien für eine C–O-Einfachbindung ($r_{cov,CO}$ = 1.43 Å) erwarten würde. Die C–N-Dreifachbindung ist 1.133(2) Å lang und damit ungefähr 0.07 Å kürzer als im Cyanid-Anion. Der C–C–N-Winkel ist mit 179.6(2)° nahezu linear. Auffällig ist, dass die C–F-Bindungen in ortho-Stellung deutlich länger (Mittelwert: 1.344(2) Å) sind als die in meta-Position (Mittelwert: 1.333(2) Å). Den größten Abstand zeigt die C6–F4-Bindung mit 1.345(2) Å, was auf eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoff und Fluor hinweist, wodurch die C6–F4-Bindung geschwächt wird.

Die H–F-Wechselwirkung zeigt auch einen Einfluss auf den O–C1–C6-Winkel (117.9(1)°), der im Vergleich zum idealen 120°-Winkel eine Stauchung aufweist.

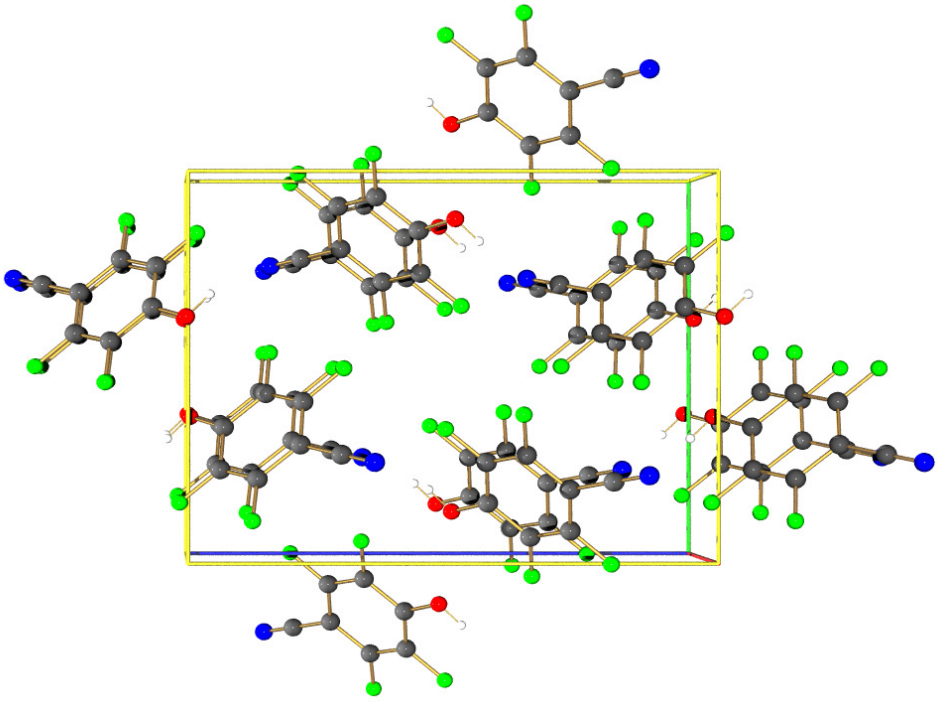


Abbildung 18. Elementarzelle des HO–C_6F_4–CN in der *ball-and-stick*-Darstellung entlang der *a*-Achse (1 0 0). Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, F grün, N blau, O rot.

3.2.2. $[Al(O–C_6F_4–CN)_4]^-$

Das Tetrafluoro-4-hydroxybenzonitril wurde zunächst mit Lithiumaluminiumhydrid in derselben Weise umgesetzt, wie es schon mit dem 4-Hydroxybenzonitril der Fall war (vgl. Abbildung 19). Die Reaktion verläuft dabei im Vergleich weniger heftig ab, wodurch eine zusätzliche Kühlung bei der Zugabe nicht unbedingt benötigt wird. Eine Wärmeentwicklung und starke Bläschenbildung ist dennoch zu beobachten. Auch hier wurde im Überschuss von $HO–C_6F_4–CN$ gearbeitet, das nach der Synthese und dem Entfernen des THF mit CH_2Cl_2 aus dem Rohprodukt extrahiert wurde. Nach dem Waschen mit Dichlormethan erhält man dann einen weißen, pulvrigen Feststoff in guter Ausbeute (86 %).

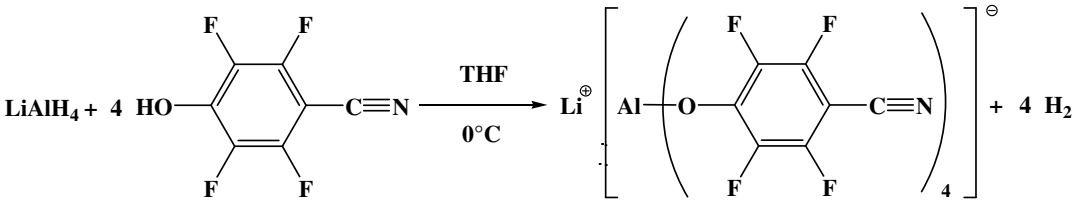


Abbildung 19. Reaktionsgleichung zur Synthese des $Li[Al(O–C_6F_4–CN)_4]$.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten Einkristalle aus einer konzentrierten THF-Lösung, zu der wenig Diethylether zum Auskristallisieren gegeben wurde, erhalten werden.

$Li[Al(O\text{-}C_6F_4\text{-}CN)_4]$ kristallisiert zusammen mit Lösemittelmolekülen in der monoklinen Raumgruppe *C* 2/c. Es befinden sich acht Formeleinheiten in der Elementarzelle, wodurch sich ein enormes Zellvolumen von 10280(12) $Å^3$ ergibt. Die kristallografisch asymmetrische Einheit ist $[Li(THF)_{3.65}(Et_2O)_{0.35}][(THF)Al(O–C_6F_4–CN)_4]$ (vgl. Abbildung 20 und Abbildung 21), da sowohl das THF als auch der Diethylether mit auskristallisieren.

Ein THF-Molekül koordiniert im Anion am Aluminium, das damit eine Fünffachkoordination besitzt. Das Lithium-Kation ist von vier Lösemittelmolekülen umgeben, wobei an 35 % aller Lithium-Kationen drei THF- und ein Ether-Molekül koordinieren. Die restlichen 65 % sind von vier THF-Molekülen umgeben. Ein Vergleich beider Situationen ist in Abbildung 21 gegeben. Das Lithium-Kation befindet sich in räumlicher Nähe der Stickstoffatome N2 und N4 (Li–N4 4.59 Å, Li–N2 6.12 Å).
Dargestellt in Abbildung 21 ist das Lithium-Kation mit vier fehlgeordneten THF-Molekülen, wie es am häufigsten im Kristall vorzufinden ist. Es gibt jedoch dazu eine zweite Anordnung,

bei der ein THF-Molekül durch Et_2O ersetzt ist und die CH_2-Gruppen der THF-Moleküle anders im Raum stehen, während die O-Atome dieselbe Position besetzen.

Das Lithium ist nahezu tetraedrisch von den Sauerstoffatomen der Lösemittelmoleküle umgeben, wobei es keine starken Abweichungen der O–Li–O-Winkel vom idealen Tetraderwinkel gibt (Mittelwert: 109.5(4)°). Die Li-O-Bindungslängen differieren um fast 0.07 Å. Der kürzeste Abstand ist der Li–O9-Abstand mit 1.897(5) Å und der längste ist der Li–O8-Abstand mit 1.97(1) Å.

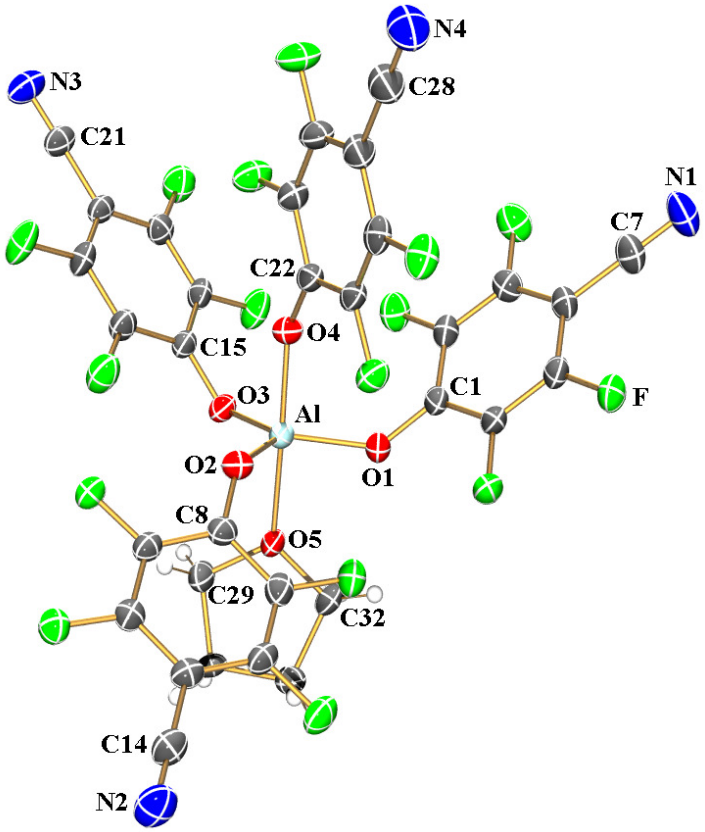


Abbildung 20. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[(THF)Al(O–C_6F_4–CN)_4]^-$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, Al türkis, F grün, N blau, O rot. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Al–O1 1.766(2), Al–O2 1.765(2), Al–O3 1.771(2), Al–O4 1.821(2), Al–O5 1.966(2), N1–C7 1.138(3), N2–C14 1.136(3), N3–C21 1.135(3), N4–C28 1.137(3), O1–C1 1.319(3), O2–C8 1.305(3), O3–C15 1.319(3), O4–C22 1.294(3); O1–Al–O2 122.46(9), O1–Al–O3 120.17(9), O1–Al–O4 95.97(8), O1–Al–O5 84.84(7), O2–Al–O3 116.49(9), O2–Al–O4 92.55(8), O2–Al–O5 90.15(8), O3–Al–O4 90.63(9), O3–Al–O5 85.76(9), O4–Al–O5 176.19(8), Al–O1–C1 132.3(2), Al–O2–C8 141.3(2), Al–O3–C15 129.1(1), Al–O4–C22 147.3(2), N1–C7–C4 179.3(3), N2–C14–C11 177.8(3), N3–C21–C18 178.6(3), N4–C28–C25 179.4(4), C29–O5–C32 107.5(2).

Die Koordinationssphäre des Aluminiums mit den Sauerstoffatomen ist trigonal bipyramidal. Über die Atome Al, O1, O2 und O3 wird eine trigonale Ebene aufgespannt, zu der die Atome

O4 und O5 näherungsweise im rechten Winkel stehen. Es zeigt sich, dass die Al–O-Bindungslängen zu den in der Ebene stehenden O-Atomen mit einem Mittelwert von 1.768(2) Å kürzer als die Al–O4-Bindung (1.821(2) Å) und nur unwesentlich länger als im $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ sind. Die Phenylringe stehen abgewinkelt aus dieser Ebene heraus, wobei 2 von ihnen vom THF wegstehen und 1 zum THF hinorientiert ist. Zwei der Al–O–C-Winkel (Al–O3–C15 129.2(1)°, Al–O1–C1 132.3(2)°) entsprechen in etwa dem im $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$. Hingegen sind die beiden anderen (Al–O4–C22 147.3(2)°, Al–O2–C8 141.3(2)°) aufgeweitet. Die C–N-Bindungslängen unterscheiden sich stark voneinander und sind mit einem Durchschnittswert von 1.136(3) Å ungefähr 0.01 Å kürzer als im $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$.

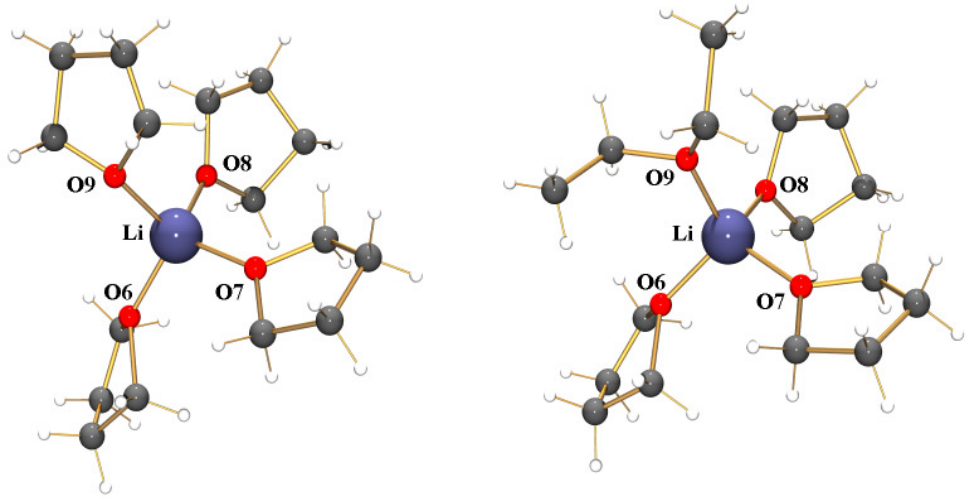


Abbildung 21. Vergleich der Koordinationsunterschiede am Lithium-Kation mit 4 THF-Molekülen (links) und 3 THF-Molekülen und 1 Ether-Molekül (rechts) in einer *ball-and-stick*-Darstellung. Farbkode: C dunkelgrau, Li dunkelblau, O rot. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Li–O6 1.909(5), Li–O7 1.925(6), Li–O8 1.97 (1), Li–O9 1.897(5); O6–Li–O7 109.5(3), O6–Li–O8 109.3(4), O6–Li–O9 110.8(2), O7–Li–O8 110.2(3), O7–Li–O9 111.0(3), O8–Li–O9 106.0(4).

NMR. Das ^{19}F-NMR-Spektrum weist zwei Signale bei δ = –139.12 ppm und δ = –161.43 ppm auf. Im Vergleich zum $HO–C_6F_4–CN$ sind diese stärker tieffeldverschoben.

IR. Das IR-Spektrum zeigt die Bande der CN-Schwingung bei 2256.0 cm^{-1}, die damit im Vergleich mit dem $HO–C_6F_4–CN$ um 3.5 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben ist.

3.2.3. Versuch der Synthese von $Na[B(O–C_6F_4–CN)_4]$

Für die Herstellung des $Na[B(O–C_6F_4–CN)_4]$ wurde das Natriumborhydrid mit dem $HO–C_6F_4–CN$ umgesetzt. Bei der Zugabe des $HO–C_6F_4–CN$ zu $NaBH_4$ in THF trat die erwartete Wasserstoffentwicklung ein. Kristallisation erfolgte sowohl aus Acetonitril als auch aus THF. Die Kristalle konnten mit Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass das $Na(O–C_6F_4–CN)$ auskristallisierte. Unterschiede im Aufbau der Kristalle ergeben sich, da die jeweiligen Lösemittel zu großen Teilen in den Kristall eingebunden und für die Struktur mitentscheidend sind. Von einer Reaktionslösung wurde zudem ein NMR-Spektrum aufgenommen, in dem sichtbar ist, dass die Fragmentierung nicht erst durch Kristallisation, sondern schon in Lösung stattfindet.

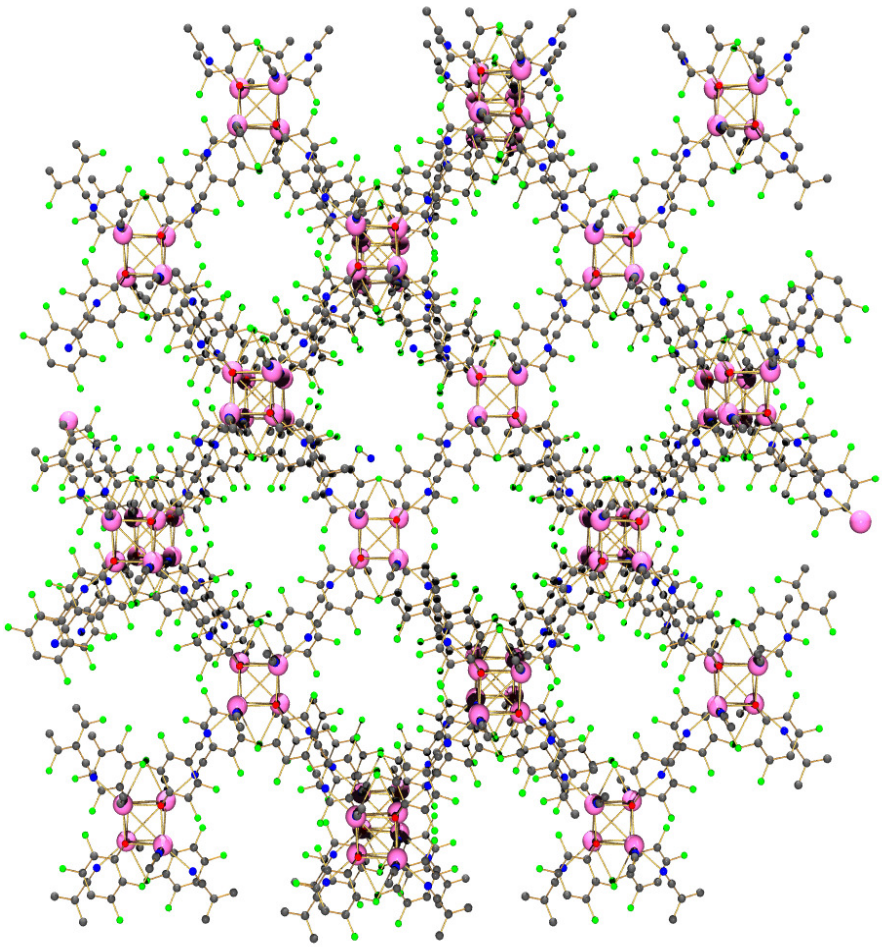


Abbildung 22. *ball-and-stick*-Darstellung des $[(CH_3CN)Na(O–C_6F_4–CN)]_4$-Gitters entlang der *a*-Achse (1 0 0). Farbkodierung: C dunkelgrau, F grün, N blau, Na pink, O rot. Fehlgeordnete Acetonitril-Moleküle in den Hohlräumen zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Das Natrium-tetrafluoro-4-cyanophenolat kristallisiert aus Acetonitril mit Lösemittelmolekülen in der orthorhombischen Raumgruppe *F*ddd. Die kritallografisch asymmetrische Einheit ist $[(CH_3CN)Na(O–C_6F_4–CN)]_4$ und befindet sich achtmal in der Elementarzelle. Dadurch ergibt sich ein Zellvolumen von 15774.2(10) $Å^3$.

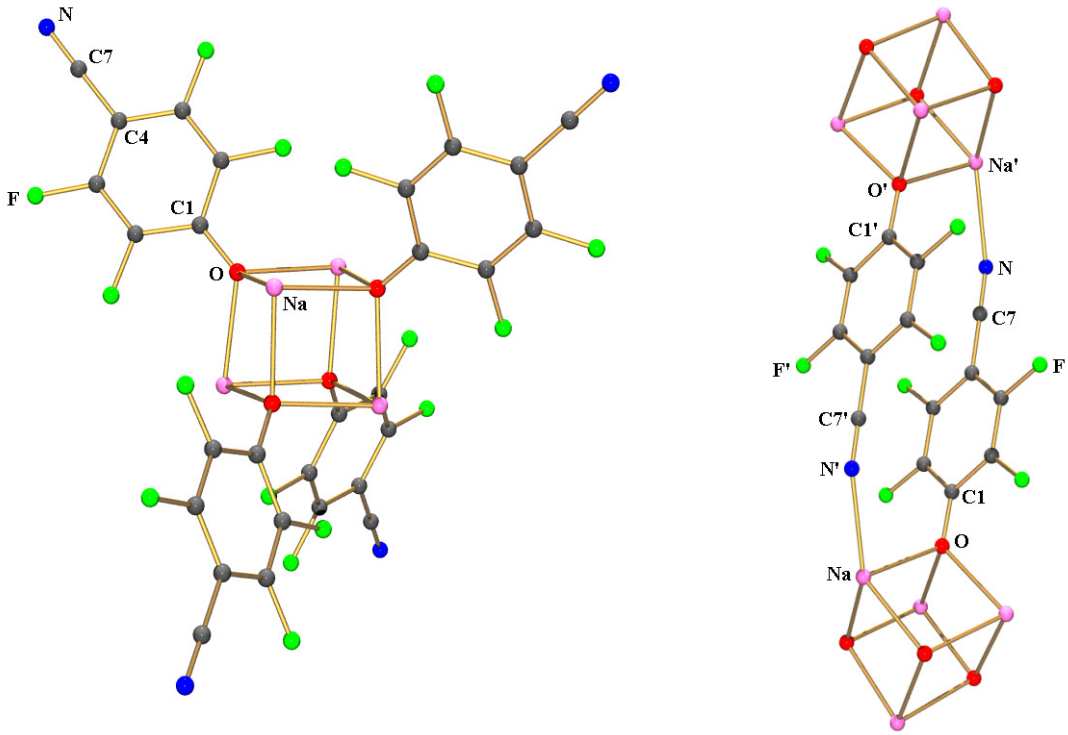


Abbildung 23. *ball-and-stick*-Darstellung des $[Na(O–C_6F_4–CN)]_4$ (links) und der Verknüpfung von 2 Na-O-Würfeln (rechts). Farbkodierung: C dunkelgrau, F grün, N blau, Na pink, O rot. Acetonitril und von außen koordinierende Gruppen zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Das $Na(O–C_6F_4–CN)$ formt Tetramere, in denen vier Sauerstoff- und vier Natriumatome eine verzerrte kubische Anordnung bilden (vgl. Abbildung 23, links). Die Benzonitril-Gruppen stehen vom Würfel weg und spannen mit den CN-Gruppen einen Tetraeder auf. Diese koordinieren an einem Natrium eines benachbarten Würfels, wodurch jeder Kubus von vier weiteren tetraedrisch umgeben ist und sich somit ein dreidimensionales Netz ausbildet (vgl. Abbildung 22). Die Verknüpfung von zwei Würfeln erfolgt über zwei Benzonitril-Einheiten, wobei jeder eine solche Einheit liefert (vgl. Abbildung 23, rechts). Zusätzlich bindet noch ein Acetonitril-Molekül pro Nariumatom, wodurch es, zusammen mit einer Na–F-Koordination, eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre erhält (Na–F-Bindung und Acetonitril in den Darstellungen weggelassen). Aufgrund der schlechten R-Werte ist eine Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel nicht möglich (siehe Tabelle 4).

Aus einer weiteren Umsetzung kristallisierte das Alkoholat aus einer konzentrierten THF-Lösung.

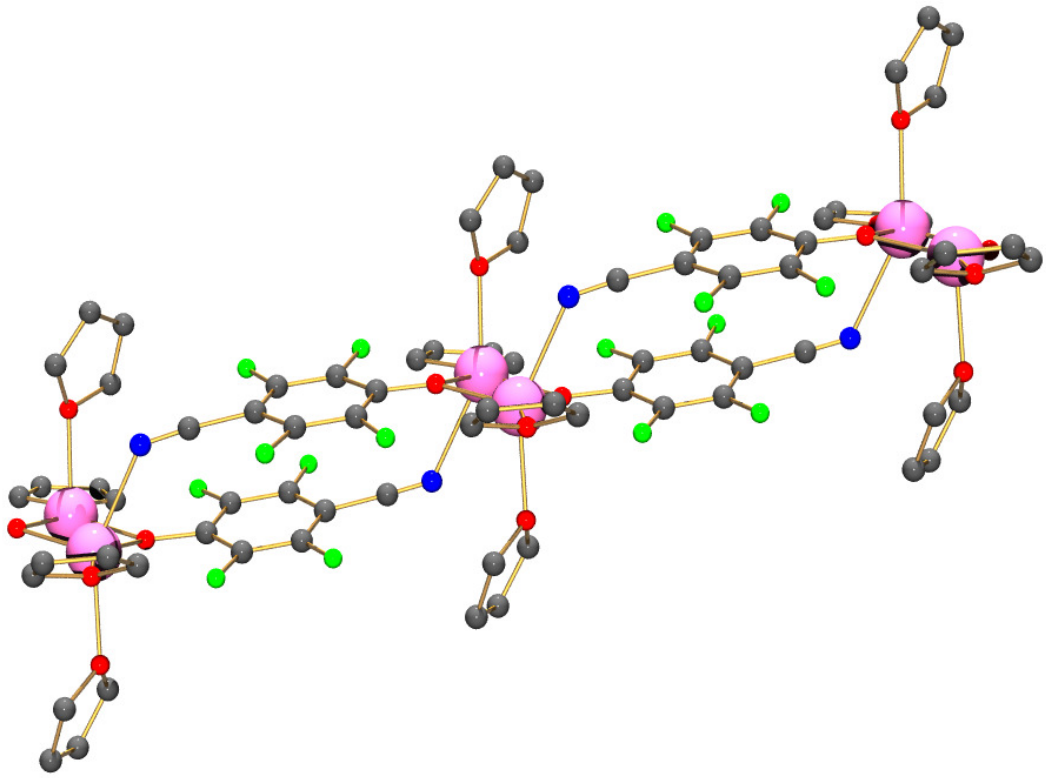


Abbildung 24. Vergrößerter Ausschnitt der Molekülstruktur von $[(THF)_2Na(O–C_6F_4–CN)]_4$ in einer *ball-and-stick*-Darstellung. Farbkodierung: C dunkelgrau, F grün, N blau, Na pink, O rot. Wasserstoff zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Zusammen mit THF-Molekülen kristallisiert das $Na(O–C_6F_4–CN)$ in der triklinen Raumgruppe *P*1. Die asymmetrische Einheit ist $[(THF)_2Na(O–C_6F_4–CN)]_4$, die achtmal in der Elementarzelle vorzufinden ist. Es ergibt sich somit ein Zellvolumen von 3273(2) $Å^3$.

Wie in Abbildung 24 zu sehen ist, bilden sich im Kristall Stränge, in denen Na–O-Dimere über vier Benzonitril-Gruppen mit zwei weiteren Dimeren verbrückt sind. Die Stränge sind im Kristall nicht miteinander verbunden. An jedem oktaedrisch umgebenen Natriumatom koordinieren jeweils zwei THF-Moleküle, die nahezu senkrecht zueinander stehen. Für das Sauerstoff-Atom ergibt sich eine verzerrt trigonal-planare koordinative Umgebung. Die beiden Benzonitril-Einheiten, die zwei Na–O-Dimere miteinander verbrücken stehen parallel zueinander. Eine detailliertere Beschreibung der Molekülstruktur ist aufgrund der schlechten R-Werte nicht möglich (siehe Tabelle 4).

3.3. Umsetzung mit Tris(pentafluorphenyl)boran

Als sterisch anspruchsvolle, starke Lewis-Säure zur Addukt-Bildung wurde das Tris(pentafluorphenyl)boran verwendet, da die perfluorierten Phenylringe eine große und inerte Oberfläche besitzen. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde das $B(C_6F_5)_3$ nach einer modifizierten Synthese von Massey *et al.* hergestellt und durch NMR-Spektroskopie charakterisiert.[67] Die weitere Umsetzung geschah zunächst im Überschuss des Tris(pentafluorphenyl)borans, wie es bei den Addukt-Anionen des Dicyanamid, Tricyanmethanids und des Tetracyanoborats vollzogen wurde.[65] Dabei konnten jedoch nur Fragmente der Ziel-Anionen (vgl. Abbildung 25) isoliert und charakterisiert werden.

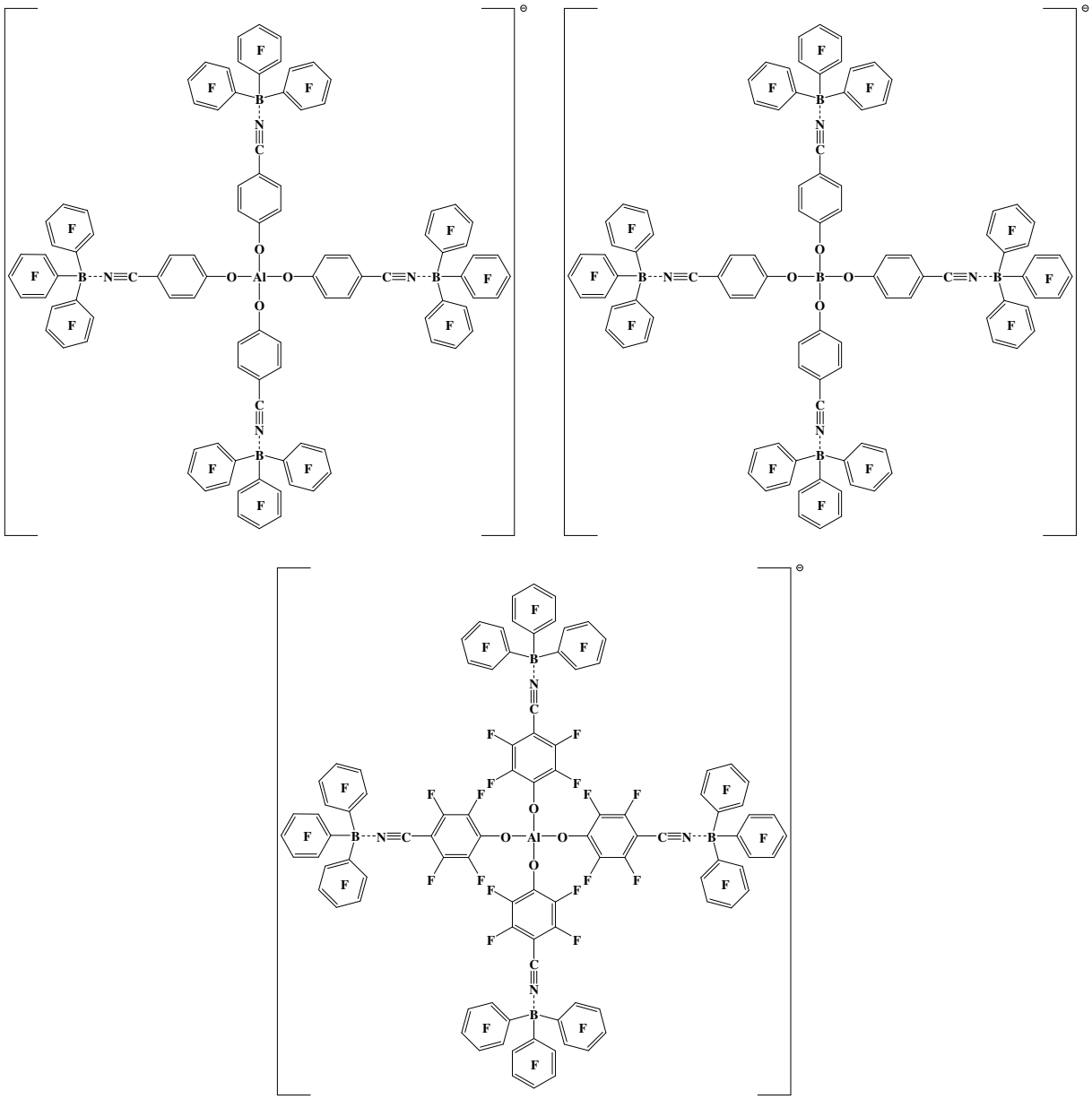


Abbildung 25. Darstellung der gewünschten Addukt-Anionen nach dem erweiterten Konzept.

Aus der Umsetzung von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ mit $B(C_6F_5)_3$ konnte die Lewis-Säure $Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3$ isoliert und charakterisiert werden (s. Abbildung 26 links und Kapitel 3.3.2.). Es handelt sich dabei um die Tri-Addukt-Verbindung des neutralen Fragments von dem eine anionische $O–C_6H_4–CN$-Einheit abgespalten wurde. Bei der Synthese mit $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ wurde dann das fehlende Fragment als $[(F_5C_6)B{\cdot}O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]^-$ (s. Abbldung 26 rechts und Kapitel 3.3.3.), dass an zwei Tris(pentafluorphenyl)boranen mit dem Sauerstoff und CN-Stickstoff gebunden ist, erhalten.

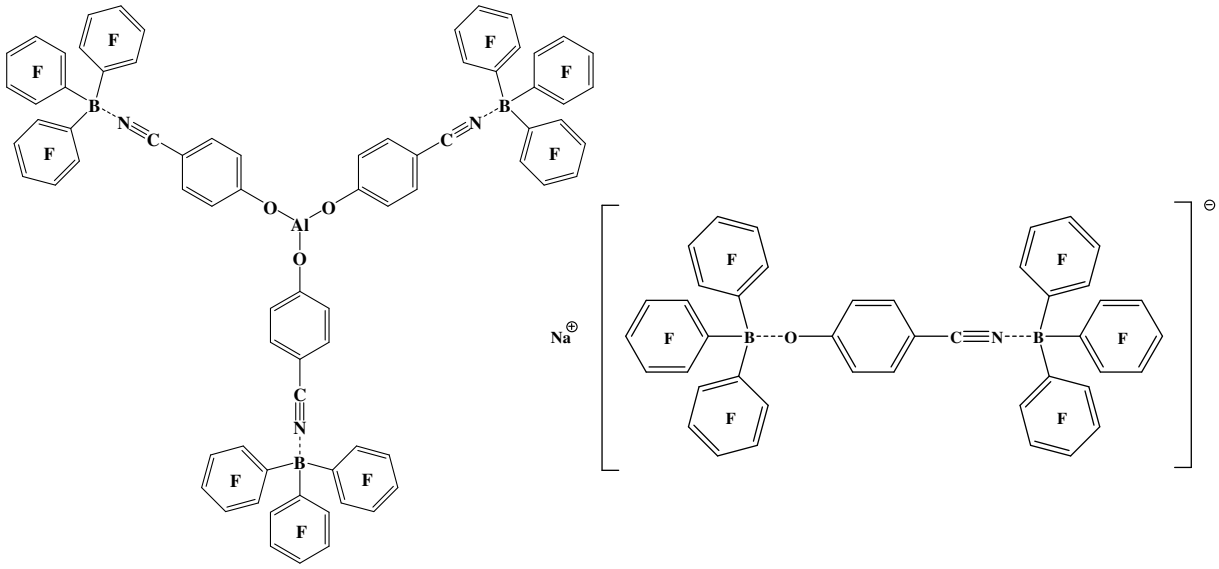


Abbildung 26. Schematische Darstellung der Fragmente $Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3$ (links) und $Na[(C_6F_5)_3B{\cdot}O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]$ (rechts).

Fragmentierung

Aus den beiden erhaltenen Molekülfragmenten $(THF)_2Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3$ und $[(F_5C_6)_3B{\cdot}O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]^-$ lassen sich folgende Gleichgewichte zur Fragmentierung diskutieren:

$$2\ THF + [Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_4]^- + B(C_6F_5)_3 \rightleftharpoons (THF)_2Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3 + [(F_5C_6)_3B{\cdot}O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]^-$$

$$2\ Et_2O + [B\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_4]^- + B(C_6F_5)_3 \rightleftharpoons (Et_2O)_2B\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3 + [(F_5C_6)_3B{\cdot}O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]^-$$

Wie in den oben dargestellten Gleichgewichten zu sehen ist, wird die Fragmentierung durch folgende Faktoren begünstigt. Zum einen wirkt sich der Überschuss von $B(C_6F_5)_3$ zu Gunsten der Zersetzungsprodukte aus, da das anionische Fragment $[(F_5C_6)_3B{\cdot}O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]^-$ durch zwei $B(C_6F_5)_3$-Gruppen stabilisiert wird. Des Weiteren komplexieren die Lösemittel THF und Et_2O mit ihren Lewis-basischen Gruppen das zentrale Element (Al, B), wodurch keine freien Koordinationsstellen bleiben.

Die Berechnung und Gegenüberstellung der Bindungsenergien für das $[E\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_4]^-$ und seine Zersetzungsprodukte ist aufgrund der Größe der Systeme nicht möglich. Jedoch kann am oben gezeigten Gleichgewicht festgestellt werden, dass zwar eine E–O-Bindung gespalten wird, dafür jedoch eine $O–B(C_6F_5)_3$- und mindestens eine E–O(LM)-Bindung entstehen.

Das $[(F_5C_6)_3B{\cdot}O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]^-$-Anion könnte möglicherweise als schwach koordinierendes Anion betrachtet werden. Aus den röntgenspektroskopischen Daten ist ersichtlich, dass es keine direkte Bindung zwischen Anion und Kationen gibt und die stark nukleophilen Gruppen durch das Tris(pentafluorophenyl)boran sowohl sterisch als auch elektronisch abgedeckt werden. Die negative Ladung kann zudem über die Phenylringe der $B(C_6F_5)_3$-Gruppen als auch des $O–C_6H_4–CN$ delokalisiert und stabilisiert werden.

Die Umsetzung des $Li[Al(O–C_6F_4–CN)_4]$ mit vier Äquivalenten $B(C_6F_5)_3$ in Et_2O ergab eine farblose Lösung aus der nach Einengen Kristalle erhalten werden konnten. Die röntgenspektroskopische Analyse zeigte, dass es sich dabei um das Tri-Addukt $[\{NC–C_6F_4–O\}Al\{O–C_6F_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3]^-$ (s. Kapitel 3.3.4.) handelt.

Durch die Untersuchung der Stabilität der Addukt-Anionen konnte Hydrolyseempfindlichkeit festgestellt werden. Nach einer Umsetzung von $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ mit $B(C_6F_5)_3$ wurde Lösung über Nacht an der Luft aufbewahrt, wodurch die Kristallisation des $HO–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3$ (s. Kapitel 3.3.5.) erfolgte.

3.3.1. Tris(pentafluorphenyl)boran

Die Darstellung des $B(C_6F_5)_3$ erfolgte aus dem Brompentafluorbenzol, das vor der Synthese durch Vakuumdestillation aufgereinigt wurde, und dem BCl_3, das in *n*-Hexan zu einer 50%igen-Lösung einkondensiert wurde (Abbildung 28). Durch Zugabe von *n*-BuLi zum Brompentafluorbenzol wurde die lithiierte Spezies C_6F_5Li erhalten, deren Reaktivität äußerst hoch ist, wodurch eine vorhergehende Kühlung auf –78 °C nötig war. Die BCl_3-Lösung wurde anschließend zugespritzt unter der Vorsicht, dass keine Spritzer an die Glaswand kommen, an der sich noch *n*-BuLi befand. Danach wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, von der danach das Lösemittel im Vakuum entfernt wurde. Das Tris(pentafluorphenyl)boran erhält man als farblosen Feststoff durch Sublimation bei 115 °C bei 10^{-3} mbar in guter Ausbeute (64%).

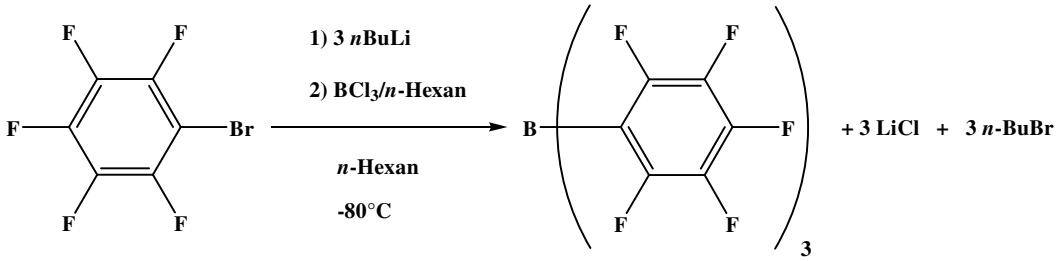


Abbildung 27. Synthese des Tris(pentafluorphenyl)boran.

Das sublimierte Produkt wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. Im ^{11}B-NMR-Spektrum ist ein breites Signal bei 59.1 ppm zu sehen. Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt drei chemische Verschiebungen der Fluoratome in ortho-, meta- und para-Stellung. Die Resonanz des Fluor in ortho-Position ist ein Multiplet bei –128.5 ppm. Das F-Atom in para-Stellung ergibt durch C-F-Kopplung ein Triplet bei –144.2 ppm. Und bei –161.3 ppm ist ein Multiplet des meta-Fluors zu erkennen.

Kristalle konnten vom Ether-Addukt bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Ether-Lösung erhalten und durch Röntgenkristallstrukturanalytise vermessen werden (Abbildung 27).

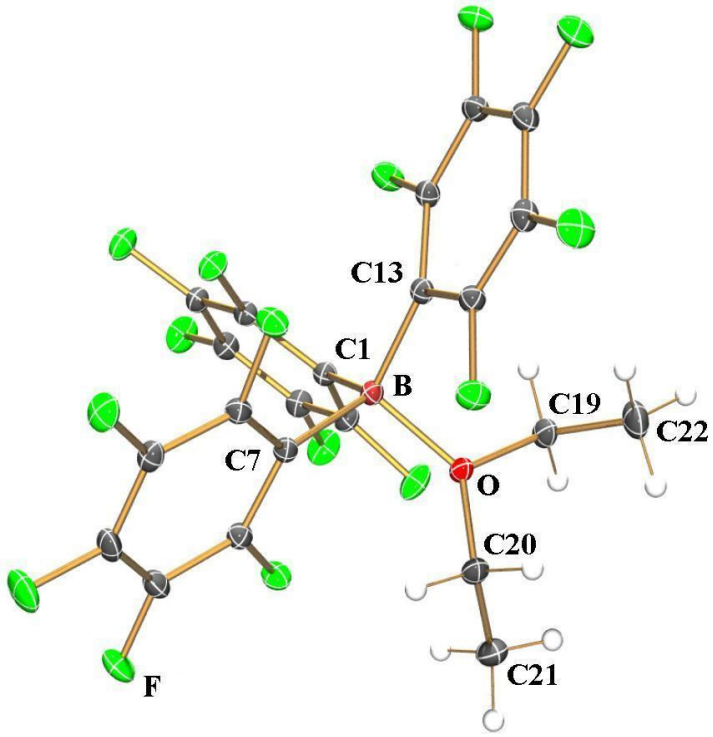


Abbildung 28. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $Et_2O{\cdot}B(C_6F_5)_3$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, B braun, F hellgrün, O rot. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): O–B 1.612(1), B–C1 1.645(2), B–C7 1.636(2), B–C13 1.6377(2), O–C19 1.474(2), O–C20 1.473(1), C19–C22 1.505(2), C20–C21 1.504(2); C20–O–C19 114.58(8), C20–O–B 126.45(8), C19–O–B 118.14(8), O–B–C7 108.99(8), O–B–C13 102.92(8), C7–B–C13 115.55(9), O–B–C1 109.09(9), C7–B–C1 104.81(9), C13–B–C1 115.32(9), O–C19–C22 114.5(1), O–C20–C21 112.1(1); C20–O–B–C7 8.8 (1), C19–O–B–C7 177.73(9), C20–O–B–C13 114.4(1), C19–O–B–C13 54.6(1), C20–O–B–C1 122.7(1), C19–O–B–C1 68.4(1), C20–O–C19–C22 59(1), B–O–C19–C22 111.3(1), C19–O–C20–C21 64.1(1), B–O–C20–C21 126.6(1).

Das $Et_2O{\cdot}B(C_6F_5)$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen pro Zelle. Aus den Zelllängen a = 10.381(3) Å, b = 10.673(3) Å und c = 10.849(3) Å ergibt sich ein Zellvolumen von 1059.5(5) $Å^3$. Die asymmetrische Einheit ist $Et_2O{\cdot}B(C_6F_5)_3$.

Die B–O-Bindung ist mit 1.612(1) Å deutlich länger als die B–O-Bindung im $[B(O–C_6H_4–CN)_4]^-$ (B–O 1.467(2) Å). Der durchschnittliche B–C-Abstand (1.640(2) Å) ist 0.05 Å länger als die Summe der Kovalenzradien für eine B–C-Einfachbindung.

Der C–O–C-Winkel ist mit 114.58(8)° etwas größer als im unkoordinierten Diethylether, was auf den Elektronenakzeptorcharakter des $B(C_6F_5)_3$ zurückzuführen ist. Das Bor-Atom ist nahezu tetraedrisch von den Phenylringen und dem Ether-Sauerstoff umgeben, wobei keine starken Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel auftreten. Die Ethylgruppen im Diethylether sind voneinander weggerichtet.

3.3.2. $Al\{O–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3\}_3$

Die Umsetzung von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ mit $B(C_6F_5)_3$ erfolgte zunächst in THF und mit einem Überschuss vom $B(C_6F_5)_3$. Nach längerem Rühren färbte sich die Lösung dunkelblau. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit reichlich *n*-Hexan gewaschen, um den Überschuss an $B(C_6F_5)_3$ zu lösen und abzutrennen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde der Feststoff in Dichlormethan gelöst. Kristallisation erfolgte dann nur von einem Fragment des gewünschten Addukt-Anions bei –35 °C. Dabei handelt es sich um die neutrale Lewis-Säure $Al\{O–C_6H_4–CN\}_3$ mit drei $B(C_6F_5)_3$-Gruppen und zusätzlich stabilisiert durch zwei THF-Molekülen (vgl. Abbildung 28).

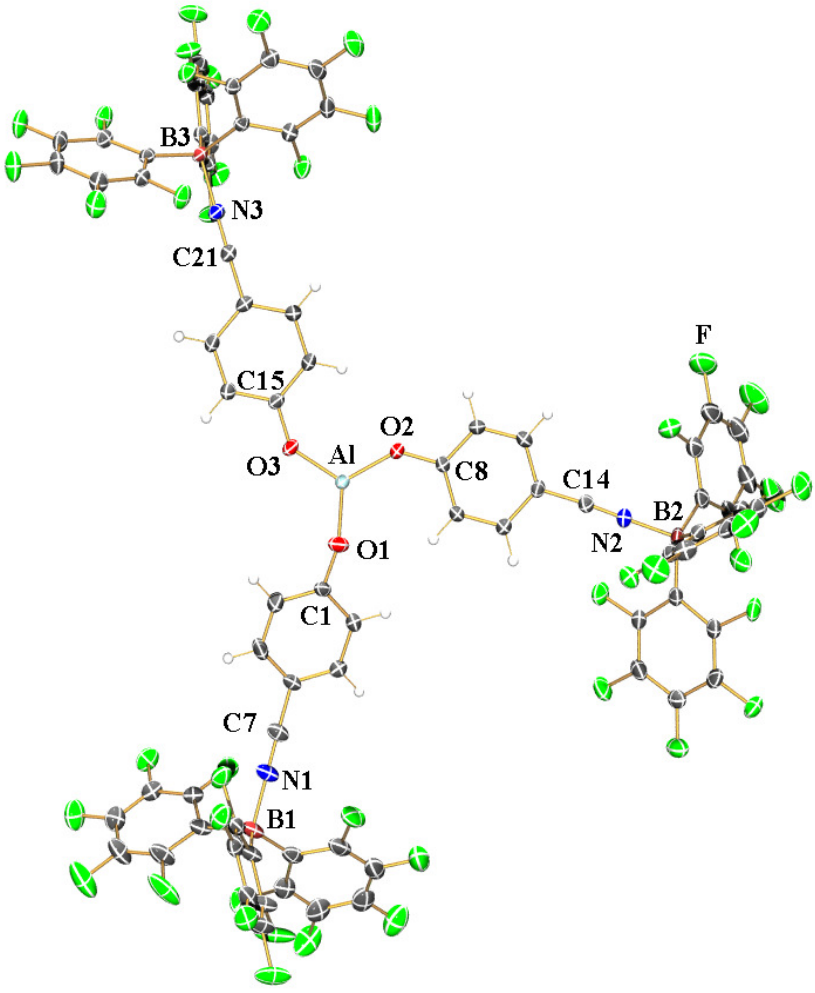


Abbildung 29. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $Al\{OC_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3\}_3$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, Al türkis, B braun, F hellgrün, N blau, O rot. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Al–O1 1.722(2), Al–O2 1.755(2), Al–O3 1.748(2), O1–C1 1.348(3), O2–C8 1.342(3), O3–C15 1.332(3), N1–C7 1.137(3), N2–C14 1.142(3), N3–C21 1.139(3), N1–B1 1.588(4), N2–B2 1.581(3), N3–B3 1.574(3); O1–Al–O2 121.53(9), O1–Al–O3 118.85(9), O2–Al–O3 119.58(9), Al–O1–C1 142.0(2), Al–O2–C8 136.6(2), Al–O3–C15 134.1(1), N1–C7–C4 176.2(3), N2–C14–C11 176.7(3), N3–C21–C18 177.5(2), C7–N1–B1 176.7(2), C14–N2–B2 177.3(2), C21–N3–B3 175.5(2). THF- und Dichlormethanmoleküle zur Übersichtlichkeit weggelassen.

Das $(THF)_2Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3 \cdot 0.5\ CH_2Cl_2$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. In der Elementarzelle befinden sich zwei Formeleinheiten, wodurch sich ein Zellvolumen von 4271(4) $Å^3$ ergibt. Die asymmetrische Einheit ist $(THF)_2Al\{OC_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3 \cdot 0.5\ CH_2Cl_2$. Am Aluminium koordinieren zwei THF-Moleküle, während ein Dichlormethan-Molekül zwischen zwei $(THF)_2Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3$-Einheiten sich befindet. Das CH_2Cl_2 ist dabei fehlgeordnet und nimmt im gesamten Kristall drei verschiedene Stellungen ein. Dabei wechselwirken jeweils ein H-Atom vom CH_2Cl_2 an einem F-Atom der Pentafluorphenylgruppe, wobei die H–F-Abstände mit mehr als 2.48 Å auf relativ schwache Wechselwirkungen hinweisen.

Die Koordinationssphäre am Aluminium ist, wie schon beim $[(THF)Al(O–C_6F_4–CN)_4]^-$, trigonal bipyramidal (vgl. Abbildung 29). Auch hier stehen die THF-Moleküle senkrecht zu der Ebene, die von den Phenoxygruppen aufgespannt wird.

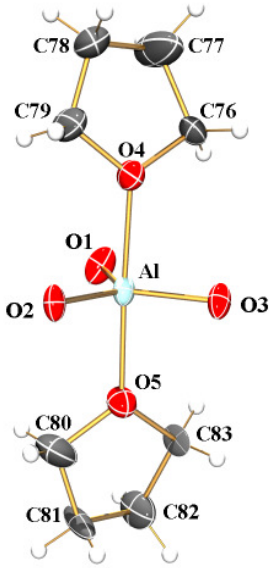


Abbildung 30. ORTEP-Darstellung der koordinativen Umgebung des Aluminiums. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, Al türkis, O rot. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Al–O1 1.722(2), Al–O2 1.755(2), Al–O3 1.748(2), Al–O4 1.986(2), Al–O5 1.965(2); O1–Al–O2 121.53(9), O1–Al–O3 118.85(9), O1–Al–O4 88.5(1), O1–Al–O5 92.1(1), O2–Al–O3 119.58(9), O2–Al–O4 89.94(8), O2–Al–O5 91.63(9), O3–Al–O4 89.47(8), O3–Al–O5 88.30(9), O4–Al–O5 177.70(8), C76–O4–C79 112.8(6), C80–O5–C83 107.6(6).

Die THF-Moleküle stehen nahezu senkrecht zur Ebene und sind fehlgeordnet am Aluminium koordiniert. In Abbildung 29 sind die THF-Darstellungen mit der größeren Häufigkeit gewählt worden. Die Al–O-Bindungen, die senkrecht zur Ebene stehen (Mittelwert: 1.976(2) Å) unterscheiden sich stark von denen, die sich in der Ebene befinden (Mittelwert: 1.741(2) Å). Sie entsprechen jedoch gut der Al–THF-Bindungslänge im

$[(THF)Al(O–C_6F_4–CN)_4]^-$ (Al–O5 1.966(2) Å). Die drei O–Al–O'-Winkel in der Ebene kommen mit einem Durchschnittswert von 120.0(1)° sehr gut dem in einer idealen trigonalen Ebene gleich. Es ist zu erkennen, dass eine schwächere Koordination am Aluminium eine Aufweitung des C–O–C-Winkels zur Folge hat (Al–O4 1.986(2) Å, C76–O4–C79 112.8(6)°, Al–O5 1.965(2) Å, C80–O5–C83 107.6(6)°).

Die Al–O–C-Winkel differieren untereinander, wobei der Al–O3–C15-Winkel (134.1(1)°), dem im $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$ (134.20(8)°) entspricht, während die Winkel Al–O1–C1 (142.0(2)°) und Al–O2–C8 (136.6(2)°) größer sind. Sowohl die C–C–N-Winkel (Mittelwert: 177.0(2)°), als auch die C–N–B-Winkel (Mitelwert: 176.4(2)°) zeigen mit Werten größer als 175.5(2)° (C21–N3-B3) einen nahezu linearen Verlauf in jedem C–C–N–B-Abschnitt.

Die Bindungslängen der drei C–N-Dreifachbindungen sind mit einem Durchschnittswert von 1.139(3) Å kürzer als im $[Al(O–C_6H_4–CN)_4]^-$ (C–N 1.149(2) Å). Das Tris(pentafluorphenyl)boran ist hier im Vergleich zum $[K(Et_2O)_4][B\{CN·B(C_6F_5)_3\}_4]$ (B–N 1.606(8) Å) stärker gebunden, was sich in der kürzeren B–N-Bindungslänge (N2–B2 1.581(3) Å) bemerkbar macht.

NMR. Die beiden Wasserstoffatome des Phenylrings zeigen chemische Verschiebungen im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ = 7.51 ppm und δ = 6.93 ppm. Damit ergeben sich keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zum $HO–C_6H_4–CN$. Das ^{11}B-Spektrum zeigt ein breites Signal bei δ = –11.7 ppm, das eine Verschiebung von 70 ppm gegenüber dem unkoordinierten Tris(pentafluorphenyl)boran zeigt. Alle drei Resonanzen der Fluoratome der $B(C_6F_5)_3$-Gruppe zeigen im ^{19}F-NMR-Spektrum eine stärkere Tieffeldverschiebung als das unkoordinierte $B(C_6F_5)_3$.

IR. Die Bande der CN-Schwingung im IR-Spektrum liegt hier bei 2307 cm^{-1} und ist damit zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben als im Edukt $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ (2235.9 cm^{-1}). Das ist darauf zurückzuführen, dass zunächst Elektronendichte aus dem Phenylring in das antibindende Orbital (π^*) der CN-Gruppe geschoben wird. Durch die Adduktbildung wird Elektronendichte aus dem π^*-Orbital in passende б*-Orbitale der B–C-Bindungen des $B(C_6F_5)_3$ geschoben. Die CN-Bindung wird somit gestärkt und der Abstand zwischen Kohlenstoff und Stickstoff verringert.

Raman. Das Raman-Spektrum weist die Bande der CN-Schwingung bei 2312 cm^{-1} auf. Das Raman-Spektrum vom $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ zeigte die Bande der CN-Schwingung bei 2235 cm^{-1}.

3.3.3. $[(F_5C_6)_3B{\cdot}O{-}C_6H_4{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]^-$

Die Umsetzung von $Na[B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ mit einem Überschuss Tris(pentafluorphenyl)boran wurde in Diethylether gemacht. Das $Na[B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$, das geringe Löslichkeit im Et_2O besitzt, konnte durch die Addukt-Bildung in Lösung gebracht werden. Es erfolgte, wie schon bei der Umsetzung von $Li[Al(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$, auch hier ein Farbumschlag hin zu einer dunkelblauen Lösung. Kristallisation erfolgte bei –35 °C direkt aus der eingeengten Reaktionslösung. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass das Alkoholat mit zwei $B(C_6F_5)_3$-Gruppen (vgl. Abbildung 30), die am Sauerstoff und am Stickstoff der CN-Gruppe gebunden sind, auskristallisierte.

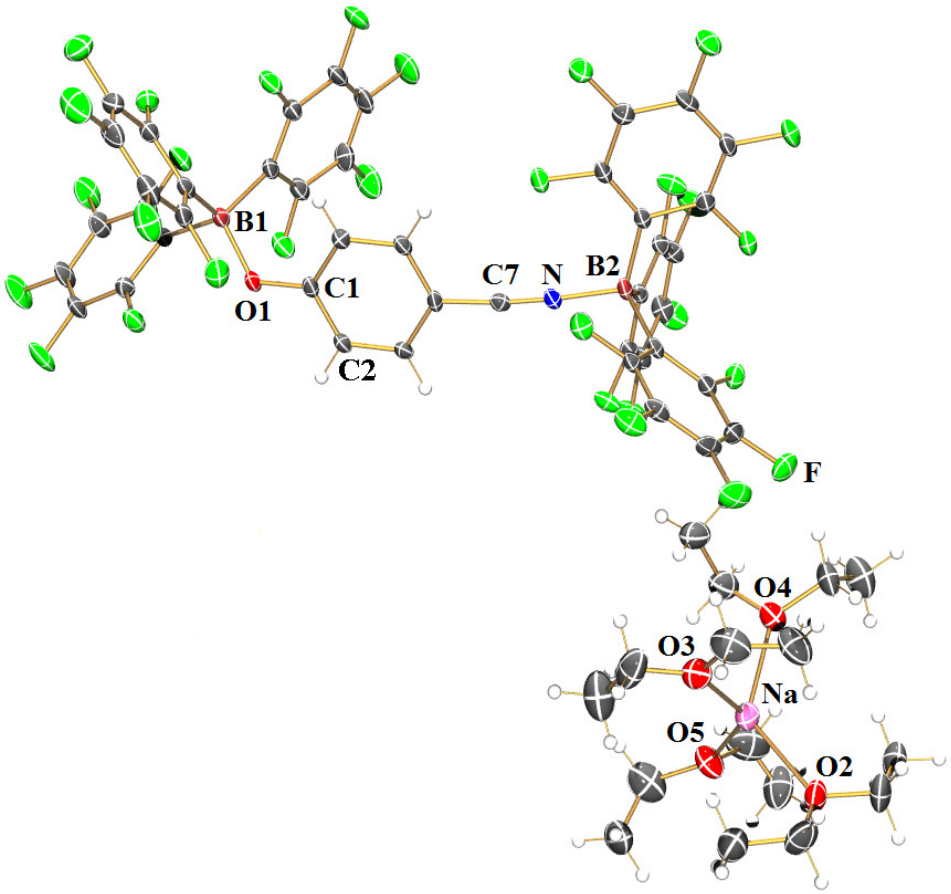


Abbildung 31. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[Na(OEt_2)_4][(F_5C_6)_3B{\cdot}O{-}C_6H_4{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, B braun, F hellgrün, N blau, Na pink, O rot. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): B1–O1 1.501(4), B2–N 1.578(4), O1–C1 1.328(4), N1–C7 1.140(4), C4–C7 1.417(5), B1–C8 1.666(5), B1–C14 1.650(5), B1–C20 1.643(5), B2–C26 1.641(5), B2–C32 1.614(5), B2–C38 1.639(5), Na–O2 2.374(4), Na–O3 2.364(4), Na–O4 2.308(3), Na–O5 2.251(5); C1–O1–B1 124.0(3), O1–C1–C6 117.6(3), O1–C1–C2 124.0(3), C4–C7–N 175.3(3), C7–N–B2 173.2(3), O1–B1–C20 113.2(3), O1–B1–C14 107.5(3), C20–B1–C14 114.9(3), O1–B1–C8 103.9(3), C20–B1–C8 103.7(3), C14–B1–C8 113.1(3), N–B2–C32 103.3(2), N–B2–C38 108.5(3), C32–B2–C38 115.9(3), N–B2–C26 106.5(3), C32–B2–C26 115.5(3), C38–B2–C26 106.6(2), O2–Na–O3 101.6(2), O2–Na–O4 127.4(1), O2–Na–O5 105.6(2), O3–Na–O4 95.6(1), O3–Na–O5 130.8(2), O4–Na–O5 99.2(2).

$[Na(OEt_2)_4][(F_5C_6)_3B{\cdot}O{-}C_6H_4{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, die ein Zellvolumen von 3043(3) $Å^3$ besitzt. Die asymmetrische Einheit ist $[Na(OEt_2)_4]^+$ $[(F_5C_6)_3B{\cdot}O{-}C_6H_4{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]^-$.

Das Natrium-Kation ist hier jedoch von vier Diethylether-Molekülen komplexiert. Durch starke Fehlordungen des Ethers am Kation ergeben sich noch weitere positionelle Varianten, wobei in Abbildung 30 schon die mit der größeren Häufigkeit dargestellt ist. Die Na-O-Bindungslängen (Mittelwert: 2.324(5) Å) differieren stark voneinander (Na–O2 2.374(4)°, Na–O3 2.364(4)°, Na–O4 2.308(3)°, Na–O5 2.251(5)°). Die O–Na–O-Winkel unterscheiden sich sehr stark von der idealen Tetraederstruktur. Größte Abweichungen weisen die Winkel O3–Na–O4 mit 95.6(1)° und O3–Na–O5 mit 130.8(2)° auf.

Zwei Moleküle Tris(pentafluorphenyl)boran koordinieren sowohl am Sauerstoff als auch am Stickstoff der CN-Gruppe. Dabei steht das B-Atom zum Phenolat in einem C–O–B-Winkel von 124.0(3)°. Der O1–C1–C6-Winkel zeigt eine Stauchung vom idealen 120°-Winkel auf 117.6(3)°. Das zweite $B(C_6F_5)_3$ am Stickstoff steht näherungsweise linear (C7–N–B2 173.2(3)°) zur CN-Gruppe. Eine signifikante Änderung der Länge der Dreifachbindung (N–C: 1.140(4) Å) im Vergleich zur schwächer koordinierten CN-Gruppe im $Na[B(O{-}C_6H_4{-}CN)_4]$ (N–C: 1.142(3) Å) macht sich leicht bemerkbar. Der C4–C7–N-Winkel beträgt 175.3(3)° und ist annähernd linear.

Die Koordinationssphäre an beiden Boratomen ist verzerrte tetraedrisch. Der Bor-Sauerstoff-Abstand beträgt hierbei 1.501(4) Å. Der Bor-Stickstoff-Abstand entspricht mit 1.578(4) Å dem kürzesten B–N-Abstand im $Al\{O{-}C_6H_4{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3$ (N3–B3 1.574(3) Å).

NMR. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des $[(F_5C_6)_3B{\cdot}O{-}C_6H_4{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]^-$ zeigt die chemischen Verschiebungen der Protonen am Phenylring bei δ = 7.7 ppm und δ = 7.0 ppm. Im ^{11}B-NMR-Spektrum befinden sich zwei breite Signale, die teilweise übereinander liegen (δ = –11.7 ppm, –2.9 ppm). Das ^{19}F-NMR-Spektrum hingegen weist nur drei Signale auf. Das bedeutet, dass die Fluoratome beider unterschiedlich koordinierter $B(C_6F_5)_3$-Gruppen chemisch äquivalent sind.

IR. Die CN-Schwingung zeigt eine scharfe Bande im IR-Spektrum bei 2309 cm^{-1} und weist damit keine starke Abweichung zum $Al\{O{-}C_6H_4{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3$ auf.

Raman. Im Raman-Spektrum ist die Bande der CN-Schwingung bei 2312 cm^{-1}.

3.3.4. $[\{NC–C_6F_4–O\}Al\{O–C_6F_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3]^-$

Aufgrund der Ergebnisse aus der Umsetzung der Zwischenprodukte mit dem $B(C_6F_5)_3$ im Überschuss und der daraus folgenden Fragmentierung wurde anschließend das $Li[Al(O–C_6F_4–CN)_4]$ mit vier Äquivalenten Tris(pentafluorphenyl)boran in Diethylether umgesetzt. Für die Einkristallröntgenstrukturanalytik konnten Kristalle bei Raumtemperatur erhalten werden, die zeigten, dass sich dabei das Tri-Addukt $[\{NC–C_6F_4–O\}Al\{O–C_6F_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3]^-$ gebildet hatte (vgl. Abbildung 31).

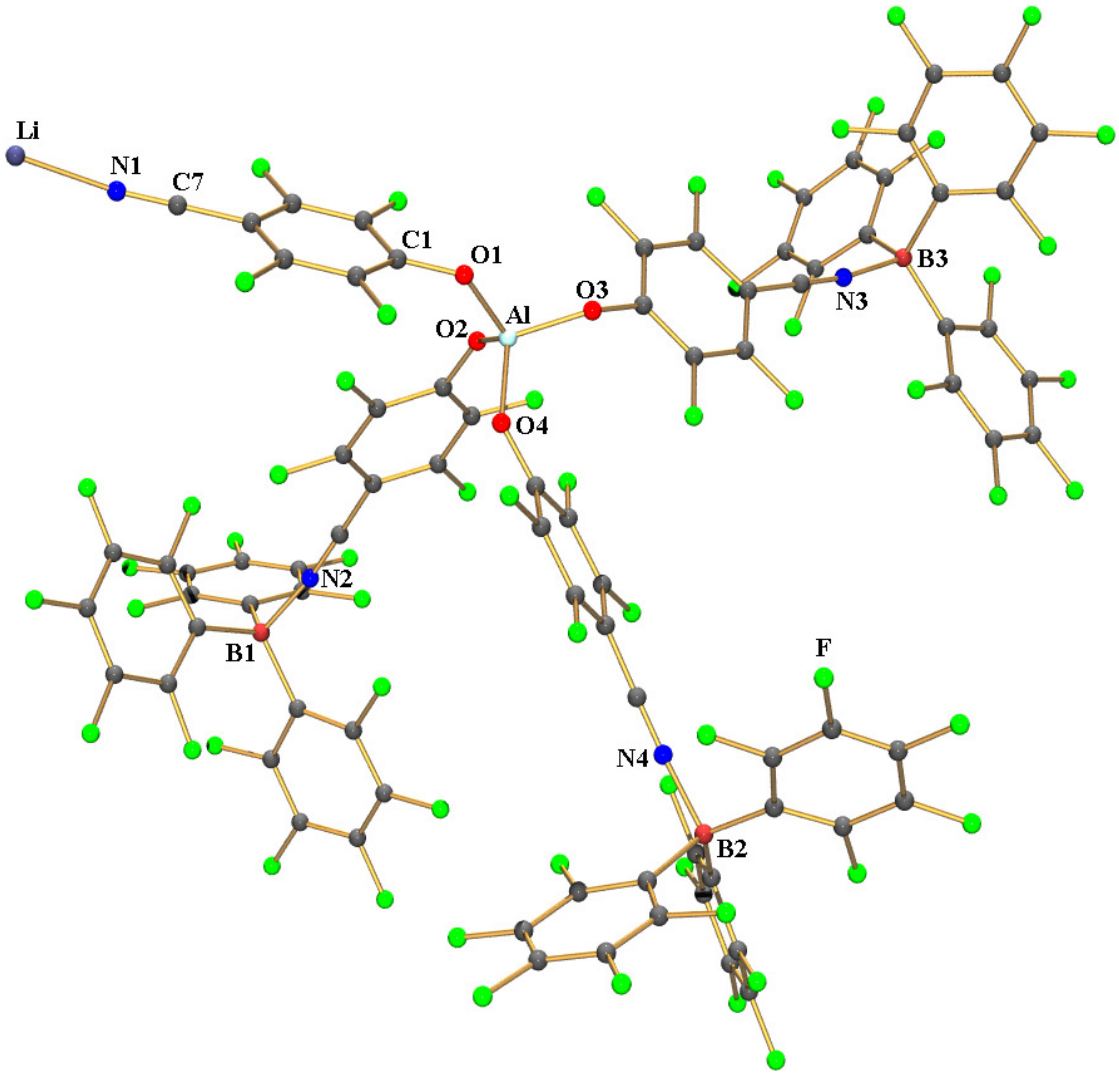


Abbildung 32. Molekülstruktur von $[(Et_2O)_3Li][\{NC–C_6F_4–O\}Al\{O–C_6F_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3]$ als *ball-and-stick*-Darstellung. Farbkodierung: C dunkelgrau, Al türkis, B braun, F hellgrün, Li dunkelblau, N blau, O rot. Diethylether-Moleküle zur Übersichtlichkeit weggelassen.

$[(Et_2O)_3Li][\{NC–C_6F_4–O\}Al\{O–C_6F_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, die ein Zellvolumen von 5081.9 $Å^3$ aufweist. Die asymmetrische Einheit ist $[(Et_2O)_3Li]^+$ $[\{NC–C_6F_4–O\}Al\{O–C_6F_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3]^-$.

Es existieren keine direkten Bindungen im Kristall zwischen den einzelnen Molekülen. Im $[(Et_2O)_3Li][\{NC–C_6F_4–O\}Al\{O–C_6F_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3]$ koordinieren an drei der CN-Gruppen jeweils eine $B(C_6F_5)_3$-Gruppe. An der vierten CN-Gruppe koordiniert das Lithium-Kation, das noch zusätzlich von drei Diethylether-Molekülen umgeben ist.

Das Aluminium weist eine verzerrt tetraedrische Umgebung mit den O-Atomen auf. Die $O–C_6F_4–CN$-Einheiten stehen nicht symmetrisch vom Molekülzentrum weg, so dass das Molekül auch keine sphärische Form besitzt.

Durch schlechte R-Werte lässt sich die Struktur nicht detaillierter beschreiben.

NMR. NMR-Spektroskopie wurde vom $[\{NC–C_6F_4–O\}Al\{O–C_6F_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3]$ in deuteriertem Chloroform gemacht. Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt drei scharfe Signale der F-Atome des $B(C_6F_5)_3$ (δ = –133.97 ppm, –156.4 ppm, –163.3 ppm) und zwei breite Signale der $O–C_6F_4–CN$-Gruppen (–130.9 ppm, –155.7 ppm), wobei es keine unterschiedlichen chemischen Verschiebungen, für die F-Atome der koordinierten und unkoordinierten $O–C_6F_4–CN$-Gruppe gibt. Das ^{11}B-NMR-Spektrum weist zudem nur ein breites Signal auf (δ = –11.1 ppm), das vergleichbar mit dem des $Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3$ (δ = –11.7 ppm) ist.

IR. Im IR-Spektrum kann deutlich zwischen der koordinierten und unkoordinierten CN-Gruppe unterschieden werden. Neben einer starken Bande der CN-Schwingung bei 2318.3 cm^{-1} ist ein schwaches Signal bei 2262.9 cm^{-1} vorhanden. Vergleiche mit den Edukten und dem $Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3$ führt zur Festlegung, dass die größere Bande bei höheren Wellenzahlen von den drei $B(C_6F_5)_3$-koordinierten CN-Gruppen stammt und die kleine Bande ist der unkoordinierten CN-Gruppe zuzuordnen (siehe Diskussion des IR-Spektrums von $Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3$).

3.3.5. $HO–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3$

Zur Untersuchung der Stabilität der Addukt-Anionen wurde nach der Umsetzung von $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ mit vier Äquivalenten $B(C_6F_5)_3$ in Diethylether das farblose, klare Reaktionsgemisch über Nacht an der Luft stehen gelassen. Es enststanden bei Raumtemperatur nadelförmige Kristalle, von denen durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden konnte, dass es sich dabei um das Hydrolyseprodukt $HO–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3$ handelt (Abbildung 32).

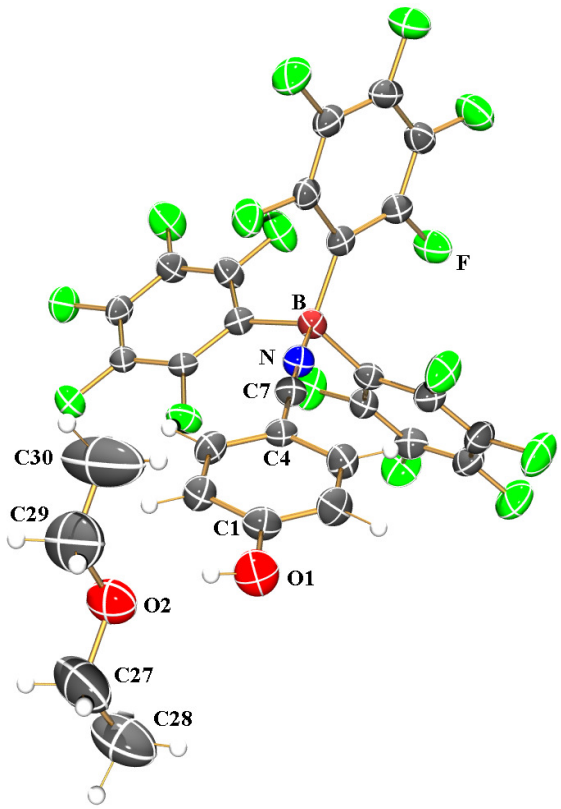


Abbildung 33. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $(Et_2O)HO–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, B braun, F hellgrün, N blau, O rot. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): O1–C1 1.344(3), O1–H1 0.82(4), C4–C7 1.415(3), N1–C7 1.133(3), N1–B1 1.590(3), B1–C8 1.624(4), B1–C14 1.633(3), B1–C20 1.632(3), O2–C27 1.380(5), O2–C29 1.402(5); C1–O1–H1 111(3), O1–C1–C6 122.8(3), O1–C1–C2 116.9(2), N1–C7–C4 178.7(2), C7–N1–B1 176.8(2), N1–B1–C8 104.0 (2), N1–B1–C14 104.7(2), N1–B1–C20 106.9(2), C8–B1–C20 114.8(2), C8–B1–C14 114.0 (2), C20–B1–C14 111.3 (2), C27–O2–C29 116.1(3).

$(Et_2O)HO–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Mit den Zellängen a = 8.559(1) Å, b = 11.373(1) Å und c = 15.780(2) Å ergibt sich ein Zellvolumen von 1471.7(3) $Å^3$. Die asymmetrische Einheit besteht aus $HO–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3$ und (Et_2O).

Die HO–C_6H_4–CN·$B(C_6F_5)_3$-Moleküle sind im Kristall nicht direkt miteinander verbunden (vgl. Abbildung 33). Es ist jedoch eine Wasserstoffbrückenbindung (1.8431 Å) zwischen der OH-Gruppe und dem O-Atom des Diethylethers vorhanden.

Die O1–C1-Bindung ist mit 1.344(3) Å im Vergleich zum $[(F_5C_6)_3B{\cdot}O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]^-$ (O1–C1 1.328(4) Å), in dem das OH-Wasserstoffatom durch $B(C_6F_5)_3$ substituiert ist, deutlich länger. Die C–N-Bindungslänge ist mit 1.133(3) Å kürzer und die N–B-Bindungslänge mit 1.590(3) länger als im $[(F_5C_6)_3B{\cdot}O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]^-$ (C–N 1.140(4) Å, N–B 1.578 Å).

Durch die Winkel N1–C7–C4 178.7(2)° und C7–N1–B1 176.8(2)° ergibt sich ein nahezu linearer C–C–N–B-Abschnitt.

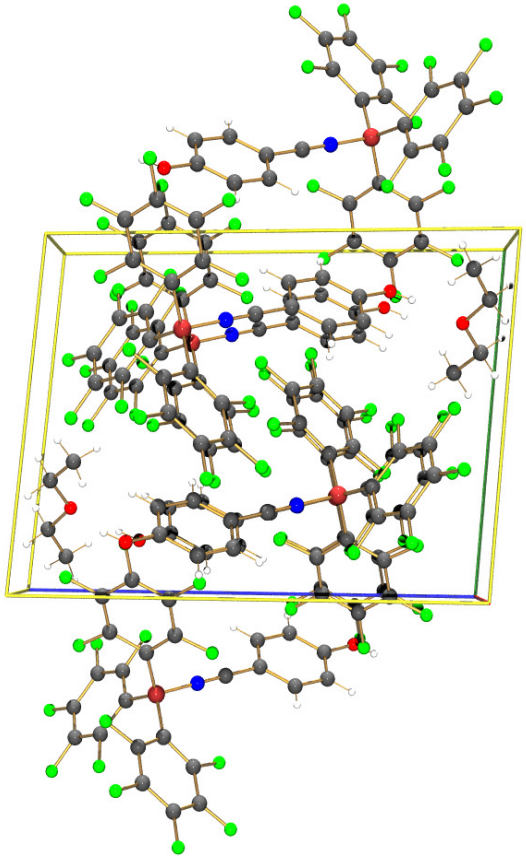


Abbildung 34. *ball-and-stick*-Darstellung der Elementarzelle von $(Et_2O)HO–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3$. Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, B braun, F hellgrün, N blau, O rot.

3.4. Zusammenfassung und Perspektiven

Es konnte gezeigt werden, dass eine Erweiterung des Konzepts, in Hinsicht auf die Größe der Anionen, möglich ist.

Als Ausgangsverbindungen konnten $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ und $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ aus dem $LiAlH_4$ bzw. $NaBH_4$ und dem $HO–C_6H_4–CN$ synthetisiert werden. Ein zweiter Spacer, das $HO–C_6F_4–CN$, bei dem die Wasserstoffatome durch Fluor substituiert sind, wurde hergestellt und anschließend mit den Hydriden umgesetzt. Das $Li[Al(O–C_6F_4–CN)_4]$ ist mit THF im Anion stabil und konnte somit isoliert und vollständig charakterisiert werden. Beim $Na[B(O–C_6F_4–CN)_4]$ kommt es zur Spaltung der B–O-Bindung, wodurch aus verschiedenen Lösemitteln die Molekülstrukturen von $(CH_3CN)Na(O–C_6F_4–CN)$ und $(THF)Na(O–C_6F_4–CN)$ erhalten werden konnten.

Für die Addukt-Anionen wurde die sterisch anspruchsvolle Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ hergestellt. Bei der Addukt-Bildung mit dem Tris(pentafluorphenyl)boran im Überschuss konnte eine Fragmentierung gefunden werden, wobei aus unterschiedlichen Umsetzungen die Fragmente $(THF)_2Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3$ und $[(F_5C_6)_3B{\cdot}O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]^-$ erhalten wurden. Durch die anschließende Umsetzung des $Li[Al(O–C_6F_4–CN)_4]$ mit vier Äquivalenten $B(C_6F_5)_3$ in Et_2O konnte das Tri-Addukt $[(Et_2O)_3Li][\{NC–C_6F_4–O\}Al\{O–C_6F_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3]$ isoliert werden.

Von allen Edukten, Zwischenstufen und Zersetzungsprodukten, konnten Molekülstrukturen durch Einkristallröntgenstrukturanalytik erhalten werden.

Zur Ausweitung der in der Arbeit behandelten Systeme auf weitere Hauptgruppe-3-Elemente könnten ausgehend von Galliumhydrid die Gallanate hergestellt werden. Deren Stabilität ist im Vergleich zu den Aluminaten noch schwer abzuschätzen und kann möglicherweise zu stabilen Verbindungen führen.
Wenn man vom erweiterten Konzept (siehe Abbildung 6) ausgeht, kann durch eine vielseitige Variation des zentralen Elements des Lewis-Base-Linkers mit oder ohne Spacer und der Lewis-Säure ein Baukastenprinzip aufgebaut werden, nach dem unterschiedlich kombiniert werden kann. Eine kleine Auswahl an möglichen Bestandteilen ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Um das Stabilitätsproblem, das an der Element-Sauerstoff-Bindung auftritt, zu umgehen kann perspektivisch nach einer Synthese von Wuest *et al.* ein Tetrakis(4-cyanophenyl)borat synthetisiert werden. Ausgehend von Bortrichlorid und Diiodbenzol gelangt man in einer 2-Stufensynthese so zum $[B(C_6H_4–CN)_4]^-$.[68] Diese Durchführung lässt sich dann wahrscheinlich auch auf andere „Spacer“, wie Biphenyl, Naphthyl und ebenso aliphatische Ausgangsverbindungen ausweiten. Die Umstzung mit $B(C_6F_5)_3$ oder anderen Lewis-Säuren könnte dann zu stabilen Addukt-Anionen führen.

Element E	(Spacer)-Lewis-Base-Linker	Lewis-Säure
13. Gruppe: B, Al	–O	$B(C_6F_5)_3$
14. Gruppe: C(, Si)	–CN, –OH	$B(C_6H_5)_3$
15. Gruppe: N(, P)	$–NR_2$, –OCN, –SCN,	$Al(C_6F_5)_3$
16. Gruppe: O(, S)	–N(R)CN,	$AlCl_3$
	$–O–(CH_2)_n–CN$	$GaCl_3$
	$–O–(C_6H_4)_n–CN$	$NbCl_5$
	$–O–(C_6F_4)_n–CN$	

Tabelle 1. Beispiele an chemischen Gruppen für den Einsatz nach einem Baukastenprinzip

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Informationen

Bis auf die Synthese des HO–C_6F_4–CN wurden alle Reaktionen unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon mittels Schlenk- und Glovebox-Technik durchgeführt.

Für die Synthesen unter Argon-Atmosphäre wurden die Lösemittel getrocknet und kurz vor dem Gebrauch destilliert. Dichlormethan wurde erst über P_4O_{10} getrocknet und anschließend nochmal über CaH_2 getrocknet, aus dem es frisch destilliert wurde. THF, *n*-Hexan und Diethylether wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert.

Das Lithiumaluminiumhydrid wurde vor der Umsetzung aus Diethylether umkristallisiert. Das Natriumborhydrid wurde hingegen unbehandelt eingesetzt. Das 4-Hydroxybenzonitril wurde durch Sublimation bei 70 °C und 10^{-3} mbar und das Pentafluorobenzonitril durch Vakuumdestillation bei 10^{-3} mbar und Raumtemperatur gereinigt.

Einkristallröntgenstrukturanalytik

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden in Fomblin YR-1800-Öl (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur ausgewählt und auf die jeweils angegebene Temperatur zu Beginn der Messung abgekühlt. Kristalle der Verbindungen Li[Al(O–C_6F_4–CN)$_4$] und Na(O–C_6H_4–CN) wurden stets bei 240 K gehandhabt. Gemessen wurde mit einem Bruker-Nonius Kappa CCD-Diffraktometer bzw. einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD-Diffraktometer mit Graphit-monochromatischer Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Gelöst wurden die Strukturen durch direkte Methoden (SHELXS-97) und anschließend durch full-matrix least squares Verfahren verfeinert (SHELXL-97). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden in die Verfeinerung rechnerisch eingefügt.

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf BRUKER-Geräten verschiedener Feldstärken: AVANCE 250 (250 MHz), AVANCE 300 (300 MHz) und AVANCE 500 (500 MHz).

Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen entsprechend einer Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Kopplungskonstanten sind in Absolutwerten in Hz angegeben. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen. Die Spektren wurden intern auf das deuterierte Lösemittel (^{13}C: $CDCl_3$: δ_{Ref} = 77.16 ppm, CD_3CN: δ_{Ref} = 118.26 ppm) oder auf protische Spezies im deuterierten Lösemittel (^{1}H: $CDCl_3$: δ_{Ref} = 7.26, CD_3CN: δ_{Ref} = 1.94 ppm) kalibriert. Als externer Standard für die ^{11}B- und ^{19}F-NMR-Messungen wurden $B(OH)_3$ mit δ_{Ref} = 0 ppm bzw. $CFCl_3$ mit δ_{Ref} = 0 ppm verwendet.

Infrarot-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Infrarot-Spektren stand ein Nicolet 380 FT-IR Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR Einheit zur Verfügung. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Raman-Spektroskopie

Verwendet wurde ein Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman Modul zur Messung der Raman-Spektren. Die Anregung erfolgte durch ein Nd: YAG-Laser (1064 nm). In der Dry-Box wurden luftempfindliche Proben in Probenröhrchen mit 4 mm Durchmesser abgefüllt und abgeschmolzen. Die Intensitäten wurden auf den Wert 10 für den intensivsten *peak* normiert.

Elementaranalyse

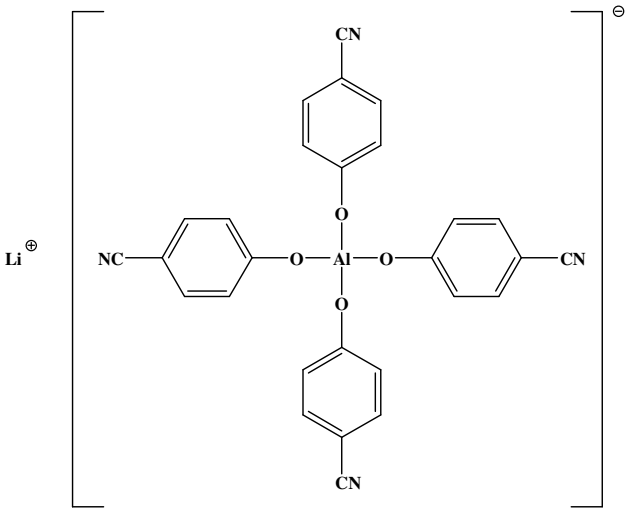
Die Analysen wurden mit einem C/H/N/S–Analysator (Thermoquest Flash EA 1112) durchgeführt.

Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden mit einer DSC 823e der Firma Mettler-Toledo ermittelt. Die Wärmestromkalibrierung erfolgte an der Schmelzwärme von In (28.45 ± 0.6 J g^{-1}) die Temperaturkalibrierung an den Schmelzpunkten von In (156.6 ± 0.3 °C), und Zn (419.6 ± 0.7 °C). Zur Messung wurden ca. 2–8 mg in einen Al-Tiegel eingewogen. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich 20 bis 600 °C mit Heizraten von 5 bzw. 10 °C min^{-1} untersucht. Während der Messung wird der Ofenraum und -mantel mit N_2 umspült.

4.2. Darstellung und analytische Daten zu den Verbindungen

Lithiumtetrakis(4-cyanophenoxy)aluminat - $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$



Vor der Umsetzung wird das Lithiumaluminiumhydrid durch Umkristallisation aus Diethylether aktiviert. Dazu werden circa 3 g des $LiAlH_4$ in 50 ml Diethylether gelöst. Zersetzungsprodukte lösen sich dabei nicht und es entsteht eine trübe Lösung, die über eine G4-Schlenkfritte abfiltriert werden. Das Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum bei Temperaturen von maximal 80 °C geschieht solange bis ein konstantes Gewicht erreicht ist.

Von dem so erhaltenen aktivierten Lithiumaluminiumhydrid werden 0.152 g (4 mmol, 1 equiv.) in der Glovebox in einen 100 ml-Zweihalskolben mit Schlenkansatz, auf den ein Rückflusskühler mit Überdruckventil montiert wird, gegeben. Von dem 4-Hydroxybenzonitril werden 2 g (17 mmol, 4.25 equiv.) in einen 50-ml-Schlenkkolben gefüllt. Das $LiAlH_4$ wird in 24 ml THF gelöst und auf 0 °C heruntergekühlt. In etwa 19 ml THF wird das $HO–C_6H_4–CN$ gelöst und unter Rühren zur Lösung des $LiAlH_4$ zugetropft. Die Eisbad-Kühlung wird nach der Zugabe entfernt und die Lösung für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Im Hochvakuum wird anschließend das THF entfernt und der erhaltene Feststoff mit 10 ml Diethylether gewaschen. Farblose Kristalle können aus einer gesättigten THF-Lösung, zu der wenig Dichlormethan gegeben wurde, über Nacht bei 7 °C erhalten werden. Im Hochvakuum können dann bei 100 °C über 24 h die restlichen Lösemittelmoleküle entfernt werden. Ausbeute: 1.32 g (65 %). Smp.: (onset) 349.4 °C, (peak) 353.9 °C (DSC).

Für die Einkristallröntgenstrukturanalytik geeignete Kristalle wurden nach dem oben beschriebenen Vorgehen erhalten (siehe Tabelle 2).

$C_{28}H_{16}AlLiN_4O_4$ (506.11): berechnet C 66.41, H 3.18, N 11.06; gefunden C 65.99, H 3.28,

N 10.33.

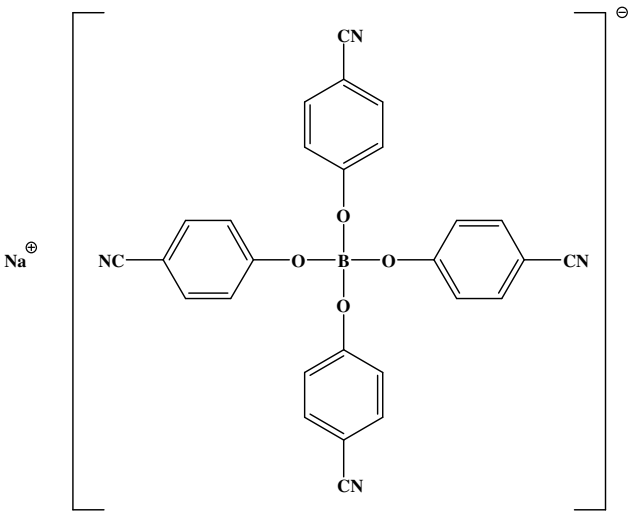
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, 25 °C): δ = 7.37 (d, *o*-H, 8H, $^{3}J_{CHCH}$ = 8.7 Hz); 6.85 (d, *m*-H, 8H, $^{3}J_{CHCH}$ = 8.7 Hz).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz, 25 °C): δ = 164.9 (s, *i*-C, 4C); 134.4 (s, *m*-C, 8C); 120.9 (s, *o*-C, 8C); 120.8 (s, CN, 4C); 100.6 (s, *p*-C, 4C).

IR (ATR, cm^{-1}): ν = 2236 (s), 1593 (vs), 1504 (vs), 1306 (vs), 1165 (s), 1103 (w), 886 (s), 849 (m), 837 (s), 771 (m), 659 (w), 613 (s), 546 (vs).

Raman (100 mW, 250 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2244 (2), 2235 (10), 2217 (4), 1591 (4), 1164 (1), 877 (1), 754 (1).

Natriumtetrakis(4-cyanophenoxy)boronat - Na[B(O–C_6H_4–CN)$_4$]



Von dem Natriumborhydrid werden 0.205 g (5.4 mmol, 1 equiv.) in der Glovebox in einen 100 ml-Zweihalskolben mit Schlenkansatz, auf den ein Rückflusskühler mit Überdruckventil montiert wird, gegeben. In einen 50-ml-Schlenkkolben werden 2.728 g (23 mmol, 4.25 equiv.) von dem 4-Hydroxy-benzonitril gefüllt. Das $NaBH_4$ wird in 24 ml THF suspendiert und auf 0 °C heruntergekühlt. In etwa 19 ml THF wird das HO–C_6H_4–CN gelöst und unter Rühren zur Suspension des Natriumborhydrids relativ schnell zugegeben. Die Eisbad-Kühlung wird nach der Zugabe entfernt und die Lösung für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt gelassen wird, wird sie eingeengt und zum Entfernen des nicht umgesetzten $NaBH_4$ über eine G4-Schlenkfritte filtriert. Im Hochvakuum wird anschließend das THF entfernt und der erhaltene Feststoff mit 10 ml Diethylether gewaschen. Farblose Kristalle können aus einer gesättigten THF-Lösung, zu der wenig Dichlormethan gegeben wurde erhalten werden. Im Hochvakuum können dann bei

100 °C über 24 h die restlichen Lösemittelmoleküle entfernt werden. Ausbeute: 1.56 g (67 %). Smp.: (onset) 349.4 °C, (peak) 353.9 °C (DSC).

Für die Einkristallröntgenstrukturanalytik geeignete Kristalle wurden nach dem oben genannten Vorgehen in der Zusammensetzung $[Na(THF)_4][B(O–C_6H_4–CN)_4] \cdot 0.5$ THF erhalten (siehe Tabelle 2).

$C_{28}H_{16}BN_4NaO_4$ (506.12): berechnet C 66.43, H 3.19, N 11.07; gefunden C 66.10, H 3.39, N 10.25.

^{1}H-NMR (CD_3CN, 250 MHz, 25 °C): δ = 7.40 (d, *o*-H, 8H, $^3J_{CHCH}$ = 8.8 Hz); 7.10 (d, *m*-H, 8H, $^3J_{CHCH}$ = 8.8 Hz).

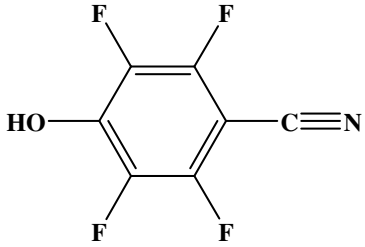
^{13}C-NMR (CD_3CN, 63 MHz, 25 °C): δ = 161.3 (s, *i*-C, 4C); 133.1 (s, *m*-C, 8C); 119.4 (s, CN, 4C); 119.1(s, *o*-C, 8C); 100.6 (s, *p*-C, 4C).

^{11}B-NMR (CD_3CN, 80 MHz, 25 °C): δ = 2.55 (s).

IR (ATR, cm^{-1}): ν = 2224 (m), 1598 (s), 1503 (s), 1262 (s), 1167 (m), 1105 (w), 955 (s), 836 (vs), 547 (vs).

Raman (100 mW, 250 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2230 (10), 1601 (5), 1198 (2), 1171 (2), 1003 (1), 906 (1), 776 (1).

4-Hydroxy-2,3,5,6-tetrafluorbenzonitril – HO–C_6F_4–CN



In 100 ml *tert*-BuOH werden 5.8 g KOH (107.37 mmol, 2 equiv.) und 10.0 g C_6F_5CN (51.97 mmol, 1 equiv.) suspendiert und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 100 ml destilliertes Wasser gegossen. Vom Lösemittelgemisch wird das *tert*-BuOH am Rotationsverdampfer abdestilliert. Mit 70 ml konzentrierter HCl wird die zurückgebliebene wässrige Phase angesäuert und mit jeweils 50 ml Diethylether im Scheidetrichter extrahiert. Die vereinten Ether-Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trocknungsmittel wird der Diethylether am Rotationsverdampfer abdestilliert, wodurch ein gelber, noch leicht feuchter Feststoff erhalten wird. Durch Umkristallisation aus wenig Toluol werden farblose Kristalle erhalten, die im

Hochvakuum getrocknet werden können. Durch Sublimation bei 10^{-3} mbar und 55 °C kann anschließend ein farbloser, kristalliner bis pulvriger Feststoff erhalten werden. Ausbeute: 5.1 g (51.36 %). Smp.: (onset) 268.1 °C, (peak) 273.2 °C (DSC).

Für die Einkristallröntgenstrukturanalytik wurden Kristalle aus einer heißen stark konzentrierten Chloroform-Lösung gewonnen (siehe Tabelle 3).

C_7HF_4NO (191.08): berechnet C 44.0, H 0.53, N 7.33; gefunden C 44.07, H 0.34, N 7.04.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz. 25 °C): δ = 6.92 (s, OH).

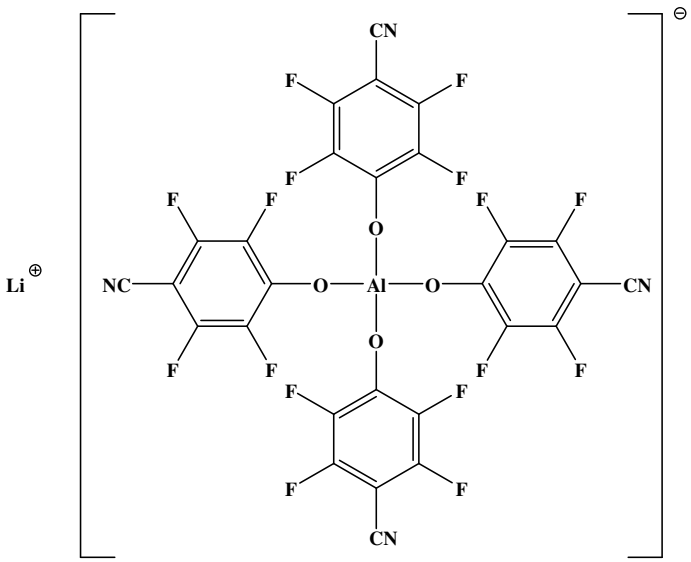
^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 126 MHz, 25 °C): δ = 148.05 (d, $^1J_{CF}$ = 260.1 Hz, 2 C, C2); 141.2 (tt, $^2J_{CF}$ = 13.8 Hz, $^3J_{CF}$ = 4.4 Hz, 1 C, C1); 137.53 (d, $^1J_{CF}$ = 247.1 Hz, 2 C, C3); 107.8 (t, $^3J_{CF}$ = 3.75 Hz, 1 C, C5); 84.87 (t, $^2J_{CF}$ = 17.9 Hz, 1 C, C4).

^{19}F-NMR ($CDCl_3$, 282 MHz. 25 °C): δ = –133.32 (m, 2 F); –149.51 (m, 2 F).

IR (ATR, cm^{-1}): ν = 3155 (w), 2252(s), 1651 (m), 1510 (vs), 1321 (m), 1241 (m), 1155 (s), 1143 (s), 974 (vs), 943 (vs), 699 (m).

Raman (100 mW, 250 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2267 (1), 2252 (10), 1656 (2), 1442 (2), 1245 (1), 540 (1).

Lithiumtetrakis(4-cyano-2,3,5,6-tetrafluorphenoxy)aluminat - Li[Al(O–C_6F_4–CN)$_4$]



Das Lithiumaluminiumhydrid wird, wie bei der Darstellung des Li[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] beschrieben (s.o.), durch Umkristallisation aus Diethylether aktiviert. Vom $LiAlH_4$ werden 2.6 g (6.87 mmol, 1 equiv.) in einem 100 ml Zweihalskolben mit Schlenkansatz gegeben, auf den ein Rückflusskühler mit Überdruckventil montiert wird. Das $LiAlH_4$ wird in 24 ml THF gelöst und auf 0 °C heruntergekühlt. Das HO–C_6F_4–CN wird in einem 50 ml Schlenkkolben

in ungefähr 19 ml THF gelöst und unter Rühren zum $LiAlH_4$ langsam zugetropft. Nach dem Zutropfen wird die Eiskühlung entfernt und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel im Hochvakuum abgezogen. Der erhaltene weiße Feststoff wird mit 20 ml Dichlormethan gewaschen, um noch vorhandene Edukte abzutrennen. Eine für die Analytik reine Probe wird durch Kristallisation aus einer THF-Lösung (ca. 7 ml) erhalten zu der Diethylether (4 ml) gegeben wird. Diese können im Hochvakuum bei 80 °C (10 h) getrocknet werden. Ausbeute: 3.5 g (64.16 %). Smp.: (onset) 271.2 °C, (peak) 281.4 °C (DSC).

Für die Einkristallröntgenstrukturanalytik wurden Kristalle der Zusammensetzung $[Li(THF)_{3.65}(Et_2O)_{0.35}][(THF)Al(O–C_6F_4–CN)_4]$ nach dem oben genannten Verfahren erhalten (siehe Tabelle 3).

$C_{28}AlF_{16}LiN_4O_4$ (793.96): berechnet C 42.34, N 7.05; gefunden C 42.15, N 6.75.

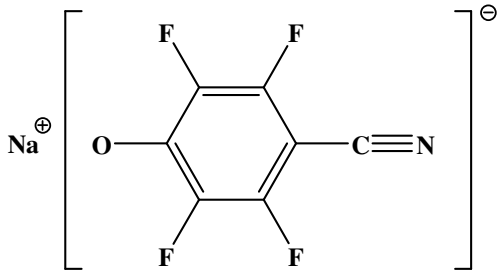
^{13}C-NMR (CD_3CN, 75 MHz, 25 °C): δ = 149.1 (dm, *m*-C, 8C, $^1J_{CF}$ = 251.7 Hz); 145.2 (m, *i*-C, 4C); 141.24 (dm, *o*-C, 8C, $^1J_{CF}$ = 242.2 Hz); 109.7 (t, CN, 4C, $^3J_{CF}$ = 3.6 Hz); 84.87 (m, *p*-C, 4C).

^{19}F-NMR (CD_3CN, 282 MHz. 25 °C): δ = –139.1 (d, 8F, $^1J_{CF}$ = 11.23 Hz); –161.4 (d, 8F, $^1J_{CF}$ = 14.83 Hz).

IR (ATR, cm^{-1}): ν = 2261(m), 1644 (s), 1511 (vs), 1440 (m), 1181 (s), 985 (vs), 956 (s), 941 (s), 732 (s).

Raman (100 mW, 250 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2266 (10), 1647 (30), 1523 (1), 1444 (2), 1337 (1), 547 (1).

Natrium-4-cyano-tetrafluorophenolat – Na(O–C_6F_4–CN)

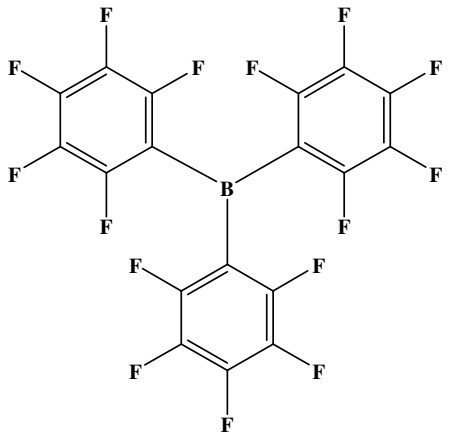


Von dem Natriumborhydrid werden 0.2566 g (6.75 mmol, 1 equiv.) in der Glovebox in einen 100 ml-Zweihalskolben mit Schlenkansatz, auf den ein Rückflusskühler mit Überdruckventil montiert wird, gegeben. In einen 50-ml-Schlenkkolben werden 5.435 g (28.5 mmol, 4.2 equiv.) von dem 4-Hydroxy-2,3,5,6-tetrafluorbenzonitril gefüllt. Das $NaBH_4$ wird in 24 ml

THF suspendiert und auf 0 °C heruntergekühlt. In etwa 19 ml THF wird das HO–C_6F_4–CN gelöst und unter Rühren zur Suspension des Natriumborhydrids relativ schnell zugegeben. Die Eisbad-Kühlung wird nach der Zugabe entfernt und die Lösung für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt gelassen wird, wird sie eingeengt und zum Entfernen des nicht umgesetzten $NaBH_4$ über eine G4-Schlenkfritte filtriert.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten Kristalle des (THF)Na(O–C_6F_4–CN) bei –35 °C (Tabelle 4) gewonnen werden. Für Kristalle der Acetonitril-haltigen Verbindung wurde nach dem Filtrieren, das THF im Hochvakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in Acetonitril gelöst. Bei –35 °C kristallisiert dann das (CH_3CN)Na(O–C_6F_4–CN) (Tabelle 4) aus. Für die Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Raman-Spektroskopie konnten nicht ausreichend Substanz isoliert werden.

Tris-(pentafluorphenyl)boran – $B(C_6F_5)_3$



Brompentafluorbenzol wird unter Zuhilfenahme einer Vigreux-Kolonne im Hochvakuum (10^{-3} mbar) bei Raumtemperatur destilliert.

Bei –78 °C wird zu einer Lösung von 40.69 g (165.5 mmol) C_6F_5Br in 400 ml *n*-Hexan eine äquimolare Menge (66 ml, 2.5 M) n-BuLi unter Rühren innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Die entstehende farblose Suspension wird für weitere 40 Minuten bei –78 °C gerührt. Anschließend werden 55 mmol BCl_3 (12.935 g, 50%-ig in *n*-Hexan) relativ schnell zugespritzt. Die Suspension wird für 10 Minuten bei –78 °C weitergerührt und dann innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösemittel wird anschließend im Hochvakuum abdestilliert und der erhaltene Feststoff in der Drybox in eine Submille überführt. Durch Sublimation wird zunächst bei 60 °C / 10^{-3} mbar ein flüssig/öliger Vorlauf

erhalten, der verworfen wird. Nachdem keine Sublimation des Vorlaufs mehr zu beobachten ist, kann anschließend bei 110 °C / 10^{-3} mbar das kristalline $B(C_6F_5)_3$ erhalten werden. Ausbeute: 14.3 g (50.78 %).

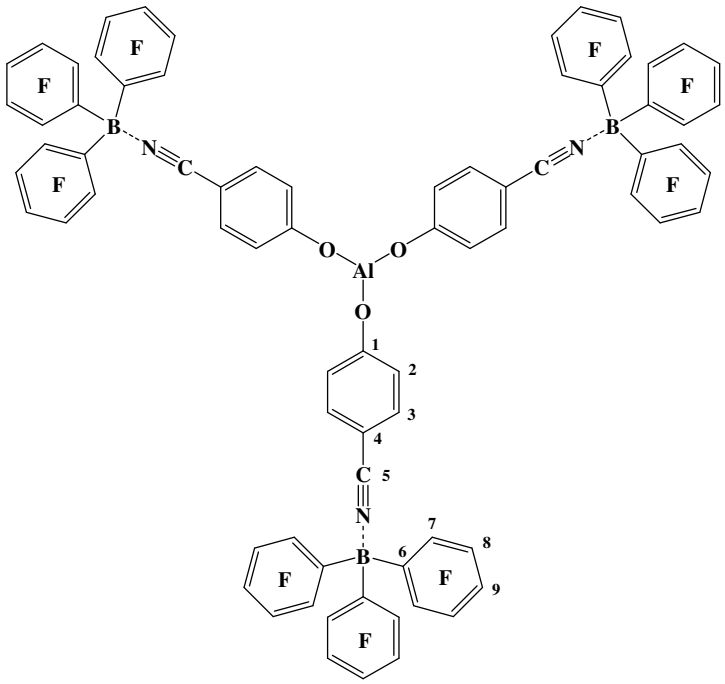
Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalytik konnten von dem Diethylether-Addukt erhalten werden (siehe Tabelle 5). Auf Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Raman-Spektroskopie wurde verzichtet.

^{13}C-NMR (C_6D_6, 75 MHz, 25 °C): δ = 148.4 (dm, *o*-C, 6C, $^1J_{CF}$ = 249.1 Hz); 145.2 (dm, *p*-C, 3C, $^1J_{CF}$ = 252.4 Hz); 137.7 (dm, *m*-C, 6C, $^1J_{CF}$ = 253.7 Hz); 113.1 (m, *i*-C, 3C).

^{19}F-NMR (C_6D_6, 282 MHz. 25 °C): δ = –132.0 (d, *o*-F, 6F, $^1J_{CF}$ = 19.9 Hz); –154.7 (t, *p*-F, 3F, $^1J_{CF}$ = 20.99 Hz); –162.8 (td, *m*-F, 6F, $^1J_{CF}$ = 21.45 Hz).

^{11}B-NMR (C_6D_6, 96 MHz. 25 °C): δ = 61.35 (s, 1B)

Tris(4-cyanophenoxy)aluminum-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Addukt – $(THF)_2Al\{O–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3\}_3$



Vom $B(C_6F_5)_3$ werden 2.56 g (5 mmol, 5 equiv.) in der Drybox in einen 100 ml Schlenkkolben gegeben und in 50 ml THF gelöst. Unter Rühren werden 0.505 g (1 mmol, 1 equiv.) festes Li[Al(O–C_6H_4–CN)] hinzugegeben. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur rühren gelassen. Das Lösemittel wird im Hochvakuum entfernt und im Anschluss 50 ml *n*-Hexan zugegeben, worin sich nur der Überschuss des $B(C_6F_5)_3$ löst, und für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das *n*-Hexan wird mit der Spritze entfernt und der Waschvorgang

wiederholt. Restliches Lösemittel wird im Hochvakuum entfernt und der Feststoff in 20 ml Diethylether gelöst. Nach dem Filtrieren über eine G4-Schlenkfritte wird die Lösung auf 1/3 des Ausgangsvolumens eingeengt und bei 7 °C über 48 h gelagert. Es wird ein amorpher Feststoff erhalten, der mit der Spritze von der Rest-Lösung separiert und anschließend getrocknet wird. Das erhaltene $(THF)_2Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3$ löst sich sehr gut in Et_2O, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, THF. Ausbeute: 0.6 g (31%). Zers.: (onset) 136.8 °C (Zersetzung ohne Schmelzen) (DSC).

Durch erneutes Lösen in CH_2Cl_2 und Lagerung bei 7 °C über Nacht wurde ein Einkristall der Zusammensetzung $(THF)_2Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3 \cdot 0.5\ CH_2Cl_2$ erhalten, der röntgenkristallografisch untersucht wurde (siehe Tabelle 5). Die Kristalle wurden im Hochvakuum bei 70 °C (12 h) getrocknet, wodurch das $(THF)Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3$ erhalten wird.

$C_{75}H_{12}AlB_3F_{45}N_3O_3 \cdot THF$ (1989.08): berechnet C 47.70, H 1.01, N 2.11; gefunden C 47.43, H 1.33, N 1.71.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C): δ = 7.51 (d, 2-H, 6H, $^3J_{CHCH}$ = 8.7 Hz); 6.93 (d, 3-H, 6H, $^3J_{CHCH}$ = 8.7 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 25 °C): δ = 166.4 (s, C-1, 1C); 147.2 (dm, C-7, 6C, $^1J_{CF}$ = 238.5 Hz); 139.7 (dm, C-9, 3C, $^1J_{CF}$ = 221.5 Hz); 136.3 (dm, C-8, 6C, $^1J_{CF}$ = 250.2 Hz); 136.0 (s, C-3, 2C); 120.4 (s, C-2, 2C); 115.6 (s, C-5, 1C); 114.9 (br, C-6, 3C); 92.2 (s, C-4, 1C).

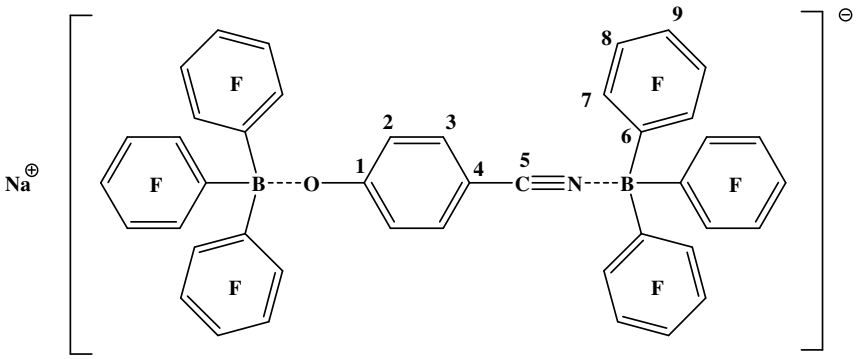
^{19}F-NMR ($CDCl_3$, 282 MHz, 25 °C): δ = –135.1 - –135.2 (m, F-7, 6F); –157.9 (t, F-9, 3F, $^3J_{FF}$ = 20.3 Hz); –164.7 - –164.8 (m, F-8, 6F).

^{11}B-NMR ($CDCl_3$, 96 MHz, 25 °C): δ = –11.7 (s).

IR (ATR, cm^{-1}): ν = 2307 (s), 1645 (m), 1591 (m), 1513 (s), 1456 (vs), 1381 (w), 1327 (m), 1285 (m), 1170 (m), 1098 (s), 1044 (w), 1016 (w), 974 (vs), 876 (m), 845 (m), 809 (m), 772 (m), 740 (w), 706 (w), 680 (m), 634 (w), 592 (w), 576 (m), 554 (m).

Raman (100 mW, 250 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2312 (10), 1593 (4), 1234 (1), 1172 (1), 885 (1), 817 (1), 582 (1).

Natrium-4-cyanophenolat-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Di-Addukt – $Na[(F_5C_6)_3B{\cdot}O{-}C_6H_4{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]$



Es werden 2.56 g (5mmol, 5 equiv.) $B(C_6F_5)_3$ und 0.505 g (1 mmol, 1 equiv.) $Na[B(O{-}C_6H_4{-}CN)]$ in der Drybox in einen 100 ml Schlenkkolben gegeben. In 50 ml Et_2O werden beide Komponenten gelöst und über Nacht rühren gelassen. Danach wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt. Zu dem erhaltenen Feststoff werden 20 ml *n*-Hexan hinzugegeben und für 3 h gerührt. Danach wird das Lösemittel mit der Spritze entfernt und die Prozedur zweimal wiederholt. Der so gewaschene Feststoff wird im Hochvakuum bei 70 °C innerhalb von 4 h getrocknet. Die getrocknete Substanz wird in 15 ml Et_2O gelöst, über eine G4-Schlenkfritte filtriert und auf 1/3 des Ausgangsvolumens eingeengt. Durch Lagerung bei -30 °C werden über Nacht farblose Kristalle von $Na[(F_5C_6)_3B{\cdot}O{-}C_6H_4{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]$ erhalten, die noch Lösemittelmoleküle enthalten. Die Kristalle werden für 12 h im Hochvakuum auf 70 °C erwärmt. Das erhaltene $Na[(F_5C_6)_3B{\cdot}O{-}C_6H_4{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]$ löst sich sehr gut in Et_2O, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, THF. Ausbeute: 0.25 g (21%). Smp.: (onset) 154.7 °C, (peak) 164.4 °C, Zers.: (onset) 303.9 °C (DSC).

Ein bei dem beschriebenen Vorgehen erhaltener Einkristall (aus Et_2O) der Zusammensetzung $Na[(F_5C_6)_3B{\cdot}O{-}C_6H_4{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]$ wurde röntgenkristallografisch untersucht (siehe Tabelle 6).

$C_{43}H_4B_2F_{30}NNaO$ (1239.18): berechnet C 45.55, H 1.14, N 1.13; gefunden C 45.22, H 1.46, N 1.04.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C): d = 7.68 (d, *o*-H, 2H, $^3J_{CHCH}$ = 8.6 Hz), 7.00 (d, 2H, *p*-H, $^3J_{CHCH}$ = 8.6 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 25 °C): δ = 163.5 (s, C-1, 1C); 148.0 (dm, C-7, 12C, $^1J_{CF}$ = 241.7 Hz); 139.5 (dm, C-9, 6C, $^1J_{CF}$ = 220.0 Hz); 137.4 (dm, C-8, 12C, $^1J_{CF}$ = 238.2 Hz); 136.6 (s, C-3, 2C); 117.8 (s, C-2, 2C); 115.0 (br, C-6, 6C); 114.7 (s, C-5, 1C); 96.3 (s, C-4, 1C).

^{19}F-NMR ($CDCl_3$, 282 MHz, 25 °C): δ = –134.4 - –134.5 (m, F-7, 12F); –156.2 (t, F-9, 6F, $^3J_{FF}$ = 19.3 Hz); –163.2 - –163.4 (m, F-8, 12F).

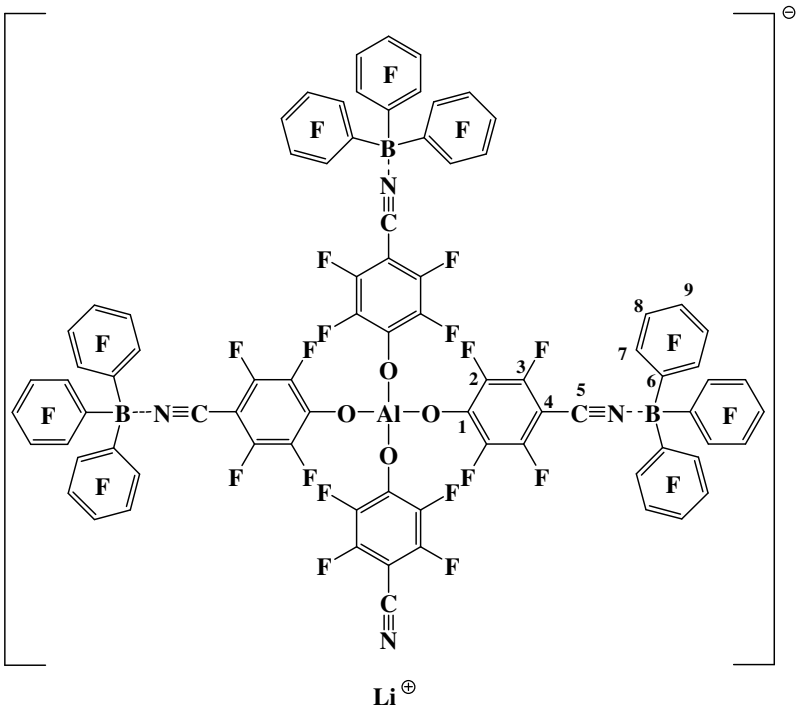
^{11}B-NMR ($CDCl_3$, 96 MHz, 25 °C): δ = –11.7 (s, B·NC, 1B); –2.9 (s, B·O, 1B).

IR (ATR, cm^{-1}): ν = 2309 (s), 1646 (m), 1595 (m), 1517 (s), 1455 (vs), 1382 (w), 1281 (m), 1172 (m), 1085 (s), 972 (vs), 904 (w), 876 (m), 850 (m), 803 (m), 773 (m), 764 (w), 746 (w), 678 (m), 623 (w), 606 (w), 577 (m), 554 (m).

Raman (100 mW, 250 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2312 (10), 1648 (1), 1595 (4), 1176 (1), 881 (1), 854 (2), 502 (1), 447 (1).

Lithiumtetrakis(4-cyano-2,3,5,6-tetrafluorphenoxy)aluminat-Tris-(pentafluorphenyl)boran-Tri-Addukt

$Li[\{NC–C_6F_4–O\}Al\{O–C_6F_4–CN·B(C_6F_5)_3\}_3]$



In der Drybox werden 0.4 g (0.5 mmol, 1 equiv.) $Li[Al(O-C_6F_4-CN)_4]$ und 1.03 g (2 mmol, 4 equiv.) $B(C_6F_5)_3$ in einen 50 ml Schlenkkolben gegeben. Anschließend werden 25 ml Et_2O hinzugegeben, wodurch zunächst eine Suspension entsteht, die mit der Zeit aufklart. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur rühren gelassen. Die einstandene farblose, klare Lösung wird danach auf die Hälfte des Ausgangsvolumens eingeengt und über eine G4-Schlenkfritte filtriert. Kristallisation erfolgt im Tiefkühler bei –30 °C. Die erhaltenen Kristalle werden von

der überstehenden Lösung separiert und im Hochvakuum bei 70 °C (6 h) getrocknet. Ausbeute: 0.86 g (74%). Zers.: (onset) 318.7 °C (Zersetzung ohne Schmelzen) (DSC).

Ein bei dem beschriebenen Vorgehen erhaltener Einkristall (aus Et_2O) der Zusammensetzung $[(Et_2O)_3Li][\{NC–C_6F_4–O\}Al\{O–C_6F_4–CN·B(C_6F_5)_3\}_3]$ wurde röntgenkristallografisch untersucht (siehe Tabelle 6).

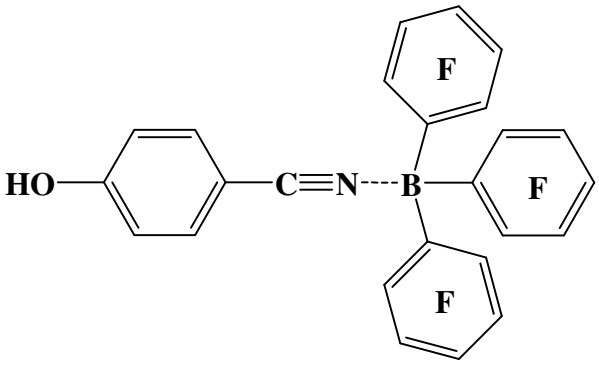
$C_{94}H_{30}AlB_3F_{61}LiN_4O_7$ (2552.14): berechnet C 42.23, H 1.18, N 2.19; gefunden C 41.92, H 1.45, N 1.81.

^{19}F-NMR ($CDCl_3$, 282 MHz, 25 °C): δ = –130.9 (s, 8F); –133.97 (d, F-7, 18F, $^1J_{C\text{-}F}$ = 12.4 Hz); –155.7 (s, 8F); –156.4 (s, F-9, 9F); –163.3 (s, F-8, 18F).

^{11}B-NMR ($CDCl_3$, 96 MHz, 25 °C): δ = –11.1 (s, 1B).

IR (ATR, cm^{-1}): ν = 2318 (m), 2263 (w), 1646 (s), 1512 (vs), 1462 (vs), 1438 (vs), 1383 (s), 1337 (w), 1288 (s), 1197 (m), 1101 (s), 972 (vs), 866 (w), 796 (m), 773 (m), 766 (w), 746 (m), 738 (m), 680 (s), 623 (w), 576 (w), 551 (m).

4-Hydroxybenzonitril-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt – $HO–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3$



In der Dry-Box werden $Na[B(O\text{-}C_6H_4\text{-}CN)]$ (0.1554 g, 0.3 mmol, 1 equiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (0.6299 g, 12 mmol, 4 equiv.) in einen 25 ml Schlenkkolben gegeben. Dazu werden 10 ml Et_2O hinzugegeben und die Suspension über Nacht rühren gelassen, so dass eine klare, farblose Lösung erhalten wird. Nach einer Filtration über eine G4-Schlenkfritte wird die Lösung im Hochvakuum auf 1/3 des Ausgangsvolumens eingeengt und anschließend für 24 h an der Luft aufbewahrt. Es resultieren farblose, kristalline Nadeln der Zusammensetzung $Et_2O·HO–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3$, die kristallografisch untersucht wurden (siehe Tabelle 7). Von dem Zersetzungsprodukt konnte nicht ausreichend Substanz für weitere spektroskopische Untersuchungen isoliert werden.

5. Anhang

5.1. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik

Verbindung	**$Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$**	**$[Na(THF)_3][B(O–C_6H_4–CN)_4]$ · 0.5 THF**
Formeleinheit	$C_{28}H_{16}AlLiN_4O_4$	$C_{42}H_{44}BN_4NaO_{7.5}$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	506.37	830.72
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	Tetragonal	Triklin
Raumgruppe	*I*-4	*P*-1
a [Å]	6.9524(8)	11.402(5)
b [Å]	6.9524(8)	14.598(7)
c [Å]	25.457(7)	14.890(6)
α [°]	90.00	83.92(1)
β [°]	90.00	76.07(2)
γ [°]	90.00	70.34(1)
V [Å^3]	1230.5(4)	2226.4(2)
Z	2	2
$\rho_{ber.}$ [g cm^{-3}]	1.367	1.218
μ [mm^{-1}]	0.125	0.092
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	4206	38361
Unabhängige Reflexe	2153	11237
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2053	7178
$R_{int.}$	0.0384	0.0437
F(000)	520	880
R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0298	0.0643
wR_2 (alle Daten)	0.0914	0.1946
GooF	1.083	1.073
Zahl der freien Parameter	87	662

Tabelle 2. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ und $[Na(THF)_3][B(O–C_6H_4–CN)_4] \cdot 0.5$ THF

Verbindung	**HO–C_6F_4–CN**	**$[Li(THF)_{3.65}(Et_2O)_{0.35}]^+$ $[(THF)Al(O–C_6F_4–CN)_4]^-$**
Formeleinheit	C_7HF_4NO	$C_{48}H_{24}AlF_{16}LiN_4O_9$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	191.09	1155.55
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	*P* 1 21/c 1	*C* 2/c
a [Å]	5.3086(2)	23.486(15)
b [Å]	10.3576(3)	13.024(9)
c [Å]	13.1724(5)	33.99(2)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	94.437(2)	98.593(16)
γ[°]	90.00	90.00
V [$Å^3$]	722.11(4)	10280(12)
Z	4	8
$\rho_{ber.}$ [g cm^{-3}]	1.758	1.493
μ [mm^{-1}]	0.188	0.156
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
T [K]	296(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	6427	43873
Unabhängige Reflexe	1642	11625
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1202	6878
$R_{int.}$	0.0167	0.0322
F(000)	376	4710
R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0354	0.0507
wR_2 (alle Daten)	0.1035	0.1382
GooF	1.087	1.051
Zahl der freien Parameter	120	846

Tabelle 3. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen HO–C_6F_4–CN und $[Li(THF)_{3.65}(Et_2O)_{0.35}][(THF)Al(O–C_6F_4–CN)_4]$

Verbindung	**$[(CH_3CN)Na(O–C_6F_4–CN)]_4$ · X CH_3CN**	**$[(THF)_2Na(O–C_6F_4–CN)]_4$**
Formeleinheit	$C_{14.63}H_{14.63}F_4N_{4.69}NaO$	$C_{15}H_{16}F_4NNaO$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	371.05	357.28
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	*F* ddd	*P* 1
a [Å]	15.8861(6)	10.142(3)
b [Å]	29.6283(12)	18.404(7)
c [Å]	33.5137(12)	19.795(8)
α [°]	90.00	62.365(10)
β [°]	90.00	90.053(10)
γ [°]	90.00	90.044(18)
V [Å^3]	15774.2(10)	3273.1(19)
Z	8	8
$\rho_{ber.}$ [g cm^{-3}]	1.250	1.636
μ [mm^{-1}]	0.127	0.208
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	296(2)
Gemessene Reflexe	42284	11257
Unabhängige Reflexe	4534	4264
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3053	2479
$R_{int.}$	0.0421	0.0414
F(000)	6086	1472
R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0840	0.6429
wR_2 (alle Daten)	0.2920	0.6793
GooF	1.066	2.579
Zahl der freien Parameter	239	217

Tabelle 4. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen $[(CH_3CN)Na(O–C_6F_4–CN)]_4$ · X CH_3CN und $[(THF)_2Na(O–C_6F_4–CN)]_4$

Verbindung	**$Et_2O{\cdot}B(C_6F_5)_3$**	**$(THF)Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3 \cdot 0.5\ CH_2Cl_2$**
Formeleinheit	$C_{22}H_{10}F_{15}O$	$C_{83.5}H_{29}AlB_3ClF_{45}N_3O_5$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	586.11	2103.96
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	*P*-1	*P*-1
a [Å]	10.381(3)	16.921(9)
b [Å]	10.673(3)	17.643(9)
c [Å]	10.849(3)	18.366(10)
α [°]	65.507(17)	62.084(19)
β [°]	85.51(2)	62.870(15)
γ[°]	75.68(2)	83.929(17)
V [Å^3]	1059.5(5)	4271(4)
Z	2	2
$\rho_{ber.}$ [g cm^{-3}]	1.837	1.636
μ [mm^{-1}]	0.202	0.208
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	20497	71398
Unabhängige Reflexe	5582	20425
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4828	11411
$R_{int.}$	0.0366	0.0414
F(000)	580	2082
R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0382	0.0550
wR_2 (alle Daten)	0.1143	0.1735
GooF	1.089	0.990
Zahl der freien Parameter	354	1365

Tabelle 5. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen $Et_2O{\cdot}B(C_6F_5)_3$ und $(THF)Al\{O–C_6H_4–CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3 \cdot 0.5\ CH_2Cl_2$

Verbindung	**$[Na(OEt_2)_4]^+$ $[(F_5C_6)_3B{\cdot}O{-}C_6H_4{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]^-$**	**$[(Et_2O)_3Li][\{NC{-}C_6H_4{-}O\}Al\{O{-}C_6H_4{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3]$**
Formeleinheit	$C_{22}H_{10}F_{15}O$	$C_{94}H_{24}AlB_3F_{61}N_4O_7$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	586.11	2552.52
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	*P*-1	*P*-1
a [Å]	10.381(3)	15.804
b [Å]	10.673(3)	17.467
c [Å]	10.849(3)	20.385
α [°]	65.507(17)	94.35
β [°]	85.51(2)	93.69
γ [°]	75.68(2)	114.39
V [Å^3]	1059.5(5)	5081.9
Z	2	2
$\rho_{ber.}$ [g cm^{-3}]	1.837	1.299
μ [mm^{-1}]	0.202	0.153
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	293(2)
Gemessene Reflexe	20497	42621
Unabhängige Reflexe	5582	9446
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4828	4423
$R_{int.}$	0.0366	0.1768
F(000)	580	1934
R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0382	0.0662
wR_2 (alle Daten)	0.1143	0.1827
GooF	1.089	0.908
Zahl der freien Parameter	354	1584

Tabelle 6. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen $[Na(OEt_2)_4][(F_5C_6)_3B{\cdot}O{-}C_6H_4{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]$ und $[Li(OEt_2)][Al\{O{-}C_6H_4{-}CN\}\{O{-}C_6H_4{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3\}_3]$

Verbindung	(Et_2O) $HO–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3$
Formeleinheit	$C_{29}H_5BF_{15}NO_2$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	705.23
Farbe	farblos
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	*P*-1
a [Å]	8.5591(11)
b [Å]	11.3726(14)
c [Å]	15.7799(19)
α [°]	92.930(6)
β [°]	103.145(6)
γ [°]	98.919(6)
V [Å^3]	1471.7(3)
Z	2
$\rho_{ber.}$ [g cm^{-3}]	1.591
μ [mm^{-1}]	0.164
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	173(2)
Gemessene Reflexe	25061
Unabhängige Reflexe	6669
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3220
$R_{int.}$	0.0494
F(000)	704
R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0528
wR_2 (alle Daten)	0.1374
GooF	0.980
Zahl der freien Parameter	437

Tabelle 7. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindung $(Et_2O)HO–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3$

5.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Molekülstruktur der Ionen $[B(C_6F_5)_4]^-$, $[CB_{11}H_6Cl_6]^-$, $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ und des $[As(OTeF_5)_6]^-$ als Überlagerung einer *ball-and-stick*- und *space-filling*-Darstellung. 4
Abbildung 2. Molekülstrukturen der größer werdenden Antimonat-Anionen als Überlagerung von *ball-and-stick* und *space-filling* Darstellung. 6
Abbildung 3. Übersicht zur Darstellung des $[(F_5C_6)_3B(\mu\text{-}NH_2)B(C_6F_5)_3]^-$ und Folgereaktionen. 7
Abbildung 4. Konzept zur Darstellung schwach koordinierender Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen 8
Abbildung 5. Molekülstruktur des dca_2b Anions in K[dca_2b], des tcm_3b Anions in [K(18-crown-6)][tcm_3b] und des tcb_4b Anions in $[K(Et_2O)_4]$[tcb_4b] als Überlagerung von *ball-and-stick* und *space-filling* Darstellungen 9
Abbildung 6. Um einen Platzhalter erweitertes Konzept zur Addukt-Anionen-Darstellung. 10
Abbildung 7. $[E(O–C_6H_4–CN)_4]^-$ (E = Al, B) 11
Abbildung 8. Reaktionsgleichung zur Darstellung des $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$. 12
Abbildung 9. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ 13
Abbildung 10. Darstellung von $Li[Al(O–C_6H_4–CN)_4]$ entlang der *c*-Achse (0 0 1) 14
Abbildung 11. Reaktionsgleichung zur Synthese des $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ 15
Abbildung 12. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $Na[B(O–C_6H_4–CN)_4]$ 16
Abbildung 13. Koordinationsumgebung der unterschiedlich koordinierten Na^+-Kationen im $[Na(THF)_3][B(O–C_6H_4–CN)_4] \cdot 0.5$ THF als *ball-and-stick*-Darstellung. Links Na1, rechts Na2 17
Abbildung 14. ORTEP-Darstellung von $[Na(THF)_3][B(O–C_6H_4–CN)_4] \cdot 0.5$ THF entlang der *b*-Achse (0 1 0) 18
Abbildung 15. Schematische Darstellung der Zwischenverbindungen $[E(O–C_6F_4–CN)_4]^-$ (E = Al, B). 19
Abbildung 16. Reaktionsgleichung zur Darstellung des Tetrafluoro-4-hydroxybenonitrils .. 20
Abbildung 17. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $HO–C_6F_4–CN$ 21
Abbildung 18. Elementarzelle des $HO–C_6F_4–CN$ in der *ball-and-stick*-Darstellung entlang der *a*-Achse (1 0 0) 22
Abbildung 19. Reaktionsgleichung zur Synthese des $Li[Al(O–C_6F_4–CN)_4]$ 23
Abbildung 20. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[(THF)Al(O–C_6F_4–CN)_4]^-$ 24
Abbildung 21. Vergleich der Koordinationsunterschiede am Lithium-Kation mit 4 THF-Molekülen (links) und 3 THF-Molekülen und 1 Ether-Molekül (rechts) in einer *ball-and-stick*-Darstellung 25
Abbildung 22. *ball-and-stick*-Darstellung des $[(CH_3CN)Na(O–C_6F_4–CN)]_4$-Gitters entlang der *a*-Achse (1 0 0) 26
Abbildung 23. *ball-and-stick*-Darstellung des $[Na(O–C_6F_4–CN)]_4$ (links) und der Verknüpfung von 2 Na-O-Würfeln (rechts) 27
Abbildung 24. Vergrößerter Ausschnitt der Molekülstruktur von $[(THF)_2Na(O–C_6F_4–CN)]_4$ in einer *ball-and-stick*-Darstellung 28
Abbildung 25. Darstellung der gewünschten Addukt-Anionen nach dem erweiterten Konzept 29
Abbildung 26. Schematische Darstellung der Fragmente $Al\{O–C_6H_4–CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3$ (links) und $Na[(C_6F_5)_3B\cdot O–C_6H_4–CN\cdot B(C_6F_5)_3]$ (rechts) 30
Abbildung 27. Synthese des Tris(pentafluorphenyl)boran. 32
Abbildung 28. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $Et_2O\cdot B(C_6F_5)_3$ 33

Abbildung 29. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $Al\{OC_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3\}_3$.... 34
Abbildung 30. ORTEP-Darstellung der koordinativen Umgebung des Aluminiums..... 35
Abbildung 31. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[Na(OEt_2)_4]$ $[(F_5C_6)_3B·O–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3]$..... 37
Abbildung 32. Molekülstruktur von $[(Et_2O)_3Li][\{NC–C_6F_4–O\}Al\{O–C_6F_4–CN·B(C_6F_5)_3\}_3]$ als *ball-and-stick*-Darstellung 39
Abbildung 33. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $(Et_2O)HO–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)$..... 41
Abbildung 34. *ball-and-stick*-Darstellung der Elementarzelle von $(Et_2O)HO–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)_3$..... 42

5.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Beispiele an chemischen Gruppen für den Einsatz nach einem Baukastenprinzip 44

Tabelle 2. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen Li[Al(O–C_6H_4–CN)$_4$] und [Na(THF)$_3$][B(O–C_6H_4–CN)$_4$] · 0.5 THF 59

Tabelle 3. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen HO–C_6F_4–CN und [Li(THF)$_{3.65}$(Et_2O)$_{0.35}$][(THF)Al(O–C_6F_4–CN)$_4$] 60

Tabelle 4. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen [(CH_3CN)Na(O–C_6F_4–CN)]$_4$ · X CH_3CN und [(THF)$_2$Na(O–C_6F_4–CN)]$_4$ 61

Tabelle 5. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen Et_2O·B(C_6F_5)$_3$ und (THF)Al{O-C_6H_4-CN·B(C_6F_5)$_3$}$_3$ · 0.5 CH_2Cl_2 62

Tabelle 6. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen [Na(OEt_2)$_4$][(F_5C_6)$_3$B·O–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)$_3$] und [Li(OEt_2)][Al{O–C_6H_4–CN}{O–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)$_3$}$_3$] 63

Tabelle 7. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindung (Et_2O)HO–C_6H_4–CN·B(C_6F_5)$_3$ 64

5.4. Literaturverzeichnis

[1] Reviews: a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066 und dort zitierte Literatur.

[2] W. Beck, K. H. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405.

[3] Reviews: a) C. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133; b) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927.

[4] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.

[5] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in synthesis*; Wiley-VCH: **2003**.

[6] H. Shobukawa, H. Tokuda, A. B. H. Susan,; M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3872.

[7] H. Shobukawa; H. Tokuda; S.-I. Tabata; M. Watanabe; *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 1.

[8] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Ohno, Y.; A. Usami, Y. Mita, M. Watanabe, N. Terada, *Chem. Commun.* **2006**, *544*.

[9] a) A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245; b) V. V. Bardin, H. J. Frohn, *Main Group Met. Chem.* **2002**, *25*, 589; c) H. J. Frohn, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, V. F. Starichenko, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *117*, 115; d) V. V. Bardin, S. G. Idemskaya, H. J. Frohn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 883.

[10] J. Plesek, T. Jelinek, S. Hermanek, B. Stibr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 819.

[11] C.-W. Tsang, Q. Yang, E. Tung-Po Sze, T. C. W. Mak, D. T. W. Chan, Z. Xie, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5851. Z. Xie, C.-W. Tsang, E. Tung-Po Sze, Q. Yang, D. T. W. Chan, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6444.

[12] Z. Xie, C.-W. Tsang, E. Tung-Po Sze, Q. Yang, D. T. W. Chan, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6444.

[13] Z. Xie, C.-W. Tsang, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 197.

[14] a) T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, *15*, 3776; b) T. J. Barbarich, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 289; c) S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503; d) S. H. Strauss, B. G. Nolan, B. P. Fauber, *WO 00/53611*, **2000**.

[15] H. P. A. Mercier, J. C. P. Saunders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2921.

[16] D. M. Van Seggen, P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3453.

[17] T. S. Cameron, I. Krossing, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2001.

[18] M. D. Moran, G. J. Schrobilgen, Ch. Steinberg, R. J. Suontamo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5533.

[19] I. Raabe, D. Himmel, S. Mueller, N. Trapp, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2008**, *946*.

[20] I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603.

[21] I. Krossing, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700.

[22] A. Bihlmeier, M. Gonsior, I. Raabe, N. Trapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5041.

[23] a) K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1025; b) M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *104*, 1181.

[24] a) J. H. Golden, P. F. Mutolo, E. B. Lobrovski, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5374; b) K. Fujiki, S. Ikeda, H. Kobayashi, A. Mori, A. Nagira, J. Nie, T. Sonoda, Y. Yagupolskii, *Chem. Lett.* **2000**, *66*.

[25] K. Ren, A. Mejiritski, J. H. Malpert, D. C. Neckers, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8669.

[26] K. Ren, J. H. Malpert, H. Li, H. Gu, D. C. Neckers, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1632.

[27] W. H. Knoth and E. L. Muetterties, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *20*, 66.

[28] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1274.

[29] S.M. Ivanova, S.V. Ivanov, S.M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3756.

[30] a) S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224; b) S.H. Strauss in *Contemporary Boron Chemistry* (Ed.: M. Davidson), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**, P. 44.

[31] D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148.

[32] a) C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D.W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796; b) C. A. Reed, K.-C. Chan, R. D. Bolskar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, *289*, 101; c) C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, C. E. F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6314; d) D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148.

[33] C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolskar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, *289*, 101.

[34] K.-C. Kim, C. A. Reed, G. S. Long, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7662.

[35] Thomas J. Barbarich, Scott T. Handy, Susie M. Miller, Oren P. Anderson, Paul A. Grieco, Steven H. Strauss, *Organometallics* **1996**, *15 (18)*, 3776–3778

[36] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490.

[37] a) I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603; b) I. Krossing, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700.

[38] A. Adolf, M. Gonsior, I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7111.

[39] T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, Min Fang, I. Krossing, J. Passmore, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3386.

[40] a) I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603; b) I. Krossing, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700.

[41] a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4406; b) M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe,M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475.

[42] I. Krossing, A. Bihlmeier, I. Raabe, N. Trapp, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1531.

[43] a) Y. Sun, M. V. Metz, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2000**, *19*, 1625; b) M. V. Metz, Y. Sun, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2002**, *21*, 3691.

[44] D. M. Van Seggan, P. K. Hurtburt, M. D. Noirot, O. P. Anderson, S.H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1423.

[45] $[E(OTeF_5)_6]^-$ (E = As, Sb, Bi): H. P. A. Mercier, J. C. P. Saunders, G. T. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2921.

[46] $[E(OTeF_5)_6]^-$ (E = Sb, Nb): D. M. Van Seggen, P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S.H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3453.

[47] $[Sb(OTeF_5)_6]^-$: T. S. Cameron, I. Krossing, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2001.

[48] K. Moock, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *561*, 132.

[49] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, J. S. Luck, S. F. Dec, J. D. Webb, O. P. Anderson, S.H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10003.

[50] M. Gerken, P. Kolb, A. Wegner, H. P. A. Mercier, H. Borrmann, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2813.

[51] W. J. Casteel, Jr., P. Kolb, N. LeBlond, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 929.

[52] a) S. Brownstein, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 605; b) K. O. Christe, W. Maya, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1253; c) P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, R. Hume, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 990.

[53] a) R. Minkwitz, F. Neikes, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5960; b) R. Minkwitz, C. Hirsch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2249; c) K. O. Christe, X. Zhang, R. Bau, J. Hegge, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. A. Sheehy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 481.

[54] $[Sb_3F_{16}]^-$: a) I. Bernhardi, T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2370; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2232; b) R. Faggiani, D. K. Kennepohl, C. J. L. Lock, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 563; c) T. Drews,W. Koch, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4379.

[55] $[Sb_4F_{21}]^-$: T. Drews, K. Seppelt, Angew. Chem. **1997**, *109*, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1997**, *36*, 273.

[56] A. J. Edwards, G. R. Jones, R. J. Sills, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1527.

[57] a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015.

[58] J. A. Ewen, M. J. Elder, Eur. Patent Appl. 0427697, **1991**; J.A. Ewen, M. J. Elder, USPatent 5561092, **1996**.

[59] a) Y. X. Chen, C. L. Stern, S. Yang, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12451; b) L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2000**, *19*, 3332.

[60] a) L. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1998**, *17*, 3996; b) T. J. Marks, L. Li, Y. X. Chen, M. H. McAdon, P. N. Nickias, WO WO99/06412, **1999**.

[61] a) J. Zhou, S. J. Lancaster, D. A.Walker, S. Beck, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 223; b) S. J. Lancaster, D. A. Walker, S. Beck, M. Thornton-Pett, M. Bochmann*, Chem. Commun.* **1999**, 1533; c) R. E. LaPointe, WO 99/42467, **1999**.

[62] S. J. Lancaster, A. Rodriguez, A. Lara-Sanchez, M. D. Hannant, D. A. Walker, D. H. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2002**, *21*, 451.

[63] D. Vagedes, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 148.

[64] R. E. LaPointe, G. R. Roof, K. A. Abboud, J. Klosin, J. Am. Chem. Soc. **2000**, *122*, 9560.

[65] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958 – 8970.

[66] J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, M. E. Jones, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 1343 – 1348

[67] A. G. Massey, A. J. J. Park, *Organometal. Chem.* **1964**, *2*, 245 – 250.

[68] Malek, N.; Maris, T.; Simard, M.; Wuest, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 5910 – 5916