

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Stabilisierung klassischer, wasserfreier Brønsted-Säuren mittels Lewis-Säuren

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Kevin Bläsing, geb. am 11.04.1990 in Kühlungsborn

Rostock, den 10.09.2019

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2016 bis April 2019 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

E-Mail	kevin_blaesing@web.de
Geburtsdatum	11. April 1990
Geburtsort	Kühlungsborn
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet, 2 Kinder

WERDEGANG

10/2019 – dato	wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich anorg. Chemie an der Universität Rostock
10/2016 – 09/2019	Promotion im Fachbereich anorg. Chemie an der Universität Rostock Thema der Dissertation: <i>Stabilisierung klassischer, wasserfreier Brønsted-Säuren mittels Lewis-Säuren</i> Abschluss: <i>12/2019, Dr. rer. nat., magna cum laude</i>
10/2014 – 09/2016	Studium M.Sc. im Fachbereich anorg. Chemie an der Universität Rostock Thema der Master Thesis: <i>Katalytische Synthese von $\text{LiBF}_2(\text{CN})_2$ & $\text{LiBF}(\text{CN})_3$ mit TMSCN/HCN – Reaktionen von Boraten mit HCN</i> Abschluss: <i>Master of Science; Note: 1.3</i>
10/2011 – 07/2014	Studium B.Sc. im Fachbereich anorg. Chemie an der Universität Rostock Thema der Bachelor Thesis: <i>Untersuchung zur katalytischen Synthese von ionischen Flüssigkeiten</i> Abschluss: <i>Bachelor of Science; Note: 2.3</i>
08/2007 – 06/2011	Doppelqualifizierender Bildungsgang zum Chemisch-Technischen- Assistenten in Verbindung mit der allg. Hochschulreife in Hamburg Abschluss: <i>Abitur und CTA</i>

08/2000 – 07/2007 „Heinrich-Schliemann-Gymnasium“ in Neubukow
Abschluss: *Mittlere Reife*

08/1996 – 07/2000 Grundschule „Am Hellbach in Neubukow

PRAKTIKA

01/2016 – 06/2016 Forschungspraktikum im Rahmen des Masterstudiums Chemie in
der Firma „Lonza AG“ in Visp, SCHWEIZ

Schwerpunkt: *Herstellung von Cyanoborat Verbindungen*

i.v.m. der Entwicklung neuer Synthesemethoden

05/2015 – 11/2015 Wissenschaftliche Hilfskraft im Fachbereich Heterogene Katalyse
am „Leibniz-Institut für Katalyse e.V.“ bei der Arbeitsgruppe von
Herr PD Dr. habil. A. Martin in Rostock

Schwerpunkt: *quantitative Analysemethoden*

ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den 10.09.2019

.....

Kevin Bläsing

Danksagung

Hiermit möchte ich mich herzlichst bei Herrn **Prof. Dr. Axel Schulz** für die zahlreichen spannenden Vorlesungen im Bereich der anorganischen Chemie bedanken und dass er in mir das Interesse am Forschen und wissenschaftlichen Arbeiten immer weiter steigern konnte. Mehr noch möchte ich ihm danken, dass ich nach meiner Bachelor- und Masterarbeit auch meine Promotion in seinem Arbeitskreis durchführen durfte. Für das entgegengebrachte Vertrauen und das ausgegebene, hochinteressante Thema möchte ich ihm vielmals danken.

Ein weiteres Dankeschön möchte ich meinem Betreuer **Dr. Jonas Bresien** aussprechen. Die vielen fachlichen und auch mal nicht fachlichen Gespräche, den praktischen Hilfestellungen, die Einweisung und Hilfe bei quantenchemischen Berechnungen und das Interesse an meinem Thema haben mich in dieser Zeit nicht nur vorangebracht, sondern auch beeindruckt und in meinem Tun bestärkt. Ein aufrichtiges Dankeschön gebührt ihm ebenfalls für die Wartung und Einweisung in das hiesige IT-System, Raman- und IR-Spektrometer.

Zu großem Dank bin ich **Dr. René Labbow** verpflichtet. Die Einarbeitung in das Thema und die Vermittlung praktischer Fähigkeiten sowie die vielen hilfreichen Tipps und Tricks im Laboralltag sind, insbesondere durch seinen brüderlichen Umgang, an dieser Stelle mit meinem ausgesprochen Dank verbunden.

Bei **Dr. Alexander Villinger** möchte ich mich vielmals für die Hilfestellung bei einer Reihe von Eduktsynthesen und für die Besprechung präparativer Reaktionsführungen bedanken. Mehr noch möchte ich ihm für das Messen und Lösen von zahlreichen Einkristallstrukturen und die Einführung in die Einkristall-Röntgenstrukturanalytik danken. Gleiches gilt ebenso für Frau **Isabel Schicht**, hier an dieser Stelle ein Dankeschön für das Aufsetzen der vielen Einkristalle unter oftmals schwierigen Bedingungen.

Dr. Jörg Harloff, Dr. Ronald Wustrack, Dr. Max Thomas, Dr. Sören Arlt, Dr. Alrik Stoffers, M.Sc. Julia Rothe, M.Sc. Lukas Chojetzki, M.Sc. Philip Stoyer, M.Sc. Henrik Müller, M.Sc. Tim Suhrbier, M.Sc. Lilian Sophie Szych, M.Sc. Steffen Maurer, M.Sc. Tobias Täufer, B.Sc. Liesa Eickhoff, B.Sc. Edgar Zander, Jonas Surkau all diesen möchte ich für die tolle Atmosphäre im Arbeitskreis danken. Ferner

danke ich ihnen dafür, dass sie stets ein offenes Ohr hatten und Gespräche geführt werden konnten, die zu gemeinsamen Lösungen für diverse Problematiken führten.

Für die Messung der unzähligen und teilweise sehr aufwendigen NMR-Spektren möchte ich mich vielmals bei Herrn **Dr. Dirk Michalik**, Frau **Brigitte Goronzi**, Frau **Heike Borgwaldt** und Frau **Alice Voß** bedanken. Ein weiterer Dank geht an Herrn **Thorsten Rathsack**, Frau **Sigrun Roßmeisl** und Frau **Angela Weihs** für die Messung der Elementaranalysen. Ebenfalls Frau **Sigrun Roßmeisl** und Frau **Dr. Christine Fischer** danke ich für die Messung der Massenspektren.

Bei Frau **Kerstin Bohn** und Frau **Nadja Kohlmann** möchte ich mich für die Unterstützung und Hilfe im und außerhalb des Labors bedanken, da sie mir stets bei organisatorischen Schwierigkeiten geholfen oder sie gar komplett übernommen haben.

Zu guter Letzt ein mir persönlich ganz wichtiger Dank gilt **meiner Frau, meinen Kindern und meiner ganzen Familie**. Ich bin ihnen unendlich dankbar dafür, dass sie mich in schwierigen Zeiten unterstützt, mir geholfen und gut zuredet haben, sodass ich allzeit gestärkt aus schwierigen Situationen herausgehen konnte.

Vielen Dank, ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen!

*„Wissenschaft ist vielmehr eine Art zu denken,
als eine Ansammlung von Wissen.“*

Carl Sagan

Zusammenfassung

Bei dem Versuch klassische, wasserfreie Brønsted-Säuren und ihre silylierten Homologe mittels verschiedener Lewis-Säuren zu stabilisieren, gelang es, eine Reihe an neuen Verbindungen herzustellen. Durch die Verwendung der starken und sterisch anspruchsvollen Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ konnte aus flüssigem HCN ein hoch labiles Dimer des Cyanwasserstoffs $HCN \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$ erhalten und charakterisiert werden. Der Einsatz verschiedener organischer Lösungsmittel führte zu unterschiedlichen Produkten, die alle mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten.

Die Reaktion derselben Lewis-Säure mit HN_3 führte ebenfalls zur Bildung eines hochlabilen $HN_3-B(C_6F_5)_3$ -Adduktes. Dieses Addukt zersetzte sich oberhalb von -20 °C unter Entwicklung von molekularem Stickstoff und der Migration einer C_6F_5 -Gruppe vom Bor zum Stickstoff, wodurch ein Aminoboran gebildet wurde. Die Bildung eines Azid-Boran-Adduktes und eine anschließende Staudinger-ähnliche Zersetzung konnte für eine Reihe von organischen Aziden untersucht werden. Quantenchemische Berechnungen zeigten eine kleine energetische Barriere für die Freisetzung von Stickstoff für alle Azide, außer Me_3SiN_3 .

Die Charakterisierung von $HNCO$ und $HNCS$ und die Stabilisierung mittels einer Lewis-Säure blieben ohne Erfolg. Lediglich die Bildung eines Cyanursäurederivates, welches mittels der Lewis-Säure stabilisiert wurde, konnte beobachtet werden. Dieses Derivat zersetzt sich bei Temperaturen oberhalb von -30 °C unter der Entwicklung von CO_2 . Jedoch war die Verwendung des „schweren Protons“ (Me_3Si) zielführend und es konnten neue Addukte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die experimentellen Ergebnisse ließen sich mittels quantenchemischer Berechnungen bestätigen.

Summary

In the attempt to stabilize classical anhydrous Brønsted acids and their silylated homologues using various Lewis acids, a number of new compounds have been established. By using the strong and sterically demanding Lewis acid $B(C_6F_5)_3$ a highly labile dimer of hydrogen cyanide $HCN \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$ could be obtained from liquid HCN and was fully characterized. By using different solvents the crystallization and the resulting product could be influenced.

The reaction of the same Lewis acid with HN_3 led to the formation of a highly labile $HN_3-B(C_6F_5)_3$ adduct. This adduct decomposes above $-20\text{ }^\circ\text{C}$ with the release of molecular nitrogen and the migration of a C_6F_5 group from boron to nitrogen, forming an aminoborane. The formation of an azide-borane adduct and a follow-up Staudinger-like decomposition was investigated for a number of organic azides. Quantum chemical calculations showed a small energetic barrier for the release of nitrogen for all azides except from Me_3SiN_3 .

The characterization and stabilization of the isolobal compounds HNCO and HNCS using Lewis acids were not successful. Only the formation of an asymmetric trimer of HNCO stabilized by a Lewis acid could be observed. However, the trimer comprises a preformed CO_2 moiety and decomposes at temperatures above $-30\text{ }^\circ\text{C}$ with the release of CO_2 . Nevertheless, the use of the "heavy proton" (Me_3Si) was successful and new adducts could be isolated and fully characterized. The experimental investigations were confirmed by quantum chemical calculations.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	XVII
Vom SI-System abweichende Einheiten.....	XIX
Ausführungen zur Schreibweise und Abkürzungen	XX
1 Zielsetzung.....	1
2 Einleitung.....	2
2.1 Pseudohalogene.....	2
2.2 Klassische Pseudohalogenwasserstoffe.....	5
2.2.1 Geschichte zu Cyanwasserstoff	5
2.2.2 Geschichte zur Stickstoffwasserstoffsäure	7
2.2.3 Geschichte zur Isocyanensäure.....	8
2.2.4 Geschichte zur Isothiocyanensäure.....	9
2.3 Vergleich von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ und H^+	11
2.4 Brønsted-Säure-Lewis-Säure-Addukt	14
3 Ergebnisse und Diskussion.....	17
3.1 Stabilisierung von Cyanwasserstoff.....	17
3.1.1 Herstellung von Cyanwasserstoff	17
3.1.2 Die Addukte des Cyanwasserstoffs	20
3.2 Stabilisierung von Aziden	35
3.2.1 Herstellung von Stickstoffwasserstoffsäure.....	35
3.2.2 Addukte der Stickstoffwasserstoffsäure	36
3.2.3 Folgeprodukt des Stickstoffwasserstoffsäure-Boran-Adduktes.....	40
3.2.4 Reaktionsmechanismus zur Bildung von Aminoboranen.....	42
3.2.5 Deprotonierung von <i>N,B,B</i> -Tris(pentafluorphenyl)aminoboran.....	45
3.2.6 Weitere Azid-Boran-Addukte und Aminoborane.....	46
3.2.7 Hydrolyse verschiedener Aminoborane.....	51
3.3 Stabilisierung von Isocyan-, Isothiocyanensäure und deren Isomeren.....	53

3.3.1	Darstellung von HNCO und HNCS	53
3.3.2	Stabilisierung von HNCO und HNCS mittels $B(C_6F_5)_3$	55
3.3.3	Stabilisierung von HNCO und HNCS mittels $GaCl_3$	63
3.4	Berechnete pK_A -Werte von Pseudohalogenwasserstoffen	66
3.5	Stabilisierung von Trimethylsilylpseudohalogenen	69
3.5.1	Addukte von Trimethylsilylcyanid und Trimethylsilylazid.....	69
3.5.2	Adduktstabilisierung von Trimethylsilylisocyanat	74
3.5.3	Adduktstabilisierung von Trimethylsilylithiocyanat.....	77
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	85
5	Anhang.....	88
5.1	Arbeitstechnik	88
5.2	Analysemethoden	91
5.3	Darstellung von Edukten.....	93
5.3.1	Herstellung einer Bortrichlorid/n-Hexan Lösung	93
5.3.2	Herstellung von Tris(pentafluorphenyl)boran $B(C_6F_5)_3$	93
5.3.3	Synthese von $[D_1]$ -Stearinsäure	97
5.3.4	Synthese von Cyanwasserstoff	102
5.3.5	Synthese von deuteriertem Cyanwasserstoff	107
5.3.6	Synthese von Stickstoffwasserstoffsäure	110
5.3.7	Synthese von Phenylazid	112
5.3.8	Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylazid.....	115
5.3.9	Synthese von Trimethylsilylazid.....	117
5.3.10	Synthese von Isocyansäure	121
5.3.11	Synthese von Trimethylsilylisocyanat	124
5.3.12	Synthese von Thiocyansäure.....	128
5.3.13	Synthese von Trimethylsilylithiocyanat.....	130
5.4	Synthese der Produkte	134

5.4.1	HCN···HCN–B(C ₆ F ₅) ₃ · 0.44 HCN (2H·0.44HCN).....	134
5.4.2	DCN···DCN–B(C ₆ F ₅) ₃ · 0.5 DCN (2D·0.5HCN).....	135
5.4.3	HCN···HCN–B(C ₆ F ₅) ₃ · 2 HCN (2H·2HCN).....	136
5.4.4	Kontrollexperiment HCN–B(C ₆ F ₅) ₃	140
5.4.5	C ₆ H ₆ ···HCN–B(C ₆ F ₅) ₃ (1Benz)	145
5.4.6	C ₆ H ₅ CH ₃ ···HCN–B(C ₆ F ₅) ₃ (1Tol)	149
5.4.7	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ ···HCN–B(C ₆ F ₅) ₃ (1Xyl).....	153
5.4.8	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ ···HN ₃ –B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer) (3H).....	157
5.4.9	H(C ₆ F ₅)N–B(C ₆ F ₅) ₂ (4H).....	162
5.4.10	Me ₃ SiN ₃ –B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer) (3TMS)	167
5.4.11	(Me ₃ Si)(C ₆ F ₅)N–B(C ₆ F ₅) ₂ (4TMS)	172
5.4.12	C ₆ H ₅ N ₃ –B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer) (3Ph)	177
5.4.13	(C ₆ H ₅)(C ₆ F ₅)N–B(C ₆ F ₅) ₂ (4Ph).....	179
5.4.14	(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ N ₃ –B(C ₆ F ₅) ₃ (3Btp).....	183
5.4.15	((CF ₃) ₂ C ₆ H ₃)(C ₆ F ₅)N–B(C ₆ F ₅) ₂ (4Btp)	183
5.4.16	Me ₃ C ₆ H ₂ N ₃ –B(C ₆ F ₅) ₃ (3Mes)	188
5.4.17	(Me ₃ C ₆ H ₂)(C ₆ F ₅)N–B(C ₆ F ₅) ₂ (4Mes).....	188
5.4.18	Hydrolyse von H(C ₆ F ₅)N–B(C ₆ F ₅) ₂ (5H).....	192
5.4.19	Hydrolyse von (C ₆ H ₅)(C ₆ F ₅)N–B(C ₆ F ₅) ₂ (5Ph)	198
5.4.20	Hydrolyse von ((CF ₃) ₂ C ₆ H ₃)(C ₆ F ₅)N–B(C ₆ F ₅) ₂ (5Btp)	201
5.4.21	Hydrolyse weiterer Aminoborane.....	204
5.4.22	Me ₃ SiNC–B(C ₆ F ₅) ₃ (17B)	205
5.4.23	Me ₃ SiCN–GaCl ₃ (17Ga)	210
5.4.24	Me ₃ SiN ₃ –GaCl ₃ (1,1-Isomer) (19Ga)	212
5.4.25	Me ₃ SiNCO–GaCl ₃ (1,1-Isomer) (20Ga)	214
5.4.26	Me ₃ SiSCN–B(C ₆ F ₅) ₃ (1,3-Isomer) (27B).....	218
5.4.27	Me ₃ SiNCS–GaCl ₃ (1,3-Isomer) (25Ga).....	223

5.4.28	m-Xylol···(HNCO) ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (11).....	227
5.4.29	[Na@15-Krone-5][OCN-B(C ₆ F ₅) ₃]	228
5.5	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen.....	231
5.6	Ausgewählte experimentelle Daten einiger Verbindungen.....	253
5.6.1	Raman-Spektroskopie	253
5.6.2	NMR-Verschiebungen	253
5.6.3	Bindungslängen und Bindungswinkel	255
5.7	Quantenchemische Rechnungen	258
5.8	Ausgewählte berechnete Daten einiger Verbindungen	261
5.8.1	Absolute Energien.....	261
5.8.2	Reaktionsenergien.....	266
5.8.3	NBO-Analyse.....	271
5.8.4	NRT-Analyse	273
5.8.5	Ladungsübertrag aus der natürlichen Populations Analyse	273
5.8.6	Energieprofile	274
5.8.7	NMR-Verschiebungen	275
5.8.8	Bindungslängen und Bindungswinkel	281
5.8.9	pK _A -Werte.....	287
6	Abbildungsverzeichnis	XIX
7	Schemaverzeichnis	XXIV
8	Tabellenverzeichnis	XXVI
9	Literaturverzeichnis	XXX

Abkürzungsverzeichnis

Akk.	Akkumulation	IR	Infrarot
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	J	Kopplungskonstante
aq	<i>aqua</i> (in wässriger Lösung)	K_A	Säurekonstante
ber.	berechnet	kov.	kovalent
Btp	Bis(trifluormethyl)phenyl	LB	Lewis-Base
Ct	<i>Centroid</i> (Mittelpunkt Aromat)	LD_{Lo}	<i>Lethal dose low</i> (niedrigste bekannte letale Dosis)
δ	Chemische Verschiebung (NMR)	LS	Lewis-Säure
d	Abstand	Lsm.	<i>Lösungsmittel</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie	m	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), Multiplett (NMR)
DSC	<i>Differential Scanning Calometry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	Me	Methyl
E	Energie	Mes	Mesityl
EA	Elementaranalyse	MS	Massenspektrometrie
et al.	<i>et alii</i> (und andere)	n-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
ex.	<i>Excess</i> (Überschuss)	NBO	Natürliches Bindungorbital
exp.	experimentell	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
gef.	gefunden	NRT	Natürliche Resonanztheorie
HMBC	<i>Heteronuclear multiple bond correlation</i> (2D-heteronuklear korrelierte NMR-Spektren)	o	<i>ortho</i>
HV	Hochvakuum	p	<i>para</i>
INEPT	<i>Insensitive nuclei enhanced by polarisation transfer</i> (Verstärkung unempfindlicher Kerne durch Polarisationstransfer)	pK_A	negativ dekadischer Logarithmus von K _A
i	ipso (NMR), <i>iso</i>	ppm	<i>parts per million</i>

q	Quartett (NMR)	theo.	theoretisch
r	Radius	TMS/T	Trimethylsilyl
Ref.	Referenz	UV	Ultraviolett
s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)	VdW	Van-der-Waals
Sdp.	Siedepunkt	Vis	<i>Visible</i> , sichtbares Licht
Smp.	Schmelzpunkt	w	<i>weak</i> (IR)
v	Schwingungsfrequenz	WW	Wechselwirkung
t	Triplett (NMR)	Zer.	Zersetzung(spunkt)
Tab.	Tabelle	∠	Winkel
THF	Tetrahydrofuran		

Vom SI-System abweichende Einheiten

In dieser Arbeit werden die im Internationalen Einheitensystem (SI) gültigen Maßeinheiten verwendet. Alle davon abweichenden Einheiten und deren Umrechnung in SI-Einheiten sind im Folgenden aufgeführt:

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Druck	atm	Atmosphäre	1 atm = 1.013 bar
	bar	Bar	1 bar = $1 \cdot 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
	mbar	Millibar	1 mbar = $1 \cdot 10^2 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Frequenz	MHz	Megahertz	1 MHz = $1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	1 Hz = 1 s^{-1}
Länge	Å	Ångström	1 Å = $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	1 mW = $1 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-3}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$\vartheta/^\circ\text{C} = T/\text{K} - 273.15$
Volumen	mL	Milliliter	1 mL = $1 \text{ cm}^3 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	1 kJ = $1 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
	kcal	Kilokalorie	1 kcal = 4.1868 kJ
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
	d	Tag	1 d = $8.64 \cdot 10^4 \text{ s}$
Zeit	h	Stunde	1 h = $3.6 \cdot 10^3 \text{ s}$
	min	Minute	1 min = 60 s

Ausführungen zur Schreibweise und Abkürzungen

Abkürzung/ Schreibweise	Ausführungen
PBE	Gradientenkorrigiertes Funktional von Perdew, Bruke und Ernzerhof
PBE1PBE	Weiterentwicklung des PBE-Funktional
DLPNO	Domain based local pair natural orbital-Methode für die Berechnung mittels Orca
CCSD(T)	Gekoppelte Cluster-Methode mit einfacher, zweifacher und dreifacher Anregung (letztere werden über eine Störungsrechnung berücksichtigt)
def2-TZVP	Neudefinierte Basissätze von Ahlrichs, Weigend und Mitarbeitern, diese verwenden Triple-Zeta-Valenzen und zusätzliche Polarisationsfunktionen
def2-TZVPP	
6-31++G(d,p)	Pople-Basis-Satz
M05	Es ist eine 2005 in Minnesota entwickelte Austausch-Korrelationsfunktion.
D3BJ	D3-Version der Grimme-Dispersion mit Becke-Johnson-Dämpfung.
scrf	Self-consistent reaction field (polarizable continuum) Modell zur Berechnung von Lösungsmittelleffekten
$\Delta_R G^\circ$	(Standard)Gibbs-Reaktionsenergie, im Deutschen auch häufig freie Reaktionsenthalpie bezeichnet. In dieser Arbeit immer bei 298 K, 1 atm und für ein Ensemble an Teilchen in der Gasphase (ideales Gas) angegeben.
Ct	Zentroid in einem ringförmigen Aromaten
LB-LS	Adduktschreibweise im Fließtext aufgrund der Übersichtlichkeit; LB = Lewis-Base, LS = Lewis-Säure
LB \rightarrow LS	Adduktschreibweise in Tabellen, Abbildungen und Schema; LB = Lewis-Base, LS = Lewis-Säure
\rightleftharpoons	Gleichgewichtsreaktion (sehr schnelle Reaktion, sehr kleine Barriere, eher Gleichgewicht)
\rightleftarrows	Hin- und Rückreaktion (für ein formales Gleichgewicht, welches aufgrund einer Aktivierungsbarriere sich nicht schnell einstellt)

1 Zielsetzung

Im Fokus dieser Arbeit stand die Synthese und Adduktstabilisierung von einfachen (meist labilen) linearen, zwei- und dreiatomigen Pseudohalogenwasserstoffen (HX, X = CN, N₃, NCO, NCS) sowie deren silylierten Homologe (Me₃SiX). Die Adduktstabilisierung sollte zum einen durch die sterisch anspruchsvolle Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran B(C₆F₅)₃ als auch durch die sterisch nicht anspruchsvolle Lewis-Säure Galliumtrichlorid GaCl₃ erfolgen.

Das Ziel war, Pseudohalogenwasserstoffe als Gas herzustellen und durch Kondensation auf eine Lösung, welche eine der entsprechenden Lewis-Säuren beinhaltet, beim Auftauen umgehend als Addukt abzufangen und eine Zersetzung zu unterbinden.

Die silylierten Pseudohalogenwasserstoffe waren, aufgrund der Substitution von H⁺ gegen Me₃Si⁺, sterisch und elektronisch besser stabilisiert und konnten zumeist einfacher gehandhabt werden. Trotz der Substitution besaßen diese ähnliche chemische Eigenschaften, wodurch die Reaktivität der silylierten Spezies und ihre Adduktbildungsfähigkeit einen ersten Aufschluss über die Reaktivität der protonierten Homologe geben konnten. Die addukt-stabilisierten, protonierten und silylierten Pseudohalogene sollten genutzt werden, um Folgechemie zugänglicher zu machen.

Die vollständige Charakterisierung aller Verbindungen sollte mittels spektroskopischer Methoden (IR- und Raman-Spektroskopie) und multinukleare Kernresonanzspektroskopie (²⁹Si-, ¹⁹F{¹H}-, ¹⁷O-, ¹⁵N-, ¹⁴N{¹H}-, ¹³C{¹H}-, ¹¹B-, ¹H-NMR-Spektren) in Lösung als auch durch die Vermessung geeigneter Einkristalle mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erfolgen.

Zusätzlich zu den experimentellen Ergebnissen sollten *ab-initio*- und DFT-Methoden dazu dienen, die Energien, Strukturen und NMR-Verschiebungen der möglichen Addukte vorherzusagen und diese miteinander zu vergleichen. Die theoretischen Studien gaben zudem Aufschluss über die elektronische Situation (Bindungssituation und Ladungstransfer). Darüber hinaus sollte der theoretische Einfluss der Lewis-Säure auf die Brønsted-Säurestärke der protonierten Pseudohalogen-Addukte untersucht werden.

2 Einleitung

2.1 Pseudohalogene

Im 19. Jahrhundert diente der Begriff „Radikal“ zur Beschreibung mehratomiger Moleküle oder Molekülfragmente, welche sich in chemischen Reaktionen wie Einzelatome verhielten. Als Beispiel wäre hierfür das Cyanat-Ion zu nennen, das sich analog zum Chlorid-Ion verhält. Lothar Birckenbach schlug im Jahr 1925 vor, den in diesem Zusammenhang umstrittenen und eher falsch verwendeten Begriff „Radikale“ erstmals durch die Bezeichnung „Pseudoelemente“ zu ersetzen.^[1] In den folgenden zwei Jahrzehnten veröffentlichte Birckenbach in Zusammenarbeit mit verschiedenen Kollegen eine Reihe an Publikationen mit dem Titel „Über Pseudohalogene“, die diese Bezeichnung untermauerten, indem sie die Eigenschaften der Pseudohalogene untersucht und mit denen der bekannten Halogenen verglichen.^[2-15] Zunächst bestimmen sie mittels Potentialmessungen die Elektronenaffinität der bis dahin bekannten Pseudohalogene über die Zersetzung der jeweiligen Kaliumsalze in Lösung und ermöglichten so eine Einordnung jener in die Reihe der Halogene (Schema 1).^[5]

F	C(CN) ₃	CNO	Cl	NCO	Br	NCS	I	NCSe
2.3	2.1	2.0	2.0	2.0	1.7	1.5	1.1	1.1

Schema 1: Zersetzungsspannung von Kaliumhalogeniden und -pseudohalogeniden (in V).

Bei der Durchführung der Messungen zur Bestimmung der Elektronenaffinität in alkoholischen Lösungen ist die Entstehung von Pseudohalogenwasserstoffen zu beobachten. Die Bildung der freien Säure (HX) ist eine typische Eigenschaft von Halogenen, welche durch diese Beobachtung nun auch auf die Pseudohalogene übertragen werden kann. Am Rande sei erwähnt, dass eine weitere Besonderheit der klassischen Halogene die Bildung zweiatomiger Moleküle (F₂, Cl₂, Br₂ bzw. I₂) im elementaren Zustand ist. Dieses Phänomen kann ebenfalls für die Pseudohalogene ((CN)₂,^[16] (OCN)₂ bzw. (SCN)₂,^[1] (C(CN)₃)₂)^[5] beobachtet werden, jedoch sind diese oftmals deutlich instabiler als die Halogene. Die Möglichkeit, einfach geladene Anionen zu bilden, ist eine typische Eigenschaft der Elemente der 7. Hauptgruppe, da durch die Aufnahme eines Elektrons die Edelgaskonfiguration erreicht wird. Sowohl die Halogene als auch die Pseudohalogene besitzen die Charakteristik, leicht in Wasser lösliche Alkalisalze (NaCl, KCN, LiBr) aber auch schwerlösliche Silber-, Blei- oder Quecksilbersalze zu bilden (AgNCO, Pb(N₃)₂,

Hg₂Cl₂; Abbildung 1). Somit sind auch die Pseudohalogene in der Lage, einfach geladene Anionen (CN⁻, N₃⁻, NCO⁻, NCS⁻) zu generieren.

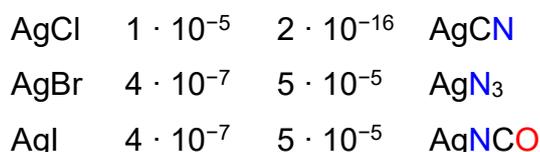


Abbildung 1: Löslichkeit verschiedener Silber-Halogen/Pseudohalogen-Salze (mol·L⁻¹).^[5,17,18]

Ein weiteres Merkmal der klassischen Halogene ist die Bildung von Interhalogenverbindungen (I–Cl,^[19] Br–F).^[20] Berthollet war im Jahr 1787 der Erste, der mit dem Chlorcyan (Cl–CN) eine Inter-Halogen-Pseudohalogen-Verbindung herstellte und somit diese Eigenschaft für die Pseudohalogene nachwies.^[21] Auch Birckenbach bestätigte dieses Phänomen, indem er durch die Umsetzung von Silbercyanat mit Brom Bromcyanat herstellte und isolierte.^[4] Somit ist die Verwendung des von Birckenbach eingeführten Begriffs „Pseudohalogen“ aufgrund der vielen Gemeinsamkeiten und der chemischen Ähnlichkeit zu den Halogenen durchaus gerechtfertigt. Weitere Eigenschaften von Halogenen bzw. Pseudohalogenen ist die Bildung von Nichtmetall-Verbindungen (BF₃,^[22] B(CN)₃)^[23] aber auch die Reaktion mit Übergangsmetallen zur Bildung von Übergangsmetall-Komplexen (NiF₄^[24], Co(NCS)₄).^[25] Um eine Zuordnung zu den Pseudohalogenen auch über die elektronische Konfiguration zu ermöglichen, führten Birckenbach und Goubeau 1930 eine weitere Methode ein. Sie präzisierten Moleküle als Pseudohalogene, welche $8n [+ 2m] - 1$ Außenelektronen besitzen, wobei n der Anzahl der Atome und m der Anzahl an Protonen entspricht (Tabelle 1).^[7,8]

Tabelle 1: Berechnung^[a] der Zugehörigkeit von Molekülen zu den Pseudohalogenen nach Birckenbach.

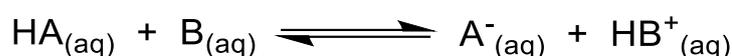
Verbindung	Lewis-Formel	Valenz-	Bindungs-	n	Σ
		Elektronen			
CN	·C≡N:	5 + 4	3 · 2	2	15 = 8 · 2 - 1
NCO	·O=C=N:	5 + 4 + 6	4 · 2	3	23 = 8 · 3 - 1
NSO	⊖ ·O-S=N: ⊕	5 + 6 + 6	3 · 2	3	23 = 8 · 3 - 1
ClO ₄	⊖ ·O-Cl(⊕)-O: ⊖ O: ⊖	7 + 4 · 6	4 · 2	5	39 = 8 · 5 - 1

[a] Σ Valenzelektronen + Σ Bindungselektronen = 8n [+ 2m] - 1.

Zusammenfassend kann eine Reihe an Atomgruppen eindeutig den Pseudohalogenen zugeordnet werden. Beispiele hierfür sind das Cyanid, Azid, Cyanat, Thiocyanat und deren Konstitutionsisomere.^[26] Weitere Moleküle, bei denen es sich nach der elektronischen Betrachtung von Birckenbach um Pseudohalogene handelt, sind das Perchlorat und Nitrat. Die benötigte elektronische Konfiguration ist zwar vorhanden, aber es kann nachgewiesen werden, dass die Eigenschaften von Halogenen teilweise nicht gegeben sind. Zum Beispiel sind die Silbersalze der zuvor genannten Verbindungen nicht schwer löslich und bilden keine Interhalogenverbindungen.^[26] Weitere Moleküle, bei denen die elektronische Konfiguration der Pseudohalogene gegeben ist, sind PCO und NSO bzw. ihre schweren Homologe. Die Problematik bei diesen Molekülen ist allerdings, dass diese oftmals so instabil und schwer herzustellen sind, dass bisher nicht alle klassischen Eigenschaften von Halogenen nachgewiesen oder untersucht werden konnten.^[27,28] Dennoch sind alle zuvor genannten Verbindungen in der molekularen Einheit der Pseudohalogene wiederzufinden.

2.2 Klassische Pseudohalogenwasserstoffe

Der Ursprung des Begriffs „Säure“ stammt bereits aus der Antike. Er diente zunächst zur Beschreibung des Geschmacks von Speisen und Getränken (lateinisch: *acidus*, sauer; *acetum*, Essig). Ausgehend von den Untersuchungen organischer Säuren wurde der Begriff später auch auf die klassischen Mineralsäuren übertragen.^[29] Eine Definition des Säure- und Basebegriffs stammt aus dem Jahr 1923 von Brønsted^[30] und Lowry.^[31] Beide beschrieben die Säure als Protonen-donierende und eine Base als Protonen-akzeptierende Verbindung (Schema 2).



Schema 2: Säure-Base-Gleichgewicht nach Brønsted und Lowry;
HA = Brønsted-Säure, B = Brønsted-Base

2.2.1 Geschichte zu Cyanwasserstoff^[32]

Die vermutlich erste isolierte Pseudohalogenwasserstoff-Verbindung ist Cyanwasserstoff HCN. Den Grundstein für die Cyanid-Chemie legten Dippel und Diesbach im Jahr 1706, als sie die Verbindung „Preußisch Blau“ untersuchten und erstmals Cyanid-Verbindungen nachwiesen.^[33,34] Scheele war 1782 der Erste, der Cyanwasserstoff (oder wie er es benannte „Blausäure - die Säure des Preußisch Blau“) herstellte und den Beweis für dessen Existenz erbrachte. Der verwendete Trivialname „Blausäure“^(a) ist bis heute allgemein bekannt und im deutschen Sprachgebrauch etabliert. Gay-Lussac schrieb im Jahre 1815 in seinem berühmten Artikel über die Chemie des Berliner Blau (Idealisierte Formel: $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$), Cyanwasserstoff (HCN) und die Entdeckung des Dicyans (NC–CN) *“L’acide prussique ordinaire recevra le nom d’acide hydrocyanique”*^(b). Zudem beschrieb er in vorgenannter Publikation den Ursprung des Wortes „cyanogène“, welches er aus dem griechischen Wort *κυανός* (kyanos, Blau) und *γεννάω* (gennaō, Ich entdecke) ableitet, in Analogie zum deutschen Wort „Blausäure“.^[35]

Scheele gelang die Herstellung von HCN über die Reaktion von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit H_2SO_4 . Da dieser Prozess jedoch im größeren Maßstab nicht rentabel ist, wird HCN heutzutage in

^(a) Der Begriff Blausäure beschreibt eine Lösung von HCN in H_2O , wird jedoch meist nicht von reiner HCN unterschieden.

^(b) „Die herkömmliche Blausäure wird als Cyanwasserstoffsäure bezeichnet“

der Industrie über zwei andere Prozesse synthetisiert. Das Andrussow-Verfahren, welches 1930 bei der BASF entwickelt wurde, ermöglicht die Darstellung von HCN aus Methan und Ammoniak durch partielle Oxidation mit Sauerstoff an einem Platinnetz.^[36] Dieses Verfahren besitzt eine Ausbeute von 60 - 70 % bezogen auf das eingesetzte Methan. Das gebildete HCN muss vom restlichen Gasgemisch abgetrennt werden, da es in diesem nur zu 6 - 7 Vol.-% enthalten ist. Ab 1949 wurde bei der Degussa das zweite etablierte Verfahren entwickelt.^[37] Hierbei wird HCN direkt aus Methan und Ammoniak ohne Zusatz von zusätzlichem Sauerstoff synthetisiert. Das BMA-Verfahren (Blausäure aus Methan und Ammoniak) erreicht eine Ausbeute von ≈ 90 % HCN, bezogen auf Methan und Ammoniak und besitzt einen Anteil von mehr als 20 Vol.-% im Produktgemisch. Das hochgiftige HCN ($LD_{LO} = 1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[26] ist eine farblose und leichtflüchtige Flüssigkeit bei Raumtemperatur (Smp.: $-13 \text{ }^\circ\text{C}$, Sdp.: $26 \text{ }^\circ\text{C}$),^[26] mit einem ausgeprägten Geruch nach Bittermandeln. Aufgrund der hohen Toxizität ist stets mit geeigneten Sicherheitsmaßnahmen (HCN-Detektor, geschlossenem Abzug und griffbereiter Gasmasken) zu arbeiten. Die Toxizität von HCN ist primär auf die irreversible Bindung an das zentrale Eisen(III)-Ion des Häm- a_3 -Kofaktors in der Cytochrom- c -Oxidase in den Mitochondrien und sekundär auf die Inaktivierung des Hämoglobins im Blut und somit dem Erliegen des Sauerstofftransports zurückzuführen. Aufgrund seiner Geschichte, seines vielseitigen Einsatzes, des Vorhandenseins in der frühzeitlichen Erdatmosphäre und im interstellaren Raum^[38-47] wurden eine Vielzahl an theoretischen^[48-55] und experimentellen^[46,49,50,56-68] Untersuchungen zu HCN und seinen Clustern $(\text{HCN})_n$ in der Gasphase durchgeführt (Mikrowellen-, Rotations-, IR- oder Matrix-IR-Spektroskopie). Diese Studien zeigen, dass HCN in all seinen Phasen lineare H-gebundene Ketten bildet. In der festen Phase besitzt HCN „unendlich“ parallele, lineare Ketten,^[69] während für die flüssige Phase eine lineare Struktur, bestehend aus drei Molekülen, experimentell abgeleitet werden kann (Abbildung 2).^[70]

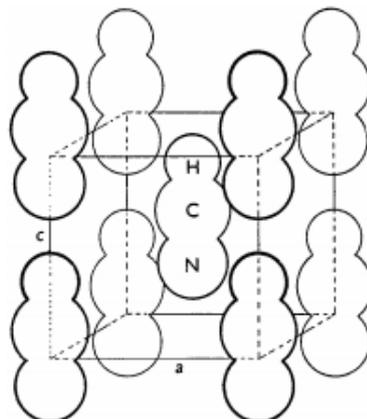
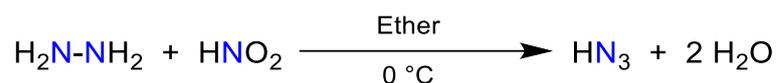


Abbildung 2: Festkörperstruktur von HCN nach Dulmage und Lipscomb (1951).^[69]

Mittels Dichte-, Wärmekapazitätsmessungen und Rotationsspektroskopie kann in der Gasphase bei 25 °C und 1 atm eine Oligomerisierung von HCN zu Di- und Trimeren nachgewiesen werden. Die Di- und Trimere liegen auch hier zweifelsfrei als H-gebundene lineare Ketten vor.^[56,57,71-74]

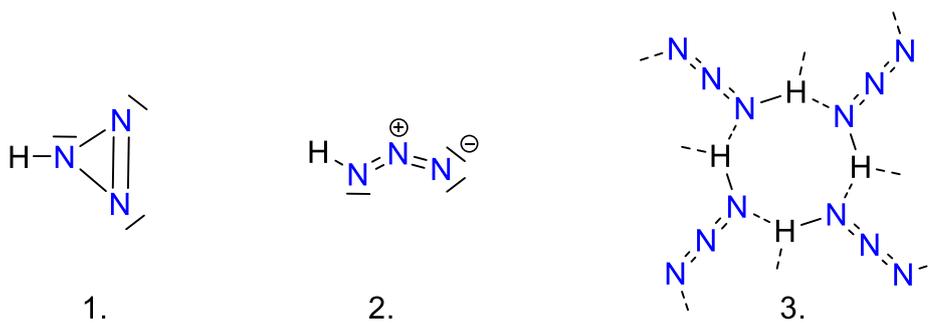
2.2.2 *Geschichte zur Stickstoffwasserstoffsäure*^[75]

Bei der ersten synthetisierten Azidverbindung handelt es sich vermutlich um das von Griess im Jahr 1859 publizierte Phenylazid.^[76,77] Weitreichender ist jedoch die Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure HN₃ (auch bekannt unter den Namen Azoimid oder Hydrogenazid) von Curtius im Jahr 1890.^[78] Ihm gelang erstmals HN₃ und organische Azide aber auch Metall-Azid-Salze zu isolieren und charakterisieren. Die damals zielführendste Methode zur Darstellung von HN₃ ist die Oxidation einer wässrigen Hydrazin-Lösung mit salpetriger Säure in Ether bei 0 °C (Schema 3).



Schema 3: Erste Synthese von HN₃ nach Curtius 1890.^[78]

Obwohl in den folgenden Jahren eine Reihe weiterer Publikationen von Curtius über HN₃ und seine Salze erschienen, gelang es ihm bereits nach den ersten Untersuchungen umfangreiche Charakterisierungen (HN₃, MN₃; M = Alkalimetall, Ag; M'(N₃)₂; M' = Ba, Hg, Cu, Fe, Pb) vorzunehmen.^[79-84] Mehr noch als bei HCN, ist bei HN₃ auf sicheres und sauberes Arbeiten zu achten. Obendrein müssen stets geeignete Schutzmaßnahmen getroffen werden (Sprengschutz, geschlossener Abzug, Gesichts-Vollschutz-Schild, griffbereite Gasmaske), denn HN₃ ist ebenso toxisch (LD₅₀ = 5 mg·kg⁻¹) und reizend für die Schleimhäute wie HCN. Darüber hinaus besitzt die Stickstoffwasserstoffsäure höchst explosive Eigenschaften und detoniert unter einer glänzenden blauen Lichterscheinung bei Schock oder unkontrollierter Temperatureinwirkung. HN₃ ist eine durchdringende, unerträglich riechende Flüssigkeit, die bei einer Temperatur von -80 °C fest wird und ab 36 °C in den gasförmigen Aggregatzustand übergeht.^[26,80] Zu Beginn der Azidchemie nahm man eine zyklische 1*H*-Triazinstruktur an. Erste Hinweise auf eine azyklische HN₃-Struktur kamen aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen, bis schließlich die strukturelle Charakterisierung zweifellos mittels Elektronenbeugung in der Gasphase erfolgte (Schema 4).^[85,86]



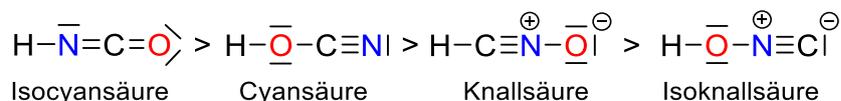
Schema 4: 1. 1H-Triazirinstruktur, 2. azyklische HN_3 -Struktur, 3. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von HN_3 .

Erst 121 Jahre nach der Entdeckung ist es der Arbeitsgruppe um Klapötke gelungen, die Festkörperstruktur von HN_3 zu ermitteln. Diese bestätigte das Vorhandensein von wasserstoffgebundenen Tetrameren $(\text{HN}_3)_4$ in einer nahezu planaren Netzwerkstruktur. Die Tetramere bilden achtegliedrige Ringe mit *trans-bent* HN_3 -Molekülen.^[87] Eine großtechnische Herstellung oder Verwendung von reinem HN_3 ist aufgrund der Labilität nie vorgenommen oder in Betracht gezogen worden. Die Azidchemie wurde nach der Einführung organischer und anorganischer Azide umfangreich untersucht und in einer Reihe von Übersichtsartikeln ausführlich zusammengefasst und dargelegt.^[83,88-96]

2.2.3 Geschichte zur Isocyanensäure

Bereits im Jahr 1816 stellte Gay-Lussac die Vermutung auf, dass beim Lösen von Alkalicyaniden (MCN) in Wasser Alkalicyanate (MNCO) entstehen könnten.^[16] Durch Lösen von HCN in Wasser und Stehenlassen über mehrere Tage bestätigte Vauquelin 1819 diese Vermutung. Die Zugabe von Eisensalzen zu einer solchen Lösung führt zu keiner Blaufärbung (Bildung von Berliner Blau bei Anwesenheit von HCN) und der typische Geruch nach Bittermandeln lässt deutlich nach.^[97] Liebig und Wöhler konnten 1830 erstmals die Bildung von Isocyanensäure HNCO nachweisen.^[98,99] So zeigten sie mittels Pyrolyse von Harnsäure, dass zunächst Harnstoff und Cyanursäure entsteht. Durch eine weitere Temperaturerhöhung beginnt die Cyanursäure zu „sublimieren“. Hierbei handelt es sich jedoch um eine Schein-Sublimation. Die Cyanursäure zersetzt sich, dabei wird Isocyanensäure gebildet, welche an einer kälteren Stelle kondensiert und erneut zur Cyanursäure trimerisiert. Die Isolierung reiner HNCO ist Weltzien erstmals im Jahr 1858 gelungen.^[100] Die Struktur von HNCO und seinen Isomeren wurde in einer Reihe von Publikationen theoretisch^[101-105] und experimentell^[106-109] untersucht. Die Publikationen

geben Aufschluss darüber, dass es sich bei der Isocyansäure um das stabilste Isomer handelt (Schema 5).



Schema 5: Thermodynamische Stabilität von HNC-Isomeren in der Gasphase.^[26]

Die Bestimmung der Festkörperstruktur ist erstmals Dohlen im Jahr 1955 gelungen, wobei Strukturmerkmale von HCN und HN₃ wiedergefunden werden konnten. Es bilden sich „unendlich“ lange HNCO-Zickzackketten, die über N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind (Abbildung 3).^[110,111] Ebenso wie HCN konnten auch HNCO, dessen Konstitutionsisomere sowie das NCO-Radikal im interstellaren Raum bei der Entstehung von Planeten nachgewiesen werden. Sie könnten somit die Grundlage für organische Verbindungen im Weltraum bilden.^[112-127] Isocyansäure ist zwar ungiftiger für den menschlichen Organismus als die zuvor diskutierten Verbindungen, allerdings deutlich instabiler. Eine Weiterverwendung und auch der Umgang in chemischen Reaktionen gestaltet sich daher schwierig (Smp.: –87 °C, Sdp.: 24 °C, Polymerisation: 0 °C).^[26,128] Ebenso wie bei HN₃ ist auch für HNCO keine großtechnische Verwendung oder Synthese bekannt.

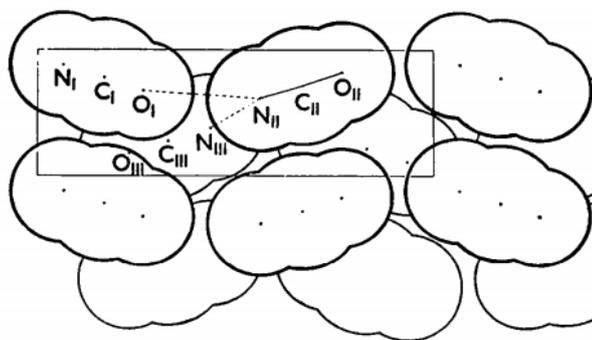
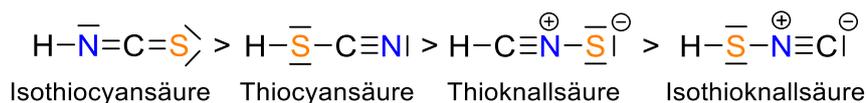


Abbildung 3: Festkörperstruktur von HNCO nach Dohlen (1955).^[110]

2.2.4 Geschichte zur Isothiocyansäure

1808 beobachtete Porrett durch Umsetzung von Berliner Blau mit Kaliumsulfid in der Siedehitze, dass ein neues, nicht mehr blaues, sondern rot gefärbtes Salz entstanden ist. Die neue Verbindung bildet ebenfalls mit Silber und Quecksilber farblose, schwerlösliche Salze. Sogleich wiesen seine Untersuchungen daraufhin, dass die neue Verbindung Schwefel enthielt und wurde fortan Schwefelblausäure genannt.^[129] Einige Jahre später

fürten Berzelius, Grotthuss und einige weitere Chemiker diese Untersuchungen fort, wobei der Fokus auf die Herstellung und Bestimmung der Zusammensetzung von Schwefelblausäure und dessen Salzen lag. In einer Reihe von Untersuchungen konnte das Vorhandensein von Schwefel neben Kohlenstoff und Stickstoff innerhalb des Anions eindeutig bestätigt werden.^[130-133] Grotthuss gab daher in seiner Publikation eine mögliche, alternative Namensgebung an und benannte sie nach den verkürzten griechischen Worten für Kohle (*άνθρακας*, *ánthrakas*), Stickstoff (*άζωτο*, *ázoto*) und Schwefel (*θειό*, *theío*), Anthrazothionsäure, was sich jedoch nicht durchsetzte. Ausschlaggebend für den umgangssprachlichen Namen „Rhodanwasserstoffsäure“ (HNCS) bzw. „Rhodanid“ (NCS⁻) ist die Bildung von roten Kristallen bei der Vereinigung von wässriger Fe³⁺-Lösung mit NCS⁻-haltiger Lösung (*ρόδων*, *rhodos*, griechisch für rot). Bemühungen reine HNCS in festem und flüssigem Zustand herzustellen, sind noch bis in das Jahr 1940 gescheitert.^[134-142] Lediglich die Isomerie zwischen der Isothiocyansäure und Thiocyan Säure und eine hypothetische Struktur konnten dargelegt werden.^[11,12,143-146] Erst Birckenbach und Büchner gelang es, durch eine Festverreibung von Kaliumrhodanid und Kaliumhydrogensulfat im Vakuum, eine Verbindung zu erzeugen und diese in einer durch flüssige Luft gekühlten Kühlfalle zu kondensieren.^[13] Durch eine Reihe von Experimenten waren sie in der Lage, das Kondensat als Isothiocyansäure HNCS zu identifizieren. Zudem konnten sie den bis dahin falsch ermittelten Schmelzpunkt von 5 °C auf -110 °C korrigieren, wobei bereits ab -90 °C die Polymerisation einsetzt. Bei geringen Mengen und durch Vermeidung von Erschütterungen kann eine Höchsttemperatur, ohne Eintreten der Polymerisation, von -50 °C erreicht werden. Dies erklärt auch, warum bis heute noch keine weitere Analytik und Strukturbestimmung vom Reinstoff möglich war. Die höhere Stabilität von Isothiocyansäure, im Gegensatz zu seinen Isomeren, wurde in den letzten Jahren mittels theoretischer^[147-149] und experimenteller^[150-161] Untersuchungen eindeutig bestätigt (Schema 6). Des Weiteren lassen sich, analog zu HCN und HNCO, HNCS sowie dessen Konstitutionsisomere im interstellaren Raum nachweisen.^[162-167]



Schema 6: Thermodynamische Stabilität von HNCS-Isomeren in der Gasphase.^[26]

2.3 Vergleich von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ und H^+

Aufgrund der Instabilität der Pseudohalogenwasserstoff-Verbindungen, gegenüber der Polymerisation, Explosion oder Zersetzung, ist es vorteilhaft, auf die analogen Trimethylsilyliumverbindungen $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ zurückzugreifen. Wenn entsprechende HX-Verbindungen nicht bekannt sind, dann kann die Reaktivitäten der TMSX-Verbindungen eine erste Vorstellung über die Chemie der HX-Verbindungen geben. Denn sie besitzen vergleichbare, chemische Merkmale, obwohl sich die physikalischen Eigenschaften in vielen Punkten erheblich unterscheiden (Tabelle 2).

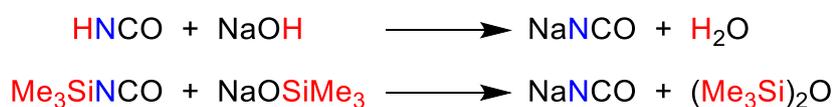
Tabelle 2: Vergleich der Schmelz- und Siedepunkte von HX und Me_3SiX ($X = \text{CN}, \text{N}_3, \text{NCO}, \text{NCS}$).

	H-CN	$\text{Me}_3\text{Si-CN}$	H-N ₃	$\text{Me}_3\text{Si-N}_3$	H-NCO	$\text{Me}_3\text{Si-NCO}$	H-NCS	$\text{Me}_3\text{Si-NCS}$
Smp. [°C]	-13	10	-80	-95	-87	-49	-110	-33
Sdp. [°C]	26	115	36	95	24 ^[a]	91	- ^[b]	143

[a] 0 °C Beginn der Polymerisation, [b] -90 °C Beginn der Polymerisation.

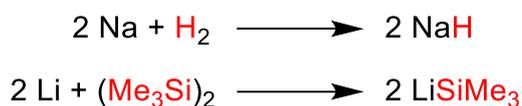
Bei den Pseudohalogenverbindungen sind die Schmelz- und Siedepunkte der silylierten Spezies im Durchschnitt um 48 °C höher als bei den analogen protonierten Verbindungen. So siedet Blausäure bereits bei 26 °C, wohingegen dies bei dem silylierten Analogon erst bei 115 °C der Fall ist. Der Unterschied ist bei der Stickstoffwasserstoffsäure und dem Trimethylsilylazid mit $\Delta\text{Sdp.} = 59$ °C zwar geringer ausgeprägt aber dennoch deutlich zu erkennen. Das Vorhandensein dieser physikalischen Unterschiede ermöglicht es, mit den Trimethylsilylverbindungen gut handzuhabende Verbindungen zu verwenden, die im Gegensatz zu den HX-Verbindungen einfacher herzustellen, aufzureinigen und über eine längere Zeit aufzubewahren sind, ohne sich zu zersetzen oder zu polymerisieren. Wasserstoff- und Trimethylsilylverbindungen sind mittels diverser Methoden ausführlichst untersucht worden, u. a. als Azid ($\text{HN}_3, \text{Me}_3\text{SiN}_3$) mittels UV-Vis-^[168-171], Raman-^[172-176], IR-^[177,178], Photoelektron-^[170,179] oder Mikrowellenspektroskopie^[180], und besitzen teils unterschiedliche aber auch oftmals ähnliche Eigenschaften. Interessanterweise besitzen HCN und Me_3SiCN im Festkörper das gleiche Strukturmerkmal, denn beide Verbindungen bilden „unendlich“ parallele, lineare Ketten.^[69,181] Nicht vergleichbar sind die Festkörperstrukturen von HNCO und HN_3 mit deren silylierten Spezies, da letztere bis *dato* unbekannt sind.

Eine klassische Reaktion von Wasserstoffsäuren ist die Neutralisationsreaktion (Säure-Base-Reaktion) mit einer korrespondierenden Base. Bei der Reaktion von Isocyansäure mit Natriumhydroxid bildet sich Natriumcyanat und Wasser. Die gleiche Reaktion kann mit den silylierten Verbindungen beobachtet werden, wobei hier die Protonen durch Trimethylsilylgruppen ersetzt wurden (Schema 7). Bei der Reaktion von Trimethylsilylisocyanat und Natriumtrimethylsilanolat entsteht, entsprechend der Reaktion zuvor, Natriumcyanat und Hexamethyldisiloxan, welches dem H₂O analog ist. H⁺ und [Me₃Si]⁺ sind demnach als starke Elektronenpaarakzeptoren anzusehen, da sie sich gleichermaßen gegenüber Basen verhalten. Beide Kationen bevorzugen demnach die Reaktion mit dem stärkeren Nukleophil.^[182]



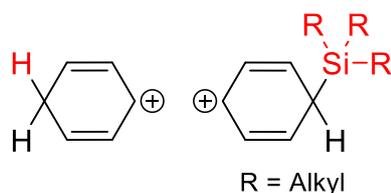
Schema 7: Neutralisations- und analoge Silyl-Metathese-Reaktion.

Zwischen dem Proton und der Trimethylsilyl-Gruppe bestehen weitere chemische Gemeinsamkeiten. So bilden Protonen und Trimethylsilyl-Gruppen dimere Neutral-Verbindungen, Wasserstoff (H₂) und Hexamethyldisilan ((Me₃Si)₂). Diese können durch den Einfluss von Alkalimetallen (Li, K, etc.) reduziert und so in die Metallhydride (LiH) bzw. Metalltrimethylsilanide (LiSiMe₃) überführt werden (Schema 8).^[183-187]



Schema 8: Reaktionsgleichung zur Herstellung von Metallhydriden bzw. -trimethylsilaniden.

Freie Protonen sind in der kondensierten Phase nicht existent. Sie sind immer solvatisiert und stabilisieren sich über das entsprechende Lösungsmittel. Beispiele hierfür sind das Oxonium-Ion in Wasser^[26] oder Arenium-Ionen in aromatischen Systemen.^[188] Selbiges kann auch für das [Me₃Si]⁺ beobachtet werden. Das formal nackte H⁺ oder Me₃Si⁺ kann selbst durch schwach nucleophile Lösungsmittel stabilisiert werden und bildet das entsprechende Kation (Schema 9).^[189-192]

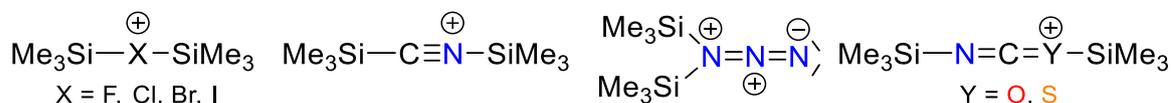


Schema 9: Benzenium-Ion und Trimethylsilylbenzenium-Ion [R = org. Rest].^[188-192]



Schema 10: Erstes isoliertes Halonium-Ion.^[193]

Eine weitere Eigenschaft, die das Proton besitzt, ist die Bildung von Halonium-Ionen. Dies konnten Mootz und Bartmann erstmals 1988 durch die Isolierung von $[\text{H-F-H}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ aus dem supersauren Medium HF/SbF_5 eindeutig bestätigen (Schema 10).^[193] Eine Reihe von theoretischen Untersuchungen bestätigten diese Beobachtung für weitere Halogene.^[194-199] Diese konnten zwar bisher nicht isoliert aber teilweise mittels spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden.^[200-203] 21 Jahre nach Mootz und Bartmann ist es der Arbeitsgruppe um Schulz gelungen, das bissilylierte Fluroniumkation zu generieren und vollständig zu charakterisieren. Darüber hinaus lassen sich selbige Verbindungen für die schweren Homologe (Cl, Br, I) aber auch für die Pseudohalogene herstellen (Schema 11).^[204,205] Diese Verbindungen können als $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Überträger fungieren und werden daher, in Analogie zu den Protonenverbindungen, als Super-Lewis-saures Silylierungsreagenz angesehen. Im Gegensatz zu den silylierten Pseudohalogenen konnte die Existenz der protonierten Pseudohalonium-Kationen bisher nur theoretisch^[206-209], jedoch nicht experimentell bestätigt werden. Lediglich Christe *et al.* gelang im Jahr 1993 die Isolierung des $[\text{H}_2\text{N}_3][\text{SbCl}_6]$ -Salzes.^[210]

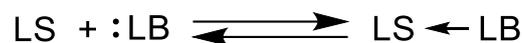


Schema 11: Bekannte bissilylierte Halonium- und Pseudohalonium-Kationen.^[204,205]

Somit sind die Eigenschaften für die Halogene und Pseudohalogene nach Birckenbach und Kellermann um den Punkt zu erweitern, dass sie bissilylierte (Pseudo)Haloniumkationen bilden, was bisher für alle Halogene und klassischen sowie nicht klassischen Pseudohalogene^[28] der Fall ist. Entscheidender ist jedoch, dass die bestehende Analogie zwischen H^+ und der $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Gruppe schlussendlich dazu führt, dass die Trimethylsilylgruppe als „großes Proton“ anzusehen ist.

2.4 Brønsted-Säure-Lewis-Säure-Addukt

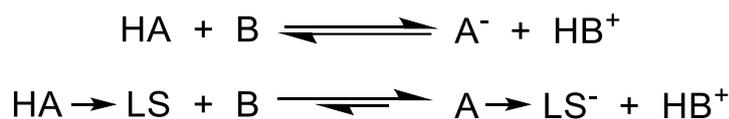
Neben Brønsted und Lowry veröffentlichte auch Lewis 1923 eine neue Möglichkeit der Beschreibung von Säuren und Basen.^[211] Er erweiterte und verallgemeinerte das Säure-Base-Konzept auf nicht-protische Systeme und beschrieb die Säure als eine Verbindung, die Elektronen aufnehmen (Elektronenpaarakzeptor) und dementsprechend eine Base als Verbindung, welche Elektronen donieren kann (Elektronenpaardonor, Schema 12). Die Definition von Lewis schließt jene von Brønsted und Lowry mit ein, denn das Proton bzw. die Trimethylsilylgruppe ist ebenfalls als Elektronenpaarakzeptor anzusehen.



Schema 12: Säure-Base-Gleichgewicht nach Lewis;

LS = Lewis-Säure (Elektronenpaarakzeptor); LB = Lewis-Base (Elektronenpaardonor).

Eine Brønsted-Säure kann mit einer Lewis-Säure reagieren, was zu einer Adduktbildung führt (Schema 13). Wie zuvor bereits erwähnt, ist ein typisches Beispiel hierfür die Reaktion von Flusssäure HF (Brønsted-Säure) mit Antimonpentafluorid SbF₅ (Lewis-Säure). Das gebildete Addukt führt zu einer Erhöhung des pK_A-Wertes von HF von pK_{A,H₂O}(HF) = 3.1 auf pK_{A,H₂O}([H₃O][SbF₆]) = -17.0, welches als zweitstärkste Säure bekannt ist. Diese Art von Brønsted-Säure-Lewis-Säure-Addukten wurde bereits 1877 entdeckt^[212] und finden heutzutage Einsatz als großtechnische Reagenzien für die Friedel-Crafts-Reaktionen (RCl–AlCl₃).^[213]



Schema 13: Autoprotolyse und Protolyse durch Adduktbildung;

HA = Brønsted-Säure, B = Brønsted-Base, LS = Lewis-Säure.

Um eine Einteilung für die Stärke einer Säure zu ermöglichen, ist der Begriff Säurekonstante (K_A) eingeführt worden. Diese Konstante gibt Aufschluss darüber, in welchem Maße eine Verbindung in einer Gleichgewichtsreaktion mit dem Lösungsmittel unter Protolyse reagiert und kann auf die Fähigkeit zurückgeführt werden, Protonen in Lösung abzugeben. Typische pK_A-Werte sind z.B. H₂O = 14.0, MeCOOH = 4.8 oder HCl = -6.0. Eine starke Säure (H₂SO₄) ist in der Lage eine schwächere Säure (CH₃COOH) zu protonieren, welche anschließend als Protonierungsreagenz (CH₃COOH₂⁺) fungiert (Schema 14). Dieses Reagenz liegt zumeist geringer solvatisiert vor als beispielsweise H₃O⁺ und besitzt daher die Fähigkeit, auch sehr schwache Basen zu protonieren.



Schema 14: Super-saures System aus Essigsäure und Schwefelsäure.

Hall und Conant untersuchten im Jahr 1927 die Reaktivität von starken Säuren (Schwefelsäure und Perchlorsäure) in nichtwässrigen Systemen. Dabei gelang es ihnen, in Eisessig eine Vielzahl an Salzen mit sehr schwachen Basen (Ketonen und Carbonylverbindungen) zu isolieren.^[214,215] Die Beobachtungen führten dazu, dass sie die verwendeten Systeme folgend als „Supersäuren“ bezeichneten. In den Fokus der Forschung trat dieser Begriff als Olah sehr saure, nichtwässrige Systeme (stabile, elektronenarme Carbokationen in Lösung) untersuchte.^[216-218] Die bis heute anerkannte Einteilung von Gillespie aus dem Jahr 1965 besagt, dass saure Systeme dann als „super sauer“ zu bezeichnen sind, wenn ihre Säurestärke größer als 100 %ige Schwefelsäure ($\text{p}K_{\text{A}} = -3.0$) ist.^[219-221] Um solche Systeme zu erhalten, muss zu einer starken Säure eine noch stärkere Säure (Essigsäure/Schwefelsäure) hinzugegeben werden, welche die Protonierung der schwächeren Säure (in diesem Fall Essigsäure) ermöglicht. Eine andere Möglichkeit, die Säurestärke einer Brønsted-Säure zu erhöhen, ist die Zugabe einer Lewis-Säure, was zu einer Adduktbildung führt. Dies hat zur Folge, dass sich das Protonierungsgleichgewicht verschiebt und ein delokalisiertes Gegenion bildet (Bsp. Schema 10, Schema 13). Durch eine Adduktbildung von H_2O mit der starken Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ kann dessen Azidität so stark erhöht werden, dass sie der von HCl ($\text{p}K_{\text{A}} = -6.0$) gleicht.^[222] Die Adduktbildung mit sterisch anspruchsvollen Lewis-Säuren hat zur Folge, dass gut isolierbare Addukte mit hohen Schmelzpunkten erhalten werden, obwohl die Acidität und Reaktivität deutlich gesteigert wird.^[223]

Über die Chemie der Halogenwasserstoff-Verbindungen in Assoziation mit einer Lewis-Säure ist hinreichend viel bekannt, auch wenn sie zumeist nur *in-situ* generiert oder als deprotonierte Form isoliert werden können.^[193,224-233] Deutlich weniger untersucht sind allerdings die Addukte der Pseudohalogenwasserstoffe. Hier gibt es lediglich zwei strukturell charakterisierte Addukte für HCN ($\text{HCN}-\text{BF}_3$, $\text{HCN}-\text{NbCl}_5$)^[234-237] und zwei weitere, die spektroskopisch dokumentiert wurden ($\text{HCN}-\text{B}(\text{CF}_3)_3$, $(\text{HCN})_2-\text{B}_2\text{Cl}_4$).^[238,239] Ein HCN -Dimer-Addukt konnte bisher einzig von Leopold *et al.* in der Gasphase mittels Rotationsspektroskopie nachgewiesen werden.^[240] Darüber hinaus gibt es für Cyanwasserstoff vereinzelt noch theoretische Berechnungen, wobei die Adduktbildung mit verschiedenen Gruppe 13-Elementverbindungen und Isomeren von HCN untersucht wurde.^[241] Für HN_3 , HNCO und HNCS existieren bisher weder experimentelle noch

theoretische Untersuchungen für die Bildung von Lewis-Säure-Addukten. Lediglich für die Addukte $\text{FN}_3\text{-BF}_3$ bzw. $\text{FN}_3\text{-AsF}_5$ gibt es einen experimentellen Nachweis.^[242]

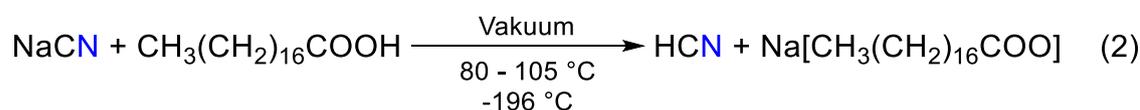
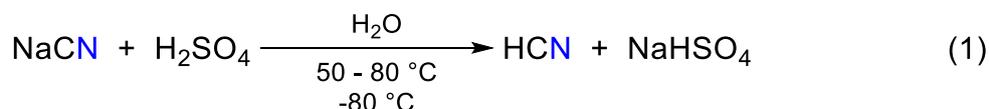
In Anbetracht der höheren Stabilität der Trimethylsilylpseudohalogenverbindungen, bzgl. der Polymerisation, Explosion oder Zersetzung, konnten hier bereits deutlich mehr theoretische und experimentelle Untersuchungen vorgenommen werden. So ist es im Gegensatz zu HCN möglich, Me_3SiCN mittels BF_3 ,^[243] B(CN)_3 ,^[244,245] $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ ^[246] und GaCl_3 ^[247] zu stabilisieren und isolieren. Ebenso existieren aber auch Addukte des Me_3SiN_3 mit GaX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br}$),^[248-250] BBr_3 sowie SnCl_4 ,^[251] welche hinreichend stabil sind. Lediglich für das silylierte Cyanat und Thiocyanat sind bislang weder theoretische noch experimentelle Untersuchungen zur Stabilisierung mittels Lewis-Säuren bekannt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Stabilisierung von Cyanwasserstoff^[32]

3.1.1 Herstellung von Cyanwasserstoff

Bei dem Versuch Cyanwasserstoff HCN käuflich zu erwerben, sind die Möglichkeiten schnell erschöpft. Zumeist sind 60 L-Gasflaschen mit einer Konzentration von 10 - 15 ppm HCN in Stickstoff verfügbar. Doch diese Menge (60 mL reine HCN), insbesondere die Konzentration im Trägergas, reicht nicht aus, um die beabsichtigten Untersuchungen vorzunehmen und ist zudem ausschließlich für die Kalibrierung von Messgeräten gedacht.^[252] Naheliegender ist demnach, Cyanwasserstoff rein und wasserfrei im Labor zu generieren. Ebenso wie Scheele die Bildung von HCN bei der Reaktion von $K_4[Fe(CN)_6]$ mit H_2SO_4 beobachtete, lässt sich HCN im Labormaßstab über die Reaktion von NaCN und H_2SO_4 darstellen (Reaktion 1, Schema 15, Abbildung 4). Eine Alternative hierfür ist die Umsetzung von NaCN mit Stearinsäure (Reaktion 2, Schema 15, Abbildung 5).



Schema 15: (1) Darstellung von HCN in Wasser mit H_2SO_4 ; (2) wasserfreie Synthese von HCN mit Stearinsäure.

Wird beabsichtigt, Cyanwasserstoff in größeren Mengen herzustellen, eignet sich Reaktion 1 (Schema 15) am besten.^[253] Zu einer temperierten 1:1 verdünnten Schwefelsäure mit Wasser wird eine NaCN-Lösung zugetropft. Das bei dieser Neutralisationsreaktion gebildete HCN wird nochmals durch $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 durchgeleitet und über $CaCl_2$ getrocknet. Das vorgetrocknete HCN wird in einer Kühlfalle bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren. Durch eine erneute Trocknung über Phosphorpentoxid kann reines, wasserfreies HCN im Grammmaßstab erhalten werden. Soll jedoch eine äquivalente Menge Cyanwasserstoff mit einem Reaktanten umgesetzt werden, eignet sich hierfür Reaktion 2 (Schema 15) deutlich besser.^[254] Die Edukte Natriumcyanid und Stearinsäure

werden zunächst in einem Kolben eingewogen. In einem zweiten Reaktionskolben wird der Reaktant mit dem gewünschte Lösungsmittel vorgelegt.

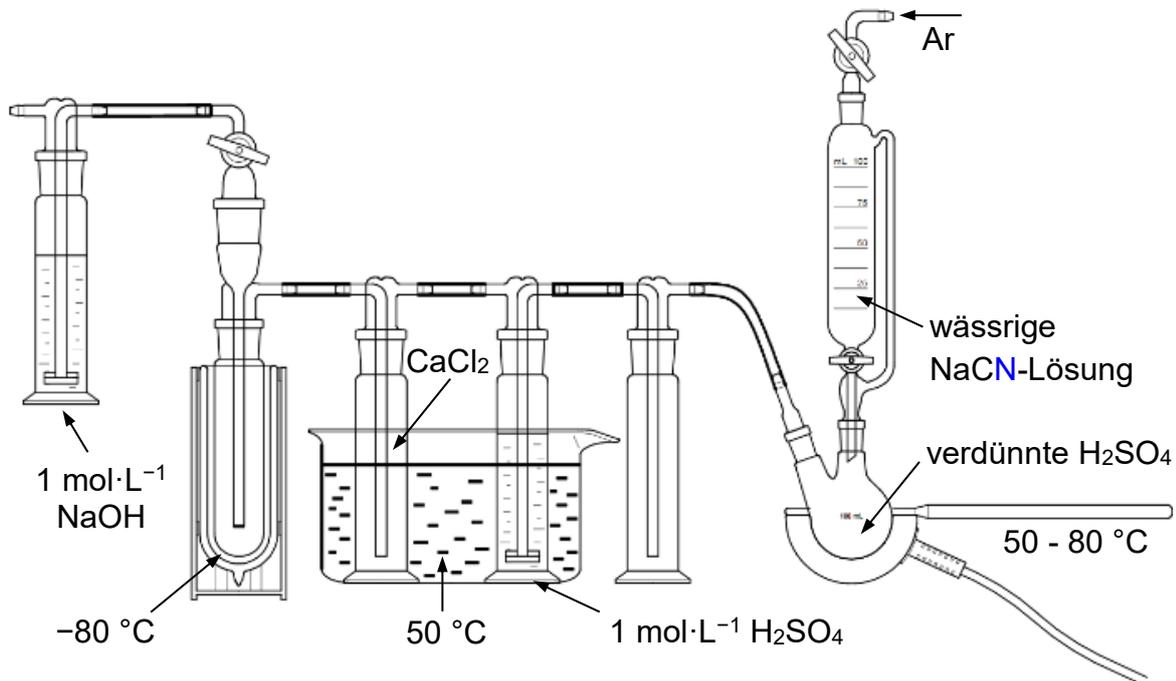


Abbildung 4: Apparatur zur Herstellung von reiner HCN mittels H_2SO_4 .

Die Tatsache, dass beide Edukte bei Raumtemperatur Feststoffe sind, ermöglicht es, diese exakt ein- und umzusetzen. Durch das Erwärmen und Schmelzen der Stearinsäure beginnen die Edukte miteinander zu reagieren, wobei lediglich die gebildete HCN als gasförmiges Produkt frei wird und in den gekühlten Reaktionskolben kondensiert. Die geschmolzene Fettsäure und das Salz NaCN besitzen, selbst nach dem Schmelzen und Temperieren auf bis zu 130 °C , einen so geringen Dampfdruck, dass sie auch im Vakuum bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar nicht in den gasförmigen Zustand übergehen. Ein weiterer entscheidender Vorteil dieser Reaktion ist, dass die Stearinsäure durch Umsetzen mit Trimethylsilylchlorid und anschließend mit D_2O leicht in $[^1D]$ -Stearinsäure überführt und somit selektiv, mit nahezu 100 %iger Ausbeute, deuterierter Cyanwasserstoff generiert werden kann.

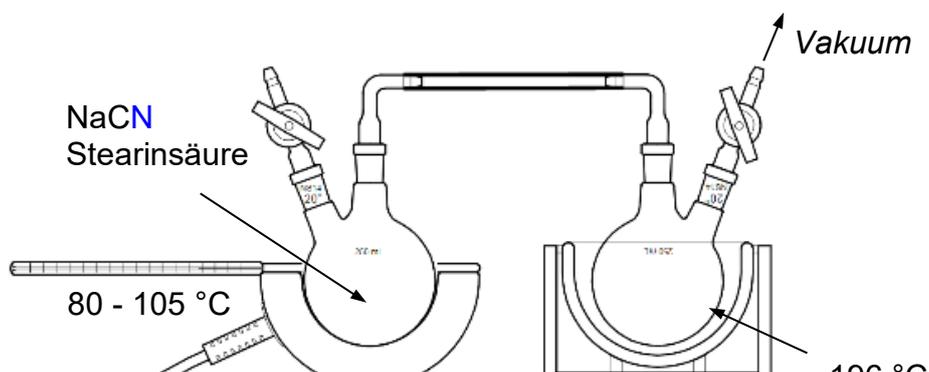


Abbildung 5: Apparatur zur Herstellung von reiner HCN/DCN mittels Stearinsäure. -76 °C

Bei beiden Reaktionen handelt es sich formal um Säure-Base-Reaktionen, mehr noch um Verdrängungsreaktionen, denn „die stärkere Säure, verdrängt die schwächere Säure aus ihren Salzen“.^[26] Das Cyanid-Anion ist als korrespondierende Base zum Cyanwasserstoff anzusehen. Genau dieses Phänomen ist die Triebkraft für die beiden oben ablaufenden Reaktionsgleichungen. Cyanwasserstoff ist eine schwache Säure und besitzt lediglich einen pK_A -Wert von 9.2, wohingegen beide Dissoziationsstufen der Schwefelsäure ($pK_{A1,H_2O} = -3.0$, $pK_{A2,H_2O} = 1.9$) und die Stearinsäure ($pK_{A,ber.} \approx 5.3$; Tabelle A53) deutlich stärker sind. Wird also Natriumcyanid mit einer der zuvor genannten Säuren umgesetzt, bildet sich jedes Mal HCN und das Natriumsalz der umgesetzten Säure bleibt zurück. Mittels der Stearinsäure-Methode kann somit reines HCN und DCN in ein Young-NMR-Rohr einkondensiert werden. Unter Zuhilfenahme einer temperierbaren NMR-Rohrhalterung für das hiesige Raman-Gerät können Raman-Spektren von HCN und DCN bei -40 °C aufgenommen werden (Tabelle 3, Abbildung 6).^[255]

Tabelle 3: Raman-Valenzschwingungen von **HCN** und **DCN** bei -40 °C ($X = H, D$).

	$\delta(X-C)$	$2\ \delta(X-C)$	$\nu(^{13}C\equiv N)$	$\nu(^{12}C\equiv N)$	$\nu(H-C)$
HCN	809	1600	2063	2097	3151
DCN	639	1266	1874	1895	2557

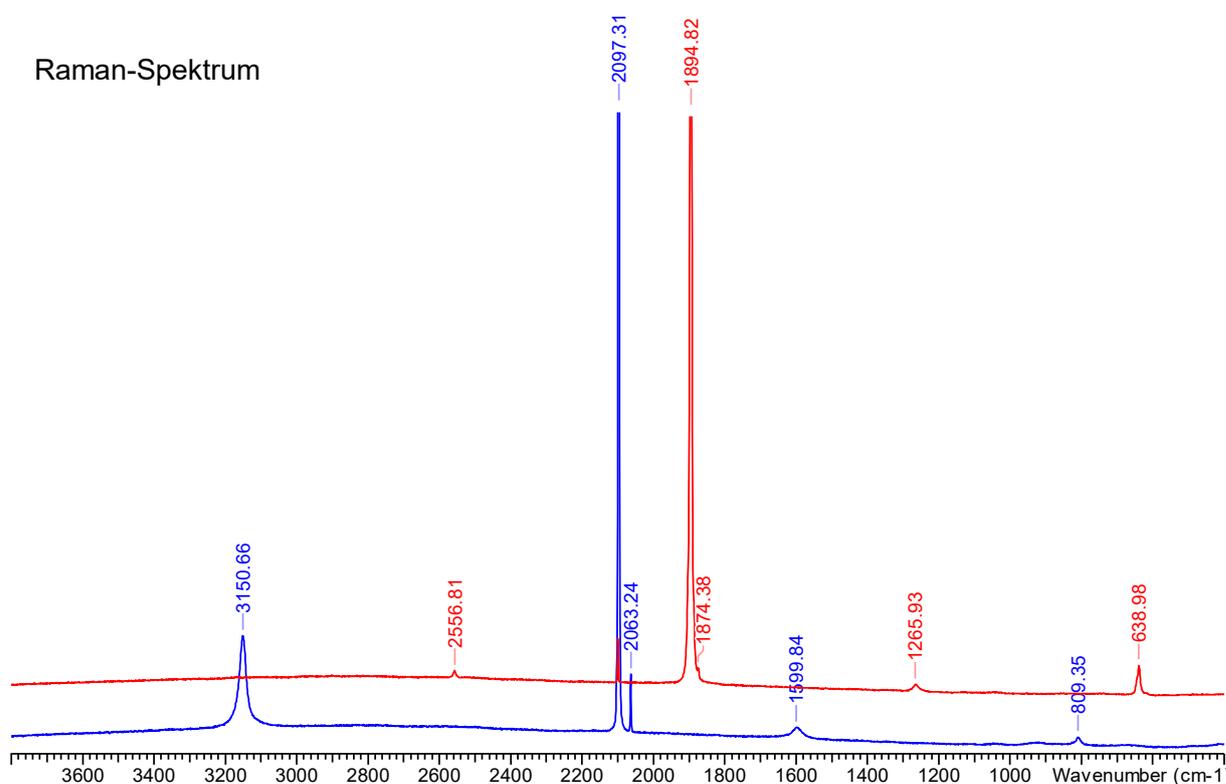
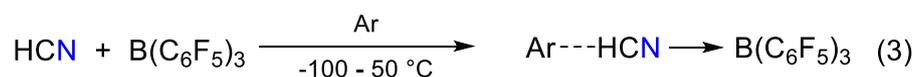
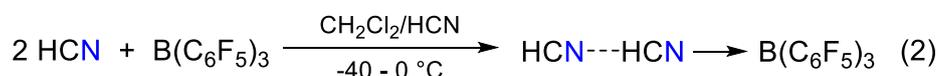
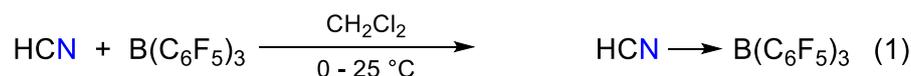


Abbildung 6: Raman-Spektren von **HCN** (blau) und **DCN** (rot) bei -40 °C .

3.1.2 Die Addukte des Cyanwasserstoffs



Schema 16: (1) Bildung eines $\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Monoadduktes, (2) Bildung eines $\text{HCN} \cdots \text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Diadduktes **2H**, (3) Bildung eines solvensstabilisierten Monoadduktes **1Ar**, Ar = Benzol, Toluol, *m*-Xylol.

In einer ersten Reihe von Experimenten wurde das Reaktionsverhalten von Cyanwasserstoff mit der Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht (Reaktion 3, Schema 16). Die Umsetzung der Brønsted-Säure mit einer äquivalenten Menge der Lewis-Säure in einem aromatischen Lösungsmittel erfolgt mittels dem zuvor dargelegten Versuchsaufbau (Abbildung 5). Die gebildete Reaktionslösung wird entgast und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt, wodurch sich eine klare, farblose Lösung bildet. Das Abkühlen der Lösung bis kurz vor den Erstarrungspunkt des aromatischen Lösungsmittels führt zur Bildung farbloser Kristalle, die sich für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. Die Einkristall-Röntgenstrukturdaten zeigen sodann die Bildung eines Monoadduktes $\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, welches durch einen η^6 -koordinierten Aromaten (**1Ar**) stabilisiert wird (Ar = Benzol, Toluol, *m*-Xylol; Abbildung 7 und Abbildung 8). Unabhängig von der Stöchiometrie der HCN zur Lewis-Säure bildet sich in jedem Fall das Monoaddukt in aromatischen Lösungsmitteln. Die Koordination des Aromaten verhindert dabei die Anlagerung eines zweiten HCN-Moleküls. Der Cyanwasserstoff wird so stark von der Lewis-Säure und dem Aromaten stabilisiert, dass diese Verbindungen sich erst oberhalb von 100 °C zersetzen (Tabelle 4).

Tabelle 4: Zersetzungspunkte von $\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukten.

	1Benz	1Tol	1Xyl	2
Zersetzung (in °C)	105	115	118	<-20

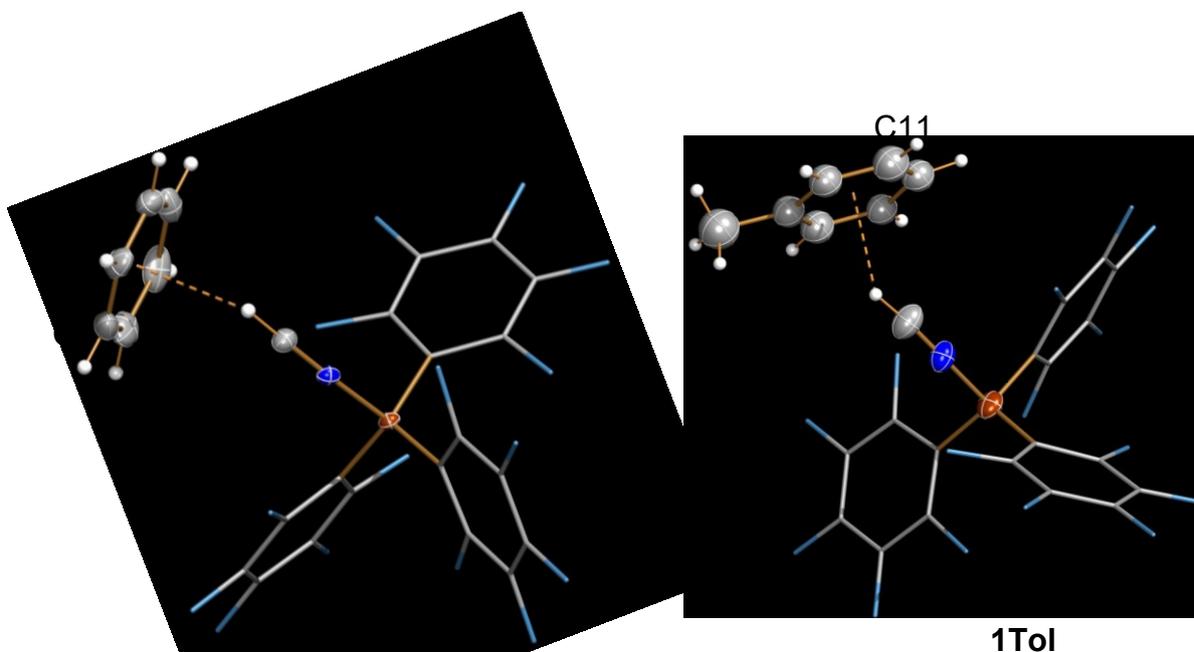


Abbildung 7. Verfeinerung der Molekülstruktur von **1Benz** und **1Tol** (Toluol nicht anisotrop verfeinert) im $P2_1$ -Raumgitter bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1-N1 1.611(2), N1-C1 1.125(2), C1-H1 0.95(2), C1...C2 3.243(3), C1...C3 3.398(3), C1...C4 3.500(2), C1...C5 3.436(3), C1...C6 3.268(4), C1-C7 3.172(4), C1...Ct 3.036(2), B1-N1-C1 173.5(2), N1-C1-H1 179(2), C1-H1-Ct 127(2), N1-C1-Ct 142.7(2), B2-N2 1.611(5), N2-C8 1.109(5), C8-H2 0.97(5), C8...C9 3.35(2), C8...C10 3.36(2), C8...C11 3.26(2), C8...C12 3.19(2), C8...C13 3.11(2), C8...C14 3.21(2), C8...Ct 2.96(1), B2-N2-C8 173.8(3), N2-C8-H2 174(3), C8-H2-Ct 111(4), N2-C8-Ct 134.2(4).

In einer zweiten Versuchsreihe erfolgte eine analoge Umsetzung wie zuvor, jedoch nun in Dichlormethan (Reaktion 2, Schema 16). Bei einer äquivalenten Umsetzung der Lewis-Säure mit der Brønsted-Säure ist zunächst keine Kristallisation eines Produktes zu beobachten. Für eine signifikante Erhöhung der Stoffmenge an HCN, erweist sich die Reaktion 2 (Schema 15) als nicht sinnvoll. Eine größere Menge reiner HCN wurde daher vorerst mittels Reaktion 1 (Schema 15) hergestellt. Die Lewis-Säure wurde hierbei in CH_2Cl_2 suspendiert und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Durch Zugabe von etwa vier Äquivalenten HCN löst sich das Boran innerhalb weniger Sekunden vollständig und eine klare Lösung resultiert (Reaktion 2, Schema 16). Das Abkühlen dieser Lösung auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ führt zur Bildung von farblosen Kristallen, welche sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. Die Daten zeigen eindeutig, dass sich ein HCN-Dimer-Boran-Addukt (**2H**) gebildet hat, welches solvatisiert mit zwei weiteren HCN-Molekülen pro HCN-Dimer-Boran-Addukt kristallisiert (**2H·2HCN**; Abbildung 8). Die isolierten Kristalle sind bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ maximal acht Stunden und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ lediglich nur ein bis zwei Stunden stabil. Über diese Zeiten hinaus setzt die Zersetzung ein, die durch eine deutliche Verfärbung der Reaktionslösung erkennbar ist. Die zunächst gelbliche Färbung weist daraufhin, dass das

enthaltene HCN zu polymerisieren beginnt, bis nach einiger Zeit schließlich ein schwarzes, hochviskoses Material zurückbleibt.^[256,257]

In einer weiteren Reaktion erfolgt nochmals eine deutlichere Erhöhung der Stoffmenge von HCN im Verhältnis zum Boran. Das Boran wird ohne Lösungsmittel in einem Kolben vorgelegt und auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Mittels einer Spritze wird reine, auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperierte HCN auf das Boran gegeben (Reaktion 2, Schema 16). Das Boran löst sich vollständig in der überschüssigen HCN, gleichzeitig bilden sich neue farblose Kristalle. Die Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigen eindeutig, dass es sich ebenfalls um das HCN-Dimer-Boran-Addukt handelt (**2H**). Es ist in einer deutlich kleineren Zelle kristallisiert und lediglich ein HCN-Molekül pro zwei Moleküle des HCN-Dimer-Boran-Adduktes cokrystallisiert (**2H·0.44HCN**). Um eine Charakterisierung eindeutig vornehmen zu können, erfolgt die Darstellung der analogen, deuterierten Verbindung (**2D·0.5DCN**). Diese Verbindungen sind ebenso instabil gegenüber der Polymerisation, wie jene in CH_2Cl_2 gewonnenen Kristalle. Daher ist es auch hier überaus wichtig, für die Analysen grundsätzlich frisch hergestellte Kristalle zu verwenden.

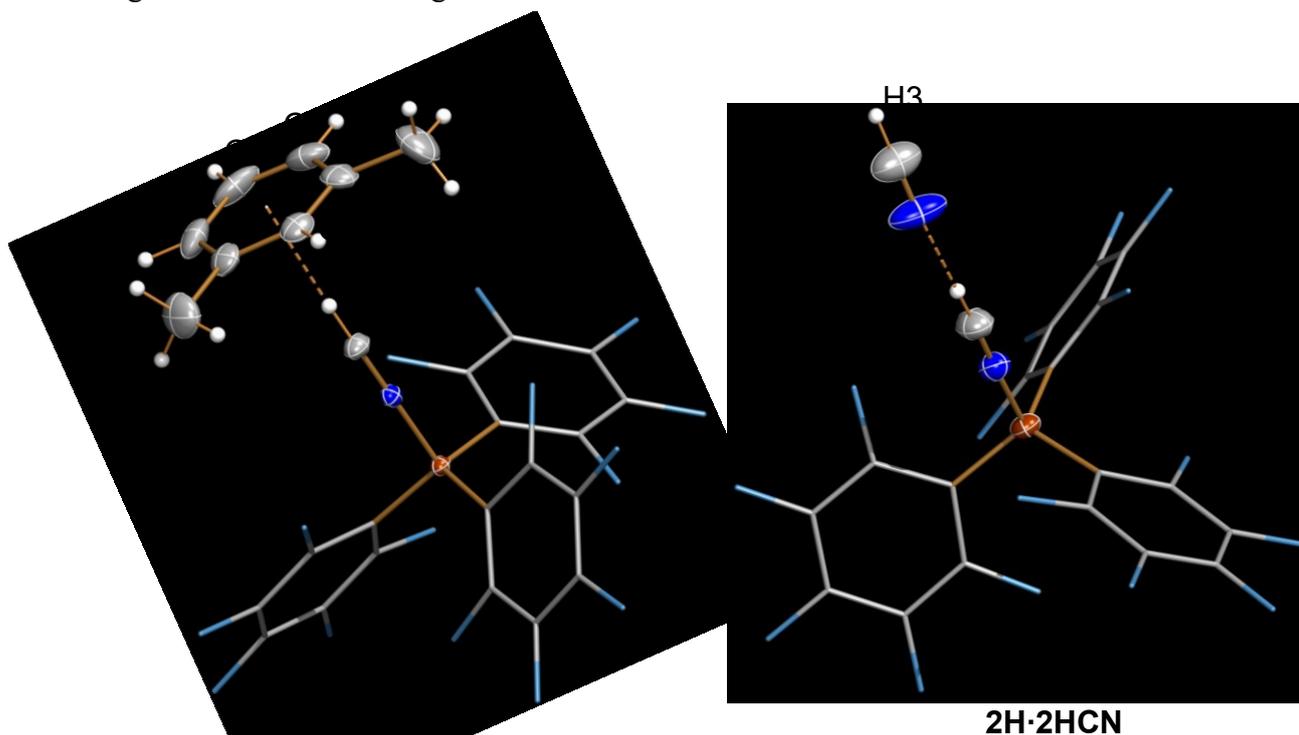


Abbildung 16 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1Xyl** und **2H·2HCN** im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^{\circ}$): B1–N1 1.601(2), N1–C1 1.125(2), C1–H1 0.91(2), C1…C2 3.367(3), C1…C3 3.367(3), C1…C4 3.402(3), C1…C5 3.417(3), C1…C6 3.411(3), C1…C7 3.379(3), C1…Ct 3.099(2), B1–N1–C1 178.8(2), N1–C1–H1 180(2), C1–H1–Ct 178(2), N1–C1–Ct 177.9(2), B2–N2 1.609(3), N2–C8 1.119(3), C8–H2 0.91(3), C8…N3 3.038, N3–C9 1.066(5), C9–H3 0.98(5), B2–N2–C8 178.2(2), N2–C8–H2 177(2), N2–C8–N3 178.4(2), C8–N3–C9 164.6(4), N3–C9–H3 179(3).

2H·0.44HCN und **2D·0.5DCN** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Sie unterscheiden sich lediglich in der Anzahl der cokrystallisierten Solvensmoleküle (Abbildung 9). Zwei Borane bilden einen Hohlraum, welcher durch ein HCN(DCN)-Molekül gefüllt wird. Diese Hohlräume breiten sich linear entlang der b -Achse aus. Zwischen den HCN-Molekülen in den Hohlräumen besteht jedoch keine Wechselwirkung, da der Abstand größer als 7 \AA ($d(\text{HCN}\cdots\text{HCN}) = 7.01 \text{ \AA}$) ist. Auch eine Wasserstoffbrückenbindung kann aufgrund des $\text{N}\cdots\text{H}$ -Abstands von mehr als $d(\text{N}\cdots\text{H}) > 4.9 \text{ \AA}$ zwischen dem Solvensmolekül und dem Dimer ausgeschlossen werden (vgl. $\sum r_{\text{vdw}}(\text{N}\cdots\text{H}) = 2.65 \text{ \AA}$).^[258] Es könnte allerdings von einer Van-der-Waals-Wechselwirkung (mittelstarke H-Brücke) zwischen dem HCN-Solvensmolekül und dem Boran gesprochen werden, denn zwei $\text{H}\cdots\text{F}(\text{Boran})$ -Abstände sind mit $d(\text{H}\cdots\text{F}) = 2.68 \text{ \AA}$ nur geringfügig länger als die Summe der Van-der-Waals-Radien (vgl. $\sum r_{\text{vdw}}(\text{H}\cdots\text{F}) = 2.57 \text{ \AA}$).^[258] Anders ist es bei der Struktur von **2H·2HCN**, hier bilden sich „unendliche“ kanalartige Hohlräume, die mit zwei fehlgeordneten HCN-Molekülen pro Molekül **2H** gefüllt sind. Für diese HCN-Moleküle lässt sich jedoch kein geeignetes Besetzungsmodell finden, weshalb sie mittels SQUEEZE/PLATON-Methode als diffuser Beitrag zur Gesamtstreuung ohne spezifische Atomposition ausgewertet werden.^[259]

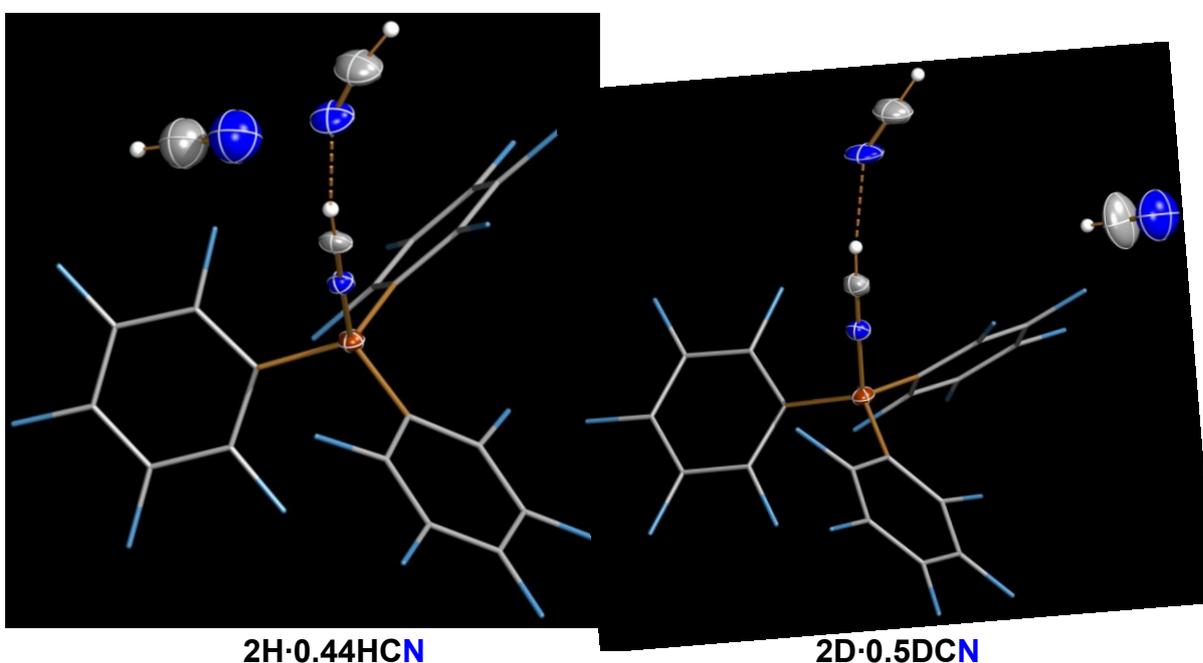


Abbildung 9: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **2H·0.44HCN** und **2D·0.5DCN** im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in \AA) und -winkel (in $^\circ$): $B1-N1$ 1.605(3), $N1-C1$ 1.126(3), $C1-H1$ 0.92(3), $C1\cdots N2$ 3.04(4), $N2-C2$ 1.096(7), $C2-H2$ 0.95(1), $N3-C3$ 1.062(7), $B1-N1-C1$ 178.6(2), $N1-C1-H1$ 180(2), $N1-C1-N2$ 173.2(5), $C1-N2-C2$ 153(1), $N2-C2-H2$ 169(4), $B2-N4$ 1.607(4), $N4-C4$ 1.117(4), $C4-D1$ 0.94(4), $C4\cdots N5$ 3.07(4), $N5-C5$ 1.10(2), $N6-C6$ 1.030(9), $B2-N4-C4$ 178.4(4), $N4-C4-D1$ 179(2), $N4-C4-N5$ 173.2(6), $C4-N5-C5$ 152(2).

Tabelle 5: Ausgewählte Strukturdaten von HCN–B(C₆F₅)₃-Addukten (Bindungslängen in Å, -winkel in °).

	1Benz	2H-0.44HCN	2D-0.5DCN	2H-2HCN
C1–N1 ^[a]	1.125(2)	1.126(3)	1.117(4)	1.118(3)
C2–N2 ^[b]	-	1.096(7)	1.097(10)	1.066(5)
C3–N3 ^[c]	-	1.062(7)	1.030(9)	– ^[d]
B1–N1	1.611(2)	1.606(3)	1.607(4)	1.609(3)
C1…N2/Ar(Ct)	2.73(3)	3.04(3)	3.07(3)	3.038(6)
N1–C1–N2	-	173.3(5)	173.2(6)	178.4(2)
C1–N2–C2	142.7(2)	153(1)	152(2)	164.6(4)
N1–C1–Ct				

[a] Boran-gebundene HCN; [b] HCN-gebundene HCN; [c] einkristallisierte HCN; [d] Aufgrund eines nicht gelösten Strukturelements kann kein Wert angegeben werden.

Die Struktur des H-verbrückten Dimers in **2** ist bemerkenswert einfach und besitzt eine hohe Ähnlichkeit zur HCN-Struktur im Festkörper. Denn es liegt ebenfalls eine nahezu lineare HCN…HCN–B(C₆F₅)₃ Kette vor, welche aufgrund von Packungseffekten lediglich um ca. 7 ° von einer linearen Struktur abweicht. Der C≡N-Abstand in reiner HCN beträgt 1.16 Å, wohingegen sie bei den Addukten zwischen $d(\text{C}\equiv\text{N}) = 1.03$ und 1.13 Å liegen und sich somit genau im Bereich einer CN-Dreifachbindung befinden (vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{C}\equiv\text{N}) = 1.14$ Å)^[260]. Da es nicht möglich ist, die Position von Wasserstoffatomen mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eindeutig zu bestimmen, wird der Abstand zwischen den Donor-Akzeptor-wechselwirkenden Schweratomen ausgewertet. Der C…N-Abstand ist mit $d(\text{C1}\cdots\text{N2}) = 3.05$ Å um 0.2 Å kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien (vgl. $\sum r_{\text{vdw}}(\text{C}\cdots\text{N}) = 3.25$ Å),^[258] sogar 0.4 Å kürzer als in der HCN-Festkörperstruktur (vgl. $d(\text{C}\cdots\text{N}) = 3.43$ Å)^[69] und demnach lediglich als eine schwache Wasserstoffbrückenbindung zu interpretieren. Die N–B-Bindung ist in allen Addukten im Bereich von $d(\text{N–B}) = 1.61$ Å (Tabelle 5) und kann somit als Einfachbindung interpretiert werden, da sie geringfügig länger als die Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung ist (vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{N–B}) = 1.56$ Å).^[260] Eine bereits bekannte Vergleichsverbindung besitzt einen nahezu analogen N–B-Abstand von $d(\text{N–B}) = 1.616(3)$ Å (CH₃CN·B(C₆F₅)₃).^[261]

Die Verbindungen **1Ar** bestehen aus getrennten Ar…HCN–B(C₆F₅)₃-Molekülen, welche lediglich einen Kontakt zwischen einem Proton des Aromaten und einem F-Atom einer C₆F₅-Gruppe besitzen (kürzester Abstand zwischen zwei Molekülen in **1Benz** $d(\text{H}\cdots\text{F}) = 2.66$ Å; vgl. $\sum r_{\text{vdw}}(\text{H}\cdots\text{F}) = 2.57$ Å).^[258] Das auffälligste Strukturmerkmal ist der η⁶-koordinierte Aromat in den **1Ar**-Strukturen (Abbildung 7, Abbildung 8). In **1Benz**

beträgt der Abstand vom Proton der HCN zum Centroid des Aromaten $d(\text{Ct}\cdots\text{H}) = 2.37 \text{ \AA}$ und ist somit definitiv im Bereich einer elektrostatischen Wechselwirkung (vgl. $\sum r_{\text{vdw}}(\text{H}\cdots\text{C}) = 2.80 \text{ \AA}$).^[258] Bereits 1995 ist es Gutowsky *et al.* gelungen, die Struktur von $\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{HCN}$ in der Gasphase nachzuweisen und einen Aromat $\cdots\text{HCN}$ -Abstand von $d(\text{Ct}\cdots\text{H}) = 2.41 \text{ \AA}$ zu bestimmen.^[262] Die Aromaten in **1Benz** und **1Tol** sind mit einem N–C–Ct-Winkel von $\varphi_{\text{exp}}(\mathbf{1Benz}; \text{N1–C1–Ct}) = 142.7^\circ$ bzw. $\varphi_{\text{exp}}(\mathbf{1Tol}; \text{N2–C8–Ct}) = 134.2^\circ$ stark geneigt (Ct = Centroid des Aromaten, Tabelle 5, Abbildung 7, Tabelle A27), während in **1Xyl** die Ringebene des Aromaten nahezu senkrecht zur HCN-Achse ausgerichtet ist ($\varphi_{\text{exp}}(\mathbf{1Xyl}; \text{N1–C1–Ct}) = 177.9^\circ$, Abbildung 8, Tabelle A27). Die Bestimmung der Haptizität (Konnektivität) erfolgt entsprechend den Abständen zwischen dem Kohlenstoff-Atom des Cyanwasserstoffs und den C-Atomen im aromatischen Ring. Mit einem Abstand von $d(\text{C}\cdots\text{C}_{\text{Aromat}}) < 3.5 \text{ \AA}$ (vgl. $\sum r_{\text{vdw}}(\text{C}\cdots\text{C}) = 3.40 \text{ \AA}$)^[258] besitzen alle **1Ar**-Verbindungen eine Haptizität von sechs. **1Benz** und **1Tol** haben drei kürzere ($d(\text{C}\cdots\text{C}_{\text{Aromat}}) = 3.10 - 3.25 \text{ \AA}$) und drei etwas längere ($d(\text{C}\cdots\text{C}_{\text{Aromat}}) = 3.26 - 3.50 \text{ \AA}$) Kontakte, wohingegen bei **1Xyl** alle Kontakte zwischen $d(\text{C}\cdots\text{C}_{\text{Aromat}}) = 3.37 - 3.42 \text{ \AA}$ liegen.

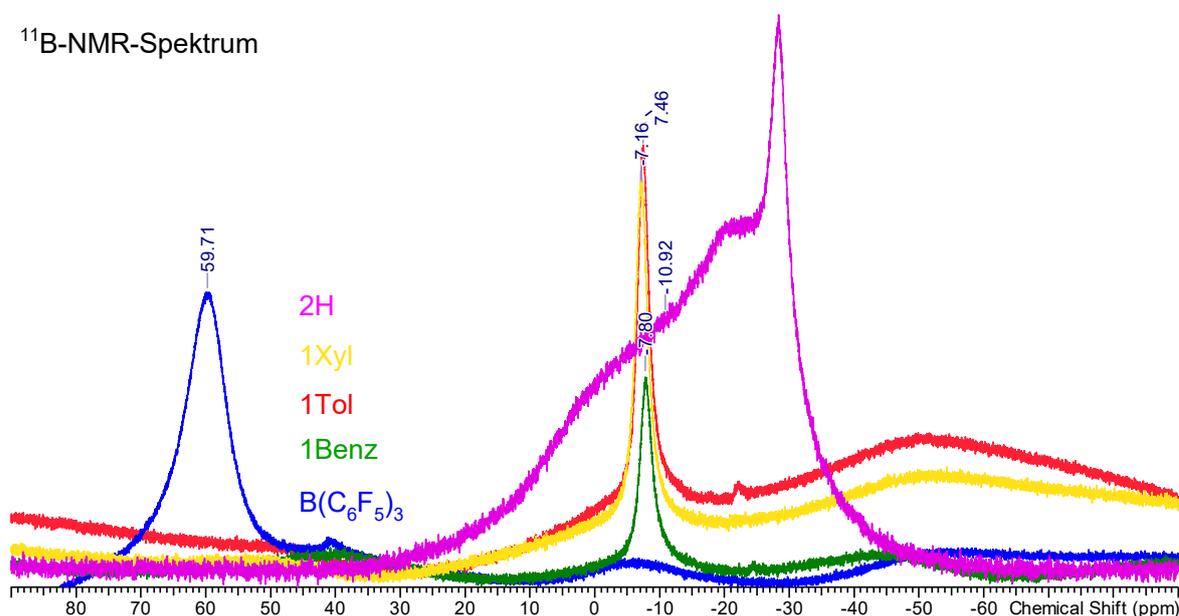


Abbildung 10: ¹¹B-NMR-Spektren von **B(C₆F₅)₃**, **1Benz**, **1Tol**, **1Xyl** und **2H**.

Es ist nicht immer möglich, alle Verbindungen mittels NMR-spektroskopischen Methoden vollständig zu charakterisieren. Jedoch besonders geeignet erweist sich der ¹¹B-Kern, da er gut zwischen freiem, dreifachgebundenem Bor und im Lewis-Säure-Base-Addukt vierfach koordinierten Bor zu unterscheiden ist. In den Addukten sind die ¹¹B-NMR-Resonanzen

(Tabelle 6) um mehr als $\Delta\delta(^{11}\text{B}) = 65$ ppm im Vergleich zum freien $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zum höheren Feld verschoben ($\delta(^{11}\text{B}) = -7.8$ **1Benz**; -7.5 **1Tol**; -7.2 **1Xyl**; -10.9 **2H**; vgl. 59.8 ppm $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$; Abbildung 10).^[263,264] Dies kann durch eine Übertragung von Elektronendichte vom freien Elektronenpaar am Stickstoff des Cyanwasserstoffs auf das Bor erklärt werden und führt so zur Ausbildung einer dominant kovalenten Bindung zwischen dem Bor und dem Stickstoff. Ebenfalls auffällig ist, dass in **2H** die NMR-Resonanzen (in den ^1H -, ^{13}C -, ^{14}N - und ^{11}B -Spektren) stark verbreitert sind, was darauf schließen lässt, dass es sich in Lösung um ein hochdynamisches System handelt. Die Dynamik lässt sich durch Herabkühlen auf -20 °C reduzieren, sodass deutlich schärfere Signale verzeichnet werden.

Tabelle 6: Ausgewählte experimentelle NMR-spektroskopische Daten von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, HCN , $\text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, **1Ar** und **2H** (ppm) in CD_2Cl_2 bei 298 K.

Verbindung	^1H	^{11}B	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$		59.8		
HCN	4.00	-	110.1	-125.0
$\text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	6.19	-14.7	103.8	-188.8
2H ^[a] $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2$	4.02 ^[b]	-10.9	106.9	-128.1
$\text{H}_1\text{C}_1\text{N}_1$	6.42		106.9	-192.2
1Benz	5.97	-7.7	104.7	-189.5
1Tol	5.97	-7.5	104.6	-189.9
1Xyl	5.80	-7.2	104.8	-190.8

[a] Sehr breite Signale in allen Spektren (siehe Anhang Spektren A19 und Spektren A20), $\text{H}_1\text{C}_1\text{N}_1 = \text{Boran-gebundene HCN}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2 = \text{koordinierende HCN}$, Abbildung 9; [b] Dynamischer Austausch mit freier HCN.

Anhand der ^{14}N -NMR-Resonanzen lassen sich ebenfalls Aussagen über die unterschiedlichen Koordinationssphären und Bindungssituationen in **2H** treffen. Sie besitzen eine chemische Verschiebung von $\delta(^{14}\text{N}) = -129$ und -192 ppm und eine Halbwertsbreite von 960 bzw. 2250 Hz. Zum Vergleich verfügt reine HCN über eine Verschiebung von $\delta(^{14}\text{N}) = -125$ ppm im ^{14}N -NMR-Spektrum mit einer Halbwertsbreite von 50 Hz (Abbildung 11). Auch die Protonen erfahren eine starke Beeinflussung durch die Adduktbildung. So wird dem Proton ein Anteil an Elektronendichte entzogen und die Azidität maßgeblich beeinflusst, was durch eine Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum um ca. $\Delta\delta(^1\text{H}) = 2$ ppm zum tieferen Feld wiedergespiegelt wird. Für **2H** wird zudem im ^1H -NMR-Spektrum eine sehr breite Resonanz bei der NMR-Verschiebung von freiem HCN beobachtet, welches dem koordinierenden HCN im Dimer-Addukt zugeordnet werden kann. Dieses ist nur sehr schwach gebunden, hochdynamisch und weist auf den Austausch zwischen freien und koordinierten HCN-Molekülen hin. Diese Beobachtung konnte mit einem NMR-Experiment (Abschnitt 5.4.4) bestätigt werden. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ist zunächst mit

einem Äquivalent HCN in CD_2Cl_2 umgesetzt worden. Hierbei ist in den NMR-Spektren die Bildung eines Monoadduktes (Reaktion 1, Schema 16) mit einer scharfen Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum von $\delta(^1\text{H}) = 6.19$ ppm und einem Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta(^{11}\text{B}) = -14.7$ ppm zu beobachten. Durch die Erhöhung der Konzentration von HCN verschiebt sich die Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum um $\Delta\delta(^{11}\text{B}) = 4$ ppm zum tieferen Feld und im ^1H -NMR-Spektrum ist deutlich die Bildung von **2H** festzustellen. Es sind erneut zwei breite Signale, was auf ein dynamisches System hinweist, bei etwa $\delta(^1\text{H}) \approx 6$ ppm für das gebundene und $\delta(^1\text{H}) \approx 4$ ppm für das koordinierende HCN zu erkennen. Im dritten Teil des Experiments wird der Probe etwas Benzol zugegeben. Beobachtungen zeigen, dass das koordinierende HCN leicht durch den Aromaten ersetzt werden kann und sich **1Benz** bildet. Der Grund hierfür ist, zum einen verschiebt sich die ^{11}B -NMR-Resonanz erneut um $\Delta\delta(^{11}\text{B}) = 3$ ppm zum tieferen Feld und zum anderen werden nun im ^1H -NMR-Spektrum zwei scharfe Signale für das freie HCN bei $\delta(^1\text{H}) \approx 4$ ppm und das gebundene HCN bei $\delta(^1\text{H}) \approx 6$ ppm beobachtet.

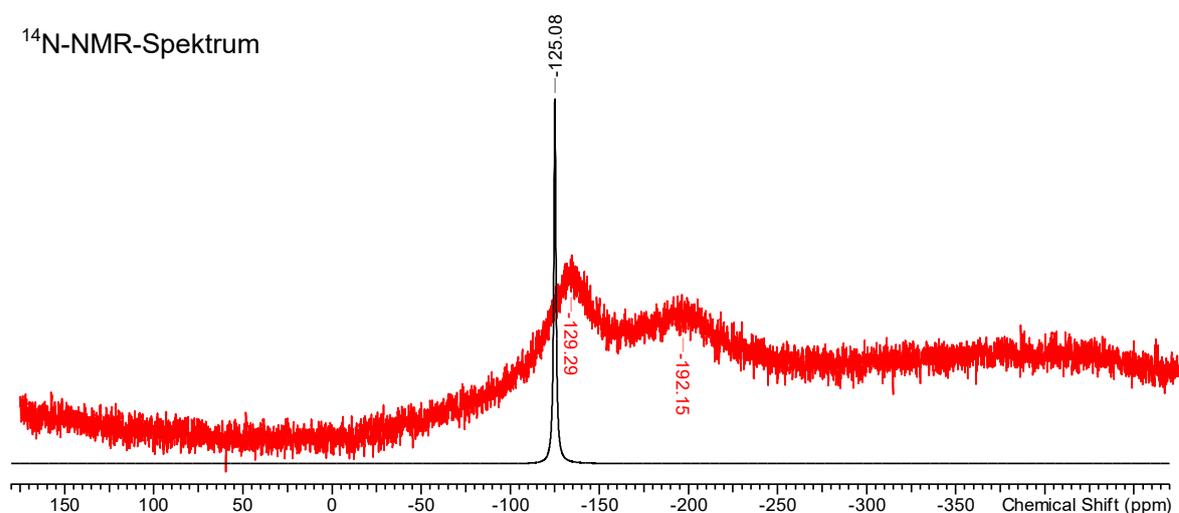


Abbildung 11: ^{14}N -NMR-Spektren von **HCN** (schwarz) und **2H** (rot).

Die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verwendeten Kristalle dienten anschließend ebenfalls dazu, Raman-spektroskopische Daten aufzunehmen (Tabelle 7, Abbildung 12). In den Raman-Daten sind scharfe Banden für die CN-Streckschwingungen im Bereich von 2090 bis 2220 cm^{-1} zu beobachten. Da in den Kristallen von **2** drei HCN-Moleküle mit unterschiedlicher Umgebung detektiert werden, spiegelt sich dieses ebenfalls in den Raman-Daten wieder. Es sind drei leicht unterschiedliche CN-Streckschwingungen zu detektieren. Die signifikante Bandenverschiebung der scharfen CN-Banden zu höheren Wellenzahlen bei der Adduktbildung ($\Delta\nu_{\text{CN}}$ für CN gebunden an $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: 84-81 **1Ar**,

34 **2H·0.44HCN**,

43 cm⁻¹ **2D·0.5DCN**, vgl. HCN/DCN_(s)) geht mit einer Bindungsstärkung und Verkürzung des CN-Abstandes einher ($d(\text{C}\equiv\text{N})(\text{HCN}) = 1.16 \text{ \AA}$,^[69] **2H·0.44HCN** = 1.126(3) Å; **2D·0.5DCN** = 1.117(4) Å). Die HC-Streckschwingungen erscheinen aufgrund der unterschiedlichen Umgebungen und Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen als schwache, breite Banden im Raman-Spektrum und lassen sich daher nicht auflösen. Die Maxima der Signale sind in allen Verbindungen im Vergleich zu HCN zu höheren Wellenzahlen verschoben ($\Delta\nu_{\text{HC}}$: 49 **1Ar**, 124 **2H·0.44HCN**, 18 cm⁻¹ **2D·0.5DCN**; vgl. HCN/DCN_(s)).^[261,265-267]

Tabelle 7: Ausgewählte experimentelle Raman-Daten von **1Benz** und **2H** (Wellenlänge in cm⁻¹).

	HCN_(s)	DCN_(s)	1Benz	2H·0.44HCN	2D·0.5DCN	2H·2HCN
$\nu_{\text{H/D-C}}$	3151	2557	3200br	3275 ^[a]	2575 ^[a]	3272 ^[a]
$\nu_{1,\text{CN}}$^[b]	2097	1895	2182	2131	1938	2196 ^[c]
$\nu_{2,\text{CN}}$^[b]				2121	1924	2172
$\nu_{3,\text{CN}}$^[b]				2114	1910	2116

[a] Breite Bande, die verschiedenen H/D-C Schwingungsmoden können im Raman-Spektrum nicht aufgelöst werden, vgl. IR: HCN···HCN_(s, Ar-Matrix)^[23]: 3306 und 3213 cm⁻¹. [b] $\nu_{1,\text{CN}}$ entspricht C1N1 (Abbildung 7), $\nu_{2,\text{CN}}$ entspricht C2N2, $\nu_{3,\text{CN}}$ Lsm. HCN/DCN; [c] Zwei weitere Banden werden bei 2202 und 2213 cm⁻¹ beobachtet, die den beiden HCN-Molekülen in den Hohlräumen zuzuordnen sind.

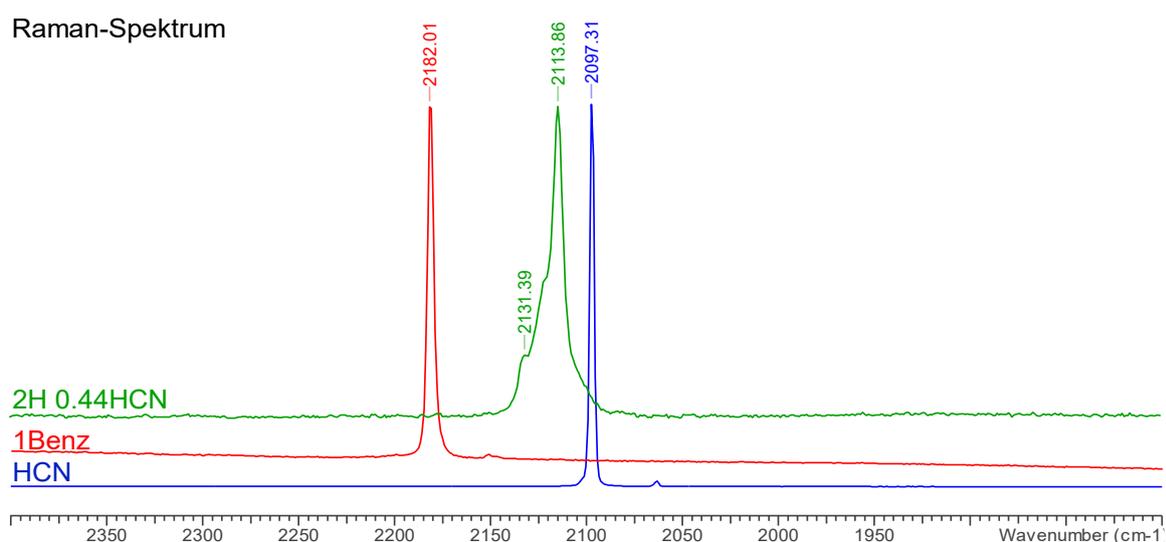


Abbildung 12: Raman-Spektren im Bereich von 1800 - 2400 cm⁻¹ von **HCN**, **1Benz** und **2H·0.44HCN**.

Um mehr über die thermodynamischen Eigenschaften der gebildeten Produkte zu erfahren, sind eine Reihe an quantenchemischen Berechnungen mittels DFT-Methoden (PBE0-

D3BJ/6-31++G(d,p)) bei Standardbedingungen vorgenommen worden. Diese Kombination aus Methode und Basissatz erweist sich nach einigen Benchmark-Rechnungen als sinnvoll, da sie ein ausgewogenes Maß an Genauigkeit und benötigter Rechenzeit besitzt. Die berechneten Energien und strukturellen Parameter stimmen gut mit den verfügbaren experimentellen und theoretischen Daten überein.^[48-55,268] So stimmt sowohl $d_{\text{exp}}(\text{N}\cdots\text{C}$ in $\text{HCN}\cdots\text{HCN}_{(\text{g})}) = 3.231^{[59]}/3.287^{[73]}$ Å mit dem berechneten Abstand von $d_{\text{theo}}(\text{N}\cdots\text{C}) = 3.242$ Å als auch die theoretische HCN-Dimerisierungsenergie von $\Delta_{\text{R}}H^{\circ} = -4.13$ kcal·mol⁻¹ mit dem Experiment ($\Delta_{\text{R}}H^{\circ} = -3.6^{[59]}/-4.45^{[269]}$ kcal·mol⁻¹) gut überein. Trotz der leicht exothermen Dimerisierung bei 298 K ist der Prozess an sich dennoch endergonisch mit $\Delta_{\text{R}}G^{\circ} = 2.21$ kcal·mol⁻¹ (Tabelle 8). Durch die Zugabe der Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ ist zum einen die Bildung des Monoadduktes (HCN–B(C₆F₅)₃) exotherm und exergonisch ($\Delta_{\text{R}}H^{\circ} = -12.78$, $\Delta_{\text{R}}G^{\circ} = -1.46$ kcal·mol⁻¹) und zum anderen wird die Dimerisierung (**2H**) maßgeblich beeinflusst, sodass auch diese Reaktion exergonisch verläuft ($\Delta_{\text{R}}G^{\circ} = -1.62$ kcal·mol⁻¹). Dies lässt darauf schließen, dass die Wasserstoffbrückenbindung in dem Dimer durch die Lewis-Säure deutlich gestärkt wird. Im Gegensatz zur experimentellen Struktur besitzt die Gasphasenstruktur des Dimer-Adduktes eine perfekte, lineare Anordnung mit C₃-Punktgruppensymmetrie. Die Abweichung zwischen Gasphasen und Festkörperstruktur wird durch Packungseffekte im Kristallgitter hervorgerufen. Die HCN⋯HCN-Kette besitzt ein sehr flaches Energiepotential im Bezug auf die Änderung des Bindungswinkels. So liegt die benötigte Energie für eine Veränderung des Winkels N¹–C¹⋯N² um 90° im Bereich von 5 kcal·mol⁻¹ (Abbildung 13).

Abbildung 13: Energieprofil für die Variation des N^β-C^α-N^α Bindungswinkels im HCN⋯HCN-Dimer.

Wird die Bildung des Adduktes $C_6H_6 \cdots HCN$ betrachtet, handelt es sich ebenfalls um eine leicht endergonische Reaktion ($\Delta_R G^\circ = 0.64 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Analog zur Dimerisierung wird die Reaktion zur Bildung einer $Ar \cdots HCN$ -Einheit in den **1Ar**-Verbindungen maßgeblich durch die Zugabe der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ beeinflusst und verläuft nun exergonisch ($\Delta_R G^\circ = -3.07$ (**1Benz**), -2.18 (**1Tol**), $-2.13 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**1Xyl**)). Dies erklärt auch, warum in dem NMR-Experiment im Vergleich zum **2H** nach der Zugabe von Benzol bevorzugt das **1Benz** gebildet wird, denn der Austausch von HCN gegen den Aromaten ist mit $\Delta_R G^\circ = -1.45 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ thermodynamisch günstiger (Tabelle 8). Bis auf für das **1Xyl** stimmen die berechneten Strukturen sehr gut mit den experimentellen überein, denn auch hier werden stark geneigte Aromaten in Bezug auf das HCN beobachtet [**1Benz**(N1-C1-Ct) $\varphi_{\text{theo}} = 133.1^\circ$, $\varphi_{\text{exp}} = 142.7^\circ$; **1Tol**(N2-C8-Ct) $\varphi_{\text{theo}} = 137.0^\circ$, $\varphi_{\text{exp}} = 134.2^\circ$; Abbildung 7]. Bei **1Xyl** wird ebenfalls eine stark geneigte Struktur berechnet $\varphi_{\text{theo}}(\text{N1-C1-Ct}) = 141.9^\circ$, im Festkörper allerdings eine nahezu lineare Struktur beobachtet $\varphi_{\text{exp}}(\text{N1-C1-Ct}) = 177.9^\circ$. Auch hier ist das Energiepotential für die Änderung des Bindungswinkels (N-C-Ct) sehr flach, sodass Gittereffekte einen großen Einfluss auf diesen Strukturparameter haben.

Tabelle 8: Reaktionsenergie für die Bildung von HCN-Verbindungen (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p), in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Reaktion	ΔE^{tot}	ΔH°	ΔG°
$C_6H_6 + HCN \rightarrow C_6H_6 \cdots HCN$	-5.40	-4.43	0.64
$2 HCN \rightarrow HCN \cdots HCN$	-5.30	-4.13	2.21
$HCN + B(C_6F_5)_3 \rightarrow HCN-B(C_6F_5)_3$	-14.05	-12.78	-1.46
$HCN + HCN-B(C_6F_5)_3 \rightarrow HCN \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$	-10.09	-8.87	-1.62
$C_6H_6 + HCN-B(C_6F_5)_3 \rightarrow C_6H_6 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$	-12.66	-11.39	-3.07
$C_6H_5CH_3 + HCN-B(C_6F_5)_3 \rightarrow C_6H_5CH_3 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$	-15.17	-13.90	-2.18
$C_6H_4(CH_3)_2 + HCN-B(C_6F_5)_3 \rightarrow C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$	-15.73	-14.45	-2.13
$C_6H_6 + HCN \cdots HCN-B(C_6F_5)_3 \rightarrow HCN + C_6H_6 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$	-2.57	-4.43	-1.45

In Abbildung 14 ist das elektrostatische Potential von **1Benz** und **2H** geplottet auf die Elektronendichte. Diese Abbildung zeigt die energetisch günstigste Anordnung des Benzolmoleküls. Es ist zu erkennen, dass der elektronenarme, blaue Bereich des Cyanwasserstoffs direkt auf einen elektronenreichen, orangen Bereich des Benzols koordiniert. Bei diesem Bereich handelt es sich um π -Elektronendichte des Aromaten, die aufgrund der hohen Elektronendichte das Proton stabilisieren kann. Dies führt zur Ausbildung einer starken elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem $H^{\delta+}(-CN)$ und der $C=C_{(\text{Benzol})}$ -Bindung. Anders verhält es sich im Fall von **2H**. Hier kann das Proton des

Boran-gebundenen Cyanwasserstoffs direkt an das elektronenreiche *Lone-Pair* des zweiten Cyanwasserstoffs koordinieren und führt so zur Ausbildung einer starken elektrostatischen Wechselwirkung $(\text{HC}\equiv\text{N})\text{N}^{\delta-} \rightarrow \text{H}^{\delta+}(-\text{CN})$.

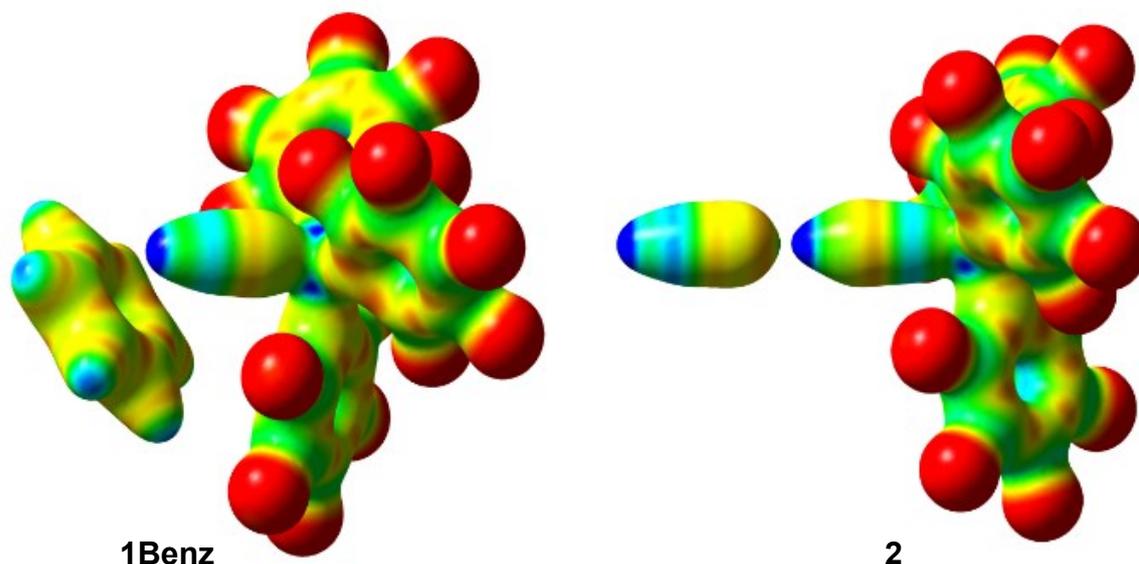
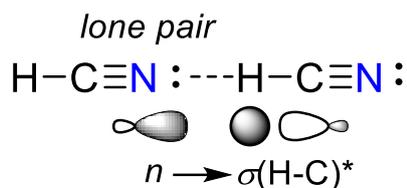


Abbildung 14: Berechnete Ladungsdichte geplottet als Isofläche für **1Benz** und **2**. Die Isofläche ist entsprechend dem elektrostatischen Potential (ESP) gefärbt (rot: stark negative Bereiche; blau: stark positive Bereiche).

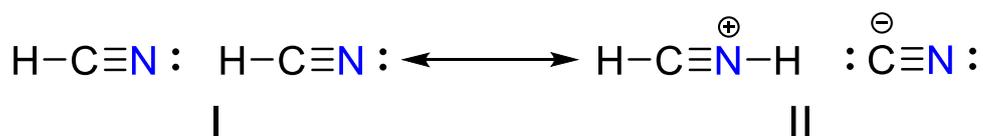
Die Bildung des Adduktes hat einen erheblichen Einfluss auf die Acidität der Brønsted-Säure HCN. Der theoretische $\text{p}K_{\text{A}}$ -Wert sinkt in Wasser und Acetonitril um mehr als 14 Einheiten (HCN : $\text{p}K_{\text{A,H}_2\text{O}} = 10.9$, $\text{p}K_{\text{A,MeCN}} = 21.4$; $\text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{p}K_{\text{A,H}_2\text{O}} = -3.2$, $\text{p}K_{\text{A,MeCN}} = 6.9$) und liegt somit nun im Bereich von Salzsäure ($\text{p}K_{\text{A,H}_2\text{O}} = -3.9$, $\text{p}K_{\text{A,MeCN}} = 7.2$). Dieser Effekt wurde bereits von Beckmann *et al.*^[223] für Wasser und andere schwache Säuren diskutiert.

Um die vorhandenen Strukturen nochmals genauer zu untersuchen, werden weitere theoretische Parameter aus der NBO-basierten Resonanz- und Ladungstransferanalyse zur Untersuchung herangezogen (Tabelle 9). So führt die Bildung des Adduktes **2H** zu einer Erhöhung der Donor-Akzeptor-Stabilisierungsenergie $\Delta E^{(2)}_{n \rightarrow \sigma^*}$ um mehr als $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ von $8.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ in $\text{HCN}\cdots\text{HCN}$ auf $18.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, was den wichtigsten Beitrag zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen darstellt. Dies erfolgt durch die Delokalisierung der Elektronendichte aus dem freien Elektronenpaar am Stickstoff in das anti-bindende Orbital der H-C-Bindung (Schema 17).



Schema 17: Donor-Akzeptor-Stabilisierung im HCN-Dimer ($n \rightarrow \sigma^*$).

Im gleichen Maße steigt der Ladungstransfer in **2H**, sprich vom schwach gebundenen HCN (b) auf das Boran-gebundene HCN (a), von 0.02 auf 0.04 e. Dieser Ladungsübertrag mag gering erscheinen, führt aber dennoch in einem reinen HCN-Dimer zu einem leicht anionischen Charakter des Elektronendichte-aufnehmenden HCN-Moleküls.^[51,270] Bei der Ausbildung einer koordinativen Bindung zu einer Lewis-Säure hat dies einen signifikanten Einfluss, denn dieser Ladungsübertrag wird weiter an die koordinierende Lewis-Säure übertragen und führt somit zu einem insgesamt höheren Ladungstransfer und einer stärkeren Bindung. Der Ladungsübertrag auf das Boran-gebundene HCN (b) ist vom koordinierenden HCN (a) in **2H** bzw. vom Aromaten in **1Ar** gleich und führt zu einem Gesamt Ladungsübertrag auf das Boran von 0.40 e. Somit ist der Ladungsübertrag im Vergleich zum HCN-Boran-Monoaddukt um 0.02 e größer.



Schema 18: Resonanzformeln zum Ladungsübertrag im HCN-Dimer.

Die Ladungsdelokalisierung ($n(\text{N}2) \rightarrow \sigma^*(\text{H}1-\text{C}1)$) lässt sich mittels Resonanzformeln darstellen (Schema 18). Eine stärkere Delokalisierung und somit auch eine stärkere Wasserstoffbrückenbindung geht mit einem größeren Gewicht der Resonanzstruktur II einher. Die relative Gewichtung der Resonanzformel II besitzt zumeist einen Anteil von < 1 %, wie sich mithilfe der natürlichen Resonanztheorie (NRT) abschätzen lässt. Durch die Adduktbildung erhält die Resonanzstruktur II einen deutlich größeren Anteil und steigt von 0.42 % im HCN-Dimer auf 1.37 % in **2H**.

Tabelle 9: Theoretische Parameter für H-Brücken: $n \rightarrow \sigma^*$ Stabilisierungsenergie $\Delta E^{(2)}$ ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, Schema 17), relatives Gewicht (w_{II}) für $[H-X-H]^+$ Lewis-Darstellung (Schema 18) und Ladungstransfer Q (in e).

	$\Delta E^{(2)}_{n \rightarrow \sigma^*}$	w_{II}	$Q_{X \rightarrow H-Y}$	$Q_{\text{HCN} \rightarrow \text{B}}$	$Q_{\text{B}}^{\text{tot}[j]}$
(HCN) ₂ ^[a]	8.4	0.42	0.02 ^[d]	-	-
2H ^[a]	18.9	1.37 ^[i]	0.04 ^[d]	0.36	-0.40
HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	-	-	-	0.38	-0.38
1Benz ^[h]	-	-	0.04 ^[e]	0.36	-0.40
(HF) ₂ ^[b]	11.3	0.51	0.02 ^[f]	-	-
(H ₂ O) ₂ ^[c]	13.3	0.66	0.02 ^[g]	-	-

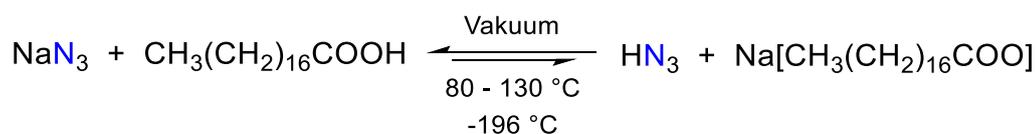
[a] Delokalisierung des freien Elektronenpaares $n(\text{N}2) \rightarrow \sigma^*(\text{H}1-\text{C}1)$, Schema 17; [b] $n(\text{F}2) \rightarrow \sigma^*(\text{H}1-\text{F}1)$; [c] $n(\text{O}2) \rightarrow \sigma^*(\text{H}1-\text{O}1)$; [d] X/Y = CN; [e] X = C₆H₆, Y = CN; [f] X/Y = F; [g] X/Y = O; [h] Identische Q-Werte sind für **1Tol** und **1Xyl** berechnet; [i] CF₃ anstelle von C₆F₅; [j] Ladungstransfer auf das gesamte Boran.

Die Auswertung wichtiger theoretischer berechneter Indikatoren für Addukte bzw. H-Brücken (Tabelle 9) lässt schlussfolgern, dass die Wasserstoffbrückenbindung in dem HCN-Dimer durch die Bildung einer dominant kovalenten Bindung zur Lewis-Säure (**2H**) nun sogar erheblich stärker bzw. die Stabilisierungsenergie größer ist, als in einem HF- oder einem H₂O-Dimer.

3.2 Stabilisierung von Aziden^[75]

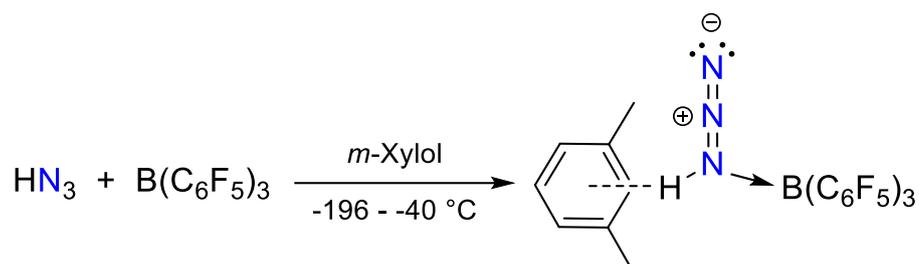
3.2.1 Herstellung von Stickstoffwasserstoffsäure

Analog zum Cyanwasserstoff ist auch die Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 mithilfe der zwei zuvor besprochenen Methoden im Labor darzustellen. Der Unterschied besteht jedoch hier in der Empfindlichkeit der freien Säure. Schon kleinste Erschütterungen oder ein unkontrollierter Temperaturanstieg können zu einer heftigen Detonation führen. Daher kam nicht in Frage, HN_3 in größeren Mengen durch die Umsetzung von Natriumazid NaN_3 mit Schwefelsäure herzustellen. Lediglich die *in-situ* Generierung von kleinsten Mengen durch die Umsetzung von NaN_3 mit Stearinsäure wird für sinnvoll erachtet (Schema 19, Abbildung 5).^[254] Sie unterscheidet sich jedoch zu der Reaktion von NaCN mit Stearinsäure, denn bei jener Reaktion ist die gebildete Säure (HCN , $\text{p}K_{\text{A,H}_2\text{O}} = 9.2$) deutlich schwächer als Stearinsäure ($\text{p}K_{\text{A,H}_2\text{O}} = 5.7$). HN_3 besitzt allerdings mit einem $\text{p}K_{\text{A}}$ -Wert von 4.8 eine leicht höhere Säurestärke als Stearinsäure, weshalb diese Reaktion zunächst formal nicht ablaufen kann. Da sich grundsätzlich bei Reaktionen jedoch immer ein Gleichgewicht bildet, liegt auch ein Teil an HN_3 und Natriumstearat in der Reaktionsmischung vor. Dadurch, dass die Reaktion im Vakuum und mit einem Temperaturgradient von mehr als $270\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wird, kondensiert der gebildete Anteil an HN_3 umgehend in den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben und verschiebt somit das Gleichgewicht immer weiter auf die Produktseite. Diese Reaktion gewährleistet zudem, dass eine örtlich hohe Konzentration von HN_3 ausgeschlossen wird.



Schema 19: Synthese von Stickstoffwasserstoffsäure.

3.2.2 Addukte der Stickstoffwasserstoffsäure



Schema 20: Synthese von $m\text{-Xylol}\cdots\text{HN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**3H**).

Aufgrund unseres großen Interesses an der Stabilisierung von Brønsted-Säuren durch Lewis-Säuren bestand nunmehr das Ziel darin, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit HN_3 zur Reaktion zu bringen. Hierfür wird das nach Schema 19 hergestellte HN_3 direkt auf eine, mittels flüssigen Stickstoffs, gekühlte Suspension aus Boran in m -Xylol aufkondensiert. Aufgrund der geringeren Löslichkeit des Borans wird die Reaktionslösung kurzzeitig auf -20 °C erwärmt. Bei dem erneuten Abkühlen auf -40 °C werden nach kurzer Zeit farblose Kristalle mit leichten Gaseinschlüssen, welche sich dennoch für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, erhalten. Nach der Messung und Auswertung zeigen die Einkristall-Röntgenstrukturdaten die Bildung eines Monoadduktes $\text{HN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**3H**), welches durch ein koordinierendes m -Xylol zusätzlich stabilisiert ist (Schema 20, Abbildung 15). In einer asymmetrischen Einheit befinden sich genau zwei Moleküle **3H·Xyl**, die über zwei Van-der-Waals-Kontakte miteinander wechselwirken. Zwischen einem Proton des m -Xylols und dem Fluor-Atom eines Borans (von einem zweiten

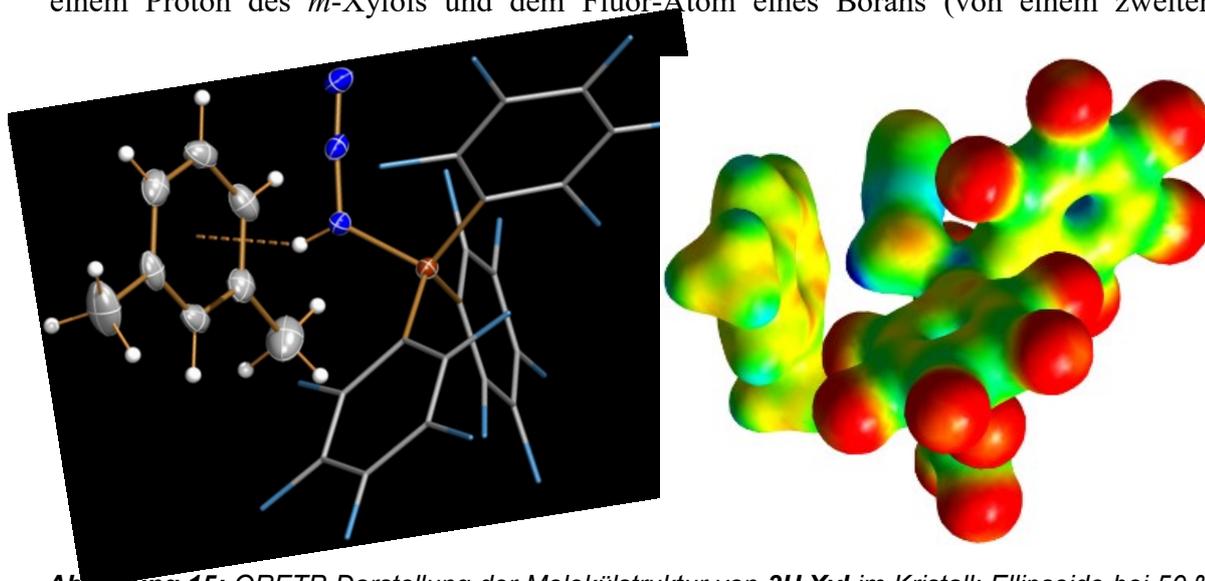


Abbildung 15: ORETP-Darstellung der Molekülstruktur von **3H·Xyl** im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–N1 1.665(2), N1–N2 1.272(2), N2–N3 1.112(2), N1–H1 0.85(2), N1⋯C1 3.662(2), N1⋯C2 3.548(2), N1⋯C3 3.424(2), N1⋯C4 3.399(3), N1⋯C5 3.500(3), N1⋯C6 3.619(3), N1⋯Ct 3.245(2), B1–N1–N2 120.2(2), N1–N2–N3 174.3(2), B1–N1–Ct 138.1(1); Berechnete Ladungsdichte geplottet als Isofläche für **3H·Xyl**; Die Isofläche ist entsprechend dem elektrostatischen Potential (ESP) gefärbt (rot: stark negative Bereiche; blau: stark positive Bereiche).

Molekül **3H·Xyl**) ist der H··F(Boran)-Abstand von $d(\text{H}\cdots\text{F}) = 2.68 \text{ \AA}$ nur geringfügig größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien (vgl. $\sum r_{\text{vdw}}(\text{H}\cdots\text{F}) = 2.57 \text{ \AA}$).^[258] Der kleinste Kontakt zwischen zwei Lewis-Säuren besteht zwischen zwei Fluor-Atomen und beträgt $d(\text{F}\cdots\text{F}) = 3.13 \text{ \AA}$ und ist somit lediglich 0.2 \AA größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien (vgl. $\sum r_{\text{vdw}}(\text{F}\cdots\text{F}) = 2.94 \text{ \AA}$).^[258] Der N1–B1-Abstand ist mit $d(\text{N1–B1}) = 1.665(2) \text{ \AA}$ im Bereich einer Einfachbindung (vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{N–B}) = 1.56 \text{ \AA}$).^[260] Allerdings unterscheiden sich die N–N-Abstände dahingehend, dass der N1–N2-Abstand mit $d(\text{N1–N2}) = 1.272(2) \text{ \AA}$ als geschwächte Doppelbindung anzusehen ist (vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{N=N}) = 1.20 \text{ \AA}$).^[260] und die Bindung zwischen N2–N3 mit $d(\text{N2–N3}) = 1.112(2) \text{ \AA}$ zu einer Dreifachbindung tendiert (vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{N}\equiv\text{N}) = 1.08 \text{ \AA}$).^[260] Das bedeutet, dass die N1–N2-Bindung als Soll-Bruchstelle zu interpretieren ist, was im späteren Verlauf noch Relevanz zeigt. Auch bei **3H·Xyl** erfolgt die Bestimmung der Haptizität des Solvensmoleküls über die Abstände zwischen dem α -Stickstoffatom in HN_3 und den C-Atomen des aromatischen Rings. Mit Abständen von $d(\text{N}\cdots\text{C}_{\text{Aromat}}) < 3.7 \text{ \AA}$ (vgl. $\sum r_{\text{vdw}}(\text{N}\cdots\text{C}) = 3.25 \text{ \AA}$)^[258] liegen alle N1···C_{Aromat}-Kontakte im Bereich einer attraktiven Wechselwirkung und somit wird das Proton von einem η^6 -koordinierenden Aromaten stabilisiert. Der B1–N1–Ct-Winkel beträgt $\angle_{\text{exp}}(\text{B1–N1–Ct}) = 138.1^\circ$ und weicht nur geringfügig (8.0°) von der theoretischen Struktur ab $\angle_{\text{theo}}(\text{B1–N1–Ct}) = 130.1^\circ$. Dieses Phänomen konnte bereits bei der Struktur **1Ar** beobachtet werden. Die Veränderung des Winkels besitzt ebenfalls nur ein kleines energetisches Potential und ist dadurch leicht veränderbar und stark von Packungseffekten innerhalb des Kristallgitters abhängig. Alle weiteren Bindungsparameter der Kristallstruktur liegen in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Struktur (Tabelle 10).

Tabelle 10: Vergleich der theoretischen und experimentellen Strukturdaten von **3H·Xyl**.

	B1–N 1	N1–N 2	N2–N 3	N1···C 1	N1···C 2	N1···C 3	N1···C 4	N1···C 5	N1···C 6	B1–N1–C t
exp.	1.66	1.27	1.11	3.66	3.55	3.42	3.40	3.50	3.62	138.1
theo	1.65	1.24	1.11	3.39	3.25	3.28	3.42	3.54	3.53	130.1

In Abbildung 15 ist das elektrostatische Potential von **3H·Xyl** auf der Elektronendichte abgebildet. Ebenso wie bei den **1Ar**-Strukturen ermöglicht auch hier die Winkelung des Aromaten die Ausbildung von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem $\text{H}^{\delta+}(-\text{N}_3)$ und dem π -Bindungssystem des *m*-Xylols. Der elektronenarme, blaue Bereich am Proton des HN_3 kann sehr gut mit der π -Elektronendichte (roter Bereich) des *m*-Xylols interagieren. Die Bildung des 1,1-Adduktes (**3H**) ist mit $\Delta_{\text{RG}}^\circ = -4.27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich

exergonisch und läuft im Gegensatz zum HCN theoretisch auch ohne ein zweites HN_3 -Molekül oder stabilisierendes Lösungsmittel ab. Im Gegensatz zu den **1Ar**-Verbindungen führt die Koordination des Aromaten in **3H·Xyl** in der Gasphase zu keinem signifikanten Energiegewinn ($\Delta\Delta_{\text{R}}G^\circ = -0.59 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Bildung eines entsprechenden 1,3-Isomers ist mit $\Delta_{\text{R}}G^\circ = 9.34 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich endergonisch und wird daher theoretisch nicht ablaufen. Die Bildung des Adduktes **3H** führt hier ebenfalls zu einer deutlichen Steigerung der Azidität der Brønsted-Säure HN_3 . Der theoretische $\text{p}K_{\text{A}}$ -Wert sinkt in Wasser und Acetonitril um rund 14 Einheiten (HN_3 : $\text{p}K_{\text{A},\text{H}_2\text{O}} = 6.8$, $\text{p}K_{\text{A},\text{MeCN}} = 18.5$; $\text{HN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: $\text{p}K_{\text{A},\text{H}_2\text{O}} = -7.1$, $\text{p}K_{\text{A},\text{MeCN}} = 3.8$) und ist somit nun sogar stärker als Salzsäure ($\text{p}K_{\text{A},\text{H}_2\text{O}} = -3.9$, $\text{p}K_{\text{A},\text{MeCN}} = 7.2$). Der Ladungstransfer vom Aromaten auf die Stickstoffwasserstoffsäure ist in **3H·Xyl** geringer ausgeprägt als in den Vergleichsverbindungen **1Ar** oder **2H**. So werden vom *m*-Xylol auf das HN_3 lediglich 0.02 e und insgesamt 0.39 e auf das Boran übertragen. Der geringere Ladungstransfer erklärt zudem die schwächere Koordination des Aromaten an das Proton des HN_3 -Boran-Adduktes (Tabelle 11).

Tabelle 11: Ladungstransfer Q in **1Xyl**, **2H** und **3H·Xyl** (in e).

	$Q_{\text{X}\rightarrow\text{H}\text{-}\text{Y}}$	$Q_{\text{N}\rightarrow\text{B}}$	$Q_{\text{B}}^{\text{tot[d]}}$
1Xyl	0.05 ^[a]	0.35	-0.40
2H	0.04 ^[b]	0.36	-0.40
3H·Xyl	0.02 ^[c]	0.37	-0.39

[a] $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, $\text{Y} = \text{CN}$; [b] $\text{X/Y} = \text{CN}$; [c] $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, $\text{Y} = \text{N}_3$; [d] Ladungstransfer auf das gesamte Boran.

Raman-Spektrum

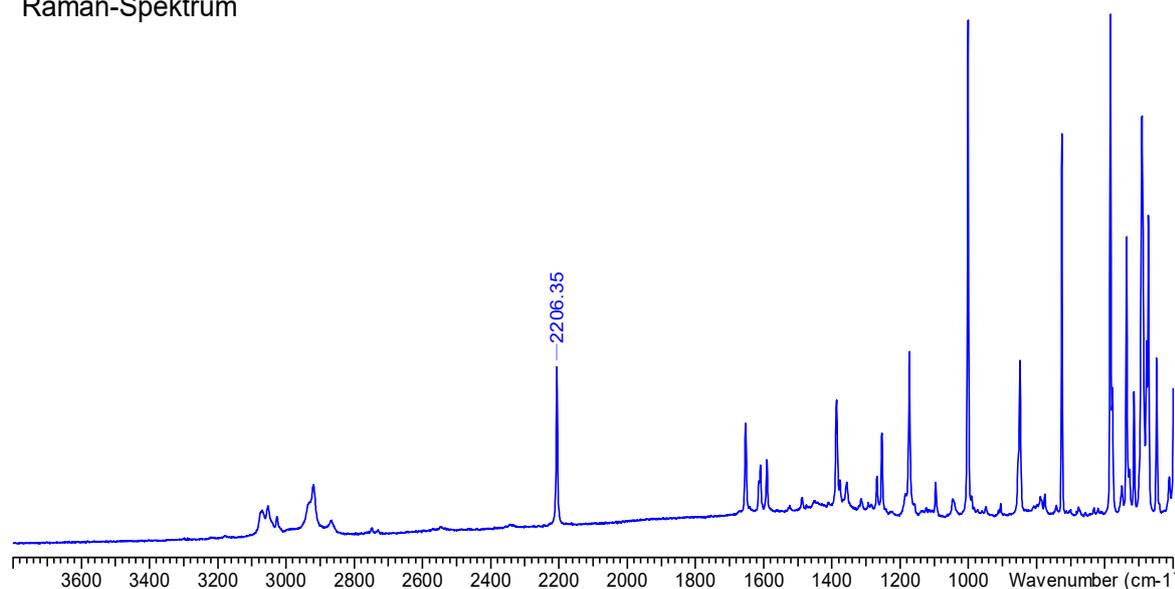


Abbildung 16: Raman-Spektrum von **3H·Xyl**.

Die Kristalle, die zur Aufnahme der Röntgenstrukturdaten dienen, werden ebenfalls für die Aufnahme von Raman-spektroskopischen Daten verwendet (Abbildung 16). In dem aufgenommenen Spektrum ist eine scharfe Bande bei 2206 cm^{-1} zu detektieren, was der ν_{NN} -Streckschwingungen entspricht. Diese ist, aufgrund der Adduktbildung mit dem Boran, in Bezug auf HN_3 in der Gasphase zu höheren Wellenzahlen verschoben ($\Delta\nu_{\text{NN}}$: 66 cm^{-1} $\mathbf{3H}\cdot\mathbf{Xyl}$)^[87,174] und stimmt in guter Näherung mit der berechneten ν_{NN} -Streckschwingung überein ($\Delta\nu_{\text{NN}}$: 26 cm^{-1} $\mathbf{3H}\cdot\mathbf{Xyl}$).

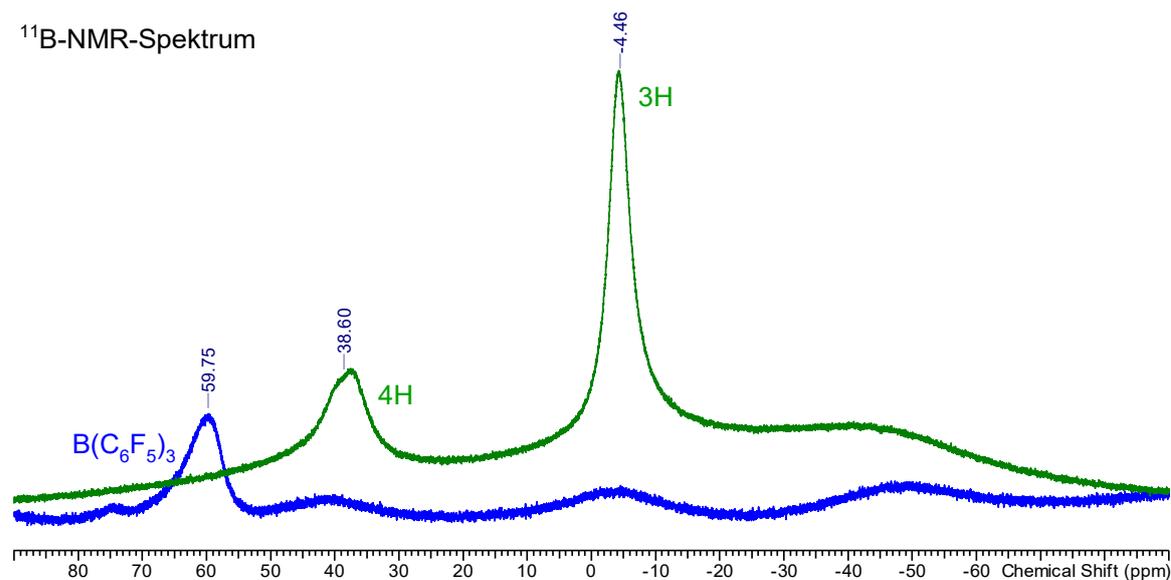
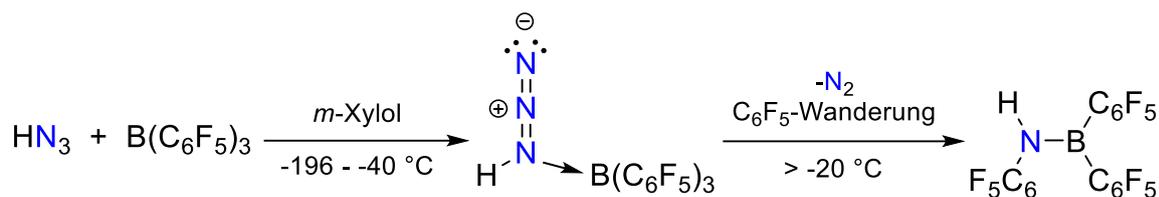


Abbildung 17: ¹¹B-NMR-Spektren von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (blau) und Reaktionslösung von $\mathbf{3H}\cdot\mathbf{Xyl}$ (grün).

Es ist zudem möglich $\mathbf{3H}$ mittels NMR-spektroskopischer Methoden zu untersuchen. Auch hier erweist sich der ¹¹B-Kern als besonders geeignet. Dieser kann gut zur Unterscheidung zwischen freiem, dreifachgebundenem und im Lewis-Säure-Base-Addukt vierfachkoordinierten Bor genutzt werden. Die ¹¹B-Resonanz von $\mathbf{3H}$ ist um $\Delta\delta(^{11}\text{B}) = 64\text{ ppm}$ im Vergleich zum Edukt zu höherem Feld verschoben ($\delta(^{11}\text{B}) = -4.2\text{ ppm}$ $\mathbf{3H}$; vgl. $\delta(^{11}\text{B}) = 59.8\text{ ppm}$ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$),^[263,264] was auf eine deutliche Erhöhung der Elektronendichte und vierfache Koordination am Bor schließen lässt. Schon bei -20 °C kann mittels NMR-Spektroskopie eine weitere Spezies bei $\delta(^{11}\text{B}) = 37.9\text{ ppm}$ nachgewiesen werden (Abbildung 17). Wie erwartet ist im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta(^1\text{H}) = 5.07\text{ ppm}$ das leicht tieffeldverschobene Signal für das Proton des HN_3 -Adduktes aber auch eine weitere Resonanz bei $\delta(^1\text{H}) = 5.98\text{ ppm}$ zu detektieren, die nicht der freien HN_3 ($\delta(^1\text{H}) = 4.50\text{ ppm}$)^[254] entspricht. Durch Erwärmen der NMR-Probe oder längeres Halten bei -20 °C verschwindet das Signal für das Addukt vollständig und das Integral des zweiten Signals steigt deutlich an, was im Folgenden näher untersucht wird.

3.2.3 Folgeprodukt des Stickstoffwasserstoffsäure-Boran-Adduktes



Schema 21: Synthese von *m*-Xylol \cdots HN₃-B(C₆F₅)₃ **3H** und Folgereaktion zur Bildung von **4H**.

Das Erwärmen einer Reaktionslösung, bestehend aus B(C₆F₅)₃ und HN₃ in einem aromatischen Lösungsmittel, über -20 °C bzw. Halten bei dieser Temperatur für längere Zeit, führt zur Bildung eines Gases. **3H** ist extrem temperaturempfindlich und setzt bei Wärmeeinwirkung sofort molekularen Stickstoff frei. Wie in den temperaturabhängigen NMR-Spektren (Abbildung 18) oder in Abbildung 17 ersichtlich ist, bilden sich neben dem Addukt **3H** auch kleinere Mengen eines Folgeprodukts, sodass selbst bei niedrigen Temperaturen bereits ein Gemisch vorliegt. Dies erklärt auch die Gaseinschlüsse in den Kristallen von **3H**·Xyl, da hier das Addukt schon teilweise weiterreagiert und Stickstoff frei geworden ist. Ist die Freisetzung von N₂ beendet, können alle flüchtigen Bestandteile entfernt und das resultierende Produkt durch Sublimation bei 100 °C und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar aufgereinigt werden. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalytik können durch Abkühlen einer konzentrierten Toluol-Lösung auf -40 °C erhalten werden. Die Einkristall-Röntgenstrukturdaten zeigen, dass es sich bei dem Folgeprodukt von **3H** um das *N,B,B*-Tris(pentafluorphenyl)aminoboran **4H** handelt (Schema 21, Abbildung 19).

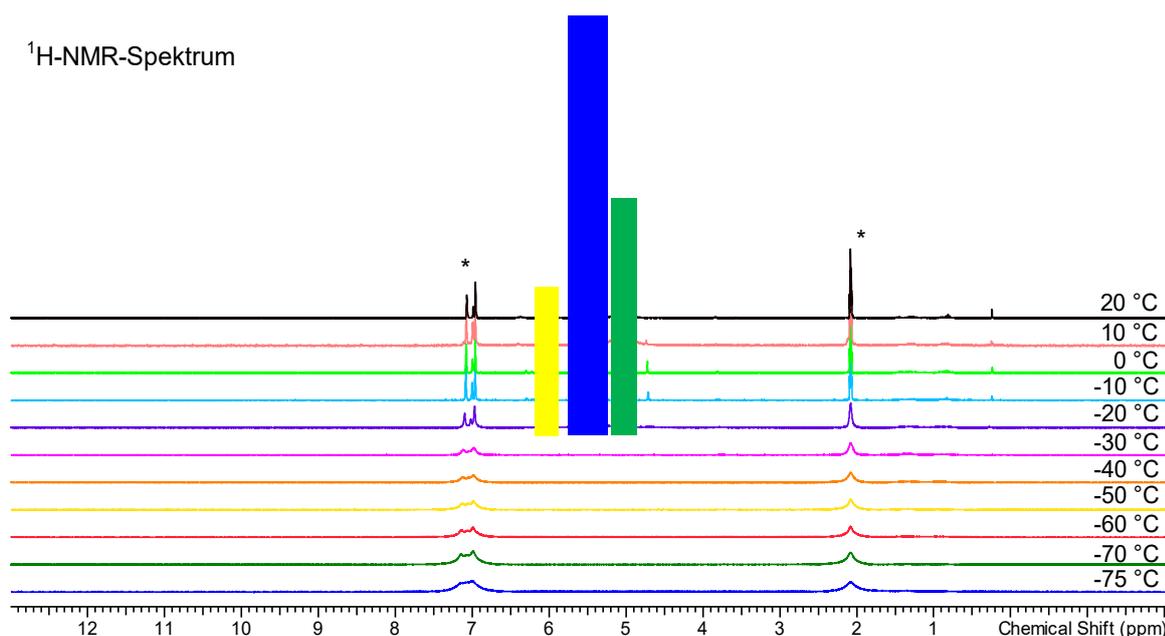


Abbildung 18: Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren von **3H**; mit einem Stern ist das Lsm. markiert; blau: freies HN₃, grün **3H**, gelb: **4H**.

Der N1–B1-Abstand ist in **4H** mit $d(\text{N1–B1}) = 1.39 \text{ \AA}$ deutlich kürzer als in **3H** (vgl. $d(\text{N1–B1}) = 1.67 \text{ \AA}$) und befindet sich nun deutlich im Bereich einer Doppelbindung (vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{N=B}) = 1.38 \text{ \AA}$).^[260] Zudem erklärt dies die ¹¹B-NMR-Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 37.9 \text{ ppm}$. Die leichte Hochfeldverschiebung im Vergleich zum $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ lässt sich wie folgt erklären: Zwar handelt es sich um ein dreifachkoordiniertes Bor-Atom, welches jedoch aufgrund der donierenden Eigenschaft des Stickstoffs eine zusätzliche Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Bor ausbildet, wodurch mehr Elektronendichte vom Stickstoff auf das Boran übertragen wird. Dieser partielle Doppelbindungscharakter ist ebenfalls, wie zuvor bereits erwähnt, durch eine Tieffeldverschiebung der Resonanz im ¹H-NMR-Spektrum ersichtlich ($\delta(^1\text{H}) = 5.07 \text{ \AA}$ **3H**, $\delta(^1\text{H}) = 5.98 \text{ \AA}$ **4H**). Aufgrund der Doppelbindung zwischen Stickstoff und Bor handelt es sich wie erwartet um eine nahezu planare Verbindung, in der lediglich die Aromaten leicht aus der Ebene gekippt sind ($\angle(\text{C7–B1–N1–C1}) = -0.7^\circ$; $\angle(\text{C13–B1–N1–C1}) = 179.2^\circ$). Das Proton am Stickstoff erfährt zudem eine Stabilisierung durch die freien Elektronenpaare der benachbarten Fluor-Atome, F1 und F15. Die Abstände liegen mit $d(\text{H1}\cdots\text{F1}) = 2.59 \text{ \AA}$ bzw. $d(\text{H1}\cdots\text{F15}) = 2.51 \text{ \AA}$ im Bereich einer elektrostatischen Wechselwirkung (vgl. $\sum r_{\text{vdw}}(\text{H}\cdots\text{F}) = 2.57 \text{ \AA}$)^[258] und sind als starke Wasserstoffbrückenbindung mit einem geringen kovalenten Anteil zu interpretieren.

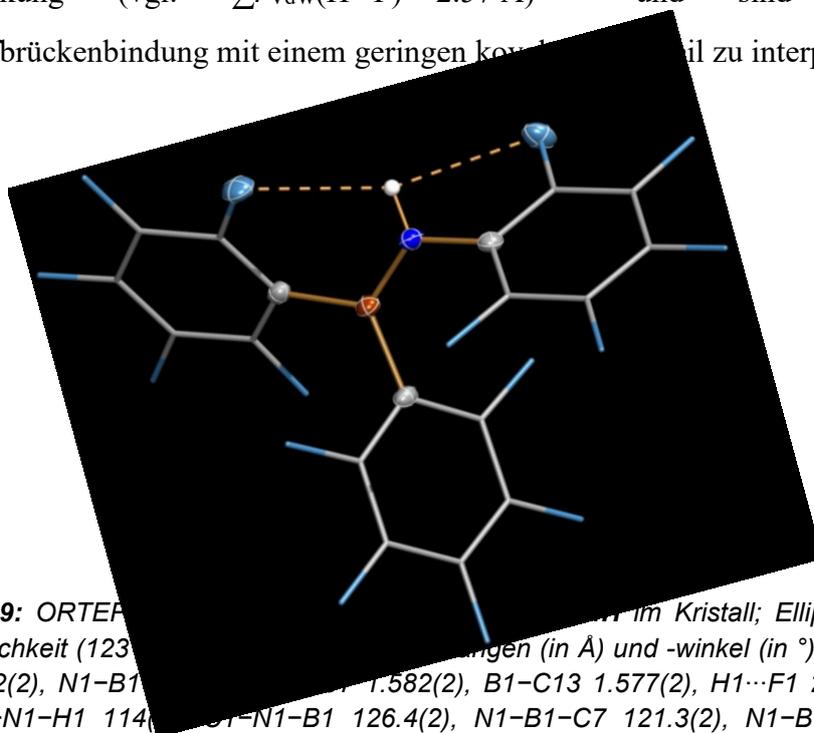


Abbildung 19: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur von **4H** im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K) sind eingezeichnet. Die Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): N1–H1 0.89(2), C1–N1 1.412(2), N1–B1 1.390(2), B1–C7 1.582(2), B1–C13 1.577(2), H1⋯F1 2.59(3), H1⋯F15 2.52(3), C1–N1–H1 114.0(2), C1–N1–B1 126.4(2), N1–B1–C7 121.3(2), N1–B1–C13 120.0(2), C1–N1–B1–C7 $-0.7(2)$, C1–N1–B1–C13 $179.2(2)$.

Im Folgenden wird der Reaktionsmechanismus zur Bildung des Aminoborans aus einem Azid-Boran-Addukt mit quantenchemischen Berechnungen untersucht.

3.2.4 Reaktionsmechanismus zur Bildung von Aminoboranen

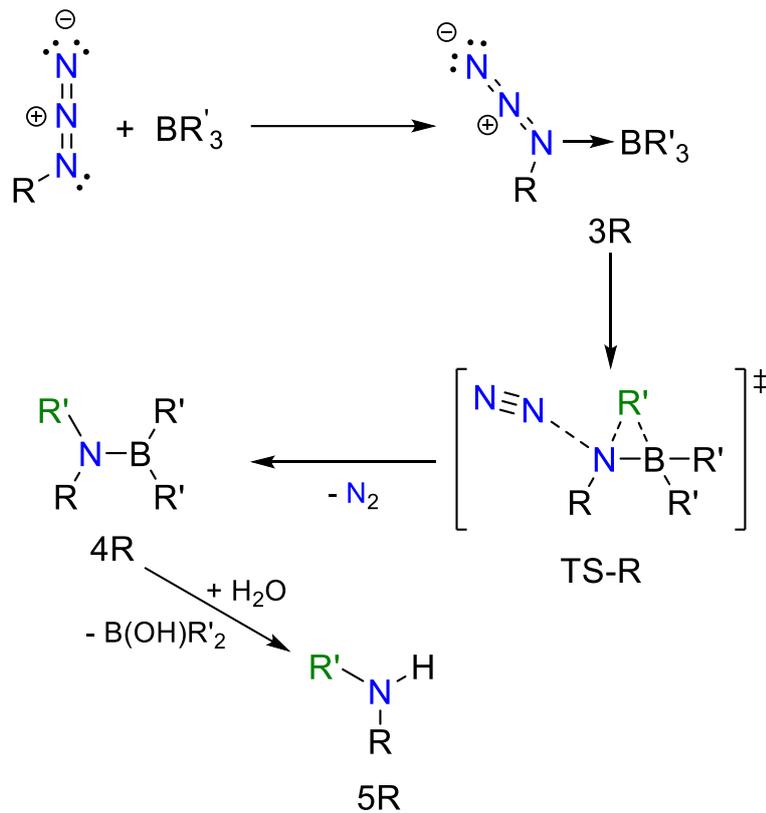


Abbildung 20: Reaktionsmechanismus zur Bildung von Aminoboranen (4R) aus Azidverbindungen und Boranen sowie anschließende Hydrolyse zu sekundären Aminen (5R).

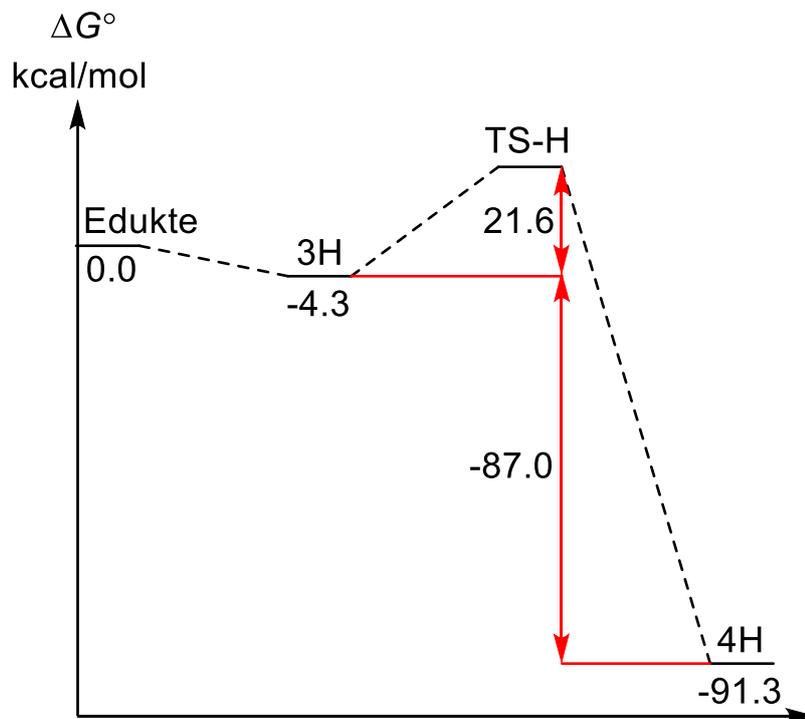


Abbildung 21: Energieprofil für die Bildung von 3H und anschließende Zersetzung zu 4H.

Die Optimierung der Strukturen und Ermittlung der thermischen Korrekturen zu den Aziden, Azid-Boran-Addukten, Aminoboranen und Aminen wurden mittels PBE0–D3BJ/def2–TZVP in der Gasphase durchgeführt. Mit anschließender Frequenzanalyse konnten sie als Minimum bzw. entsprechenden Übergangszustand identifiziert werden. Mittels DLPNO–CCSD(T)/def2–TZVPP wurden die Single-Point-Energien unter Zuhilfnahme der zuvor bestimmten thermischen Korrekturen neu berechnet, um eine bessere Abschätzung der Energien zu ermöglichen. In Abbildung 20 ist ein leicht veränderter und durch Berechnungen bestätigter Reaktionsmechanismus nach Brown *et al.* für die Reaktion von Aziden mit Boranen zur Bildung von Aminoboranen dargestellt.^[271] Die Berechnungen zeigen, wie in Abbildung 21 veranschaulicht, dass es sich bei der Bildung des Adduktes **3H** mit $\Delta_R G^\circ = -4.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ um eine exergonische Reaktion handelt. IRC-Rechnungen zur Bestimmung des Reaktionspfads zeigen außerdem, dass die Abstraktion von molekularem Stickstoff mit der Migration einer C₆F₅-Gruppe vom Bor zum verbleibenden Stickstoff einhergeht, dass also beide Reaktionsschritte gleichzeitig ablaufen (Abbildung 20) und nicht wie von Brown vermutet, erst Stickstoff abstrahiert wird und anschließend die C₆F₅-Gruppe wandert. Zudem weist bereits die Struktur von **3H**, durch den vergrößerten Abstand zwischen N1 und N2 auf eine geschwächte Bindung hin und ist daher als Bindungsbruchstelle anzusehen. Die imaginäre Frequenz des Übergangszustandes beschreibt die Vergrößerung der N1–N2 und B1–C1-Abstände und zeigt die Verringerung des Abstandes zwischen N1–C1 (vgl. Abbildung 15, Abbildung 19). Der azyklische Übergangszustand (**TS-H**) besitzt eine Aktivierungsenergie von 21.6 kcal·mol⁻¹. Die Berechnungen bestätigen somit, dass es sich bei der Bildung von **4H** um eine bei Raumtemperatur langsam ablaufende Reaktion handelt. Die Reaktion kann im Experiment durch das vorherige Entgasen der Lösung beschleunigt werden und dauert bis zum vollständigen Umsatz bei Raumtemperatur dennoch circa acht Stunden. Das Entgasen der Lösung führt zu einer deutlichen Beeinflussung des Reaktionsgleichgewichts, da durch den geminderten Druck N₂ aus dem Gleichgewicht entfernt und die Reaktion zu Gunsten der Produkte beeinflusst wird. Ist die Aktivierungsbarriere überwunden, hat die Bildung des Aminoborans (**4H**) einen erheblichen Energiegewinn zur Folge. Die Reaktion ist mit $\Delta_R G^\circ = -91.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ sehr exergonisch und weist, durch das Freiwerden von molekularem Stickstoff, einen hohen entropischen Beitrag auf. In Übereinstimmung mit Brown führt die anschließende Umsetzung mit ROH zur Hydrolyse des Aminoborans. Dies hat zur Folge, dass sekundäre Amine bzw. bei der Verwendung von HN₃ auch primäre Amine (**5H**) entstehen können.

Eine vergleichbare Reaktion ist die von H. Staudinger im Jahr 1919 entwickelte gleichnamige Staudinger-Reaktion aus dem Bereich der organischen Chemie.^[272-274] Diese Synthese dient zur Darstellung von primären Aminen aus Aziden.

Im Gegensatz zu der Aminoboran-Reaktion, bei der die Valenz am Bor durch die Wanderung einer C₆F₅-Gruppe erhalten bleibt, wird bei der Staudinger-Reaktion eine Phosphor(III)-Verbindung eingesetzt und während der Reaktion zu Phosphor(V) oxidiert. Im Gegensatz zu der zuvor diskutierten Reaktion findet bei dieser Reaktion zunächst ein nukleophiler Angriff eines Phosphoraryls/alkyls auf das terminale N-Atom des kovalentgebundenen Azids statt (Abbildung 22). Unter Freisetzung von N₂ entsteht nach der Bildung eines viergliedrigen Übergangszustands ein Phosphazen RN=PR'₃.^[275-277] Durch anschließende Hydrolyse wird das primäre Amin und das entsprechende alkylierte/arylierte Phosphoroxid erhalten.

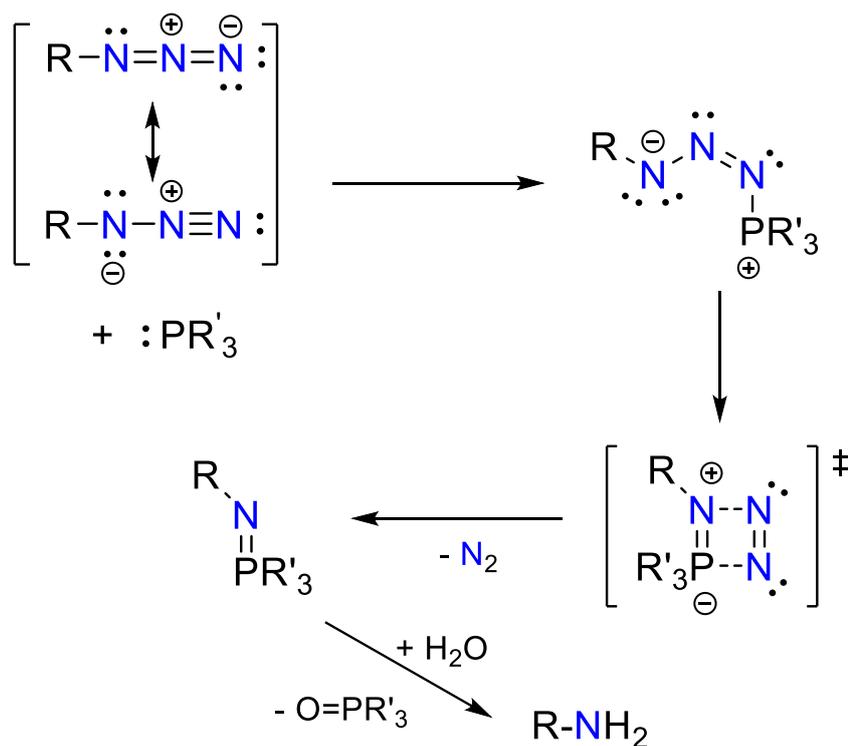
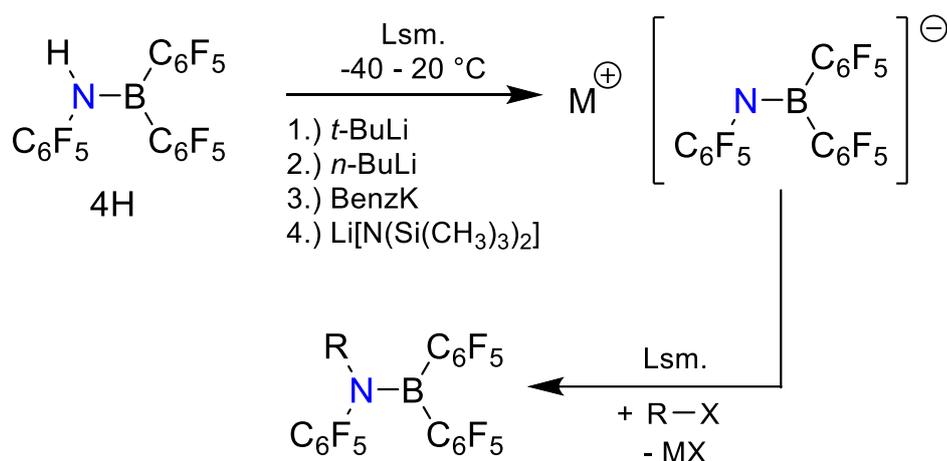


Abbildung 22: Reaktionsmechanismus zur Bildung von primären Aminen nach Staudinger.

3.2.5 Deprotonierung von *N,B,B*-Tris(pentafluorphenyl)aminoboran

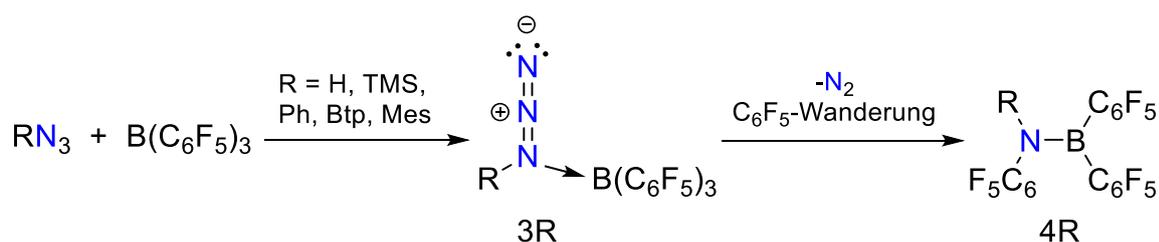
4H besitzt einen theoretischen pK_A -Wert von $pK_{A,H_2O} = 15.8$ bzw. $pK_{A,MeCN} = 26.9$. Somit handelt es sich theoretisch um eine sehr schwache Säure, die mit H_2O (ber. $pK_{A,H_2O} = 15.7$) vergleichbar ist. Das Ziel dieser Reaktion besteht darin, über die Deprotonierung und anschließender Substitutionsreaktion mit Halogenalkanen einen Zugang zu weiteren Aminoboranen zu erhalten (Schema 22). Von einer direkten Umsetzung des Borans mit Alkylaziden wurde aufgrund der hohen Stoß- und Temperaturempfindlichkeit abgesehen.



Schema 22: Reaktionsschema zur versuchten Deprotonierung von **4H** und anschließende Substitutionsreaktion mit Halogenorganen; $M = Li, K$; $X = Halogen$; $R = organischer Rest$.

Versuche **4H** mittels verschiedener Basen zu deprotonieren, um ein entsprechendes Alkalisalz zu erhalten, resultieren jedoch in einer Zersetzung und einem nicht definierten Produktgemisch. Da über diesen Reaktionsweg bisher kein Zugang zu weiteren Aminoboranen erhalten werden konnte, sollte ausgehend von anderen Aziden zunächst die Adduktbildung und anschließend die Umsetzung zum Aminoboran Ziel der folgenden Untersuchung sein. Dennoch gilt es die Deprotonierung von **4H** künftig weiter in Betracht zu ziehen.

3.2.6 Weitere Azid-Boran-Addukte und Aminoborane



Schema 23: Reaktionsschema zur Bildung von Azid-Boran-Addukten **3R** und Folgereaktion zu Aminoboranen **4R**.

Im Folgenden wird die Stabilität weiterer Azid-Boran-Addukte untersucht. Dafür wird die Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit einer Reihe verschiedener, kovalent gebundener Azide zur Reaktion gebracht (Schema 23). Durch die Umsetzung mit Trimethylsilylazid ($\text{Me}_3\text{SiN}_3 = \text{TMSN}_3$) und Phenylazid (PhN_3) können, analog zum HN_3 , zwei Azid-Boran-Addukte (**3TMS**, **3Ph**) isoliert werden (Abbildung 23). Zudem erfolgt eine Umsetzung mit 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylazid (BtpN_3) und Mesitylazid (MesN_3), wobei allerdings keine Isolierung der entsprechenden Addukte möglich war.

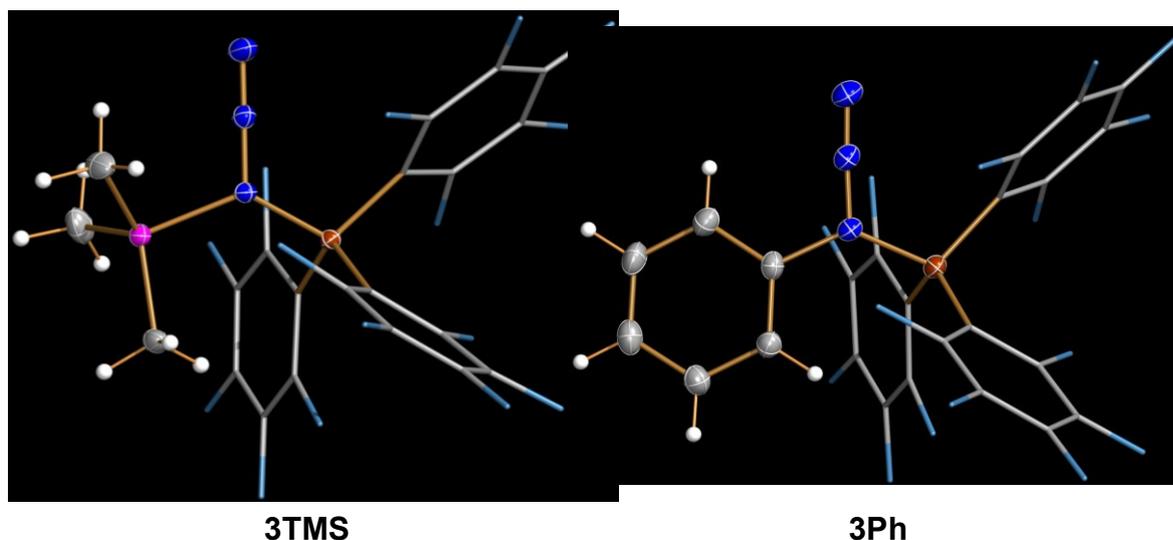


Abbildung 23: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **3TMS** und **3Ph** im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–N1 1.648(2), N1–N2 1.259(2), N2–N3 1.117(2), N1–Si1 1.874(2), B1–N1–N2 116.65(9), N1–N2–N3 179.6(2), B1–N1–Si1 129.20(7), B2–N4 1.678(2), N4–N5 1.266(2), N5–N6 1.118(2), N4–C1 1.465(2), B2–N4–N5 117.0(2), N4–N5–N6 177.4(2), B2–N4–C1 125.0(2).

Ebenso wie **3H** ist auch **3Ph** sehr instabil und setzt oberhalb von -20 °C molekularen Stickstoff frei. Dies führt ebenfalls zu der Migration einer C_6F_5 -Gruppe und anschließender Bildung des entsprechenden Aminoborans **4Ph** (Abbildung 24). Im Gegensatz dazu bildet Me_3SiN_3 mit der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ein sehr stabiles Addukt (**3TMS**). **3TMS** besitzt

von allen untersuchten Azid-Addukten die höchste Stabilität und zersetzt sich erst oberhalb von 180 °C. Die Ähnlichkeit in den strukturellen Eigenschaften (Bindungslängen und -winkel) der drei isolierten Verbindungen (**3R**) ist beeindruckend, so unterscheiden sie sich lediglich in der zweiten Nachkommastelle in den entscheidenden Strukturparameter wie N1–N2-, N2–N3- oder N1–B1-Abstand (Tabelle 12).

Tabelle 12: Vergleich experimenteller Strukturdaten von **3R** (R = H, TMS, Ph; in Å).

	d(N1–N2)	d(N2–N3)	d(B1–N1)
3H	1.27	1.11	1.66
3TMS	1.26	1.12	1.65
3Ph	1.27	1.12	1.68

Warum besteht also ein so gravierender Unterschied in der thermischen Stabilität dieser Addukte? Die Energien für die Verbindungen **3R**, **TS-R** und **4R** sind auf DLPNO–CCSD(T)/def2–TZVPP // PBE0–D3BJ/def2–TZVP berechnet und sollen nachfolgend verglichen werden. Die Adduktbildung aus Lewis-Säure und Azid **3R** (R = H, TMS, Ph, Mes) ist bei allen Verbindungen exergonisch und geht mit einem Energiegewinn von $\Delta_R G^\circ(\mathbf{3Ph}) = -3.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $\Delta_R G^\circ(\mathbf{3TMS}) = -4.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ einher. Lediglich bei **3Btp** ist die Bildung des Adduktes ein endergonischer Prozess ($\Delta_R G^\circ = 4.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und erklärt, warum im Experiment Temperaturen von 60 - 75 °C nötig sind, um eine Reaktion zu beobachten. Die benötigte Reaktionstemperatur hat jedoch zur Folge, dass das Addukt nach seiner Bildung sofort zum entsprechenden Aminoboran **4Btp** (Abbildung 25) abreagiert und daher weder kristallisiert werden kann noch in einem NMR-Experiment der Nachweis für die Bildung des Adduktes gelingt. Der Übergangszustand **TS-Btp** besitzt zudem mit $\Delta_R G^\circ = 19.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ die geringste Aktivierungsbarriere und erklärt somit das sofortige Abreagieren des Adduktes nach der Bildung. Die anderen Übergangszustände **TS-R** (R = H, Ph, Mes) besitzen hingegen annähernd gleiche Aktivierungsenergien, welche im Bereich von $\Delta_R G^\circ(\mathbf{TS-H}) = 21.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $\Delta_R G^\circ(\mathbf{TS-Mes}) = 23.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegen. Im Experiment laufen diese Prozesse langsam bei Raumtemperatur ab und bilden schließlich **4R** (R = H, Ph, Mes). Dahingegen besitzt **TS-TMS** die größte Aktivierungsenergie. Mit einer Aktivierungsbarriere von $\Delta_R G^\circ = 36.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist dieser Prozess kinetisch stark gehemmt und läuft bei Raumtemperatur nur sehr langsam ab und erklärt zudem die hohe kinetische Stabilität von **3TMS**. Die Generierung von **4TMS** benötigt daher deutlich höhere Temperaturen. Durch das Erhitzen des Adduktes in einer evakuierten, abgeschmolzenen

Ampulle auf 200 °C für acht Stunden bildet sich ein brauner Rückstand. Dieser Rückstand lässt sich durch Sublimation aufreinigen, wodurch **4TMS** als farbloses Produkt resultiert. Um ein Erkenntnis über die elektronische Situation in den Addukten zu erhalten, wurden NBO-Analysen durchgeführt. Dabei lässt der Ladungstransfer in den jeweiligen Addukten einen Trend erkennen, denn je größer der Ladungsübertrag im Addukt **3R**, desto größer ist die benötigte Aktivierungsenergie des Übergangszustandes **TS-R**. So besitzt **3Btp** mit $Q_{(\text{BtpN}_3 \rightarrow \text{B})} = 0.346 \text{ e}$ ($\Delta_{\text{R}}G^\circ(\text{TS-Btp}) = 19.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) den geringsten und **3TMS** mit $Q_{(\text{TMSN}_3 \rightarrow \text{B})} = 0.379 \text{ e}$ ($\Delta_{\text{R}}G^\circ(\text{TS-TMS}) = 36.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) den größten Ladungstransfer auf das Boran und die größte kinetische Stabilität. Der Ladungstransfer in den anderen Addukten liegt bei etwa $Q_{(\text{RN}_3 \rightarrow \text{B})} = 0.36 \text{ e}$ (R = H, Ph, Mes). Eine weitere Schlussfolgerung, die durch diese Beobachtung getroffen werden kann, ist: Je höher die Elektronendichte im Azid, desto stabiler ist das Addukt im Hinblick auf die Folgereaktion zur Bildung des Aminoborans. Wird die Azid-Funktion durch einen elektronenziehenden Substituenten im Rückgrat positioniert, ist die Adduktbildung gehemmt und die Folgereaktion besitzt eine geringere Aktivierungsbarriere (vgl. $Q_{(\text{H} \rightarrow \text{N}_3)} = -0.403 \text{ e}$; $Q_{(\text{TMS} \rightarrow \text{N}_3)} = -0.577 \text{ e}$; $Q_{(\text{Btp} \rightarrow \text{N}_3)} = -0.093 \text{ e}$; Zusammenfassung aller berechneten Reaktionsenergien und NBO-Analysen in Tabelle A39 bzw. Tabelle A41).

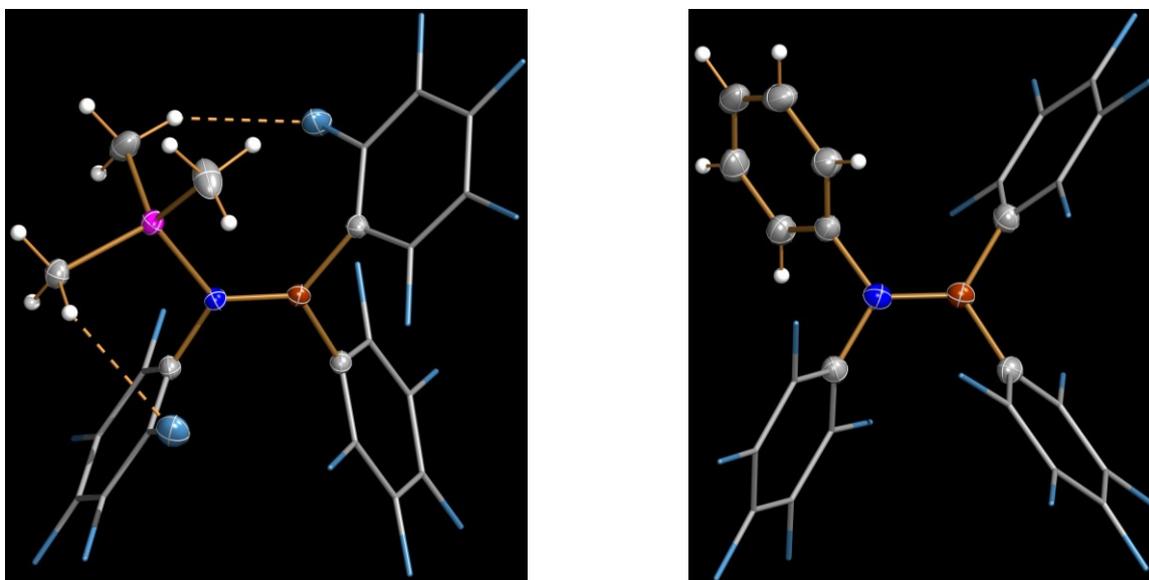


Abbildung 24: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **4TMS** und **4Ph** im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): N1–Si1 1.821(2), N1–C1 1.435(2), N1–B1 1.398(2), B1–C2 1.588(2), B1–C3 1.590(2), H1–F1 2.611(2), H2–F2 2.373(2), Si1–N1–B1 128.4(2), C1–N1–B1 117.2(2), N1–B1–C2 121.4(2), N1–B1–C3 122.6(2), C1–N1–B1–C2 1.80(2), C1–N1–B1–C3 -175.9(2), N2–C4 1.464(3), N2–C5 1.446(3), N2–B2 1.395(3), B2–C6 1.560(3), B2–C7 1.560(3), C4–N2–B2 123.3(2), C5–N2–B2 121.2(2), N2–B2–C6 120.5(2), N2–B2–C6 120.9(2), C5–N2–B2–C6 -4.5(3), C5–N2–B2–C7 -1.4(3).

Es ist nicht gelungen, **3Mes** und **4Mes** rein zu isolieren. Bei der Zugabe von MesN_3 zu $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gelöst in Toluol bildet sich bereits bei niedriger Temperatur ein gewisser Anteil azogekuppeltes Nebenprodukt ($\text{MesN}=\text{NMes}$), was durch eine deutliche Verfärbung nach lila zu erkennen ist. Die Nebenprodukte lassen sich durch verschiedene Aufreinigungsprozesse und Kristallisationsversuche nicht vom gewünschten Produkt abtrennen. Lediglich durch NMR- und massenspektroskopische Methoden lassen sich **4Mes** und das Azoprodukt nachweisen. Auch bei BtpN_3 und PhN_3 lässt die leicht gelbliche Verfärbung der Reaktionslösung die Bildung eines Azoprodukts vermuten. Die Nebenprodukte können hier durch die Aufreinigung entfernt werden.

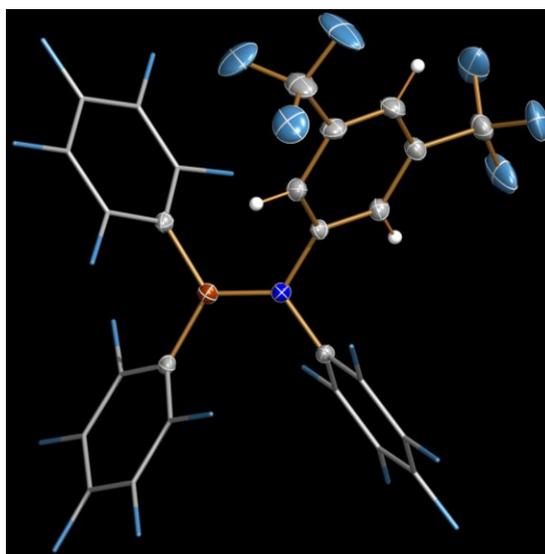


Abbildung 25: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **4Btp** im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): N1–C1 1.443(2), N1–C2 1.434(2), N1–B1 1.408(2), B1–C3 1.575(2), B1–C4 1.582(2), C1–N1–B1 123.4(2), C2–N1–B1 123.0(2), N1–B1–C3 121.3(2), N1–B1–C4 119.8(2), C2–N1–B1–C3 7.4(2), C2–N1–B1–C4 -174.0(2).

Wie schon bei den isolierten **3R**-Verbindungen besitzen auch die **4R**-Verbindungen viele strukturelle Gemeinsamkeiten. So liegen beispielweise alle N–B-Bindungen zwischen 1.39 - 1.41 Å eher im Bereich einer partiellen Doppelbindung als einer Einfachbindung (vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{B}) = 1.56 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{B}) = 1.38 \text{ \AA}$). Dies ist ebenfalls in den ^{11}B -NMR-Spektren zu erkennen, denn hier sind alle Signale im Vergleich zum freien $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ leicht hochfeldverschoben ($\Delta\delta(^{11}\text{B}) \approx 20 \text{ ppm}$), was unter anderem durch die höhere Elektronendichte am Bor zustandekommt. Die Verbindungen besitzen aufgrund der partiellen Doppelbindung zwischen Stickstoff und Bor eine nahezu planare Struktur, wobei die Diederwinkel $\varphi(\text{R}-\text{N}=\text{B}-\text{C})$ nur geringfügig von 180° abweichen. Zudem stimmen die theoretisch berechneten Strukturen sehr gut mit den experimentellen überein. Ein weiteres interessantes Strukturmerkmal von **4TMS** ist das Vorhandensein von zwei

intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Me₃Si-Gruppe und zweier F-Atome. Die Abstände liegen mit $d(\text{H1}\cdots\text{F1}) = 2.61 \text{ \AA}$ bzw. $d(\text{H2}\cdots\text{F2}) = 2.37 \text{ \AA}$ im Bereich einer elektrostatischen Wechselwirkung (vgl. $\sum r_{\text{vdw}}(\text{H}\cdots\text{F}) = 2.57 \text{ \AA}$; Abbildung 24).

3.2.7 Hydrolyse verschiedener Aminoborane

Die Migration einer C_6F_5 -Gruppe bei Addukten der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ ist bereits literaturbekannt. Beispiele hierfür sind $Me_3Si(Ph)N=N\cdots B(C_6F_5)_3$, bei dem $Me_3Si(Ph)N-N(C_6F_5)-B(C_6F_5)_2$ entsteht oder Diazomethan-Addukte, wie dem $(C_6F_5)(H)C=N=N\cdots B(C_6F_5)_3$,^[278] welches nach N_2 -Freisetzung $(C_6F_5)_2(H)C-B(C_6F_5)_2$ ^[279] bildet. Die Übertragung einer solchen Gruppe ist darüber hinaus aus der Übergangsmetallchemie bekannt, wobei häufig $B(C_6F_5)_3$ als Katalysator Einsatz findet.^[280] Ebenso kommt es bei der Zersetzungsreaktion des Adduktes zwischen Bis(amino)silylen und $B(C_6F_5)_3$ zur Bildung von Aminoboranen.^[281] Diese Art der Reaktion entdeckten Brown *et al.* bereits 1971.^[271] Einige Jahre später erweitert selbige Gruppe diesen Prozess im Hinblick auf die Möglichkeit der Substitutionen von Gruppen am Azid und Boran.^[282] Ferner fand die Gruppe auch heraus, dass sich nicht erst die Azidverbindung in Stickstoff und die entsprechende Nitrenverbindung zersetzt, sondern dass die Reaktion einer Kinetik zweiter Ordnung folgt. Sie beschreiben, dass sich zunächst das Lewis-Säure-Base-Addukt bildet, woran sich die Eliminierung des Stickstoffes anschließt. Die folgende Migration eines organischen Substituenten führt anschließend zur Bildung des isolierbaren Aminoborans. Die aktuellen Berechnungen zeigen jedoch, dass es sich bei dieser Reaktion um einen konzertierten Mechanismus handelt, bei dem die Eliminierung und Migration gleichzeitig abläuft. Es gelang ihnen nicht den ersten Teilschritt, die Bildung des Azid-Boran-Adduktes, nachzuweisen, dennoch postulierten sie die Bildung einer solchen Verbindung *in-situ*. Die Hydrolyse dieser Produkte ermöglichte es ihnen, einen neuen Zugang zu sekundären Aminen zu erhalten.

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum

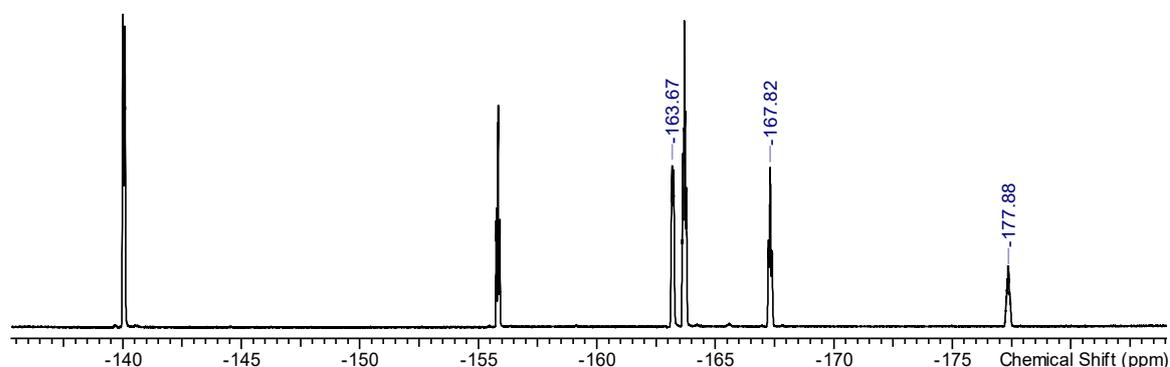


Abbildung 26: $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von der Hydrolyse von **3H** welche zur Bildung von **4H** führt; die Signale für **4H** sind markiert, die nicht markierten Signale gehören zu C_6F_5H .

Gleiches ist beim Lösen von **4H** in einem Wasser/Acetonitril-Gemisch zu beobachten. Die Hydrolyse führt zur Bildung von Pentafluoranilin (**5H**). Es bilden sich die Nebenprodukte C_6F_5H und $B(OH)_3$. Ein $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zur Hydrolyse von **4H** ist in Abbildung 26 gezeigt. Nach der Aufarbeitung konnte **5H** mit einer Ausbeute von 74 % erhalten werden.

Übereinstimmend mit **4H** führt auch die Hydrolyse von **4Btp** und **4Ph** in einem $H_2O/MeCN$ -Gemisch selektiv zur Bildung der erwarteten Produkte **5Btp** und **5Ph**. Die entstandenen Produkte lassen sich mittels NMR-spektroskopischen Methoden nachweisen. Im Fall von **4TMS** führt die Hydrolyse zu einem undefinierten Produktgemisch. Auch mildere Reaktionsbedingungen (Alkoholyse) führen zu einem nicht definierten Produktgemisch. Interessanterweise führt das Beenden der Hydrolyse kurz nach der Zugabe von H_2O durch Zugabe von $MgSO_4$ zur Bildung eines ungewöhnlichen, sechsgliedrigen Ringsystems. Dieses Ringsystem beweist die Bildung des Zwischenproduktes $(HO)B(C_6F_5)_2$, im ersten Hydrolyseschritt. Dieses kann in einem zweiten Schritt durch die Zugabe weiterer Äquivalente H_2O zu C_6F_5H und $B(OH)_3$ abreagieren. Zwei Äquivalente des Borsäurederivates können zudem mit einem Äquivalent $MeCN$ reagieren, was zur Bildung von **6** führt (Abbildung 27). Das Reaktionsverhalten und die solvatfreie Struktur ist bereits seit 1964 bekannt.^[283]

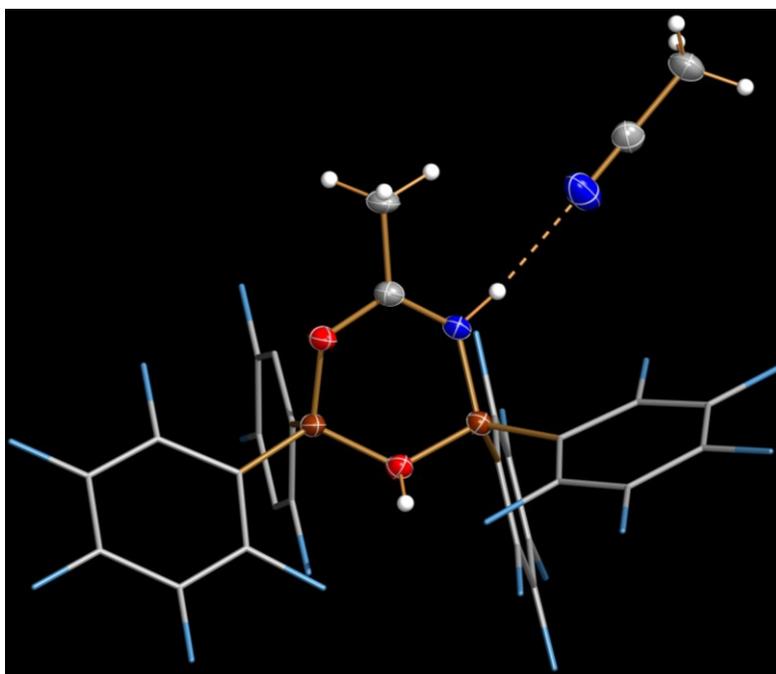
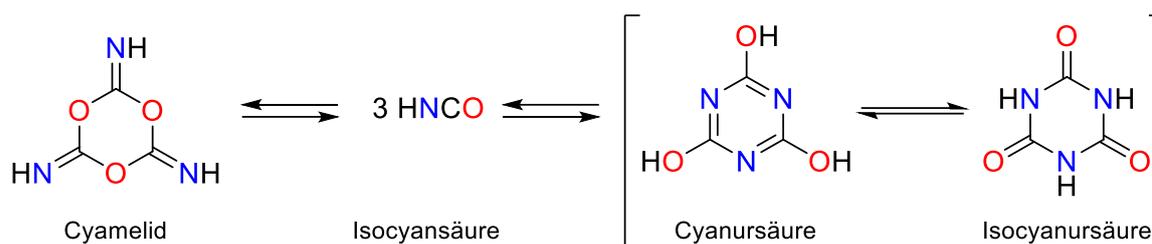


Abbildung 27: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **6** im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–O1 1.528(2), O1–H1 0.83(2), O1–B2 1.525(2), B2–O2 1.486(2), O2–C1 1.305(2), C1–N1 1.298(2), N1–H2 0.88(2), N1–N2 2.931(2), N2–C2 1.131(2), N1–B1 1.552(2), B1–O1–H1 118(2), B1–O1–B2 119.2(2), O1–B2–O2 105.4(2), B2–O2–C1 119.3(2), O2–C1–N1 122.2(2), C1–N1–H2 115(2), C1–N1–N2 106.5, N1–N2–C2 176.1, C1–N1–B1 127.0(2), N1–B1–O1 104.2(2).

3.3 Stabilisierung von Isocyan-, Isothiocyansäure und deren Isomeren

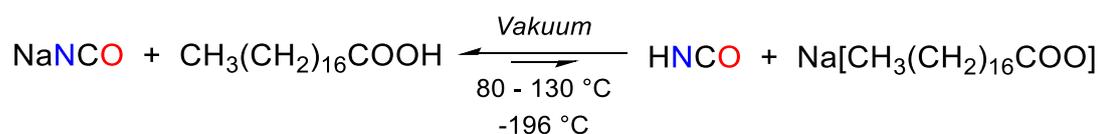
3.3.1 Darstellung von HNCO und HNCS

Die Darstellung von Isocyanensäure HNCO ist im Vergleich zur Isothiocyansäure HNCS deutlich einfacher, da sie sich analog zu HCN und HN₃ herstellen lässt. Der Unterschied besteht jedoch in der thermodynamischen Stabilität. So polymerisiert bzw. trimerisiert HNCO bereits bei 0 °C zu den thermodynamisch günstigeren Produkten Cyanursäure bzw. Cyamelid (Schema 24).^[128]



Schema 24: Gleichgewichtsreaktion zur Bildung von Cyamelid und Cyanursäure/Isocyanursäure aus Isocyanensäure.

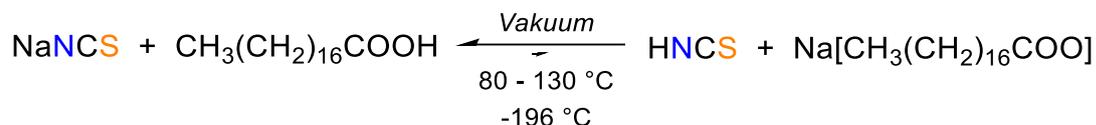
HNCO ist zwar deutlich weniger toxisch und stoßempfindlich als die vorherigen Säuren, dennoch erweist sich die *in-situ* Generierung von kleinsten, benötigten Mengen am sinnvollsten. Die Acidität von HNCO ist im Vergleich zu HCN ($pK_{A,H_2O} = 9.2$) oder HN₃ ($pK_{A,H_2O} = 4.8$) mit einem $pK_{A,H_2O} = 3.9$ nochmals deutlich größer. Dennoch ist es möglich, die Säure durch die Umsetzung von Natriumcyanat NaNCO mit Stearinsäure in der Schmelze zu generieren (Abbildung 5).^[254] Die Verdrängungsreaktion läuft hier nur geringfügig ab, da die Säurestärke von HNCO deutlich größer ist als von Stearinsäure ($pK_{A,ber.} \approx 5.3$; Tabelle A53; Schema 25). Da es sich jedoch ebenfalls um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, bildet sich immer ein gewisser Anteil der entsprechenden Säure, wie auch schon bei der Darstellung von HN₃. Das Gleichgewicht lässt sich somit durch die Reaktionsführung beeinflussen. Durch das angelegte Vakuum und den hohen Temperaturgradienten kondensiert der gebildete Anteil an HNCO direkt nach der Entstehung in den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Teil der Apparatur.



Schema 25: Synthese von Isocyanensäure mittels Stearinsäure.

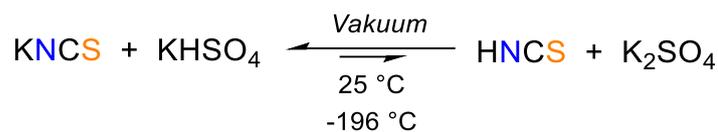
Durch das Einkondensieren von HNCO in ein Young-NMR-Rohr ist es gelungen, ein Tieftemperatur-Raman-Spektrum aufzunehmen. Das Raman-Spektrum bestätigt, dass HNCO in dem Röhrchen enthalten ist (Spektren A11). Bei $\nu_{\text{CO,exp}} = 1319 \text{ cm}^{-1}$ ($1358_{\text{(theo)}}$, $1323_{\text{(lit)}}^{[284]}$) ist eine deutliche Bande für die CO-Streckschwingung zu erkennen. Zudem lässt sich HNCO mittels NMR-spektroskopischer Methoden in Lösung eindeutig identifizieren. So ist ein deutliches Triplett im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta(^1\text{H}) = 3.94 \text{ ppm}$ und im ^1H -gekoppelten ^{14}N -NMR-Spektrum ein Dublett bei $\delta(^{14}\text{N}) = 355.7 \text{ ppm}$ erkennbar. Wie erwartet, besitzen beide Signale die gleiche 1J -Kopplungskonstante von 66 Hz. Somit stimmen die detektierten Signale gut mit den literaturbekannten NMR-Daten überein.^[284]

Isothiocyansäure HNCS besitzt mit $\text{p}K_{\text{A,H}_2\text{O}} = -1.3$ die größte Säurestärke der klassischen Pseudohalogenwasserstoffe.^[285] Durch einen Unterschied von fast 7 $\text{p}K_{\text{A}}$ -Einheiten ist der Anteil, der sich bei der Reaktion von Natriumthiocyanat NaNCS mit Stearinsäure bildet, so verschwindend gering, dass sich das Gleichgewicht nicht wie bei den vorherigen Reaktionen durch Druck und Temperatur zum Vorteil der Produkte beeinflussen lässt. Daher lässt sich HNCS nicht mittels dieser Methode herstellen (Schema 26, Abbildung 5).



Schema 26: Versuchte Synthese von Isothiocyansäure mittels Stearinsäure.

1940 optimierten Birckenbach und Büchner^[14] die Synthese zur Herstellung von HNCS von Rück und Steinmetz.^[142] Die gut wägbaren Substanzen Kaliumthiocyanat KNCS und Kaliumhydrogensulfat KHSO_4 werden in einem Kolben zusammengegeben. Kaliumhydrogensulfat hat mit $\text{p}K_{\text{A,H}_2\text{O}} = 1.9$ eine deutlich höhere Säurestärke als Stearinsäure und besitzt so, die Fähigkeit das feuchtigkeitsempfindliche HNCS freizusetzen ohne es dabei zu zersetzen (Schema 27). Die getrockneten Edukte ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$, 1 h, $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) werden gepulvert und durch eine Festverreibung bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Um eine örtlich hohe Konzentration an HNCS zu vermeiden, wird ein Vakuum an die Apparatur angelegt und die gebildete Säure permanent aus der Reaktionsmischung entfernt. Das Ausfrieren des Produkts mittels flüssigem Stickstoff erfolgt nach dem Trocknen über P_4O_{10} in einem Kolben bzw. einer Kühlfalle.



Schema 27: Synthese von Isothiocyansäure mittels Kaliumhydrogensulfat.

Mittels dieser Synthese ist es gelungen HNCS herzustellen und dieses in ein Young-NMR-Rohr einzukondensieren. Unter Zuhilfenahme einer Tieftemperaturvorrichtung für das hiesige Raman-Gerät lässt sich auch hier ein Spektrum bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ aufnehmen, welches in guter Näherung mit dem berechnetem Spektrum und den Spektren aus der Literatur übereinstimmt. Bei $\nu_{\text{NC,exp}} = 2164\text{ cm}^{-1}$ ($2081_{\text{(theo)}}$, $1934_{\text{(lit)}}^{[286]}$) ist deutlich die NC- und bei $\nu_{\text{CS,exp}} = 846\text{ cm}^{-1}$ ($901_{\text{(theo)}}$, $851_{\text{(lit)}}^{[286]}$) die CS-Streckschwingung zu beobachten. Jedoch ist es nicht gelungen, HNCS mittels NMR-Spektroskopie nachzuweisen.

3.3.2 Stabilisierung von HNCO und HNCS mittels $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Die Strukturen und thermischen Korrekturen der folgenden Verbindungen wurden mittels PBE0–D3BJ/def2–TZVP optimiert bzw. berechnet. Für eine bessere Abschätzung der Energie, wurden diese mittels Single-Point-Berechnung auf DLPNO–CCSD(T)/def2–TZVPP nochmals berechnet und die thermischen Korrekturen addiert. Für NMR-Verschiebungen und NBO-Analysen wird auf die kleinere und weniger aufwendige Kombination von Basissatz und Methode PBE0–D3BJ/6–31++G(d,p) zurückgegriffen.

Mittels der durchgeführten Berechnungen können eine Reihe an ermittelten Paramater dazu verwendet werden, eine Beurteilung darüber zutreffen, ob es sich bei den berechneten Verbindungen um Addukte handelt (Tabelle 13). Zum einen ermöglicht dies der Lewis-Säure-Base-Abstand. Dieser sollte, in Übereinstimmung mit den berechneten und experimentell beobachteten Addukten, weniger als 10 % von der Summe der Kovalenzradien abweichen, damit von der Ausbildung einer dominant kovalenten Bindung zu sprechen ist (vgl. 3.2.2, 0, Tabelle 16 - Tabelle 18). Des Weiteren sind auch der berechnete Ladungstransfer von der Lewis-Base auf die Lewis-Säure und die damit verbundene ^{11}B -NMR-Verschiebung geeignete Parameter. Entscheidend ist jedoch letztlich die Reaktionsenthalpie bzw. die Gibbs-Reaktionsenergie. Ist diese endotherm bzw. endergonisch, handelt es sich lediglich um ein lokales Minimum und die Rückreaktion zu den zwei isolierten Molekülen ist deutlich bevorzugt. Ist die Reaktionsenthalpie bzw.

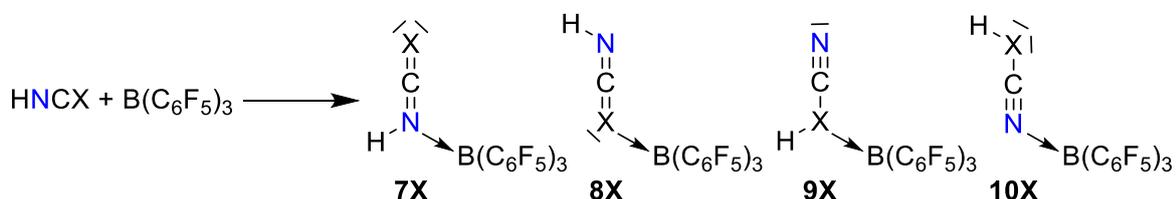
Gibbs-Reaktionsenergie jedoch exotherm bzw. exergonisch kann es hingegen zur Ausbildung eines Adduktes kommen.

Tabelle 13: Zusammenfassung berechneter Daten zu $\text{HNXCX-B(C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukten ($X = \text{O, S}$).

	$d(\text{B-X})^{[a]}$	$^{11}\text{B-NMR}^{[b]}$	$Q_{\text{HNXCX} \rightarrow \text{B}}^{[c]}$	$\Delta_{\text{R}}H^\circ^{[d]}$	$\Delta_{\text{R}}G^\circ^{[d]}$	[h]
7O (1,1-Isomer HN(CO)-B)	1.70 ^[e] (9%)	-2.7	0.337	-10.66	1.44	✓
8O (1,3-Isomer HNCO-B)	3.06 ^[f] (107%)	50.9	0.019	-4.64	5.10	✗
9O (1,1-Isomer HO(CN)-B)	3.98 ^[f] (169%)	49.0	0.025	19.62	30.34	✗
10O (1,3-Isomer HOCN-B)	1.59 ^[e] (2%)	-11.9	0.402	9.64	20.66	✗
7S (1,1-Isomer HN(CS)-B)	1.69 ^[e] (8%)	-2.8	0.345	-12.44	-0.03	✓
8S (1,3-Isomer HNCS-B)	3.56 ^[g] (89%)	49.9	0.033	-5.72	3.89	✗
9S (1,1-Isomer HS(CN)-B)	2.64 ^[g] (40%)	50.7	0.024	0.42	10.31	✗
10S (1,3-Isomer HSCN-B)	1.58 ^[e] (1%)	-12.1	0.391	-9.29	1.73	✓

[a] Bindungslänge (in Å), $X = \text{N, O, S}$, Prozentuale Abweichung von der Summe der Kovalenzradien; [b] $^{11}\text{B-NMR}$ -Verschiebung (in ppm), berechnete $^{11}\text{B-NMR}$ -Verschiebung von $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ 52.9 ppm; [c] Ladungstransfer von der Säure auf das gesamte Boran; [d] Reaktionsenthalpie bzw. Gibbs-Reaktionsenergie bei 298 K für $\text{HNXCX} + \text{B(C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{Addukt}$ (in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$); [e] B-N-Abstand (in Å; $\sum r_{\text{kov}}(\text{B-N}) = 1.56 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{vdW}}(\text{B}\cdots\text{N}) = 3.47 \text{ \AA}$); [f] B-O-Abstand (in Å; $\sum r_{\text{kov}}(\text{B-O}) = 1.56 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{vdW}}(\text{B}\cdots\text{O}) = 3.44 \text{ \AA}$); [g] B-S-Abstand (in Å; $\sum r_{\text{kov}}(\text{B-S}) = 1.88 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{vdW}}(\text{B}\cdots\text{S}) = 3.72 \text{ \AA}$); [h] Ausbildung eines Adduktes möglich.

In Übereinstimmung mit den Ausführungen im „Holleman, Wiberg - Lehrbuch der Anorganischen Chemie“ sind die Isopseudohalogenwasserstoff-Verbindungen deutlich stabiler als ihre Isomere.^[26] Eine theoretische Isomerisierung von HNCO zu HOCN geht mit einem Energiebedarf von $\Delta_{\text{R}}G^\circ = 23.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ einher. Wohingegen HNCS lediglich um $\Delta_{\text{R}}G^\circ = 5.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler ist und daher eine Isomerisierung zu HSCN schon bei Raumtemperatur ablaufen kann. In der theoretischen Reaktivität mit der Lewis-Säure $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ ähneln sich beide Verbindungen deutlich (Schema 28).



Schema 28: Reaktionsschema zur Bildung von $\text{HNXCX-B(C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukten $X = \text{O, S}$.

Bei der Wahl des Abstandes zwischen Lewis-Säure und Lewis-Base als erstes Ausschlusskriterium verbleiben vier der acht möglichen Verbindungen zwischen HNCO bzw. HNCS mit $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ als potentielle Addukte, zwei 1,1-Addukte (**7O**, **7S**) und zwei 1,3-Addukte (**10O**, **10S**; Abbildung 28, Abbildung 29). Die N-B-Abstände sind mit

$d(\text{N}-\text{B}) = 1.70$ (**7O**), 1.69 (**7S**) bzw. 1.59 (**10O**), 1.58 \AA (**10S**) (Tabelle 13) im Bereich einer Bor-Stickstoff-Einfachbindung (vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{B}) = 1.56 \text{ \AA}$)^[260] und weichen maximal 9 % davon ab. Zusätzlich zu der dominant kovalenten Bindung in Verbindung **7O** und **7S** wird das Proton durch eine starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem N-Atom der Brønsted-Säure und einem F-Atom einer C_6F_5 -Gruppe stabilisiert. Mit $d(\text{H1}\cdots\text{F1}) = 1.86$, $d(\text{N1}\cdots\text{F1}) = 2.63$ (**7O**) und $d(\text{H1}\cdots\text{F1}) = 1.85$, $d(\text{N1}\cdots\text{F1}) = 2.64 \text{ \AA}$ (**7S**) sind beide Abstände deutlich kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien (vgl. $\sum r_{\text{vdw}}(\text{H}\cdots\text{F}) = 2.57$, $\sum r_{\text{vdw}}(\text{N}\cdots\text{F}) = 3.02 \text{ \AA}$).^[258]

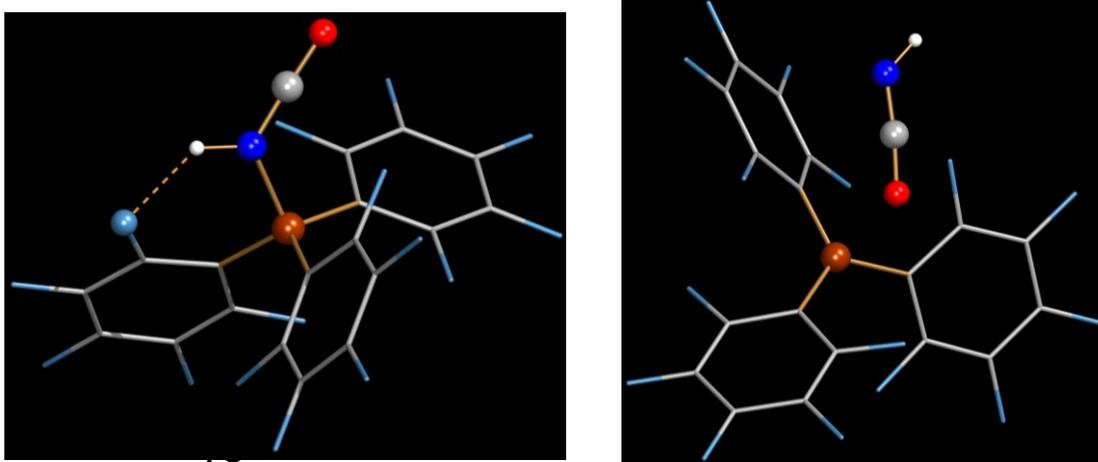


Abbildung 28: Ball-and-Stick-Darstellung der berechneten Molekülstrukturen der $\text{HNCO}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukte **7O** (1,1) und **8O** (1,3); Ausgewählte Bindungslängen (in \AA) und -winkel (in $^\circ$): $\text{B1}-\text{N1}$ 1.702, $\text{N1}-\text{C1}$ 1.235, $\text{C1}-\text{O1}$ 1.141, $\text{N1}-\text{H1}$ 1.017, $\text{H1}-\text{F1}$ 1.865, $\text{B1}-\text{N1}-\text{C1}$ 123.98, $\text{N1}-\text{C1}-\text{O1}$ 177.17, $\text{B2}-\text{O2}$ 3.061, $\text{O2}-\text{C2}$ 1.162, $\text{C2}-\text{N2}$ 1.206, $\text{N2}-\text{H2}$ 1.005, $\text{B2}-\text{O2}-\text{C2}$ 106.62, $\text{O2}-\text{C2}-\text{N2}$ 172.98.

Für eine weitere Beurteilung dienen folgend der berechnete Ladungstransfer und die damit verbundene ^{11}B -NMR-Verschiebung. Mit einem Ladungstransfer von $Q_{\text{HNCO}\rightarrow\text{B}} > 0.33 \text{ e}$ und einer berechneten Hochfeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Resonanz von $\Delta\delta(^{11}\text{B}) > 55 \text{ ppm}$ handelt es sich bei den zuvor diskutierten Verbindungen (**7O**, **10O**, **7S**, **10S**) eindeutig um mögliche Addukte. Denn mit einer kürzeren Bindungslänge steigt der Ladungstransfer und die Hochfeldverschiebung des B-Kerns im Addukt.

Letztlich entscheidet dennoch die Reaktionsenthalpie bzw. die Gibbs-Reaktionsenergie darüber, ob es zur Adduktbildung kommen kann oder es sich lediglich um ein lokales Minimum auf der Hyperfläche handelt. Für das 1,3-Addukt von HOCN und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**10O**) ist die Reaktionsenthalpie endotherm ($\Delta_R H^\circ = 9.64 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und besitzt zudem einen positiven entropischen Beitrag ($\Delta_R G^\circ = 20.66 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) was dazu führt, dass die Dissoziation deutlich schneller abläuft als die Bildung und das Addukt demnach nicht zu beobachten ist. Die Reaktionsenthalpien zur Bildung der drei verbleibenden Addukte

7O ($\Delta_R H^\circ = -10.66$), **7S** ($\Delta_R H^\circ = -12.44$) und **10S** ($\Delta_R H^\circ = -9.29 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) sind deutlich exotherm und die Bildung dieser Addukte möglich. Auch die Gibbs-Reaktionsenergie dieser Addukte **7O** ($\Delta_R G^\circ = 1.44$), **7S** ($\Delta_R G^\circ = -0.03$) und **10S** ($\Delta_R G^\circ = 1.73 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) unter Standardbedingungen in der Gasphase lässt den Schluss zu, dass eine Adduktbildung, auf Grundlage der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ($\Delta G = \Delta H - T\cdot\Delta S$) und des chemischen Gleichgewichts ($\Delta_R G^\circ = -RT\cdot\ln K$), bei niedriger Temperatur für diese Verbindung möglich ist. Beim Addukt **7S** würde mit ($\Delta_R G^\circ = -0.03 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) bereits bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen Addukt und den isolieren Teilchen bestehen.

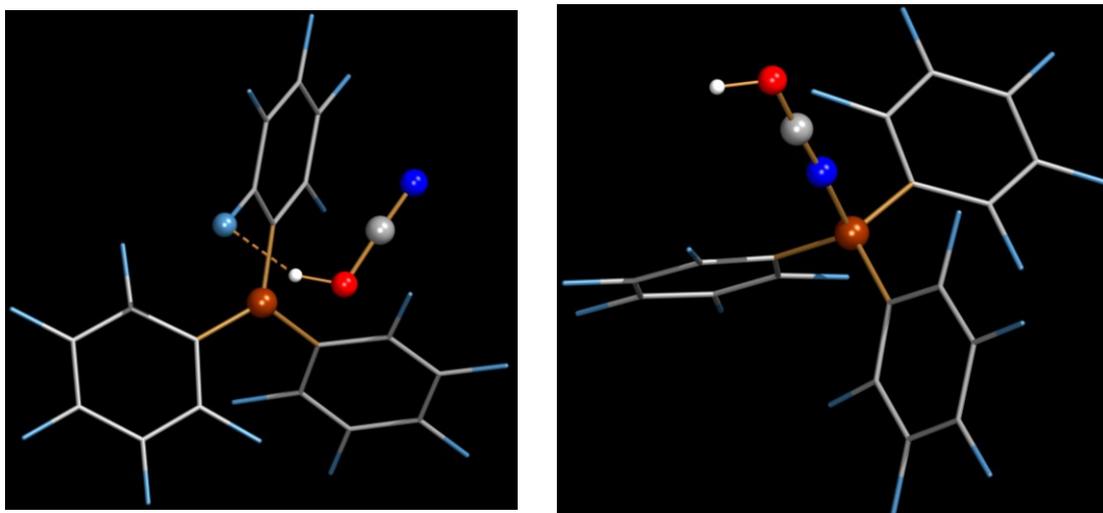
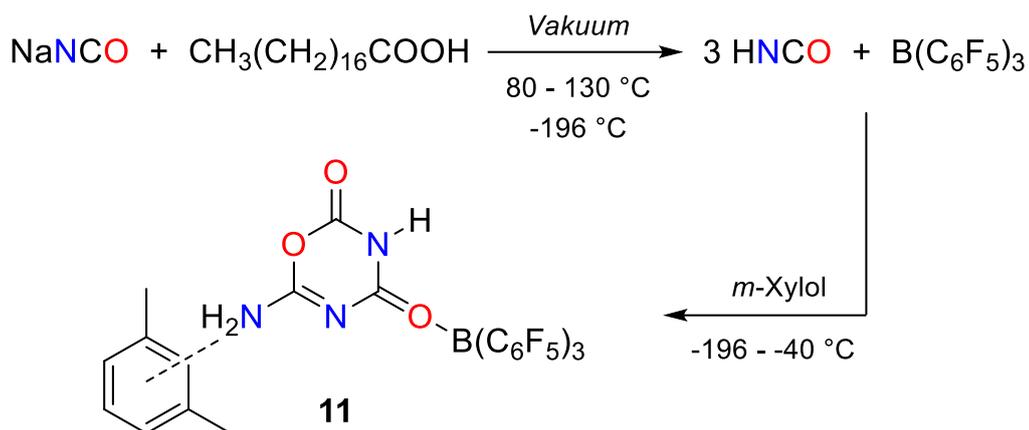


Abbildung 29: Ball-and-Stick-Darstellung der berechneten Molekülstrukturen der $\text{HOCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukte **9O** (1,1) und **10O** (1,3); Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1-O1 3.977, O1-C1 1.288, C1-N1 1.153, O1-H1 0.971, H1-F1 1.999, B1-O1-C1 94.81, O1-C1-N1 178.01, B2-N2 1.588, N2-C2 1.139, C2-O2 1.266, O2-H2 0.971, B2-N2-C2 176.92, N2-C2-O2 177.24.

Bei den verbleibenden Verbindungen (**8O**, **9O**, **8S**, **9S**) weichen die X-B-Abstände (X = O, S) um mehr als 40 % von der Summe der Kovalenzradien ab und somit kann es sich hierbei lediglich um schwache elektrostatische Wechselwirkungen handeln, die nicht für die Ausbildung eines stabilen Adduktes ausreichen. Zudem ist mit einem Ladungstransfer von $Q_{\text{HNCX}\rightarrow\text{B}} < 0.04 e$ und einer berechneten Hochfeldverschiebung der ^{11}B -Resonanz von $\Delta\delta(^{11}\text{B}) < 3 \text{ ppm}$ eine Adduktbildung nahezu auszuschließen.



Schema 29: Darstellung und Stabilisierung eines unsymmetrisch trimerisierten Cyanursäure-Derivates (**11**).

Das Experiment zur Stabilisierung von HNCO mittels $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wird analog zur Stabilisierung von HN_3 durchgeführt. Wie zuvor ausführlich beschrieben, lässt sich HNCO durch die Umsetzung von NaNCO mit Stearinsäure im Vakuum bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Suspension von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in *m*-Xylol kondensieren (Schema 25, Abbildung 5). Im Gegensatz zur Stabilisierung von HN_3 wird die HNCO-Reaktionslösung zunächst nicht auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt und anschließend wieder abgekühlt, sondern langsam von $-196\text{ }^\circ\text{C}$ auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt. Durch dieses langsame Auftauen ist es gelungen, Kristalle, die sich für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, zu erhalten. Die Daten zeigen nicht wie erwartet ein $\text{HNCO-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukt, sondern ein unsymmetrisch trimerisiertes Cyanursäure-Derivat (Schema 29). Dieses bildet zum einen ein Addukt mit der Lewis-Säure und wird zum anderen durch ein Lösungsmittelmolekül *m*-Xylol stabilisiert, $m\text{-Xylol}\cdots(\text{HNCO})_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**11**; Abbildung 30). Dieses Trimer ist im Gegensatz zur symmetrisch trimerisierten Cyanursäure (Zer.: $360\text{ }^\circ\text{C}$)^[287] sehr instabil und zersetzt sich bei Temperaturen oberhalb von $-30\text{ }^\circ\text{C}$, da das vorgebildete CO_2 ($\text{O}_2\text{-C}_3\text{-O}_3$) aus dem System entweichen kann. Dies führt zur Einleitung einer Polymerisation, was auch experimentell nachweisbar ist, denn beim Aufwärmen der Reaktionslösung ist zum einen das Aufsteigen von Gasblasen und zum anderen das Ausfallen eines unlöslichen Niederschlags zu beobachten. Mittels Tieftemperatur-Raman-Spektroskopie lässt sich das gebildete CO_2 eindeutig nachweisen.

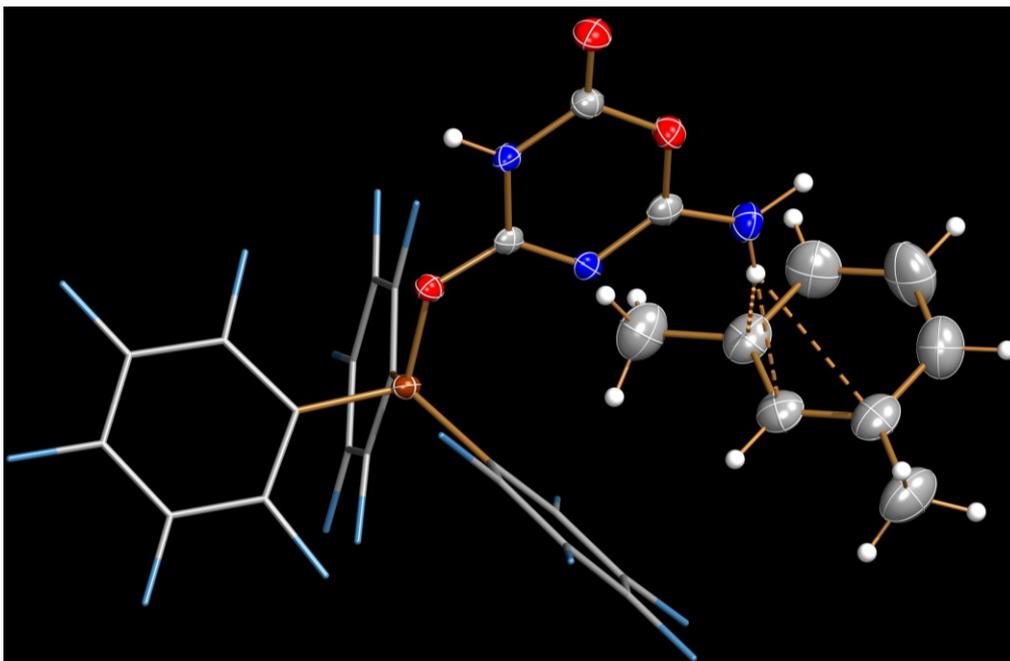
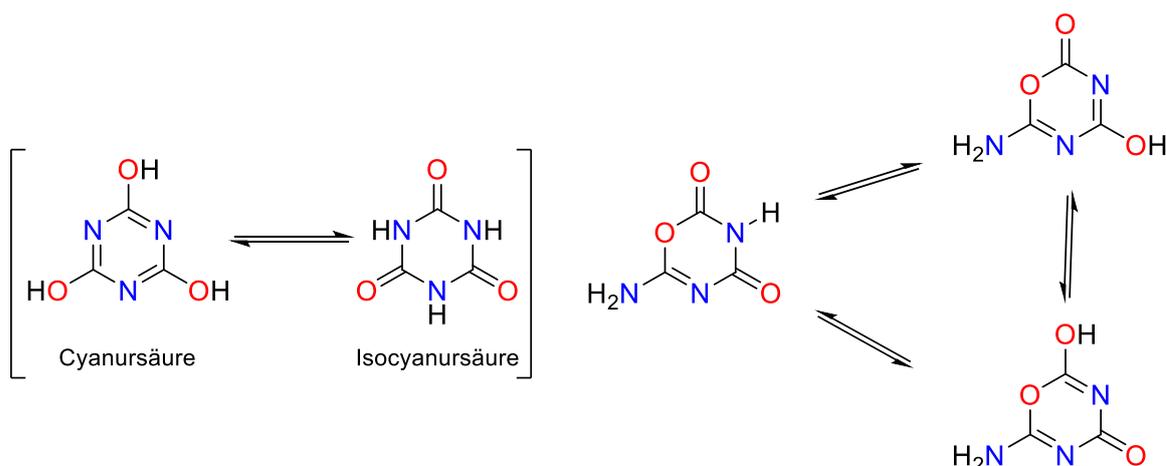


Abbildung 30: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **11** im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–O1 1.559(2), O1–C1 1.268(2), C1–N1 1.328(2), N1–C2 1.329(2), C2–O2 1.365(2), C2–N2 1.296(3), N2–H1 0.93(3), N2–H2 0.96(3), O2–C3 1.365(2), C3–O3 1.197(2), C3–N3 1.355(2), N3–H3 0.86(2), N2–C4 3.318(4), N2–C5 3.267(3), N2–C6 3.455(4), N2–C7 3.701(5), N2–C8 3.755(5), N2–C9 3.580(4), B1–O1–C1 128.1(2), O1–C1–N1 124.9(2), C1–N1–C2 114.9(2), N1–C2–N2 122.9(2), N1–C2–O2 112.0(2), C2–O2–C3 120.1(2), O2–C3–O3 118.9(2), O2–C3–N3 126.8(2), C3–N3–C1 123.5(2), N3–C1–N1 121.6(2).

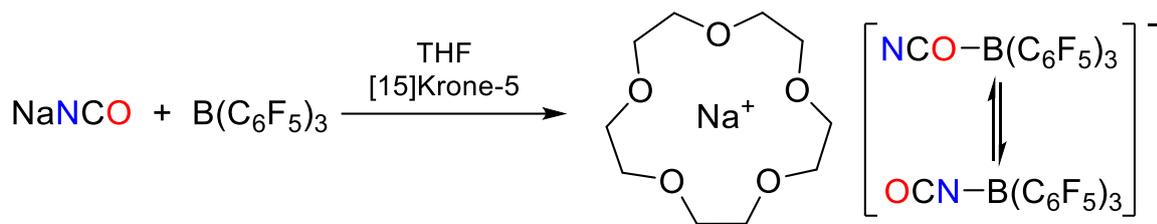
Die Verbindung **15** lässt sich weder mittels Raman-, noch mit NMR-spektroskopischen Methoden analysieren, da sie sich jedes Mal beim Überführen zersetzt. Die Struktur des unsymmetrisch trimerisierten Cyanursäure-Derivates (**11**) stimmt in guter Näherung mit der Struktur der symmetrisch trimerisierten Cyanursäure überein. Die C–O-Bindungslängen liegen mit $d(\text{C1–O1}) = 1.268(2) \text{ \AA}$ und $d(\text{C3–O3}) = 1.197(2) \text{ \AA}$ im Bereich einer Doppelbindung (vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{C=O}) = 1.24 \text{ \AA}$)^[260] und stimmen somit gut mit den C–O-Bindungslängen in der Cyanursäure überein ($d(\text{C–O}) = 1.26 \pm 0.05 \text{ \AA}$).^[288] Selbiges ist bei den C–N-Abständen der Fall. Mit $d(\text{C1–N1}) = 1.328(2) \text{ \AA}$ und $d(\text{C3–N3}) = 1.355(2) \text{ \AA}$ liegen diese zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung (vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{C–N}) = 1.46 \text{ \AA}$, $\sum r_{\text{kov}}(\text{C=N}) = 1.27 \text{ \AA}$)^[260] und sind somit teilweise sogar kürzer als die Bindungslängen in der Vergleichsverbindung (vgl. $(\text{HNCO})_3$: $d(\text{C=N}) = 1.34 - 1.36 \text{ \AA}$). Die koordinative Bindung zwischen B1–O1 ist mit $d = 1.559(2) \text{ \AA}$ etwas länger als die Summe der Kovalenzradien (vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{B–O}) = 1.48 \text{ \AA}$).^[260] Die Abstände von N2 zu den C-Atomen des Aromaten sind teilweise deutlich länger als die Summe der Van-der-Waals-Radien (vgl.

$\sum r_{\text{vdW}}(\text{N}\cdots\text{C}) = 3.25 \text{ \AA}$.^[258] Diese liegen zwischen $d(\text{N2}\cdots\text{C5}) = 3.27 \text{ \AA}$ und $d(\text{N2}\cdots\text{C8}) = 3.76 \text{ \AA}$ und weichen somit bis zu 16 % von dem Richtwert ab. Bei der Wahl des gleichen Kriteriums, wie bei dem $\text{HN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukt ($d(\text{N}\cdots\text{C}_{\text{Aromat}}) < 3.7 \text{ \AA}$, vgl. 3.2.2), sind drei Bindungslängen zu lang und es resultiert letztlich ein η^3 -koordinierender Aromat. Auch eine Isomerisierung analog zur Cyanursäure ist denkbar. Das Proton des sekundären Amins kann über eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem zweiten Molekül das Proton austauschen, wodurch eine Imin- und eine Alkoholfunktion entsteht (Schema 30).



Schema 30: Isomerisierung von Cyanursäure und Verbindung 11.

Weitere Versuche ein HNCO -Boran-Addukt zu generieren, bestanden darin, zunächst das Alkalisalz des Cyanato-Tris(pentafluorphenyl)borat herzustellen (Schema 31). Hierfür wird $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und NaNCO in THF suspendiert. Durch Zugabe einer äquivalenten Menge des [15]Krone-5-Ethers lösen sich die Edukte vollständig. Mittels NMR-spektroskopischer Methoden kann die Bildung von zwei vierfachkoordinierten Bor-Spezies nachgewiesen werden. Die ^{11}B -NMR-Resonanzen sind bei $\delta(^{11}\text{B})_{\text{exp}} = -13.1$ und $\delta(^{11}\text{B})_{\text{exp}} = -2.6$ ppm und stimmen somit sehr gut mit den entsprechenden theoretischen Berechnungen überein (Abbildung 31). Für das $[\text{OCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ist eine berechnete ^{11}B -NMR-Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B})_{\text{theo}} = -14.6$ ppm und für das $[\text{NCO-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ von $\delta(^{11}\text{B})_{\text{theo}} = -3.4$ ppm berechnet. Versuche, diese Verbindungen zu kristallisieren, blieben jedoch bisher ohne Erfolg.



Schema 31: Reaktion von NaNCO und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in THF in Anwesenheit von [15]Krone-5.

^{11}B -NMR-Spektrum

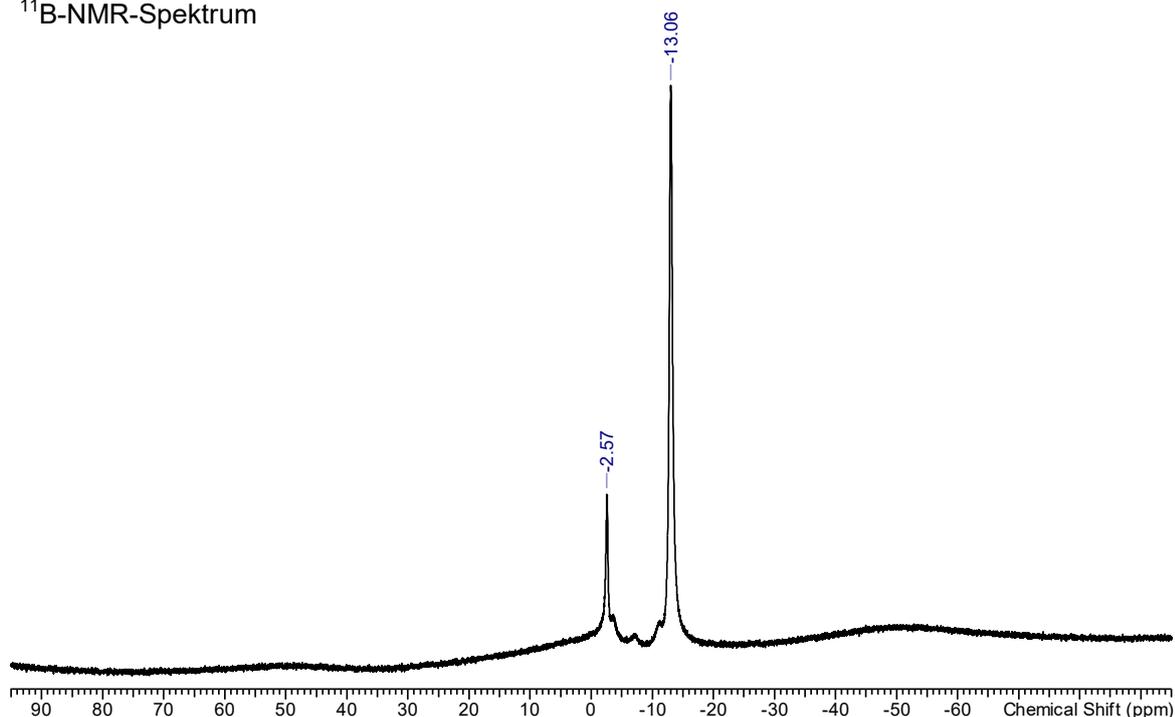
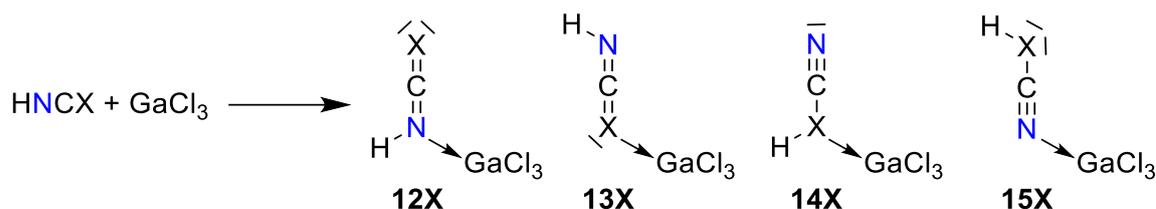


Abbildung 31: ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus NaNCO , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und [15]Krone-5.

Die Generierung von HNCO in Lösung und dessen sofortige Stabilisierung durch die Lewis-Säure bleiben ebenfalls ohne Erfolg. Die HNCO zersetzt sich umgehend oder das Boran bildet ein zu stabiles Addukt mit dem Lösungsmittel. Selbiges ist mit HNCS versucht worden, da dieses vielversprechender schien, Addukte mit den Lewis-Säuren zu bilden. Die Isothiocyansäure ist jedoch so instabil und empfindlich, dass alle bisherigen Versuche diese herzustellen und mittels einer Lewis-Säure abzufangen, gescheitert sind. Die Entstehung von HNCS blieb bei der Reaktion aus oder es ist polymerisiert, bevor das Boran überhaupt in Lösung gegangen ist.

3.3.3 Stabilisierung von HNCO und HNCS mittels GaCl₃

Die Stabilisierung von HNCO, HNCS und deren Isomeren mittels der Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ scheint deutlich schwieriger als zunächst angenommen. Eine zielführendere Alternative kann die Stabilisierung der Pseudohalogenwasserstoffe mittels der Lewis-Säure GaCl₃ sein (Schema 32). Hierfür wurden gleichermaßen theoretische Berechnungen durchgeführt.



Schema 32: Reaktionsschema zur Bildung von HNCX–GaCl₃-Addukten X = O; S.

Auch bei diesen Verbindungen dient der Abstand zwischen Brønsted-Säure und Lewis-Säure, der Ladungsübertrag von der Pseudohalogenwasserstoff-Verbindung auf das Gallium sowie die Reaktionsenthalpie und die Gibbs-Reaktionsenergie als Kriterium für die Beurteilung einer möglichen Adduktbildung (Tabelle 14). Die Ausbildung eines Adduktes anhand des berechneten Ladungstransfers auszumachen, ist überaus schwierig. Denn anders als in den Boran-Addukten, bei denen die Bildung eines Adduktes zu einem deutlichen Ladungstransfer führt ($Q_{\text{Addukt}} = 0.34 - 0.40 e$; $Q_{\text{VdW-Komplex}} = 0.02 - 0.03 e$), liegt der Ladungstransfer bei den Gallium-Verbindungen zwischen $Q_{\text{HNCX} \rightarrow \text{Ga}} = 0.07 - 0.25 e$ für Addukte bzw. VdW-Komplexe und es besteht ein fließender Übergang.

Tabelle 14: Zusammenfassung berechneter Daten zu HNCX–GaCl₃-Addukten (X = O, S).

	$d(\text{Ga-X})^{[a]}$	$Q_{\text{HNCX} \rightarrow \text{Ga}}^{[b]}$	$\Delta_R H^\circ^{[c]}$	$\Delta_R G^\circ^{[c]}$	[h]
12O (1,1-Isomer HN(CO)–Ga)	2.14 ^[d] (10%)	0.142	-16.56	-5.62	✓
13O (1,3-Isomer HNCO–Ga)	2.18 ^[e] (17%)	0.112	-10.65	-0.18	×
14O (1,1-Isomer HO(CN)–Ga)	2.33 ^[e] (25%)	0.073	18.01	27.79	×
15O (1,3-Isomer HOCN–Ga)	2.08 ^[d] (6%)	0.164	3.38	13.47	×
12S (1,1-Isomer HN(CS)–Ga)	2.13 ^[d] (9%)	0.154	-16.97	-5.98	✓
13S (1,3-Isomer HNCS–Ga)	2.56 ^[f] (13%)	0.253	-12.12	-1.22	×
14S (1,1-Isomer HS(CN)–Ga)	2.67 ^[f] (18%)	0.183	-0.27	10.31	×
15S (1,3-Isomer HSCN–Ga)	2.08 ^[d] (7%)	0.161	-13.76	-3.45	✓

[a] Bindungslänge (in Å), X = N, O, S, Prozentuale Abweichung von der Summe der Kovalenzradien; [b] Ladungstransfer von der Säure auf das GaCl₃; [c] Reaktionsenthalpie bzw. Gibbs-Reaktionsenergie bei 298 K für HNCX + GaCl₃ → Addukt (in kcal·mol⁻¹); [d] Ga–N-Abstand (in Å; $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ga-N}) = 1.95 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{vdW}}(\text{Ga} \cdots \text{N}) = 3.42 \text{ \AA}$); [e] Ga–O-Abstand (in Å; $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ga-O}) = 1.87 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{vdW}}(\text{Ga} \cdots \text{O}) = 3.39 \text{ \AA}$); [f] Ga–S-Abstand (in Å; $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ga-S}) = 2.27 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{vdW}}(\text{Ga} \cdots \text{S}) = 3.67 \text{ \AA}$); [h] Ausbildung eines Adduktes möglich.

Die Ausbildung eines Adduktes anhand der Ga-NMR-Verschiebungen festzumachen, ist leider nicht möglich. Ga-NMR-Spektroskopie ist eher ungewöhnlich und selten, obwohl die beiden stabilen Isotope ^{69}Ga (60.1 %) und ^{71}Ga (30.1 %) eine ausreichend gute natürliche Häufigkeit besitzen und auch NMR-aktiv sind. Mit den in der Literatur befindlichen Referenzlinienbreiten von 400 bis 1000 Hz (vgl. ^{11}B 5 Hz; ^{14}N 19 Hz) sind die Signale, auch bei einem chemischen Verschiebungsbereich von fast 1500 ppm, dennoch sehr breit und schwer auszuwerten (vgl. ^{11}B 210 ppm; ^{14}N 900 ppm).^[289] Zudem unterscheiden sich die Ga-NMR-Verschiebungen zwischen Addukt und VdW-Komplex lediglich um 80 ppm, bei einer Skala von bis zu 1500 ppm und die chemische Verschiebung korreliert mit dem Ladungstransfer und besitzt somit ebenfalls einen fließenden Übergang.

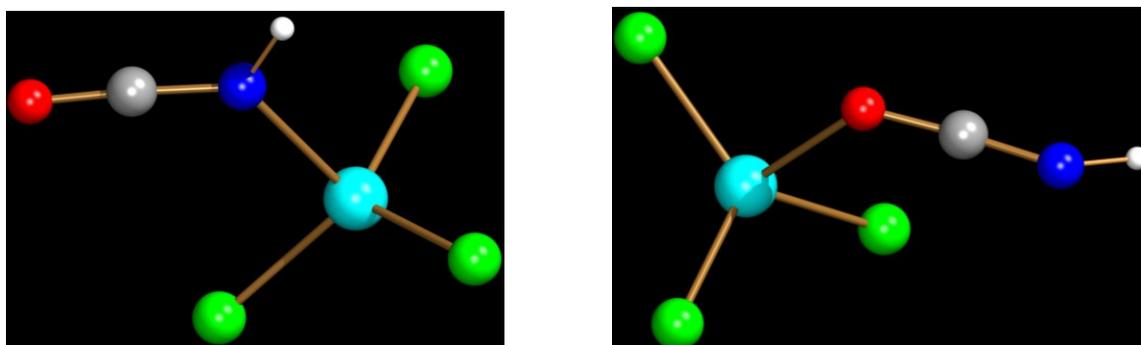


Abbildung 32: Ball-and-Stick-Darstellung der berechneten Molekülstrukturen der HNCO-GaCl_3 -Addukte **120** (1,1) und **130** (1,3); Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Ga1-N1 2.143, N1-C1 1.232, C1-O1 1.143, N1-H1 1.012, Ga1-N1-C1 122.23, N1-C1-O1 175.64, Ga2-O2 2.183, O2-C2 1.180, C2-N2 1.184, N2-H2 1.003, Ga2-O2-C2 122.66, O2-C2-N2 172.79.

Auch hier dient der Abstand zwischen Pseudohalogenwasserstoff-Verbindungen und Lewis-Säure als Kriterium für die Ausbildung einer dominant kovalenten Bindung. Bei den Verbindungen **130**, **140**, **13S** und **14S** handelt es sich mehr um elektrostatische Wechselwirkungen, da die Abstände deutlich kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien sind. Jedoch weichen die X-Ga-Abstände (X = O, S) mindestens 13 % von der Summe der Kovalenzradien ab und somit kann die Ausbildung einer dominant kovalenten Bindung ausgeschlossen werden. Bei den vier verbleibenden Verbindungen handelt es demnach um potenzielle Addukte. Bei HNCO bzw. HOCN ist ein 1,1- (**120**) als auch ein 1,3-Addukt (**150**) möglich (vgl. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukte). Wenn man die Donor-Akzeptor-Abstände als Kriterium heranzieht, können theoretisch die analogen HNCS-Addukte (**12S**, **15S**) gebildet werden. Wie bereits erwähnt, ist eine Einteilung für die Ausbildung eines Adduktes über den Ladungstransfer überaus schwierig. Der Ladungstransfer ist hier stark

von der Elektronegativitätsdifferenz, der Größe der Orbitale und dem damit verbundenen Überlappungsintegral der jeweiligen Atome abhängig.

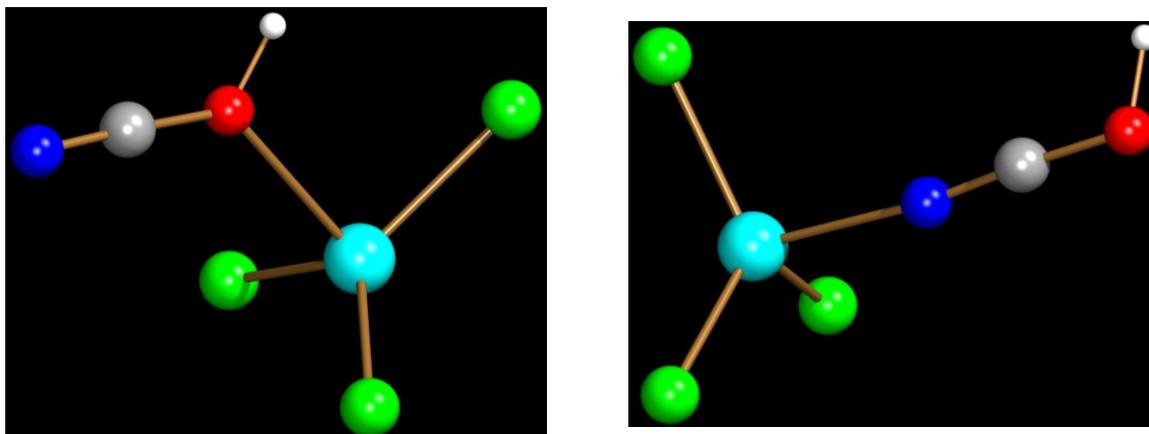


Abbildung 33: Ball-and-Stick-Darstellung der berechneten Molekülstrukturen der HOCN-GaCl_3 -Addukte **140** (1,1) und **150** (1,3); Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Ga1–O1 2.331, O1–C1 1.299, C1–N1 1.150, O1–H1 0.971, Ga1–O1–C1 131.48, O1–C1–N1 177.27, Ga2–N2 2.076, N2–C2 1.145, C2–O2 1.268, O2–H2 0.970, Ga2–N2–C2 172.34, N2–C2–O2 176.41.

Verbindung **150** besitzt einen N–Ga-Abstand von 2.08 Å und ist somit nur 6 % länger als die Summe der Kovalenzradien (vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{N-Ga}) = 1.95 \text{ Å}$)^[260] und besitzt mit $Q_{\text{HOCN} \rightarrow \text{B}} = 0.16 \text{ e}$ einen nicht unerheblichen Ladungstransfer. Doch analog zu Verbindung **100** ist auch hier die Reaktionsenthalpie ($\Delta_{\text{R}}H^\circ(\mathbf{100}) = 9.64$, $\Delta_{\text{R}}H^\circ(\mathbf{150}) = 3.38 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und Gibbs-Reaktionsenergie ($\Delta_{\text{R}}G^\circ(\mathbf{100}) = 20.66$, $\Delta_{\text{R}}G^\circ(\mathbf{150}) = 13.47 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) endotherm bzw. endergonisch und eine Adduktbildung demnach auszuschließen. Somit verbleiben drei Verbindungen (**120**, **12S**, **15S**; Abbildung 32, Abbildung 33, Tabelle 14) bei denen die Adduktbildung theoretisch anhand der berechneten Parameter ablaufen kann. Mit Reaktionsenthalpien von $\Delta_{\text{R}}H^\circ < -13 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und Gibbs-Reaktionsenergie $\Delta_{\text{R}}G^\circ < -3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ sind diese Reaktionen thermodynamisch begünstigt.

Mittels der zuvor diskutierten Berechnungen kann letztlich die Aussage getroffen werden, dass es theoretisch möglich ist, sowohl HNCO als auch HNCS mittels GaCl_3 bzw. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu stabilisieren. HNCO kann mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als auch mit GaCl_3 ein 1,1-Addukt bilden, HNCS bzw. HSCN hingegen mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ein 1,1- bzw. ein 1,3-Addukt. Mit GaCl_3 sind zwei Addukte möglich: ein 1,1-Addukt mit HNCS als auch ein 1,3-Addukt mit HSCN. Allgemein kann festgestellt werden, dass (I) eine Adduktbildung über das N-Atom und (II) eine 1,1-Koordination thermodynamisch bevorzugt sind.

3.4 Berechnete pK_A -Werte von Pseudohalogenwasserstoffen

Die folgende Auswertung erfolgt anhand theoretischer Berechnungen auf M05-2X/6-31+G(d,p)-Niveau unter Standardbedingungen und unter Berücksichtigung der Lösungsmittelkorrekturen (SMD) für H_2O und MeCN.^[223]

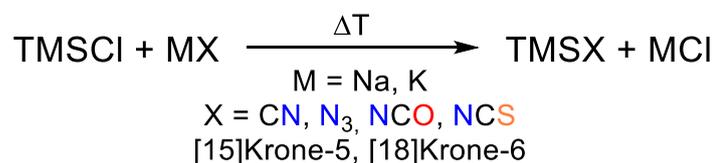
Wie bereits bei dem HCN- bzw. HN_3 -Boran-Addukt diskutiert, führt die Bildung eines Adduktes zu einer theoretischen und experimentellen Erhöhung der Azidität um bis zu 14 pK_A -Einheiten, wodurch eine schwache Säure zu einer sehr starken Säure werden kann, teilweise sogar stärker als wässrige HCl. Bei Wasser ist dieser Effekt sogar noch signifikanter ausgeprägt. Hier führt die Bildung eines Adduktes mit $B(C_6F_5)_3$ dazu, dass der berechnete pK_A -Wert von $pK_{A,H_2O} = 24.6$ auf $pK_{A,H_2O} = -4.5$ sinkt, was fast 30 pK_A -Einheiten entspricht und nun ebenfalls die Azidität von wässriger HCl erreicht. Etwas stärker als bei HCN und HN_3 , aber dennoch nicht so signifikant wie bei H_2O , ist der Effekt bei HNCO und HNCS. Mit $pK_{A,H_2O} = 9.8$ besitzt HNCS fast den gleichen berechneten pK_A -Wert wie HCN und ist demnach eine schwache Säure. HNCO ist mit einem berechneten pK_A -Wert von $pK_{A,H_2O} = 5.4$ eine mittelstarke Säure und mit Essigsäure ($pK_{A,H_2O} = 4.75$) vergleichbar. Die Adduktbildung mit $B(C_6F_5)_3$ führt bei beiden Säuren jedoch zu einer Absenkung um fast 20 pK_A -Einheiten, was darauf schließen lässt, dass das 1,1-HNCO- $B(C_6F_5)_3$ -Addukt ($pK_{A,H_2O} = -14.7$) und 1,1-HNCS- $B(C_6F_5)_3$ -Addukt ($pK_{A,H_2O} = -8.1$) nun im Bereich einer Supersäure ($pK_{A,H_2O}[H_3O][SbF_6] = -17$) liegt. Die Ausbildung von Addukten mit der Lewis-Säure $GaCl_3$ führt dazu, dass die Azidität nochmal um bis zu einer pK_A -Einheit im Vergleich zu den Boran-Addukten sinkt. Generell kann demzufolge geschlussfolgert werden, dass die Bildung eines Adduktes zwischen einer Brønsted- und Lewis-Säure zu einer signifikanten Erhöhung der Azidität der Brønsted-Säure führt (Tabelle 15).

Tabelle 15: Berechnete (Literatur) pK_A -Werte (M05-2X/6-31+G(d,p)/scrf(H₂O,MeCN)).

Säure	Gasphase	pK_A	
		MeCN	H ₂ O
HCl	235.7 (237.4)	7.2 (10.3)	-3.9 (-7)
H ₂ O	282.8 (279.5)	48.7	24.6 (15.7)
H ₂ O-B(C ₆ F ₅) ₃	204.9	5.8	-4.5
HCN	249.1 (251.2)	21.4	10.9 (9.2)
HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	202.6	6.9	-3.2
HCN-GaCl ₃	206.6	5.4	-4.5
HN ₃	244.1 (246.1)	18.5	6.8 (4.8)
HN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)	201.8	3.8	-7.1
HN ₃ -GaCl ₃ (1,1-Isomer)	205.8	1.6	-8.7
H(C ₆ F ₅)N-B(C ₆ F ₅) ₂	227.6	26.9	15.8
HNCO	244.1 (245.5)	19.4	5.4 (3.9)
HNCO-B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)	193.4	-3.7	-14.7
HNCO-GaCl ₃ (1,1-Isomer)	198.1	-4.1	-15.1
HNCS	229.7 (233.0)	-1.4	9.8 (-1.3)
HNCS-B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)	190.3	-18.1	-8.1
HNCS-GaCl ₃ (1,1-Isomer)	194.7	-17.8	-7.4

3.5 Stabilisierung von Trimethylsilylpseudohalogenen

Im Verhältnis zu den Pseudohalogenwasserstoffen ist die Darstellung der silylierten Analoga bemerkenswert einfach und gut für alle klassischen Pseudohalogene durchzuführen. Die Zugabe von Trimethylsilylchlorid TMSCl zu einem Alkali-Pseudohalogen-Salz MX führt zur Bildung einer Suspension. Dabei wird das Alkali-Salz im leichten Überschuss eingesetzt, um einen vollständigen Umsetz zu gewährleisten. Durch Zugabe einer katalytischen Menge des entsprechenden Kronethers wird die Metathesereaktion katalysiert, wodurch ein Chlorid-Pseudohalogen-Austausch stattfindet (Schema 33). Nach dem Erhitzen der Suspension für mehrere Stunden zum Rückfluss, kann das Produkt durch fraktionierte Destillation und Umkondensieren aufgereinigt und mit einer nahezu 100 %igen Ausbeute erhalten werden.



Schema 33: Darstellung von Trimethylsilylpseudohalogenen.

3.5.1 Addukte von Trimethylsilylcyanid und Trimethylsilylazid

Aufgrund der hohen Instabilität in Bezug auf die Zersetzung oder Polymerisation der Pseudohalogenwasserstoffe bzw. der bisher isolierten Addukte, ist die Verwendung der analogen Trimethylsilyl-Spezies naheliegend. Diese besitzen, wie bereits in der Einleitung dargelegt, eine deutlich höhere Stabilität in Bezug auf Folgereaktionen oder der Polymerisation. Die physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich zumeist deutlich von den protonierten Verbindungen, was die TMS-Verbindung deutlich handhabbarer macht. Aber dennoch besteht eine hohe Übereinstimmung in den chemischen Eigenschaften beider Verbindungsklassen. Während die synthetisierten Verbindungen **2** und **3H** sehr instabil sind und sich bereits bei Temperaturen oberhalb von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzen bzw. weiterreagieren, ist es in den vergangenen Jahren gelungen, eine ganze Reihe an Trimethylsilylcyanid-Addukten zu isolieren und charakterisieren.^[243-247] Wie bereits in dieser Arbeit in Kapitel 0 erläutert, ist es zudem gelungen, erstmals ein $\text{TMSN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukt **3TMS** herzustellen, zu charakterisieren und ferner noch zu bestätigen, dass dieses eine deutlich höhere Stabilität in Bezug auf die Folgereaktion besitzt als die analoge Protonenverbindung (**3H**). Auch die Stabilisierung mittels anderer Lewis-Säuren (z.B.

GaCl₃, BBr₃, SnCl₄) konnte von anderen Arbeitsgruppen hinreichend untersucht und bestätigt werden.^[248-251]

Tabelle 16: Zusammenfassung berechneter Daten zu TMSX-LS-Addukten (X = CN, N₃; LS = B(C₆F₅)₃, GaCl₃).

	$d(\text{LS}-\text{Y})^{[a]}$	$Q_{\text{TMSX} \rightarrow \text{LS}}^{[b]}$	$\Delta_{\text{R}}G^{\circ [c]}$
16B (TMSCN-B(C₆F₅)₃)	1.57 ^[d] (1%)	0.413	-7.86
17B (TMSNC-B(C₆F₅)₃)	1.59 ^[e] (-1%)	0.583	-14.16
16Ga (TMSCN-GaCl₃)	2.05 ^[f] (5%)	0.177	-12.13
17Ga (TMSNC-GaCl₃)	2.10 ^[g] (6%)	0.288	-12.17
3TMS (TMSN₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer))	1.67 ^[d] (7%)	0.379	-4.37
18B (TMSN₃-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer))	1.68 ^[d] (8%)	0.396	4.44
19Ga (TMSN₃-GaCl₃ (1,1-Isomer))	2.09 ^[f] (7%)	0.170	-12.56
18Ga (TMSN₃-GaCl₃ (1,3-Isomer))	2.11 ^[f] (8%)	0.168	-2.65

[a] Bindungslänge (in Å, Y = C, N, LS = B(C₆F₅)₃, GaCl₃); [b] Ladungstransfer von der TMS-Spezies auf die Lewis-Säure (X = CN, N₃, LS = B(C₆F₅)₃, GaCl₃); [c] Gibbs-Reaktionsenergie bei Standardbedingungen für TMSX + LS → Addukt (in kcal·mol⁻¹, X = CN, N₃, LS = B(C₆F₅)₃, GaCl₃); [d] B-N-Abstand (in Å; $\sum r_{\text{kov}}(\text{B}-\text{N}) = 1.56 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{vdW}}(\text{B} \cdots \text{N}) = 3.47 \text{ \AA}$); [e] B-C-Abstand (in Å; $\sum r_{\text{kov}}(\text{B}-\text{C}) = 1.60 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{vdW}}(\text{B} \cdots \text{C}) = 3.62 \text{ \AA}$); [f] Ga-N-Abstand (in Å; $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ga}-\text{N}) = 1.95 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{vdW}}(\text{Ga} \cdots \text{N}) = 3.42 \text{ \AA}$); [g] Ga-C-Abstand (in Å; $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ga}-\text{C}) = 1.99 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{vdW}}(\text{Ga} \cdots \text{C}) = 3.57 \text{ \AA}$).

Die Strukturen und thermischen Korrekturen der folgenden Verbindungen wurden mittels PBE0-D3BJ/def2-TZVP optimiert bzw. berechnet. Für eine bessere Abschätzung der Energie, wurden diese mittels Single-Point-Berechnung auf DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPP nochmals berechnet und die thermischen Korrekturen addiert. Für NMR-Verschiebungen und NBO-Analysen wird auf die kleinere und weniger aufwendige Kombination von Basissatz und Methode PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p) zurückgegriffen.

Ein Addukt aus TMSCN und B(C₆F₅)₃ lässt sich durch eine Umsetzung in Toluol erhalten. Die zunächst suspendierte Lewis-Säure löst sich nach der Zugabe von TMSCN vollständig auf und durch Abkühlen der Lösung auf -20 °C können geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die experimentellen Beobachtungen können mittels der berechneten Daten hinreichend genau bestätigt werden. So bildet TMSCN mit B(C₆F₅)₃ im Experiment ausschließlich das Trimethylsilylisonitril TMSNC-B(C₆F₅)₃-Addukt (**17B**; Abbildung 34).^[246] Die Berechnungen sprechen jedoch grundsätzlich dafür, dass sich auch das TMSCN-B(C₆F₅)₃-Addukt (**16B**) bilden kann. Denn die Bildung von **16B** ist mit $\Delta_{\text{R}}G^{\circ} = -7.86 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ exergonisch, doch **17B** ist im Vergleich zu **16B** nochmals um $\Delta\Delta_{\text{R}}G^{\circ} = 6.30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ begünstigt. Die Bindungslängen sind in beiden Verbindungen innerhalb der Summe der Kovalenzradien (**16B**:

$d_{\text{ber.}}(\text{B-N}) = 1.57$, vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{B-N}) = 1.56$; **17B**: $d_{\text{ber.}}(\text{B-C}) = 1.59$, vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{B-C}) = 1.60 \text{ \AA}$; Tabelle 16),^[260] wobei der experimentelle C-B-Abstand mit 1.62 \AA nur geringfügig davon abweicht. Verbindung **17B** besitzt zudem eine nahezu lineare Struktur, die sehr gut mit den theoretischen Berechnungen übereinstimmt ($\angle_{\text{exp}}(\text{Si1-N1-C1}) = 166^\circ$, $\angle_{\text{ber}}(\text{Si-N-C}) = 177^\circ$; $\angle_{\text{exp}}(\text{N1-C1-B1}) = 178^\circ$, $\angle_{\text{ber}}(\text{N-C-B}) = 172^\circ$). Darüber hinaus besitzen beide Addukte einen signifikanten Ladungstransfer auf das Boran ($Q_{\text{TMSCN} \rightarrow \text{B}}(\text{16B}) = 0.40$, $Q_{\text{TMSNC} \rightarrow \text{B}}(\text{17B}) = 0.58 e$), was für eine deutliche Wechselwirkung spricht und sich in einer erheblichen Hochfeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Resonanz widerspiegelt ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: $\delta(^{11}\text{B}) = 59.8 \text{ ppm}$; **17B**: $\delta_{\text{exp}}(^{11}\text{B}) = -22.0 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{ber}}(^{11}\text{B}) = -23.9 \text{ ppm}$). Auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist der Einfluss der Adduktbildung deutlich zu erkennen. So führt diese im Gegensatz zur Hochfeldverschiebung im ^{11}B -NMR zu einer vergleichbaren Tieffeldverschiebung (TMSCN: $\delta(^{29}\text{Si}) = -11.2 \text{ ppm}$; **17B**: $\delta_{\text{exp}}(^{29}\text{Si}) = 25.0 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{ber}}(^{29}\text{Si}) = 21.1 \text{ ppm}$). Das Addukt **17B** besitzt im Vergleich zu **2** eine erhebliche thermische Stabilität, da es sich erst oberhalb von $155 \text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt (vgl. $T_{\text{zer}}(\text{2}) < 0 \text{ }^\circ\text{C}$).

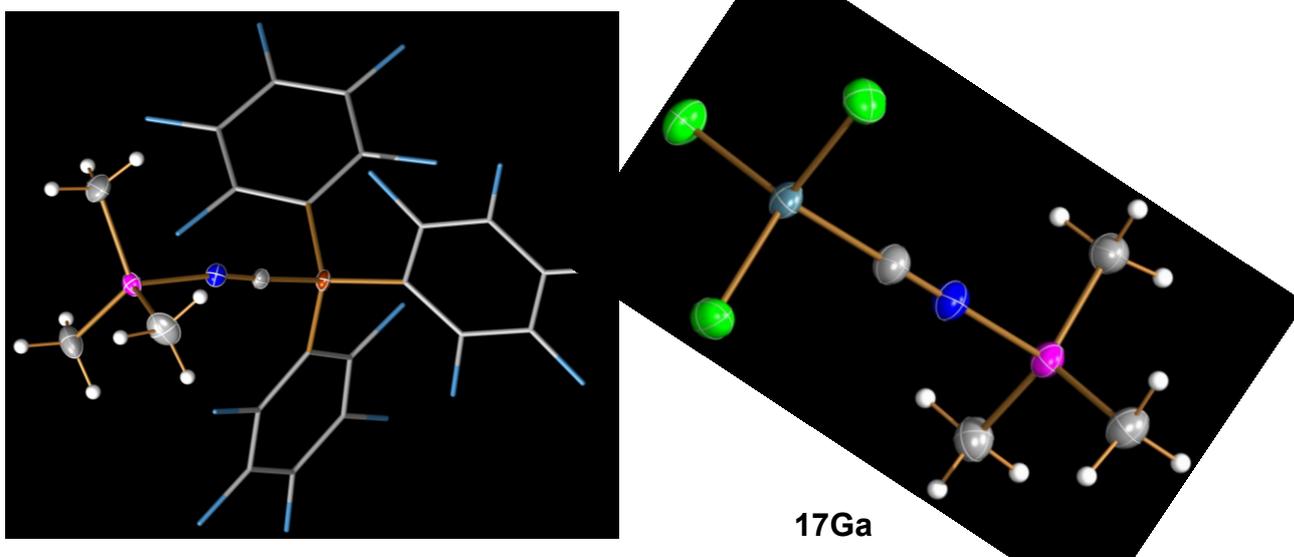


Abbildung 34: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **17B** und **17Ga** im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in \AA) und -winkel (in $^\circ$): Si1-N1 1.822(2), N1-C1 1.148(2), C1-B1 1.617(2), Si1-N1-C1 165.9(2), N1-C1-B1 177.8(2), Si2-N2 1.858(3), N2-C2 1.141(4), C2-Ga1 2.029(4), Si2-N2-C2 180.000(1), N2-C2-Ga1 180.000(1).^[247]

C. Hering gelang 2013 die Isolierung eines TMSCN-GaCl₃-Adduktes. Dies bestand aus einem Gemisch von Nitril- (**16Ga**) und Isonitril-Addukt (**17Ga**) im Verhältnis von 23 % zu 77 % und fiel als Nebenprodukt bei der Herstellung eines Isoselenocyanato substituierten Phosphoniumkations an (Abbildung 34).^[247] Auch hier bestätigen die Berechnungen das Experiment. Der berechnete Ga-N- als auch der Ga-C-Abstand stimmt sehr gut mit der

Summe der Kovalenzradien überein und korreliert mit der experimentellen Struktur (**16Ga**: $d_{\text{exp.}}(\text{Ga-N}) = 2.05$, $d_{\text{ber.}}(\text{Ga-N}) = 2.05$, vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ga-N}) = 1.95$; **17Ga**: $d_{\text{exp.}}(\text{Ga-C}) = 2.03$, $d_{\text{ber.}}(\text{Ga-C}) = 2.10$, vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ga-C}) = 1.99 \text{ \AA}$; Tabelle 17).^[260] Beide Addukte verfügen mit $\Delta_R G^\circ(\mathbf{16Ga}) = -12.13 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta_R G^\circ(\mathbf{17Ga}) = -12.17 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ über nahezu identische exergonische Gibbs-Reaktionsenergien und sind demnach in der Bindungsbildung nicht zu unterscheiden. Lediglich in Bezug auf den Ladungstransfer unterscheiden sich die Addukte. Mit $Q_{\text{TMSNC}\rightarrow\text{Ga}} = 0.29 \text{ e}$ überträgt das TMSNC deutlich mehr Elektronendichte auf die Lewis-Säure als das TMSCN mit $Q_{\text{TMSCN}\rightarrow\text{Ga}} = 0.17 \text{ e}$, was jedoch auf die unterschiedlichen Elektronegativitäten der Bindungspartner zurückzuführen ist. Das GaCl_3 -Addukt ist im Verhältnis zum $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukt deutlich instabiler und zersetzt sich innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur, was die weitere Analytik erschwert.

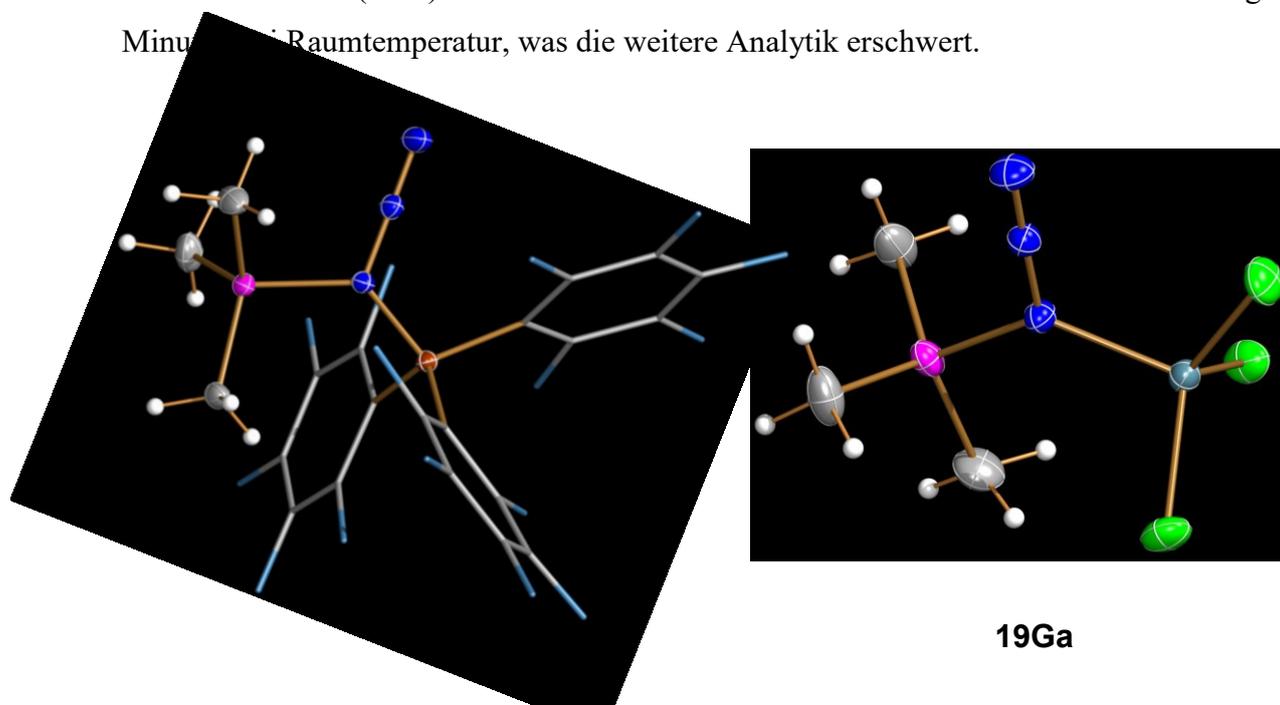


Abbildung 35: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **3TMS** und **19Ga** im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in \AA) und -winkel (in $^\circ$): B1-N1 1.648(2), N1-N2 1.259(2), N2-N3 1.117(2), N1-Si1 1.874(2), B1-N1-N2 116.65(9), N1-N2-N3 179.6(2), B1-N1-Si1 129.20(7), Ga1-N4 1.999(2), N4-N5 1.261(2), N5-N6 1.116(2), N4-Si2 1.854(2), Ga1-N4-N5 115.2(2), N4-N5-N6 178.6(2), Ga1-N4-Si2 128.72(7).

Auch das Trimethylsilylazid ließ sich mittels GaCl_3 und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ stabilisieren und isolieren (Abbildung 35). Die theoretischen Berechnungen stimmen auch hier sehr gut mit dem Experiment überein (Tabelle 16). Die strukturellen Eigenschaften der möglichen $\text{TMSN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ - (**3TMS**, **18B**) bzw. $\text{TMSN}_3\text{-GaCl}_3$ -Addukte (**19Ga**, **18Ga**) (1,1- und 1,3-Isomer) ähneln sich sehr. So sind die B-N-Abstände bzw. die Ga-N-Abstände geringfügig länger als die Summe der Kovalenzradien, sind untereinander vergleichbar und

die Ausbildung einer dominant kovalenten Bindung ist naheliegend. Der Elektronentransfer vom Stickstoff zum Bor ist in den Addukten mit $Q_{\text{N1} \rightarrow \text{B}}(\mathbf{3TMS}) = 0.38 \text{ e}$ und $Q_{\text{N3} \rightarrow \text{B}}(\mathbf{18B}) = 0.40 \text{ e}$ im selben Bereich, wobei dieser in den theoretischen Gallium-Addukten mit jeweils $Q_{\text{N1/3} \rightarrow \text{Ga}}(\mathbf{19Ga}, \mathbf{18Ga}) = 0.17 \text{ e}$ sogar identisch ist. Entscheidend ist bei diesen Addukten ebenfalls die Gibbs-Reaktionsenergie. Die Bildung des 1,1-Adduktes (**3TMS**) ist mit $\Delta_{\text{R}}G^{\circ} = -7.86 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ exergonisch und mit $\Delta\Delta_{\text{R}}G^{\circ} = 8.81 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zum 1,3-Addukt (**18B**) bevorzugt. Ein ähnliches Ergebnis liefern die Berechnungen zu den TMSN₃-GaCl₃-Addukten. Sowohl die Bildung des 1,1- als auch des 1,3-Adduktes besitzt eine exergonische Reaktionsenergie, doch mit $\Delta_{\text{R}}G^{\circ} = -12.56 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist das 1,1-Addukt **19Ga** im Vergleich zu **18Ga** deutlich bevorzugt ($\Delta\Delta_{\text{R}}G^{\circ} = 9.91 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Auch hier ist das Ga-Addukt (**19Ga**) deutlich instabiler als als Boran-Addukt (**3TMS**) und zersetzt sich innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur.

3.5.2 Adduktstabilisierung von Trimethylsilylisocyanat

Bei den TMSN₃⁻ und TMSCN–Lewis-Säuren-Addukten stimmen die theoretischen Berechnungen mit den experimentellen Daten sehr gut überein. Aufgrund der bisherigen Schwierigkeiten, HNCO bzw. HNCS zu stabilisieren, besteht das Ziel im Folgenden darin, Addukte mit den „großen Protonen“-Analoga herzustellen. Um anfangs eine Vorstellung über die Reaktivität zu erhalten, sind auch hier theoretische Berechnungen durchgeführt worden. Die thermodynamischen Ergebnisse der Berechnungen ähneln denen der Protonen-Spezies stark (vgl. Tabelle 13/Tabelle 17, Tabelle 14/Tabelle 18).

Tabelle 17: Zusammenfassung berechneter Daten zu TMSNCO–LS-Addukten (LS = B(C₆F₅)₃, GaCl₃).

	d(LS–X) ^[a]	¹¹ B-NMR ^[b]	Q _{TNCO→LS} ^[c]	Δ _R H ^o ^[d]	Δ _R G ^o ^[d]	[i]
20B (1,1-Isomer TN(CO)–B)	1.69 ^[e] (8%)	-5.2	0.359	-11.00	5.16	✓
21B (1,3-Isomer TNCO–B)	3.01 ^[f] (103%)	49.3	0.034	-7.85	4.88	×
22B (1,1-Isomer TO(CN)–B)	3.55 ^[f] (104%)	51.3	0.001	11.16	23.82	×
23B (1,3-Isomer TOCN–B)	1.57 ^[e] (1%)	-13.3	0.430	-4.89	9.07	✓
20Ga (1,1-Isomer TN(CO)–Ga)	2.11 ^[g] (8%)		0.150	-20.33	-6.21	✓
21Ga (1,3-Isomer TNCO–Ga)	2.10 ^[h] (78%)		0.134	-16.99	-4.18	×
22Ga (1,1-Isomer TO(CN)–Ga)	2.21 ^[h] (17%)		0.094	6.53	20.16	×
23Ga (1,3-Isomer TOCN–Ga)	2.01 ^[g] (1%)		0.190	-9.41	3.85	✓

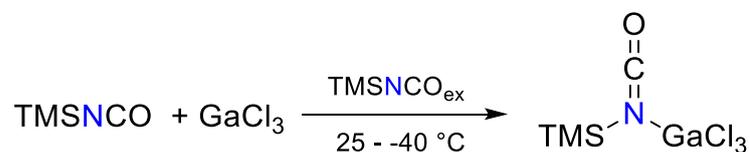
[a] Bindungslänge (in Å), LS = B(C₆F₅)₃, GaCl₃, X = O, N, Prozentuale Abweichung von der Summe der Kovalenzradien; [b] ¹¹B-NMR-Verschiebung (in ppm), berechnete ¹¹B-NMR-Verschiebung von B(C₆F₅)₃ 52.9 ppm; [c] Ladungstransfer von der TMS-Verbindung auf LS = B(C₆F₅)₃, GaCl₃; [d] Reaktionsenthalpie bzw. Gibbs-Reaktionsenergie bei 298 K für TMSNCO + LS → Addukt (in kcal·mol⁻¹, LS = B(C₆F₅)₃, GaCl₃); [e] B–N-Abstand (in Å; ∑r_{kov}(B–N) = 1.56 Å; ∑r_{vdw}(B···N) = 3.47 Å); [f] B–O-Abstand (in Å; ∑r_{kov}(B–O) = 1.48 Å; ∑r_{vdw}(B···O) = 3.44 Å); [g] Ga–N-Abstand (in Å; ∑r_{kov}(Ga–N) = 1.95 Å; ∑r_{vdw}(Ga···N) = 3.42 Å); [h] Ga–O-Abstand (in Å; ∑r_{kov}(Ga–O) = 1.87 Å; ∑r_{vdw}(Ga···O) = 3.39 Å); [i] Ausbildung eines Adduktes möglich.



Schema 34: Versuchte Synthese zur Bildung eines TMSNCO–B(C₆F₅)₃-Adduktes (**20B**).

TMSNCO kann anhand der berechneten strukturellen (B–N-Abstand) und elektronischen (Q_{TMSNCO→B(C₆F₅)₃}) Eigenschaften theoretisch zwei Addukte mit der Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ bilden (1,1-TMSNCO–B(C₆F₅)₃ (**19B**) bzw. 1,3-TMSOCN–B(C₆F₅)₃ (**22B**)), was mit den berechneten NMR-Verschiebungen des ¹¹B-Kerns korreliert (Tabelle 17). Die berechneten

N–B-Bindungslängen weichen nur geringfügig von der Summe der Kovalenzradien ab (**19B**: $d_{\text{ber.}}(\text{B–N}) = 1.69$, **22B**: $d_{\text{ber.}}(\text{B–N}) = 1.57$, vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{B–N}) = 1.56 \text{ \AA}$)^[260] und besitzen einen Ladungstransfer von $Q_{\text{TMSN}(\text{CO})\rightarrow\text{B}(\mathbf{19B})} = 0.36 e$ bzw. $Q_{\text{TMSOCN}\rightarrow\text{B}(\mathbf{22B})} = 0.43 e$, was definitiv für die Ausbildung einer dominant kovalenten Bindung spricht. Die Reaktionsenthalpien der beiden theoretischen Addukte sind exotherm, jedoch resultiert für die Bildung unter Standardbedingungen eine endergonische Gibbs-Reaktionsenergie von $\Delta_{\text{R}}G^{\circ}(\mathbf{19B}) = 5.16 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta_{\text{R}}G^{\circ}(\mathbf{22B}) = 9.07 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, was das Experiment bestätigt (Schema 34). Denn eine ganze Reihe an Versuchen ein TMSNCO–B(C₆F₅)₃-Addukt nachzuweisen, sind bisher gescheitert. Weder der Nachweis mittels spektroskopischer Methoden, noch eine Kristallisation war bisher erfolgreich.



Schema 35: Reaktionsschema zur Bildung eines 1,1-TMSNCO-GaCl₃-Adduktes (**20Ga**).

Im Gegensatz zu der Umsetzung von TMSNCO mit B(C₆F₅)₃ ist es gelungen, im Experiment ein GaCl₃-Addukt zu isolieren (Schema 35). GaCl₃ wird mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt und in TMSNCO gelöst. Durch langsames Abkühlen auf –40 °C können Kristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalytik eignen, erhalten werden (Abbildung 36). Auch hier bestätigen die quantenchemischen Berechnungen das Experiment. Denn anhand der Berechnungen wären zwei Addukte theoretisch möglich. Zum einen das experimentell beobachtete 1,1-Addukt (**20Ga**), als auch das theoretische 1,3-Addukt von TMSOCN und GaCl₃ (**23Ga**; vgl. Stabilisierung von HNCO Kapitel 3.3.3). Im Gegensatz zu Addukt **17O** ist die Adduktbildung von **23Ga** exotherm, besitzt jedoch ebenfalls eine endergonische Gibbs-Reaktionsenergie ($\Delta_{\text{R}}H^{\circ}(\mathbf{23Ga}) = -9.41$, $\Delta_{\text{R}}G^{\circ}(\mathbf{23Ga}) = 3.85 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Hingegen ist die Bildung von **20Ga** mit $\Delta_{\text{R}}G^{\circ}(\mathbf{20Ga}) = -6.21 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich exergonisch. Mit $d_{\text{exp.}}(\text{Ga–N}) = 2.02 \text{ \AA}$ ist dieser Abstand kürzer als in der berechneten Struktur $d_{\text{ber.}}(\text{Ga–N}) = 2.11 \text{ \AA}$ und weicht nur geringfügig von der Summe der Kovalenzradien ab (vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{Ga–N}) = 1.95 \text{ \AA}$)^[260] was eindeutig für das Vorhandensein einer dominant kovalenten Bindung spricht. Der Si–N-Abstand besitzt mit $d_{\text{exp.}}(\text{Si–N}) = 1.86 \text{ \AA}$ eine geringe Abweichung zum berechneten Abstand und Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{ber.}}(\text{Si–N}) = 1.84$, vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{Si–N}) = 1.87 \text{ \AA}$)^[260]. Der C–N-Abstand befindet sich im Bereich einer

Doppelbindung ($d_{\text{exp.}}(\text{N}-\text{C}) = 1.23$, vgl. $d_{\text{ber.}}(\text{N}-\text{C}) = 1.23$, $\sum r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{C}) = 1.27 \text{ \AA}$),^[260] wohingegen sich der C–O-Abstand eher im Bereich einer Dreifachbindung befindet ($d_{\text{exp.}}(\text{C}-\text{O}) = 1.15$, vgl. $d_{\text{ber.}}(\text{C}-\text{O}) = 1.15$, $\sum r_{\text{kov}}(\text{C}\equiv\text{O}) = 1.13 \text{ \AA}$).^[260] Die geringe Abweichung von der Gasphasenstruktur ist auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen. Der mittels DFT-Methoden ermittelte Ladungstransfer beträgt $Q_{\text{N}\rightarrow\text{Ga}}(\mathbf{20Ga}) = 0.15 \text{ e}$ und besitzt somit den zweitgrößten Ladungstransfer von den möglichen Addukten ($Q_{\text{N}\rightarrow\text{Ga}}(\mathbf{23Ga}) = 0.19 \text{ e}$). Jedoch ist die freie Gibbs-Reaktionsenergie zur Bildung des 1,3-TMSOCN-GaCl-Adduktes mit $\Delta_{\text{R}}G^{\circ}(\mathbf{23Ga}) = 3.85 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ endergonisch und wird demnach bei Raumtemperatur nicht ablaufen. Mit $\Delta_{\text{R}}G^{\circ}(\mathbf{20Ga}) = -6.21 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist die Bildung des 1,1-Adduktes deutlich bevorzugt und bestätigt das Experiment. Das Addukt ist überaus schwer zu handhaben, da es sich schon bei Temperaturen um $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb weniger Minuten zersetzt. Die Kristalle, die zur Einkristall-Röntgenstrukturanalytik verwendet wurden, werden anschließend Raman-spektroskopisch untersucht. Durch die Adduktbildung wird die Bindung CN- als auch die CO-Bindung verkürzt, was zu einer Beeinflussung der Streckschwingungen führt. Der Einfluss auf die CN-Streckschwingung ist mit einer Verschiebung von $\Delta\nu_{\text{CN}} \approx 20 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. $\nu_{\text{CN}}(\text{TMSNCO}) = 2270$, $\nu_{\text{CN}}(\mathbf{20Ga}) = 2253 \text{ cm}^{-1}$) gering ausgeprägt. Die CO-Streckschwingung hingegen erfährt eine deutliche Beeinflussung $\Delta\nu_{\text{CO}} \approx 120 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. $\nu_{\text{CO}}(\text{TMSNCO}) = 1437$, $\nu_{\text{CO}}(\mathbf{20Ga}) = 1317 \text{ cm}^{-1}$), was im Gegensatz zu der Verkürzung der Bindung für eine Schwächung der Bindung steht.

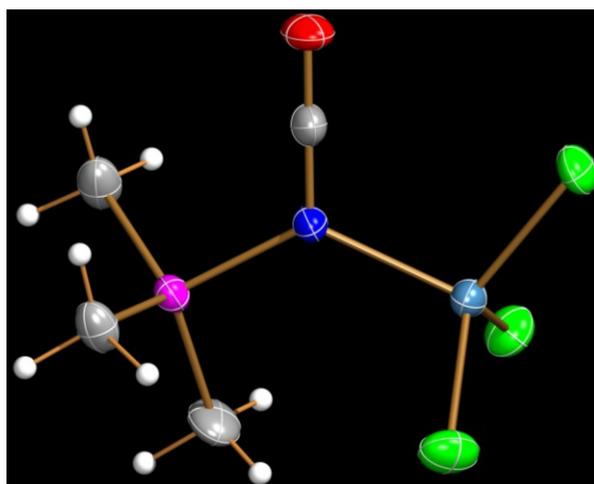


Abbildung 36: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **20Ga** im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Ga1–N1 2.019(2), N1–C1 1.229(4), C1–O1 1.153(4), N1–Si1 1.861(3), Ga1–N1–C1 114.5(2), Si1–N1–C1 119.6(2), N1–C1–O1 179.6(4).

3.5.3 81Adduktstabilisierung von Trimethylsilylisothiocyanat

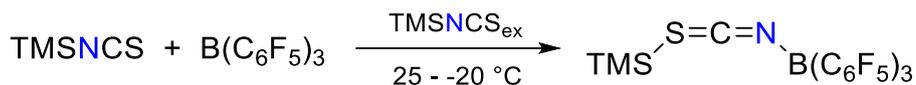
Analog zum TMSNCO wurden auch für das TMSNCS vier Verbindungen mit $B(C_6F_5)_3$ berechnet (Tabelle 18). Bei der Wahl des gleichen Kriteriums wie bei den vorherigen Auswertungen ($d_{\text{ber.}}(B-X) < 1.10 \cdot \sum r_{\text{kov}}(B-X)$; $X = N, S$) ist die Ausbildung einer dominant kovalenten Bindung bei zwei Verbindungen möglich (**24B**: $d_{\text{ber.}}(B-N) = 1.69$, **27B**: $d_{\text{ber.}}(B-N) = 1.57$, vgl. $\sum r_{\text{kov}}(B-N) = 1.56 \text{ \AA}$; Tabelle 18).^[260] Mit $Q_{\text{TMSN}(\text{CS})\rightarrow\text{B}(\mathbf{24B})} = 0.36 \text{ e}$ bzw. $Q_{\text{TMSSCN}\rightarrow\text{B}(\mathbf{27B})} = 0.41 \text{ e}$, besitzen beide Addukte einen nicht unerheblichen Ladungstransfer, was sich in der ^{11}B -NMR-Resonanz widerspiegelt ($\delta(\mathbf{24B}) = -3.8$, $\delta(\mathbf{27B}) = -13.1$, vgl. $\delta(B(C_6F_5)_3) = 52.9 \text{ ppm}$) und deutlich für die Ausbildung einer Bindung spricht. Analog zum TMSNCO besitzen auch die berechneten Addukte für TMSNCS und $B(C_6F_5)_3$ eine exotherme Reaktionsenthalpie. Jedoch resultiert unter Standardbedingungen eine endergonische Gibbs-Reaktionsenergie von $\Delta_R G^\circ(\mathbf{24B}) = 6.37 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta_R G^\circ(\mathbf{27B}) = 5.72 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabelle 18: Zusammenfassung berechneter Daten zu TMSNCS-LS-Addukten (LS = $B(C_6F_5)_3$, $GaCl_3$).

	$d(\text{LS-X})^{[a]}$	^{11}B - NMR ^[b]	$Q_{\text{TNCS}\rightarrow\text{LS}}^{[c]}$	$\Delta_R H^\circ^{[d]}$	$\Delta_R G^\circ^{[d]}$	$^{[i]}$
24B (1,1-Isomer TN(CS)-B)	1.69 ^[e] (8%)	-3.8	0.357	-9.63	6.37	✓
25B (1,3-Isomer TNCS-B)	3.34 ^[f] (78%)	19.8	0.349	-9.02	3.85	×
26B (1,1-Isomer TS(CN)-B)	2.19 ^[f] (17%)	48.2	0.039	11.92	26.28	×
27B (1,3-Isomer TSCN-B)	1.57 ^[e] (1%)	-13.1	0.411	-8.30	5.72	✓
24Ga (1,1-Isomer TN(CS)-Ga)	2.12 ^[g] (9%)		0.152	-17.95	-4.23	✓
25Ga (1,3-Isomer TNCS-Ga)	2.49 ^[h] (9%)		0.303	-18.66	-5.95	✓
26Ga (1,1-Isomer TS(CN)-Ga)	2.53 ^[h] (11%)		0.237	1.14	14.08	×
27Ga (1,3-Isomer TSCN-Ga)	2.02 ^[g] (4%)		0.303	-11.79	0.94	✓

[a] Bindungslänge (in \AA), LS = $B(C_6F_5)_3$, $GaCl_3$, X = S, N, Prozentuale Abweichung von der Summe der Kovalenzradien; [b] ^{11}B -NMR-Verschiebung (in ppm), berechnete ^{11}B -NMR-Verschiebung von $B(C_6F_5)_3$ 52.9 ppm; [c] Ladungstransfer von der TMS-Verbindung auf LS = $B(C_6F_5)_3$, $GaCl_3$; [d] Reaktionsenthalpie bzw. Gibbs-Reaktionsenergie bei 298 K für TMSNCS + LS \rightarrow Addukt (in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, LS = $B(C_6F_5)_3$, $GaCl_3$); [e] B-N-Abstand (in \AA ; $\sum r_{\text{kov}}(B-N) = 1.56 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{vdW}}(B\cdots N) = 3.47 \text{ \AA}$); [f] B-S-Abstand (in \AA ; $\sum r_{\text{kov}}(B-S) = 1.88 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{vdW}}(B\cdots S) = 3.72 \text{ \AA}$); [g] Ga-N-Abstand (in \AA ; $\sum r_{\text{kov}}(Ga-N) = 1.95 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{vdW}}(Ga\cdots N) = 3.42 \text{ \AA}$); [h] Ga-S-Abstand (in \AA ; $\sum r_{\text{kov}}(Ga-S) = 2.27 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{vdW}}(Ga\cdots S) = 3.67 \text{ \AA}$), [i] Ausbildung eines Adduktes möglich.

Sowohl bei dem 1,3-Addukt von TMSNCS mit $B(C_6F_5)_3$ (**25B**), als auch dem 1,1-Addukt mit TMSSCN mit $B(C_6F_5)_3$ (**26B**) weichen die Bindungslängen um mehr als 15 % von der Summe der Kovalenzradien ab und die Ausbildung einer dominant kovalenten Bindung ist demnach auszuschließen. Auch der Ladungstransfer zwischen LB und LS und die damit verbundene berechnete ^{11}B -NMR-Verschiebung sprechen gegen die Ausbildung eines Adduktes.



Schema 36: Reaktionsschema zur Bildung eines TMSNCS-B(C₆F₅)₃-Adduktes (**27B**).

Entgegen der Beobachtungen bei der Adduktbildung von TMSNCO und B(C₆F₅)₃ und der endergonische Reaktionsenergie kann im Experiment mit TMSNCS die Bildung von **27B** beobachtet werden (Schema 36, Abbildung 37). Das Boran wird bei Raumtemperatur in TMSNCS gelöst und für zwei Wochen auf -20 °C gekühlt. Die gebildeten Kristalle sind mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalytik untersucht und die Struktur des TMSNCS-B(C₆F₅)₃-Adduktes bestimmt worden. Die experimentelle Struktur von **27B** stimmt sehr gut mit der berechneten überein, so weicht der experimentelle N-B-Abstand mit 1.59 Å nur geringfügig von der berechneten Struktur $d_{\text{ber.}}(\text{N-B}) = 1.57 \text{ \AA}$ oder von der Summe der Kovalenzradien (vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{B-N}) = 1.56 \text{ \AA}$)^[260] ab. Zudem besitzt die Verbindung wie erwartet eine signifikante Tieffeld-Verschiebung für das Signal des Borans im ¹¹B-NMR-Spektrum im Vergleich zum Edukt von $\Delta\delta = 66 \text{ ppm}$ ($\delta_{\text{exp.}} = -14.5$; $\delta_{\text{ber.}} = -13.1$; $\delta(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3) = 52.9 \text{ ppm}$). Der Si1-S1-C1-Winkel ist mit $\angle_{\text{exp}}(\text{Si1-S1-C1}) = 97.8^\circ$ nur geringfügig größer als in der berechneten Struktur ($\angle_{\text{theo}}(\text{Si1-S1-C1}) = 96.1^\circ$), was auf Packungseffekte zurückzuführen ist.

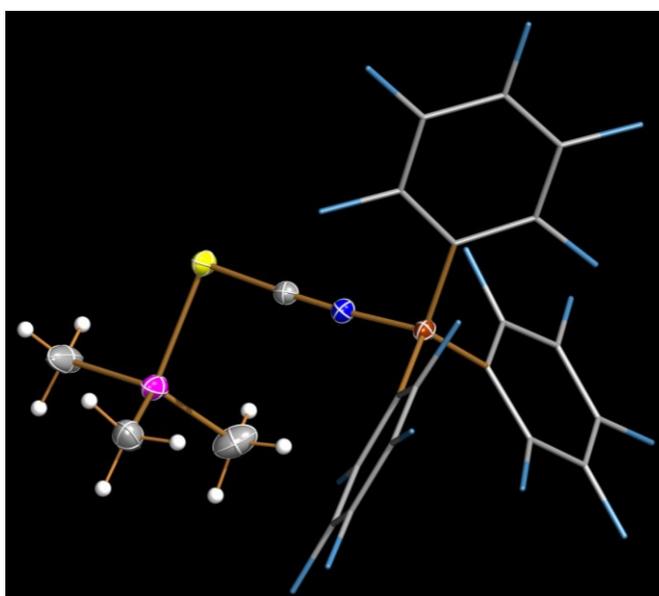
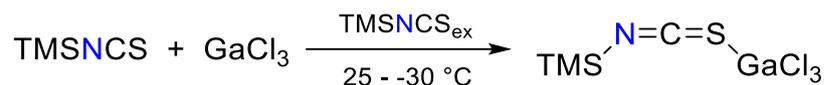


Abbildung 37: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **27B** im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1-N1 1.587(2), N1-C1 1.144(2), C1-S1 1.663(2), S1-Si1 2.2527(6), B1-N1-C1 176.5(2), N1-C1-S1 177.8(2), C1-S1-Si1 97.80(1).



Schema 37: Reaktionsschema zur Bildung eines TMSNCS-GaCl₃-Adduktes (**25Ga**).

Im Gegensatz zu den möglichen B(C₆F₅)₃-Addukten ist anhand der Abstände die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen der Lewis-Säure GaCl₃ und TMSNCS in den vier möglichen Verbindungen denkbar (Tabelle 18). Doch die Reaktionsenthalpie von **26Ga** ist endotherm ($\Delta_R H^\circ = 1.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), besitzt einen positiven entropischen Beitrag, was zu einer endergonischen Gibbs-Reaktionsenergie von $\Delta_R G^\circ = 14.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ führt. Eine Adduktbildung ist demnach auszuschließen und auch nicht durch Gitterenergie im Kristall zu überwinden. Bei den verbleibenden Verbindungen ist die Reaktionsenthalpie deutlich exotherm ($\Delta_R H^\circ = -18.0$ (**24Ga**), -18.7 (**25Ga**), $-11.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**27Ga**)) und bei Addukt **24Ga** und **25Ga** sogar exergonisch ($\Delta_R G^\circ = -4.2$ (**24Ga**), $-6.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**25Ga**)). Dies bestätigt auch das Experiment, denn durch die Umsetzung von TMSNCS und GaCl₃ bei $-40 \text{ } ^\circ\text{C}$ kann die Bildung von sehr labilen Kristallen beobachtet werden. Die Kristalle eignen sich für die Einkristall-Röntgenstrukturanalytik und bestätigen das thermodynamisch günstigste Produkt **25Ga** (Schema 37, Abbildung 38). Der experimentelle Ga–S-Abstand ist mit $d_{\text{exp.}}(\text{Ga}-\text{S}) = 2.37 \text{ \AA}$ um 0.10 \AA länger als die Summe der Kovalenzradien ($\sum r_{\text{kov}}(\text{Ga}-\text{S}) = 2.27 \text{ \AA}$),^[260] allerdings deutlich kürzer als in der berechneten Struktur ($d_{\text{ber.}}(\text{Ga}-\text{S}) = 2.49 \text{ \AA}$). Der Ga1–S1–C1-Winkel ist mit $\angle_{\text{exp}}(\text{Ga1}-\text{S1}-\text{C1}) = 97.7^\circ$ um 6.6° weiter als in der berechneten Struktur ($\angle_{\text{theo}}(\text{Ga1}-\text{S1}-\text{C1}) = 91.1^\circ$), was wiederum auf Packungseffekte zurückgeführt werden kann. Versuche größere Mengen an Verbindung **25Ga** zu isolieren und eine vollständige Charakterisierung vorzunehmen, sind bisher aufgrund der Instabilität des Adduktes gescheitert. Denn bereits bei $-10 \text{ } ^\circ\text{C}$ beginnt die Zersetzung nach wenigen Minuten.

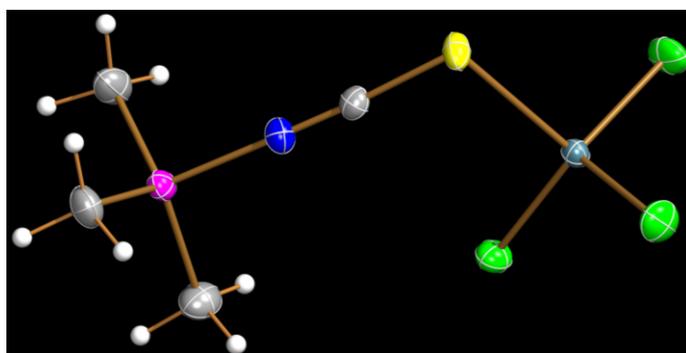


Abbildung 38: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur **25Ga** im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in \AA) und -winkel (in $^\circ$): Ga1–S1 2.3707(4), S1–C1 1.644(2), C1–N1 1.149(2), N1–Si1 1.819(2), Ga1–S1–C1 97.69(5), S1–C1–N1 176.5(2), C1–N1–Si1 179.1(2).

Ein Grund für die unterschiedliche Adduktbildung in **27B** und **25Ga** ist naheliegend. Bei Verbindung **27B** erfolgt die Bildung des Adduktes über eine B–N-Bindung, wohingegen bei **25Ga** eine Ga–S-Bindung vorliegt. Das zugrundeliegende *Pearson-Konzept*, auch HSAB-Theorie (Hard and Soft Acids and Bases) genannt, ist ein Teilgebiet des Säure-Base- bzw. Lewis-Säure-Base-Konzepts und basiert auf der Reaktivität von Lewis-Basen (Elektronenpaardonatoren) und Lewis-Säuren (Elektronenpaarakzeptoren). Dieses Konzept wurde 1963 entwickelt und findet oftmals in der Chemie Anwendung, wenn es um die Abschätzung von Stabilitäten oder um die Erklärungen von Reaktivitäten geht.^[290] In diesem Konzept wird zwischen harten und weichen Basen bzw. Säuren unterschieden. „Harte“ Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle) besitzen eine hohe Ladungsdichte, einen kleinen Ionenradius und eine geringe Polarisierbarkeit. Im Gegensatz dazu verfügen „weiche“ Teilchen über eine geringe Ladungsdichte, einen großen Ionenradius und eine hohe Polarisierbarkeit. Eine harte Base (F^-) geht eine sehr starke Bindung mit einer harten Säure (H^+) ein und führt dazu, dass die Bindung ($H-F$) schwer zu trennen bzw. dissoziieren ist. Gleiches gilt für eine weiche Base (I^-), die ebenfalls eine starke Bindung mit einer weichen Säure (Ag^+) eingeht. Auch hier ist die gebildete Bindung ($Ag-I$) schwer zu lösen. Entgegengesetzte Säuren und Basen bilden nur schwache Bindungen aus, so steigt zum Beispiel die Löslichkeit von Silbersalzen (AgX) innerhalb der 7. Hauptgruppe von unten (weiches Halogen, $X = I$) nach oben (hartes Halogen, $X = F$). Die Verbindung **27B** ist im Gegensatz zu den anderen Isomeren favorisiert, was sich durch obiges Konzept wiederum erklären lässt. Sowohl Stickstoff als auch Bor gehören tendenziell eher zu den harten Atomen und gehen eine stärkere Bindung miteinander ein als beispielsweise Schwefel (weiches Atom) und Bor. Selbiges ist der Fall bei dem Addukt **25Ga**. Hier wechselwirkt die weiche Säure Gallium bevorzugt mit der weichen Base Schwefel und geht eine stärkere Bindung ein, als die gemischten Verbindungen. Zum anderen zeigen diese Verbindungen erneut die Ähnlichkeit zwischen H^+ und TMS^+ . Denn die TMS-Gruppe kann ebenso wie das Proton in der Struktur wandern.

Tabelle 19: Ausgewählte experimentelle (berechnete) Bindungslängen, -winkel und Streckschwingungen von TMSNCS, TMSSCN, 27B und 25Ga.

	$d(\text{Si-N})$ [a]	$d(\text{Si-S})$ [b]	$d(\text{N-C})$ [c]	$d(\text{C-S})$ [d]	$\angle(\text{C-X-LS})$ [e,f]	$\angle(\text{N-C-S})$ [e]	$\nu_{\text{CN}}^{[g]}$	$\nu_{\text{CS}}^{[g]}$
TMSNCS	(1.74)		(1.18)	(1.57)		(180.0)	2068 (2198)	995 (1043)
TMSSCN		(2.20)	(1.16)	(1.68)		(179.8)	(2294)	(721)
27B (1,3-Isomer TMSSCN-B)		2.25 (2.25)	1.14 (1.15)	1.66 (1.65)	97.8 (96.1)	177.8 (178.0)	2245 (2386)	832 (920)
25Ga (1,3-Isomer TMSNCS-Ga)	1.82 (1.78)		1.15 (1.17)	1.64 (1.61)	97.7 (91.1)	179.1 (179.2)	2174 (2270)	867 (939)

[a] Si-N-Abstand (in Å) ($\sum r_{\text{kov}}(\text{Si-N}) = 1.87$ Å); [b] Si-S-Abstand (in Å; $\sum r_{\text{kov}}(\text{Si-S}) = 2.19$ Å); [c] N-C-Abstand (in Å; $\sum r_{\text{kov}}(\text{N=C}) = 1.14$ Å); [d] C-S-Abstand (in Å; $\sum r_{\text{kov}}(\text{C=S}) = 1.61$ Å); [e] in °; [f] LS = B(C₆F₅)₃, GaCl₃, X = N, S; [g] in cm⁻¹.

Die Adduktbildung führt zu einer Vergrößerung des Si-N- bzw. Si-S-Abstandes und auch des S-C-Abstandes (Tabelle 19). Die experimentellen Werte weichen nur geringfügig von den berechneten Werten und der Summe der Kovalenzradien ab. Der größte Unterschied besteht in der Si-S-Bindung in Verbindung **27B**, diese weicht zwar nicht von der berechneten Bindungslänge, jedoch von der Summe der Kovalenzradien um 0.06 Å ab. Die C-N-Abstände verkürzen sich hingegen, wodurch eine stärkere Bindung erfolgt, was ebenfalls im Raman-Spektrum zu erkennen ist. Durch die Stärkung der Bindung verschiebt sich das Signal für die CN-Streckschwingung im Vergleich zum Edukt um etwa 100 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen (Abbildung 39).

Raman-Spektrum

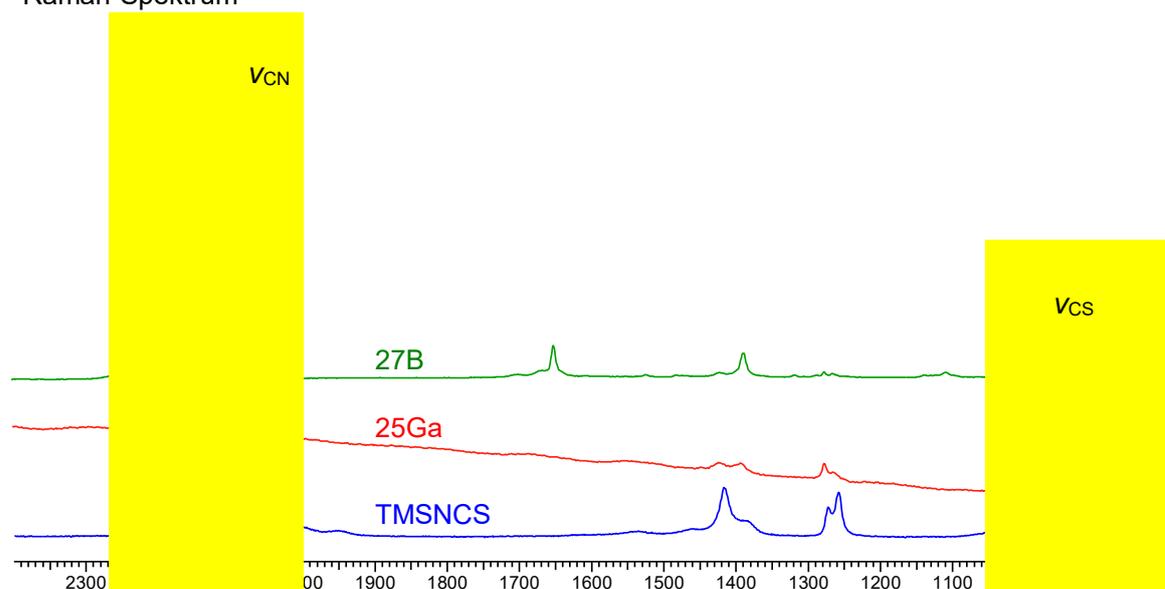


Abbildung 39: Raman-Spektren von TMSNCS, **27B** (TMSSCN-B(C₆F₅)₃) und **25Ga** (TMSNCS-GaCl₃), 800 - 2400 cm⁻¹.

Die Koordination der Lewis-Säure hat in beiden Addukten den nahezu gleichen Effekt (**27B**: $\nu_{\text{CN,exp.}} = 2245$, $\nu_{\text{CN,ber.}} = 2386$, vgl. $\nu_{\text{CN,ber.}}(\text{TMSSCN}) = 2294$; **25Ga**: $\nu_{\text{CN,exp.}} = 2174$, $\nu_{\text{CN,ber.}} = 2270$, vgl. $\nu_{\text{CN,exp.}}(\text{TMSNCS}) = 2068$, $\nu_{\text{CN,ber.}} = 2198 \text{ cm}^{-1}$). Im Gegensatz dazu führt die Adduktbildung zu einer Schwächung und Vergrößerung der CS-Bindung, was mit einer Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen im Vergleich zum TMSNCS einhergeht (**27B**: $\nu_{\text{CS,exp.}} = 832$, $\nu_{\text{CS,ber.}} = 920$; **25Ga**: $\nu_{\text{CS,exp.}} = 867$, $\nu_{\text{CS,ber.}} = 939$, $\nu_{\text{CS,exp.}}(\text{TMSNCS}) = 995$, $\nu_{\text{CS,ber.}} = 1043 \text{ cm}^{-1}$). Im Vergleich zum TMSSCN ($d(\text{C-S})_{\text{ber.}} = 1.68 \text{ \AA}$) führt die Adduktbildung in **27B** theoretisch zu einer Verkürzung und Stärkung der CS-Bindung ($d(\text{C-S})_{\text{exp.}} = 1.66$, $d(\text{C-S})_{\text{ber.}} = 1.65$, vgl. $\sum r_{\text{kov}}(\text{C=S}) = 1.61 \text{ \AA}$)^[260] und somit zu einer Verschiebung zu höheren Wellenzahlen ($\nu_{\text{CS,exp.}} = 832$, $\nu_{\text{CS,ber.}} = 920$, vgl. $\nu_{\text{CN,ber.}}(\text{TMSSCN}) = 721 \text{ cm}^{-1}$). Ein weiteres interessantes Strukturmerkmal ist die Abwinkelung in den Addukten am Schwefel.

Die Abwinkelung am Schwefelatom ist in Verbindung **27B** und **25Ga** annähernd gleich und nahe an einem rechten Winkel ($\angle_{\text{exp}}(\text{Si1-S1-C1}) = 97.80(1)^\circ$ (**27B**) und $\angle_{\text{exp}}(\text{Ga1-S1-C1}) = 97.69(5)^\circ$ (**25Ga**)). Auch die restlichen, strukturellen Parameter ähneln sich in den Verbindungen. Der Grund der Abwinkelung lässt sich mittels der NBO-Analyse erklären.

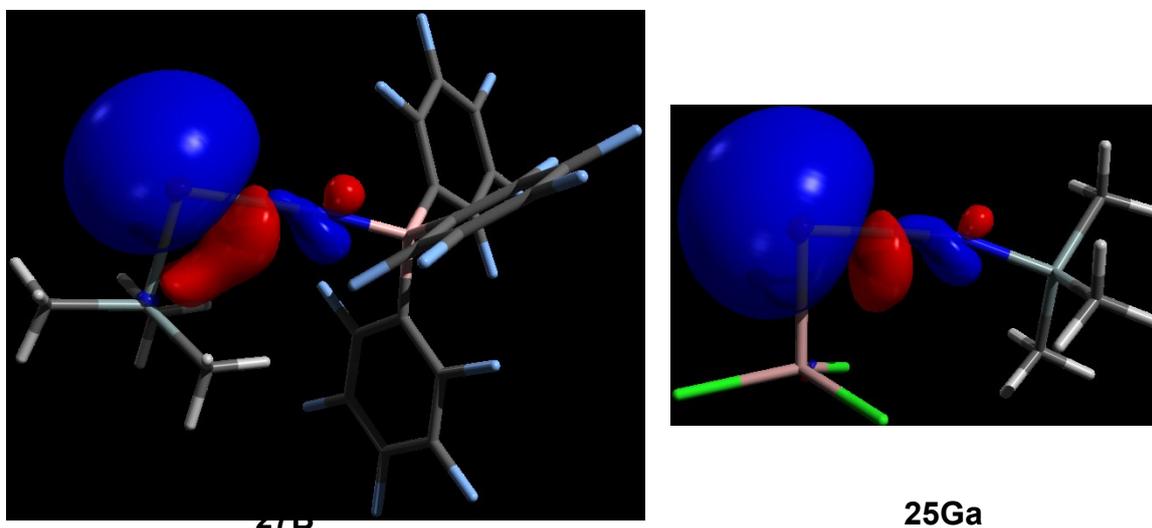
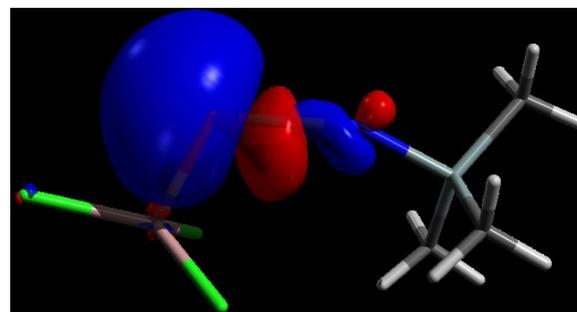
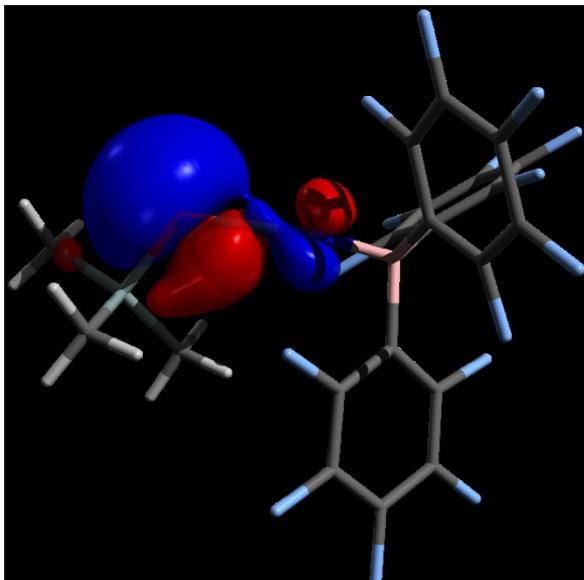


Abbildung 40: Verbindung **27B** und **25Ga** im NBO-Bild. Jeweilige Darstellung des freien Elektronenpaares am Schwefel.

Das freie Elektronenpaar am Schwefel ist sowohl in Verbindung **27B**, als auch **25Ga** in einen Orbital mit einem deutlichen s-Charakter lokalisiert (**27B**: 70.0 % s, 30.0 % p; **25Ga**: 77.0 % s, 23.0 % p; Abbildung 40). Somit verbleibt für die Bindungsbildung zu den verbleibenden Substituenten vorwiegend Orbitale mit einem größeren Anteil an p-Charakter,

was aufgrund der natürlichen Orientierung der p-Orbitale zu einer nahen 90°-Abwinkelung führt.



21Ga

Abbildung 41: Verbindung **23B** und **21Ga** im NBO-Bild. Jeweilige Darstellung des freien Elektronenpaares am Sauerstoff.

Bei den berechneten Vergleichsverbindungen mit TMSNCO ist der Raumbedarf des freien Elektronenpaares deutlich geringer und der Winkel mit $\angle_{\text{exp}}(\text{Si1-O1-C1}) = 122.2^\circ$ (**23B**) bzw. $\angle_{\text{exp}}(\text{Ga1-O1-C1}) = 116.2^\circ$ (**21Ga**) deutlich größer. Bei diesen beiden Verbindungen besitzt das Orbital des freien Elektronenpaares einen deutlich geringeren s-Charakter, was zu der Aufweitung des Bindungswinkels führt (**23B**: 46.5 % s, 53.5 % p; **21Ga**: 61.0 % s, 39.0 % p; Abbildung 41). Einen weiteren Einflussfaktor spielt zudem der Inert-Pair-Effekt, der mit steigender Periode zunimmt und die Elektronen in s-Orbitalen immer mehr am Kern konzentriert und für eine Bindungsbildung schwerer zugänglich macht.

Die gleichen Beobachtungen konnten Villinger *et al.* bei der Synthese und theoretischen Untersuchung der bissilylierten Halonium- und Pseudohalonium-Ionen machen. Innerhalb der 7. bzw. 6. Hauptgruppe wird der Si-X-Si-Winkel immer kleiner, da das freie Elektronenpaar immer mehr in einem s-Orbital lokalisiert wird. So schrumpft der Winkel in $[\text{Si-X-Si}]^+$ von Fluor nach Iod von 163.0° auf 111.8° und in $[\text{C-X-Si}]^+$ von Sauerstoff nach Selen von 132.1° auf 96.8° .^[204,205]

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, Pseudohalogenwasserstoff-Verbindungen herzustellen und diese mittels Lewis-Säuren zu stabilisieren, analog zu dem literaturbekannten $\text{HNSO}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukt.^[28] Faktisch ist dies für HCN und HN_3 gelungen. So konnte das hochlabile Dimer $\text{HCN}\cdots\text{HCN}$ durch eine Adduktbildung mit der starken und sterisch anspruchsvollen Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ stabilisiert und aus flüssiger HCN als $\text{HCN}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot x(\text{HCN})$ kristallisiert werden. Die Berechnungen weisen weiter daraufhin, dass die gebildete Wasserstoffbrückenbindung stärker ist, als in einem HF- oder H_2O -Dimer und die Azidität um bis zu 14 $\text{p}K_{\text{A}}$ -Einheiten steigt und somit nun der von wässriger HCl gleicht. Hingegen führt die Verwendung von aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel zur Bildung von $\text{Aromat}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukten, wobei die Aromaten über eine η^6 -Koordination das Proton vom HCN stabilisieren. Die HCN-Dimerisierung wird durch die Adduktbildung begünstigt, obwohl sie normalerweise leicht endergonisch ist. Die thermische Stabilität der dargestellten Verbindungen steigt entlang $2\mathbf{H}\cdot\mathbf{0.44HCN} / 2\mathbf{D}\cdot\mathbf{0.5DCN} < 2\mathbf{H}\cdot\mathbf{2HCN} < 1\mathbf{Ar}$. Die Verbindungen können sogar als Push-Pull- oder gar als Sandwich-Systeme angesehen werden, da das HCN zwischen einer Lewis-Säure und einer schwachen Base lokalisiert ist. Theoretische Berechnungen belegen, dass die Reaktion von HCN mit GaCl_3 ein deutlich stabileres Addukt liefert, daher ist es in Zukunft von Interesse die theoretischen Ergebnisse mit Experimenten zu verifizieren.

Das isolierte $\text{HN}_3-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukt ist ebenso instabil wie das HCN-Dimer, allerdings polymerisiert dieses nicht, sondern setzt in einer stark exergonen Folgereaktion molekularen Stickstoff frei, verbunden mit der Migration einer C_6F_5 -Gruppe vom Bor zum verbleibenden Stickstoff, was einer Staudinger-Reaktion ähnelt, woraus schließlich die Entstehung eines Aminoborans resultiert. Versuche, das isolierte Aminoboran $4\mathbf{H}$ zu deprotonieren, sind bisher nicht gelungen. Um aber Zugang zu weiteren, ungewöhnlichen Aminoboranen zu erhalten, sollte die Deprotonierung und eine anschließende Substitutionsreaktion dennoch in Zukunft nicht außer Acht gelassen werden. Die Bildung von Addukten und anschließender Folgereaktion lässt sich für weitere organische Azide beobachten, wobei die Bildung des Aminoborans nach der Formel $\text{R}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ für alle betrachteten Verbindungen stets ein stark exothermer Prozess ist. Die theoretischen Berechnungen bestätigen, dass das Addukt umso stabiler wird, je höher der Ladungstransfer

vom Azid auf das Boran ist und folgt der Aufstellung $3\text{TMS} > 3\text{H} > 3\text{Mes} > 3\text{Ph} > 3\text{Btp}$. Bis auf bei 3TMS läuft die Folgereaktion für diese Addukte zur Bildung der Aminoborane 4R unterhalb von -20 °C ab. Hingegen wird bei 3TMS für den Ablauf der konzertierten Reaktion zur Bildung von 4TMS eine Temperatur von 200 °C benötigt. Das bestätigen auch die Berechnungen zu den Aktivierungsenergien, denn diese steigen deutlich mit dem Ladungstransfer und folgen der gleichen Reihung. Bis auf 4TMS , ermöglicht die Hydrolyse von 4R -Derivaten den Zugang zu meist schwierig herzustellenden Aminen des Typs $\text{HN}(\text{R})\text{C}_6\text{F}_5$. Zukünftig bestünde hier durchaus Potenzial zur Untersuchung weiterer Azide, und auch die Stabilisierung von HN_3 mittels GaCl_3 sollte nicht außer Acht gelassen werden.

Wie die Untersuchungen weiter zeigen, ist es im Gegensatz zu HCN und HN_3 nicht gelungen, HNCO und HNCS mittels der sterisch anspruchsvollen Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu stabilisieren. Anhand von theoretischen Berechnungen bildet HNCO unter Standardbedingungen kein stabiles Addukt mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, was sich mittels verschiedener Reaktionsführungen auch bestätigen lässt. Lediglich die Isolierung und Stabilisierung eines unsymmetrisch trimerisierten Cyanursäure-Derivats gelingt zweifelsfrei. Doch auch dieses ist so instabil, dass es sich oberhalb von -30 °C unter Entwicklung von CO_2 zersetzt. Bei HNCS zeigen die theoretischen Berechnungen hingegen, dass die Gibbs-Reaktionsenergie für ein Addukt unter Standardbedingungen sehr schwach exergonisch und ein weiteres Addukt schwach endergonisch ist. Daher wäre die Bildung zweier Addukte theoretisch möglich. Allerdings verhindert die Instabilität von HNCS gegenüber der Polymerisation die Bildung dieser Addukte, selbst bei sehr niedrigen Temperaturen. Andererseits zeigen die Berechnungen auch, dass die Adduktbildung von HNCO bzw. HNCS mit der sterisch nicht anspruchsvollen Lewis-Säure GaCl_3 möglich ist, was wiederum mittels experimenteller Untersuchungen noch zu bestätigen wäre. Die berechneten Aziditäten von HCN , HN_3 , HNCO und HNCS sinken durch die Adduktbildung um bis zu $20\text{ p}K_{\text{A}}$ -Einheiten.

Schließlich ermöglicht dann doch eine deutlich bessere Stabilisierung der Pseudohalogene die Verwendung des „großen Protons“ Me_3Si^+ . Neben den literaturbekannten Addukten $\text{Me}_3\text{SiCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[246] und $\text{Me}_3\text{SiCN-GaCl}_3$ ^[247] bzw. $\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-GaCl}_3$ ^[248] ist es gelungen $\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und Addukte von Me_3SiNCO und Me_3SiNCS zu erhalten. Me_3SiNCO und Me_3SiNCS bilden mit GaCl_3 jeweils ein isolierbares Addukt. Jedoch nicht, wie man annehmen würde, in der gleichen Konnektivität, denn Me_3SiNCO bildet ein 1,1-Addukt (**20Ga**), analog zu Me_3SiN_3 , und Me_3SiNCS (**25Ga**) ein 1,3-Addukt. Mit GaCl_3 lassen sich eine ganze Reihe an Addukten generieren, doch diese sind aufgrund des fehlenden

sterischen Anspruchs sehr instabil und zersetzen sich innerhalb weniger Minuten, was eine vollständige Analytik erschwert.

Mit der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ konnten trotz umfangreicher Versuche für Me_3SiNCO keine Addukte isoliert oder nachgewiesen werden. Im Vergleich dazu bildet Me_3SiNCS mit dieser Lewis-Säure ebenfalls ein Addukt, allerdings im Gegensatz zu **25Ga** ein 1,3-Addukt mit Me_3SiSCN (**27B**). Hierbei koordiniert das Bor-Atom der Lewis-Säure an den „härteren“ Stickstoff und die Me_3Si -Gruppe an den „weicheren“ Schwefel. Diese Beobachtung ist auf das HSAB-Konzept und darüber hinaus, aufgrund der Beweglichkeit der Me_3Si^+ -Gruppe, auf dessen Ähnlichkeit zum H^+ zurückzuführen.

An dieser Stelle lassen sich weitere Untersuchungen zur Stabilisierung von Pseudohalogenen anschließen. So sind beispielsweise $HN(CN)_2$ und $HC(CN)_3$ bzw. die silylierten Analoga vielversprechende Verbindungen.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe von Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte werden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse (650 °C) im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyse-empfindlicher Substanzen erfolgt in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre (Argon). Lösungsmittel werden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen oder Kanülen umgefüllt. Die Einwegspritzen werden zuvor dreimal mit Argon gespült. Die verwendeten Lösungsmittel werden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und/oder getrocknet (Tabelle A1).^[291] Dichlormethan CH_2Cl_2 , wird analog zu einer Literaturvorschrift^[292] gereinigt und ebenso wie CD_2Cl_2 erst über Phosphorpentoxid P_4O_{10} , dann über Calciumhydrid CaH_2 getrocknet und destilliert. Benzol, Toluol und *m*-Xylol werden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert. *n*-Hexan wird über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ethanol EtOH wird über Natrium getrocknet und frisch destilliert. Acetonitril CH_3CN wird über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen werden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt bzw. aufgereinigt.

Tabelle A1: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
HCN	synthetisiert	
DCN	synthetisiert	
HN_3	synthetisiert	
HNCO	synthetisiert	
HNCS	synthetisiert	
Me_3SiCl (99 %)	Merck	über CaH_2 destilliert
Me_3SiCN (98 %)	Acros	destilliert, umkondensiert
Me_3SiN_3	synthetisiert	

Me ₃ SiNCO	synthetisiert	
Me ₃ SiNCS	synthetisiert	
BCl ₃ (99.9 %)	Aldrich	
BCl ₃ / <i>n</i> -Hexan	synthetisiert	
<i>n</i> -Butyllithium (2.5M in <i>n</i> -Hexan)	Acros, Sigma-Aldrich	
C ₆ F ₅ Br (99 %)	Alfa Aesar	destilliert
B(C ₆ F ₅) ₃	synthetisiert	
GaCl ₃ (99.999 %)	Aldrich	sublimiert (RT, HV)
Stearinsäure (≥ 98 %)	Roth	umkristallisiert aus <i>n</i> -Hexan
Stearinsäure-Trimethylsilylester	synthetisiert	
[D ¹]-Stearinsäure	synthetisiert	
NaN ₃ (≥ 99 %)	Aldrich	
NaCN (95 %)	Merck	
NaNCO (97 %)	ABCR	
NaNCS (98.5 %)	Merck	
KNCS (98.5 %)	Riedel-de-Haën	
[¹⁵]Krone-5 (98 %)	Aldrich	
[¹⁸]Krone-6 (99 %)	Fluka	zweimal aus CH ₃ CN umkristallisiert, anschließend zweimal aus THF
NaOH (Plättchen z.A. min. 85 %)	VWR	
Natrium Stücke (99 %)	Aldrich	
Benzophenon (GC, 99 %)	Aldrich	
Tetraglyme (≥ 98 %)	Alfa Aesar	
CaH ₂ (extra pure, ca. 93 %, 0 - 2 mm Korngröße)	Acros	
P ₄ O ₁₀ (Pulver, ≥ 99 %)	Carl Roth	
MgSO ₄ (99 %)	Grüssing	
H ₂ SO ₄ (95 %)	Chemsolute	

KHSO ₄ (≥ 99 %)	Roth	
HCl (37.0 %)	Chemsolute	
K ₂ CO ₃ (99 %)	Merck	
NaNO ₂ (98 %)	KMF	
<i>t</i> -BuONO (GC, ≥ 90 %)	Aldrich	destilliert
C ₆ H ₅ NH ₂		destilliert
C ₆ H ₅ NH ₂ · HCl	synthetisiert	
(CF ₃)C ₆ H ₃ NH ₂ (98 %)	ABCR	
(CH ₃)C ₆ H ₂ N ₃	Altbestand	
D ₂ O (99.9 %)	Euriso-Top	
CD ₃ CN (99.8 %)	Euriso-Top	destilliert über CaH ₂
Aceton-d ₆ (99.8 %)	Euriso-Top	Destilliert, gelagert über Molsieb 4 Å
Benzol-d ₆ (99.5 %)	Euriso-Top	destilliert über Na
Toluol-d ₈ (99.5 %)	Euriso-Top	destilliert über Na
CD ₂ Cl ₂ (99.9 %)	Euriso-Top	destilliert über P ₄ O ₁₀ und CaH ₂

5.2 Analysemethoden

Einkristallstrukturanalyse: Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden in Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur oder im Stickstoffstrom bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf $123(2)\text{ K}$ gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker D8 Quest Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS-2014)^[293] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (SHELXL-2014)^[294] verfeinert. Semiempirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[295] Für Zwillinge wurde eine Absorptionskorrektur vorgenommen (TWINABS).^[296] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden, insofern sie nicht frei verfeinert werden konnten, rechnerisch eingefügt. Informationen zu Fehlordnungen und deren Behandlung sind in den CIF-Dateien angegeben.

NMR-Spektroskopie: ^{29}Si -INEPT-, $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ -, ^{17}O -, ^1H , ^{15}N -HMBC-, $^{14}\text{N}\{\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -, ^{11}B -, ^2H -, ^1H -Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer (mit einem BBO Probenkopf), auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer (mit einem BBFO Probenkopf) oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer (mit einem BBO Probenkopf) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. Kalibrierung der X-Kerne: ^{29}Si -NMR: extern Me_4Si : 0 ppm, ^{19}F -NMR: extern CCl_3F : 0 ppm, ^1H , ^{15}N -HMBC-NMR: extern $\frac{1}{3}\text{ }^{\circ}\text{CH}_3\text{NO}_2$ / Lösemittel: 0 ppm, $^{14}\text{N}\{\text{H}\}$ -NMR extern $\frac{1}{3}\text{ }^{\circ}\text{CH}_3\text{NO}_2$ / Lösemittel: 0 ppm, $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: Aceton- d_6 : (CD_3) 29.84 ppm; CD_2Cl_2 : 54.0 ppm; CD_3CN : (CD_3) 1.32 ppm; Toluol- d_8 : (CD_3) 20.43 ppm; Benzol- d_6 : 128.06 ppm, ^{11}B -NMR: extern $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$: 0 ppm; ^1H -NMR: CD_2Cl_2 (CDH): 5.32 ppm; Aceton- d_6 : (CD_2H) 2.05 ppm; CD_3CN : (CD_2H) 1.94 ppm; Toluol- d_8 : (CD_2H) 2.08 ppm; Benzol- d_6 (CD_5H): 7.16 ppm. Die $\delta(^{15}\text{N})$ -NMR-Resonanzen werden intern auf die “*unified scale*” kalibriert.^[297] Dabei entspricht $\Xi[^{15}\text{N}] = 10.136767$ der Verschiebung von Nitromethan bei 0 ppm.^[298] Die Spektren werden als inverses 2D-NMR-Spektrum aufgenommen.

IR-Spektroskopie: Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit oder ein Bruker ALPHA mit Platinum ATR-Einheit verwendet.

Raman-Spektroskopie: Für die Aufnahme der Spektren wurde entweder ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 μm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wurde ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser) oder ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd: YAG-Festkörperlaser) verwendet. Für empfindliche Proben konnte ein Linkam THMS600 mit Temperaturkontrolle verwendet werden um Proben unter Schutzgasatmosphäre bis auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu kühlen. Zudem konnte für flüssige Proben ein selbst konstruierter, temperierbarer NMR-Rohrhalter für das Linkam THMS600 benutzt werden.^[299]

Elementaranalyse: Verwendet wurde ein A vario MICRO cube (CHNS) Analysator.

Schmelzpunkt: Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Klärpunkte werden angegeben).

DSC: 823e von Mettler-Toledo (Heizrate $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) wurde verwendet.

Massenspektren: wurden auf einem Thermo Electron MAT 95-XP Sektorfeld-Massenspektrometer mit kristallinen Proben aufgenommen.

5.3 Darstellung von Edukten

5.3.1 Herstellung einer Bortrichlorid/*n*-Hexan Lösung (~ 76% (w/w))

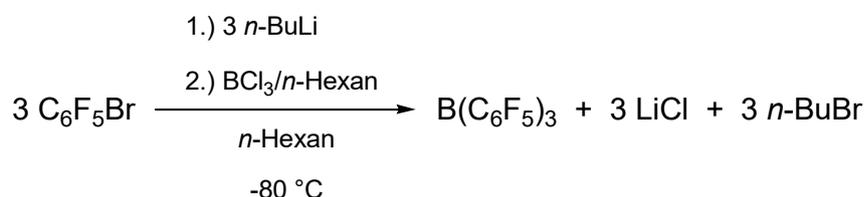
Die Lösung wird nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[204]

An einer Edelstahl-Schlenkanlage wird Bortrichlorid BCl_3 (62.51 g, 0.534 mol) in ein genau ausgewogenes und abgedichtetes Schlenkrohr (ausgestattet mit einem PTFE-Ventil) bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ einkondensiert. Das BCl_3 wird auf Umgebungstemperatur erwärmt, gewogen und eine definierte Menge an *n*-Hexan (19.90 g, 0.231 mol) bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben. Dies führt zur Bildung einer klaren, farblosen Lösung, welche eine Konzentration von ~ 76 Gew.-% besitzt. Diese Lösung wurde vor der Verwendung frisch hergestellt.

5.3.2 Herstellung von Tris(pentafluorphenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wird nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[204]

Achtung: Bei Temperaturen oberhalb von $-60\text{ }^\circ\text{C}$ kann eine heftige Zersetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ stattfinden, daher ist es wichtig, bei Temperaturen unterhalb von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zu arbeiten.



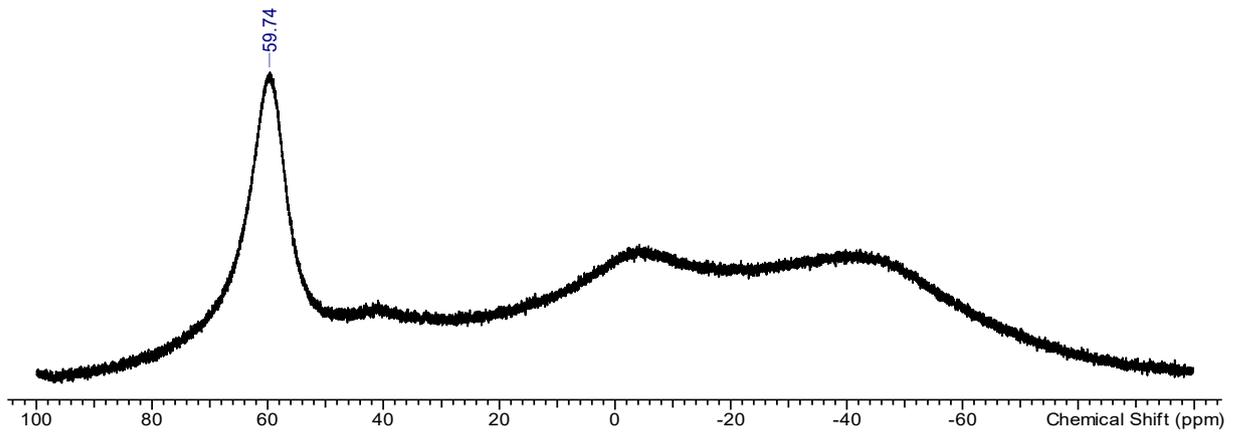
Zu einer gerührten Lösung aus Brompentafluorbenzol $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (41.22 g, 0.167 mol) gelöst in *n*-Hexan (450 mL) wird bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 30 Minuten *n*-BuLi (2.5 M, 64.8 mL, 0.162 mol) mittels Tropftrichter zugegeben. Die entstandene farblose Suspension wird eine Stunde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Eine BCl_3/n -Hexan Lösung (8.78 g, 76 % (w/w), 57 mmol) wird mittels Spritze zügig zu der Suspension gegeben. Es ist darauf zu achten, dass die Suspension während der Zugabe und weitere 10 Minuten nicht gerührt wird. Die entstandene farblose Suspension wird über einen Zeitraum von zwei Stunden langsam auf Umgebungstemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, was zur Bildung eines cremefarbenen Rückstands führt. Nach der Zugabe von *n*-Hexan (300 mL) wird der Reaktionskolben mit einem zweiten Kolben über eine Schlenkfritte (G4) verbunden. Die so entstandene Apparatur wird vollständig entgast und über Nacht bei

Raumtemperatur gerührt. Nach dem Absetzen der in *n*-Hexan unlöslichen Bestandteile wurde der klare Überstand über die Fritte in den zweiten Kolben dekantiert. Nach dem Dekantieren wird das Lösungsmittel zurück auf Rückstand kondensiert, auf Raumtemperatur aufgetaut und für eine Stunde gerührt. Nach dem Absetzen der unlöslichen Bestandteile wird der Überstand erneut dekantiert. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt ehe der gesamte Feststoff nach dem Dekantieren filtriert wird. Das Lösungsmittel wird erneut im Vakuum entfernt und der im zweiten Kolben gebildete Rückstand zwei Stunden bei ≤ 50 °C getrocknet. Um weitere Verunreinigungen zu entfernen wird der Rückstand aus dem zweiten Kolben in eine Sublimationsapparatur überführt und bei 60 - 70 °C sublimiert. Das dabei zunächst entstehende ölige Sublimat wird vom Kühlfinger abgewischt und verworfen, bis die Bildung farbloser Nadeln am Kühlfinger zu erkennen ist. Das vollständig sublimierte Produkt wird ein weiteres Mal bei 80 - 85 °C sublimiert. Dies ergibt eine Ausbeute von 14 - 19 g (27 - 37 mmol, 49 - 67 %) reines $B(C_6F_5)_3$ als farblosen kristallinen Feststoff.

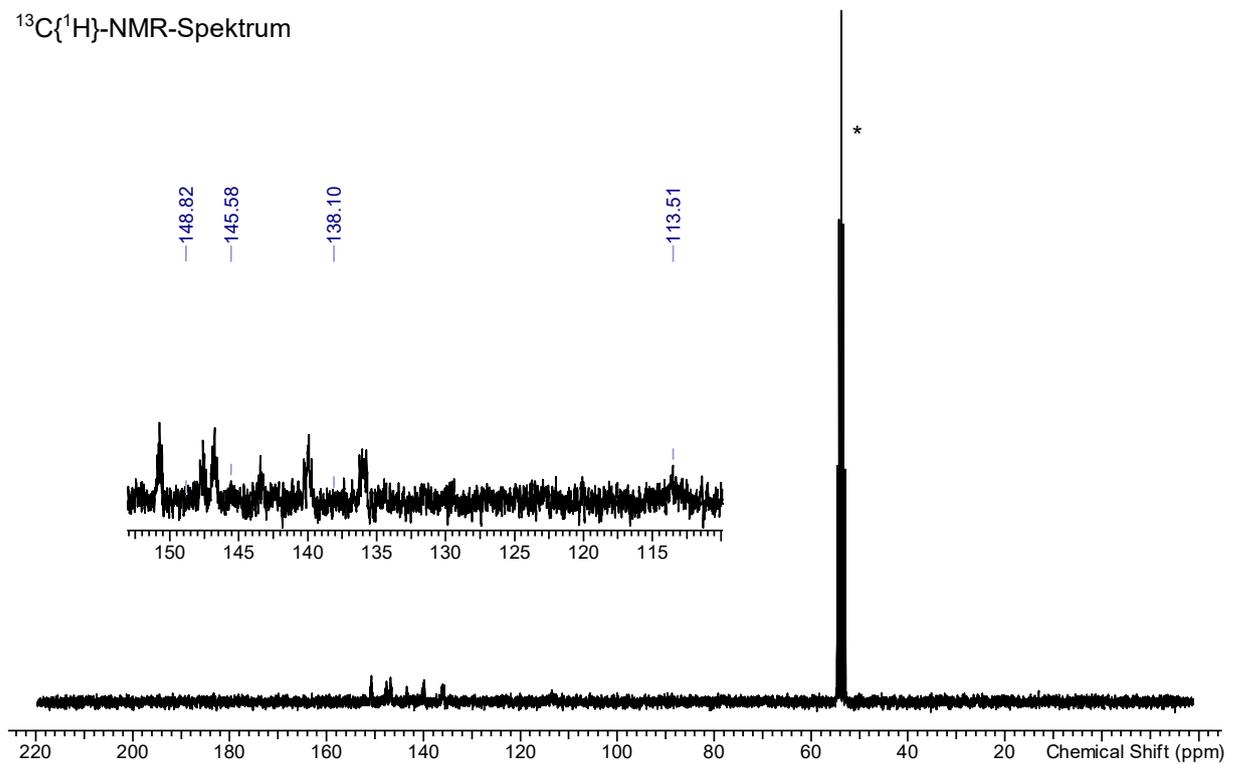
$C_{18}F_{15}B$ ($511.98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ^{11}B -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 96.3 MHz): $\delta = 59.7$ (br, $B(C_6F_5)_3$, $\Delta\nu_{1/2} = 710$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 113.5$ (br, *ipso*-C, $\Delta\nu_{1/2} = 140$ Hz), 138.1 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 254$ Hz), 145.6 (dm, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 263$ Hz), 148.8 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 251$ Hz). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 282.4 MHz): $\delta = -161.1$ (m, *m*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 254$ Hz), -143.9 (dm, *p*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 263$ Hz), -128.2 (dm, *o*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 251$ Hz).

Spektren A1: NMR-Spektrum von $B(C_6F_5)_3$ in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert).

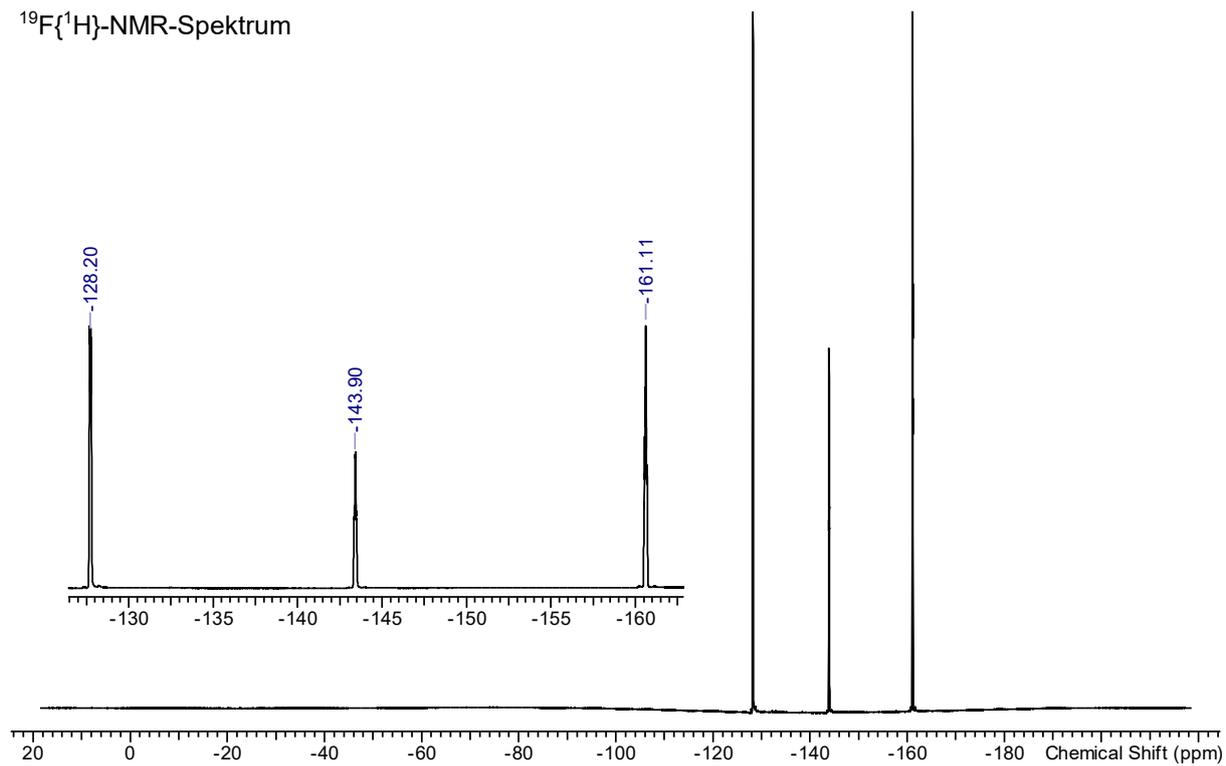
^{11}B -NMR-Spektrum



$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum

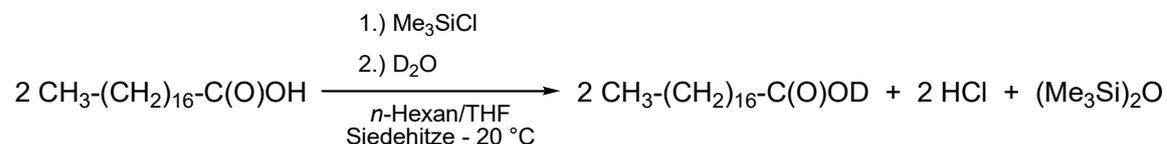


$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



5.3.3 Synthese von [D₁]-Stearinsäure

[D₁]-Stearinsäure wird nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[27]



Stearinsäure (49.42 g, 0.174 mol) wird in *n*-Hexan (250 mL) suspendiert und Trimethylsilylchlorid Me₃SiCl (32.43 g, 0.299 mol) mittels Spritze bei Raumtemperatur zu der farblosen Suspension gegeben. Die Suspension wird für fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 40 °C für vier Stunden bei 1·10⁻³ mbar getrocknet. Der Rückstand wird in einem *n*-Hexan/THF Gemisch (1:1) (250 mL) gelöst und deuteriertes Wasser D₂O (5.6 g, 0.280 mol) mittels Spritze bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum entsteht ein farbloser Rückstand, welcher aus *n*-Hexan (250 mL) umkristallisiert wird. Die entstandenen Kristalle werden abfiltriert und bei 50 °C für vier Stunden bei 1·10⁻³ mbar getrocknet, was zu einer Ausbeute von 31.21 g (0.109 mol, 63 %) [D₁]-Stearinsäure CH₃-(CH₂)₁₆-C(O)OD führt.

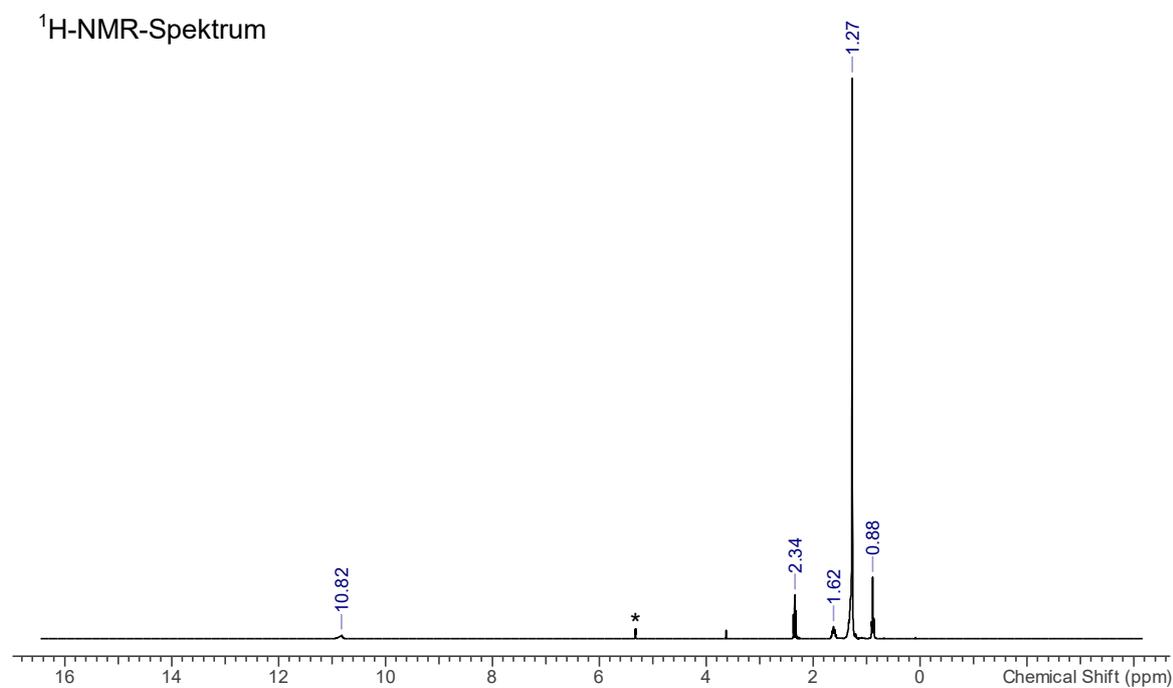
CH₃-(CH₂)₁₆-C(O)OH (284.48 g·mol⁻¹): **Smp.** 69 - 70 °C. **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.89 (t, 3H, CH₃-CH₂, ³J(¹H-¹H) = 6.5 Hz), 1.27 (m, 28H, CH₃-(CH₂)₁₄-CH₂), 1.62 (m, 2H, CH₂-CH₂-C(O)O), 2.35 (t, 2H, CH₂-CH₂-C(O)O, ³J(¹H-¹H) = 7.7 Hz), 11.49 (s, 1H, C(O)OH, Δν_{1/2} = 39 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 14.3 (s, CH₃-CH₂), 23.1 (s, CH₃-CH₂), 25.1 (s, CH₂), 29.5 (s, CH₂), 29.7 (s, CH₂), 29.8 (s, CH₂), 29.9 (s, CH₂), 30.0 (s, CH₂), 30.1 (s, CH₂), 32.4 (s, CH₂), 34.4 (s, CH₂-C(O)O), 180.4 (s, CH₂-C(O)O).

CH₃-(CH₂)₁₆-C(O)OSiMe₃ (356.66 g·mol⁻¹): **Smp.** 40 - 45 °C. **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.29 (s, 9H, Si(CH₃)₃, ¹J(¹H-¹³C) = 119.5 Hz, ³J(¹H-²⁹Si) = 7.0 Hz), 0.92 (t, 3H, CH₃-CH₂, ³J(¹H-¹H) = 6.9 Hz), 1.31 (m, 28H, CH₃-(CH₂)₁₄-CH₂), 1.60 (tt, 2H, CH₂-CH₂-C(O)O, ³J(¹H-¹H) = 7.4 Hz, ³J(¹H-¹H) = 7.0 Hz), 2.28 (t, 2H, CH₂-CH₂-C(O)O, ³J(¹H-¹H) = 7.4 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 0.2 (s, Si(CH₃)₃), 14.8 (s,

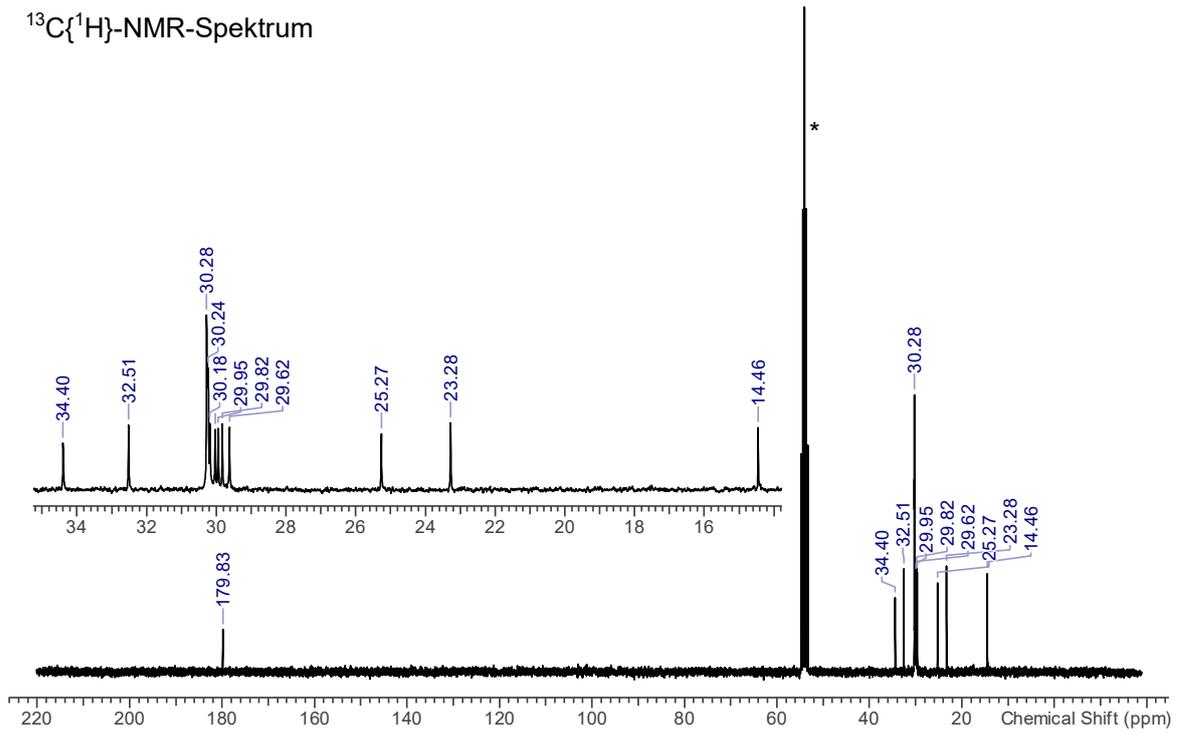
CH₃-CH₂), 23.6 (s, CH₃-CH₂), 25.8 (s, CH₂), 30.0 (s, CH₂), 30.2 (s, CH₂), 30.3 (s, CH₂), 30.4 (s, CH₂), 30.5 (s, CH₂), 30.6 (s, CH₂), 32.5 (s, CH₂), 32.9 (s, CH₂), 36.6 (s, CH₂-C(O)O), 174.4 (s, CH₂-C(O)O). ²⁹Si-INEPT-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = 22.2 (dec, Si(CH₃)₃, ³J(²⁹Si-¹H) = 7.0 Hz).

CH₃-(CH₂)₁₆-C(O)OD (285.48 g·mol⁻¹): **Smp.** 69 - 70 °C. ¹H-NMR (25 °C, (CD₃)₂CO, 300.13 MHz): δ = 0.88 (t, 3H, CH₃-CH₂, ³J(¹H-¹H) = 6.9 Hz), 1.29 (m, 28H, CH₃-(CH₂)₁₄-CH₂), 1.59 (m, 2H, CH₂-CH₂-C(O)O), 2.27 (t, 2H, CH₂-CH₂-C(O)O, ³J(¹H-¹H) = 7.4 Hz). ²H{¹H}-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 76.8 MHz): δ = 9.94 (br, 1D, C(O)OD, Δν_{1/2} = 45 Hz).

Spektren A2: NMR-Spektrum von Stearinsäure in CD₂Cl₂ (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert).

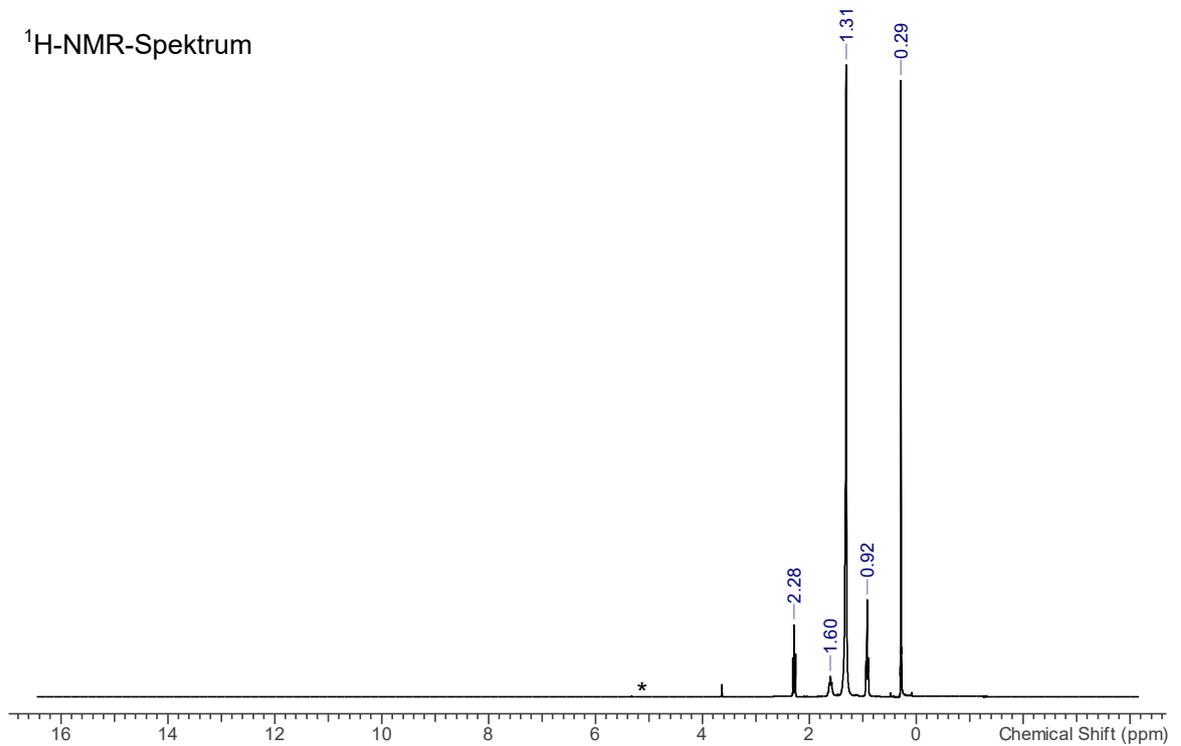


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

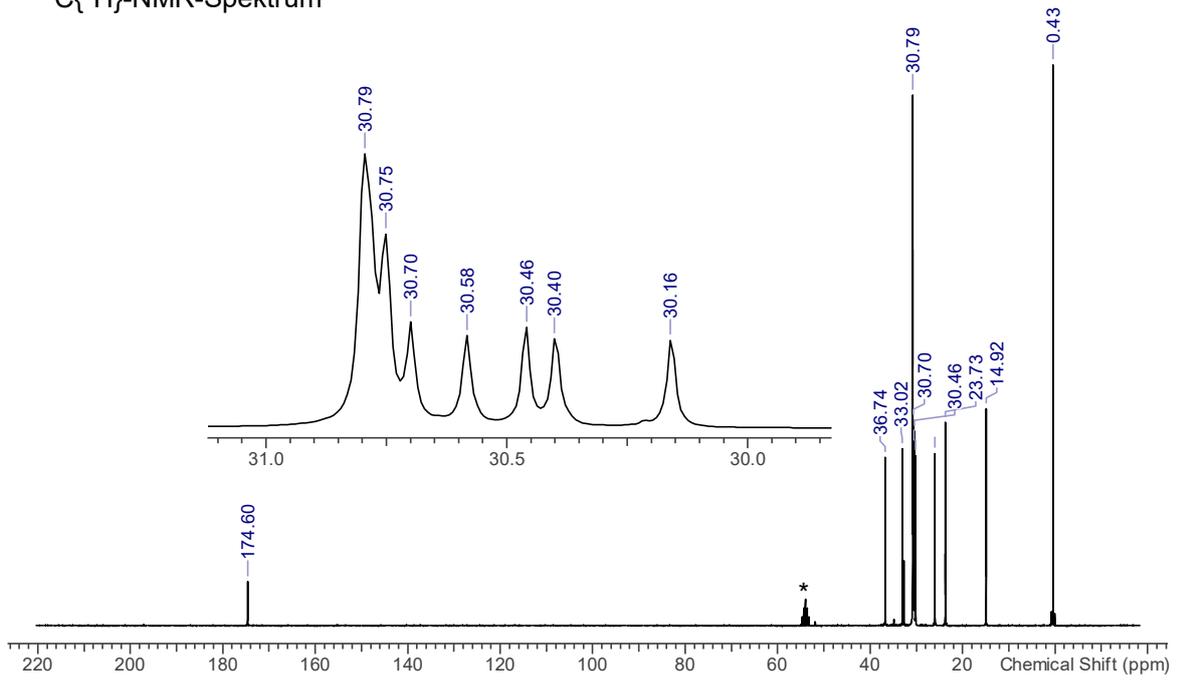


Spektren A3: NMR-Spektrum von Stearinsäure-Trimethylsilyl-Ester in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert).

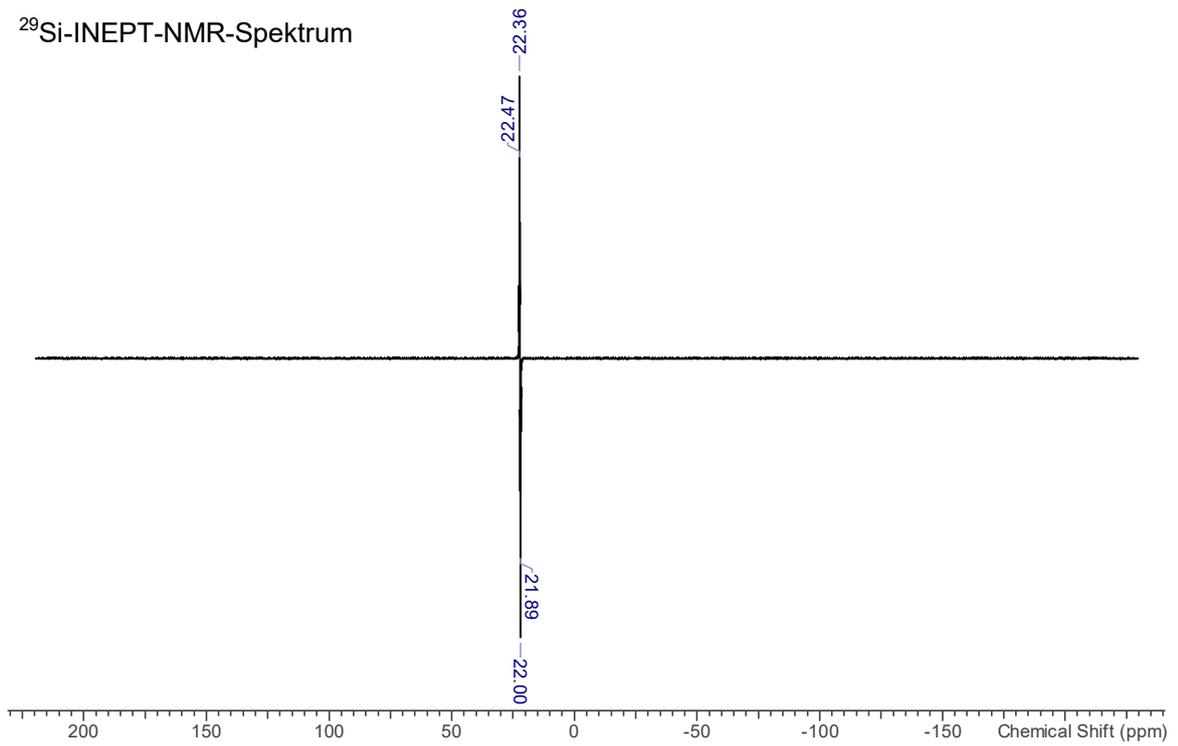
^1H -NMR-Spektrum



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

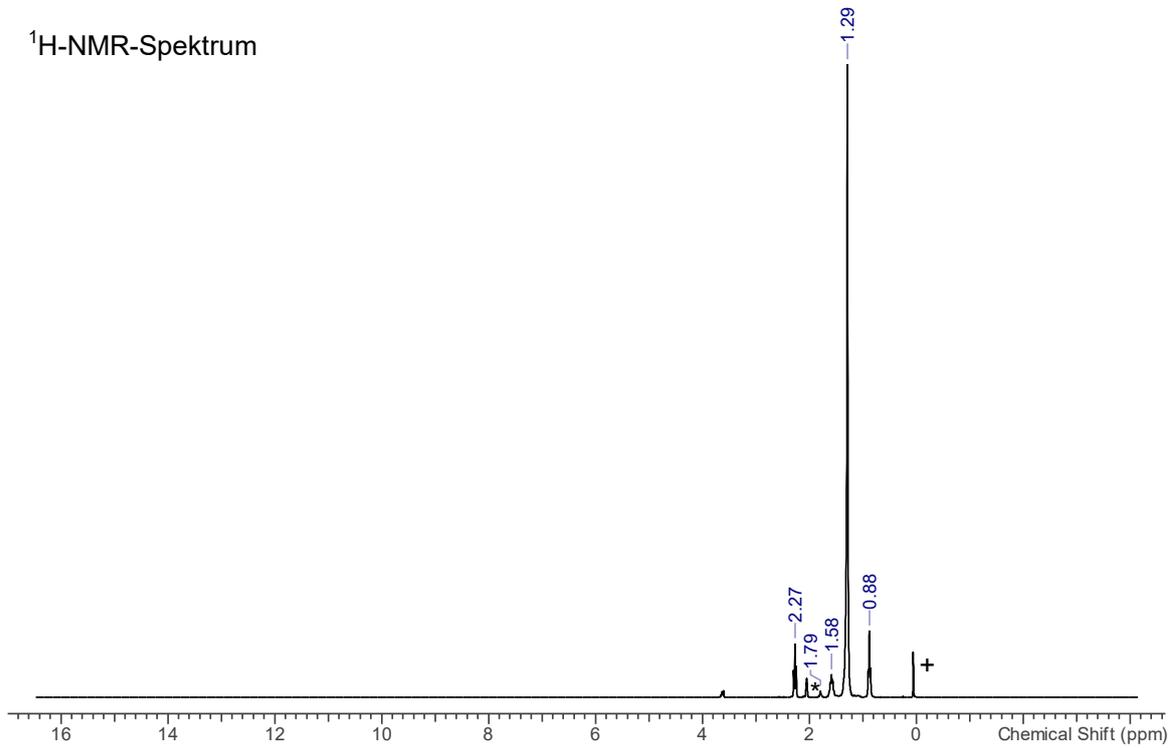


^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum

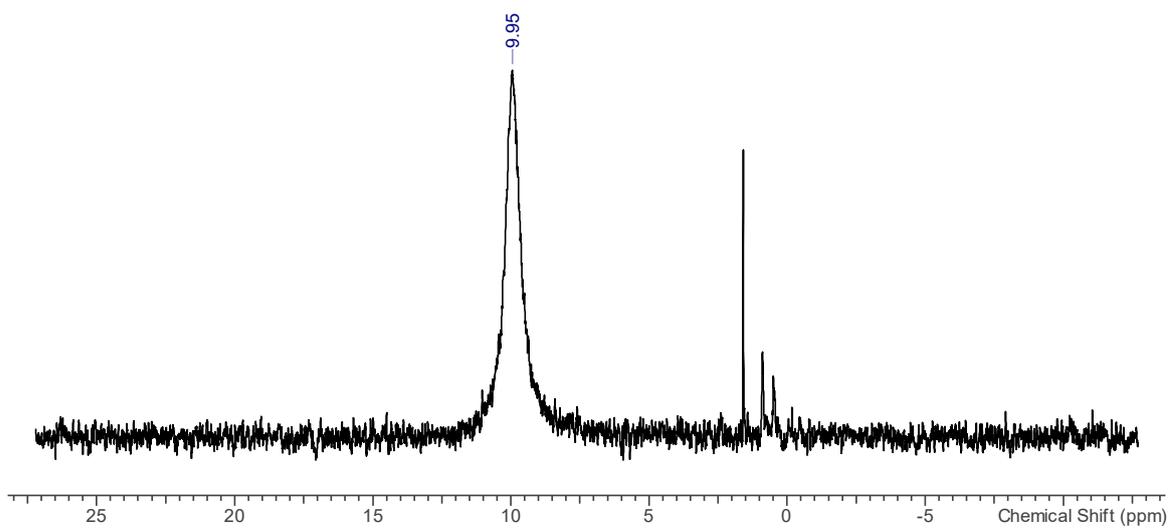


Spektren A4: NMR-Spektrum von $[D^1]$ -Stearinsäure in Aceton- d_6 & n -Hexan (2H -NMR)
(Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, $(Me_3Si)_2O$ ist mit einem Plus markiert).

1H -NMR-Spektrum



$^2H\{^1H\}$ -NMR-Spektrum



5.3.4 Synthese von Cyanwasserstoff

5.3.4.1 Methode A

HCN wird nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[253]

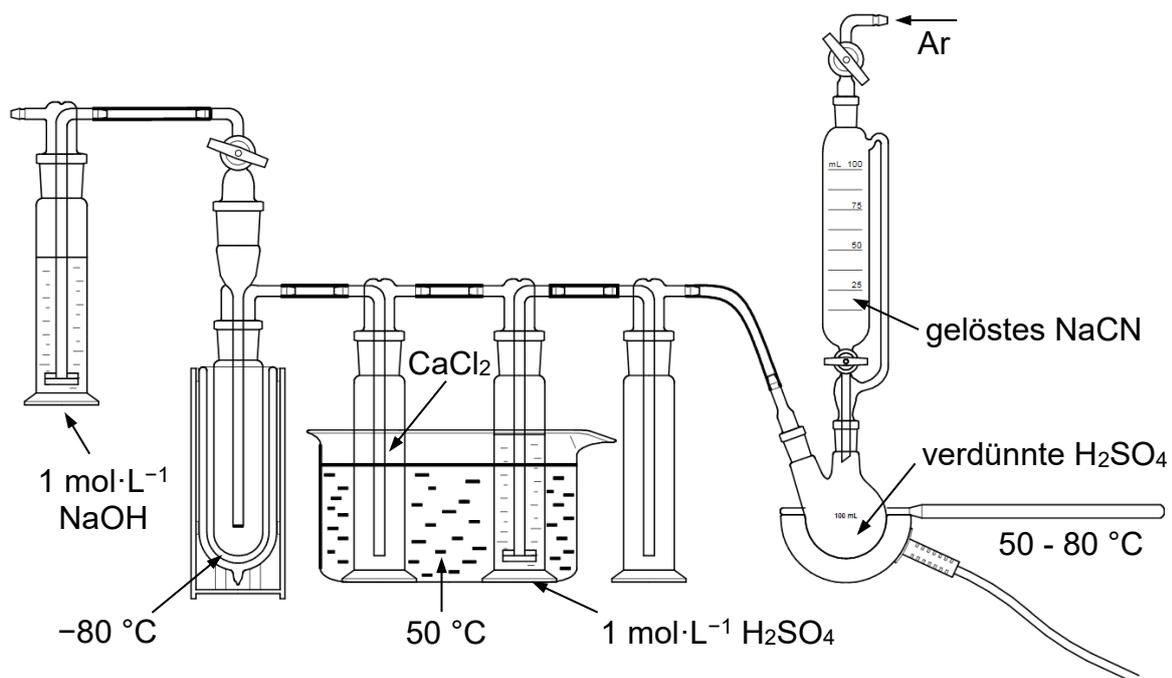
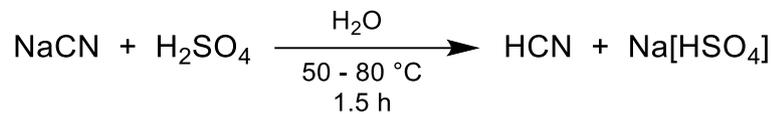


Abbildung A1: Apparatur zur Herstellung von reiner HCN.

Diese Reaktion wurde unter atmosphärischen Bedingungen in einem Zweihalskolben durchgeführt. Der Kolben ist mit einem Gasauslass und einem Tropftrichter, welcher einen Argon-Gaseinlass besitzt, ausgestattet. 95 %ige Schwefelsäure H_2SO_4 (22.91 g) wird mit demineralisiertem Wasser H_2O (15 mL) verdünnt, in dem Reaktionskolben vorgelegt und auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Natriumcyanid NaCN (11.45 g, 0.222 mol) wird in H_2O (20 mL) gelöst und mittels Tropftrichter über einen Zeitraum von 30 Minuten zu der gerührten verdünnten H_2SO_4 gegeben. Das entstehende Gas wird durch eine Sicherheitsflasche, eine auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ temperierte Gaswaschflasche gefüllt mit $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 geleitet und anschließend über Calciumchlorid CaCl_2 getrocknet. Abschließend wird die Blausäure HCN in eine Kühlfalle ($-80 \text{ }^\circ\text{C}$) kondensiert. Nicht kondensiertes Gas wird über ein Überdruckventil aus dem System entfernt und mittels einer Natriumhydroxid NaOH -

Lösung neutralisiert. Nach der gesamten Zugabe der NaCN-Lösung wird die Temperatur des Reaktionskolbens für eine Stunde auf 80 - 90 °C erhöht und ein langsamer, stetiger Argon-Strom durch die Apparatur geleitet. Nach Beendigung der Reaktion wird die HCN enthaltene Kühlfalle vom Rest der Apparatur und dem Überdruckventil getrennt. Die enthaltene HCN wird in ein Schlenkrohr umkondensiert, welches ca. 1 g Phosphorpentoxid P_4O_{10} enthält, um enthaltenes Wasser zu entfernen. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird die HCN in ein leeres Schlenkrohr kondensiert und unter einer Argon-Atmosphäre gelagert. Ausbeute: 3.57 g (0.132 mol, 59 %). (Abbildung A1)

5.3.4.2 Methode B

HCN wird nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[27]

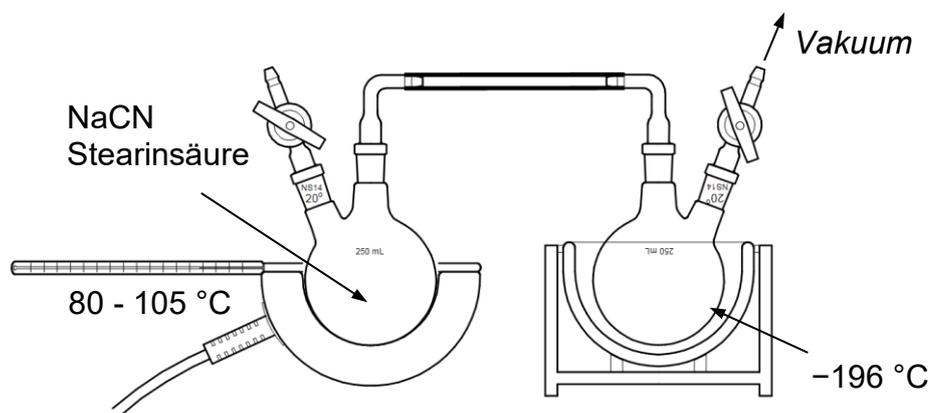
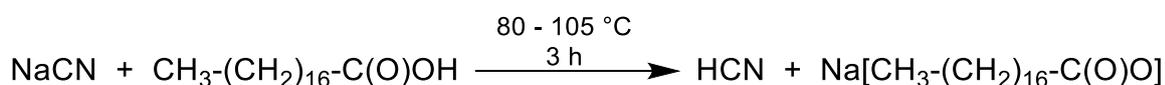


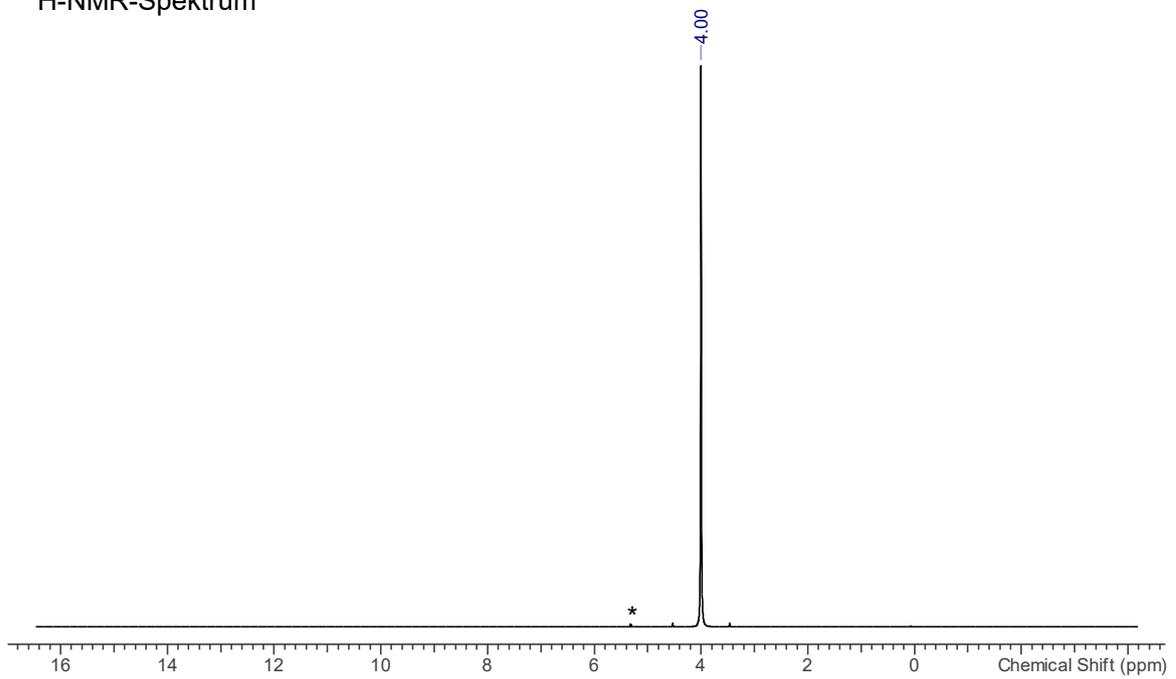
Abbildung A2: Apparatur zur Herstellung von reiner HCN mittels Stearinsäure.

Stearinsäure (25.60 g, 90 mmol) und NaCN (3.69 g, 72 mmol) werden ohne Lösungsmittel in einem Schlenkcolben vorgelegt. Der Kolben ist über zwei Krümmrohre mit einem Schlenkrohr verbunden. Die Apparatur wird vollständig evakuiert und der Reaktionskolben für 90 Minuten auf 80 °C und anschließend auf 105 °C für 90 Minuten temperiert. Das Schlenkrohr wird während der gesamten Reaktionszeit gekühlt (−196 °C). Nach Beenden der Reaktion wird das Schlenkrohr von der Apparatur getrennt und das enthaltene HCN in ein 2. Schlenkrohr kondensiert, welches ca. 1 g P₄O₁₀ enthält, um enthaltenes Wasser zu entfernen. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird die HCN in ein leeres Schlenkrohr kondensiert und unter einer Argon-Atmosphäre gelagert. Ausbeute: 1.08 g (40 mol, 56 %). (Abbildung A2)

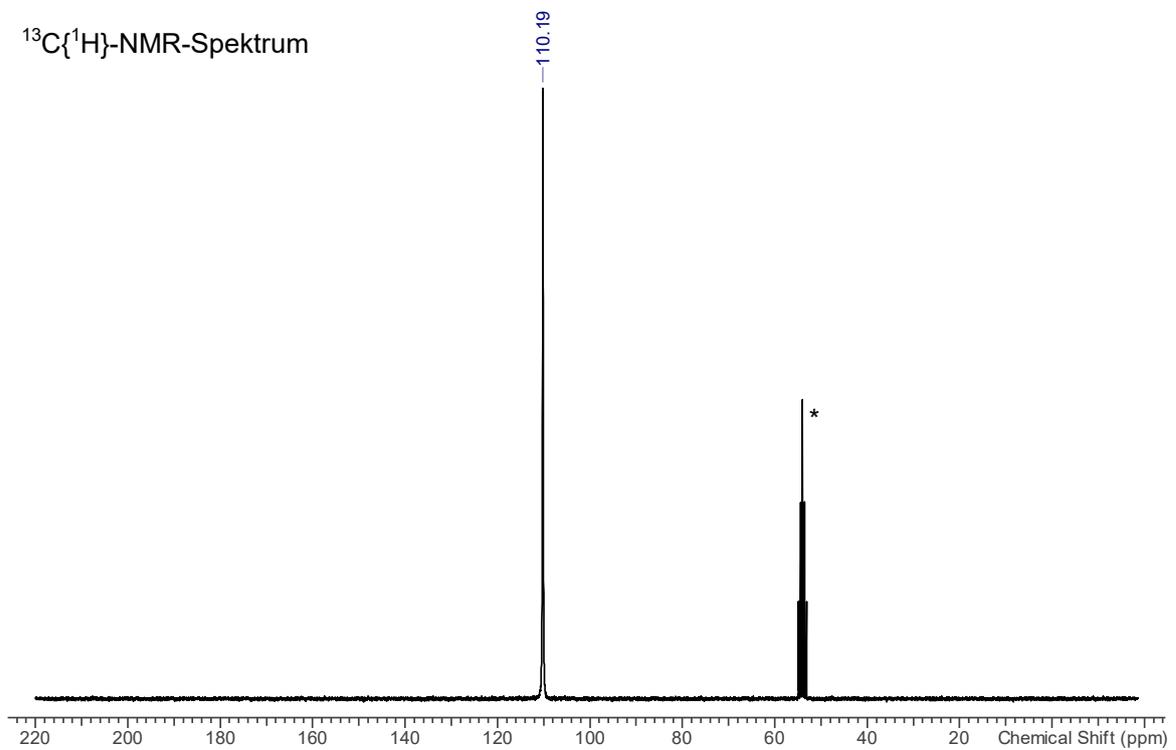
HCN (27.03 g·mol⁻¹): ¹H-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 250.1 MHz): δ = 4.00 (s, 1H, HCN, ¹J(¹H-¹³C) = 266 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 62.9 MHz): δ = 110.1 (s, HCN). ¹⁴N{¹H}-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 36.1 MHz): δ = −125.0 (s, HCN, Δν_{1/2} = 50 Hz). **Raman** (633 nm, 8 mW, 20 s, 20 Akk., −40 °C, cm⁻¹): 809 (1), 1600 (1), 2163 (1), 2197 (10), 3151 (1).

Spektren A5: NMR- und Raman-Spektrum von HCN in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert).

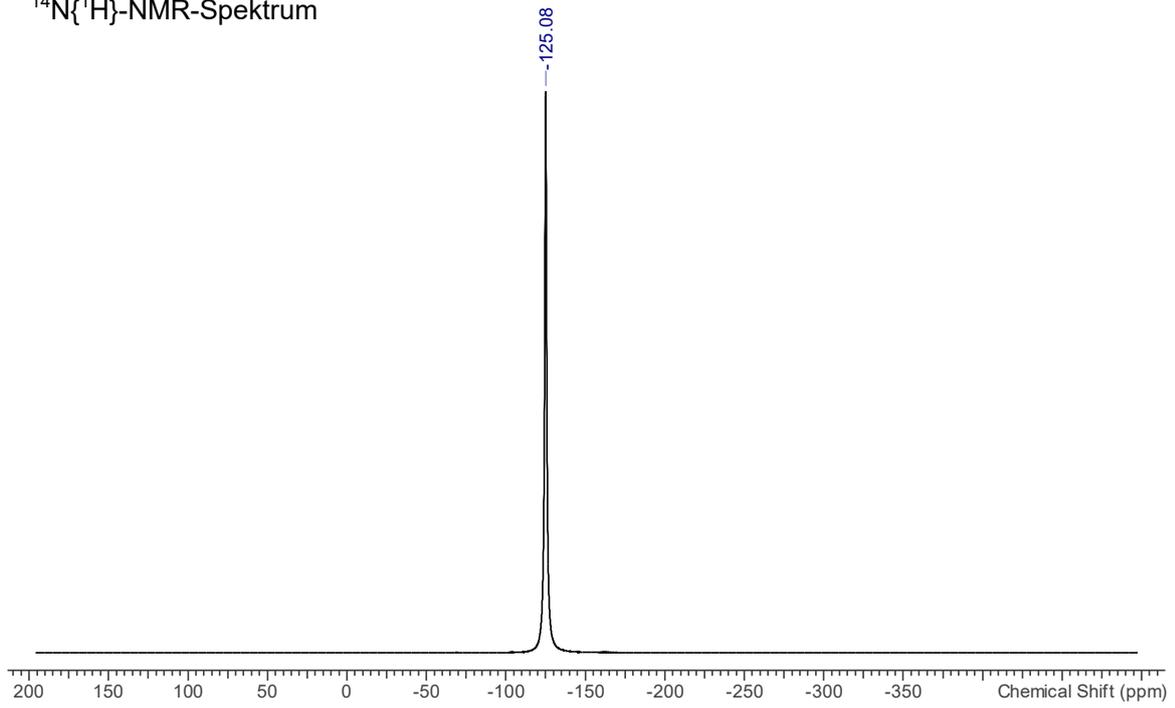
1H -NMR-Spektrum



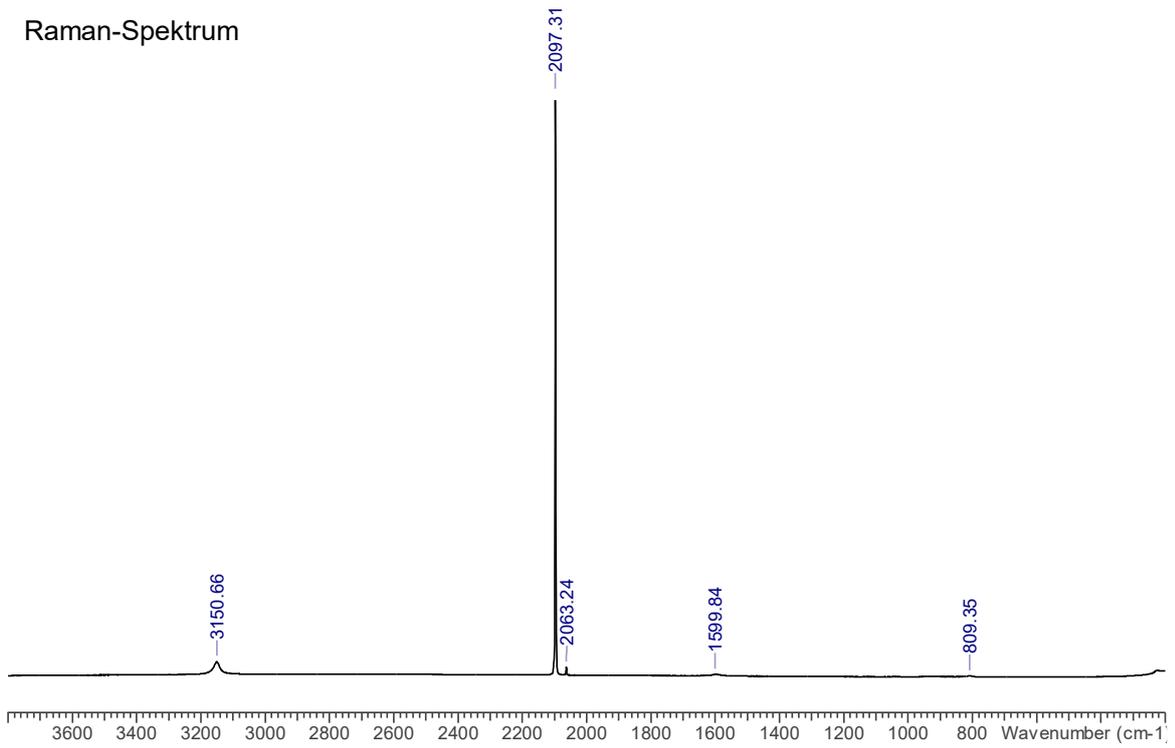
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum



$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



Raman-Spektrum



5.3.5 Synthese von deuteriertem Cyanwasserstoff

DCN wird nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[27,28]

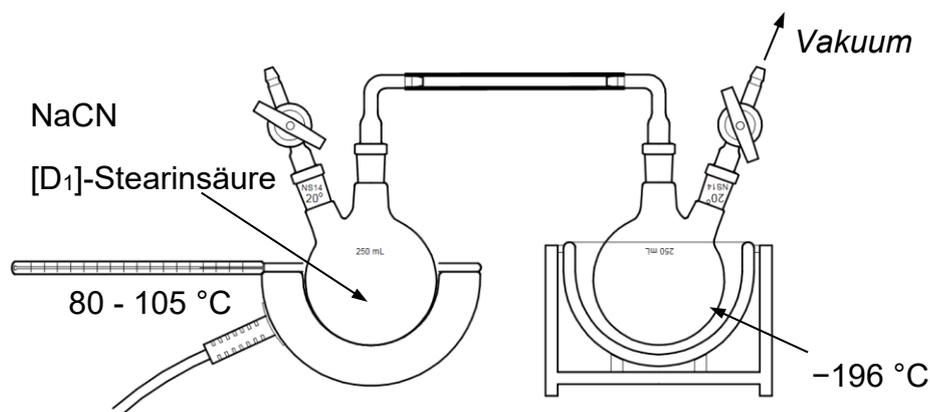
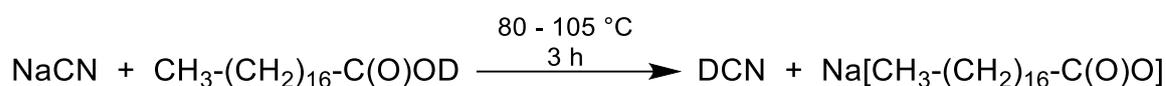


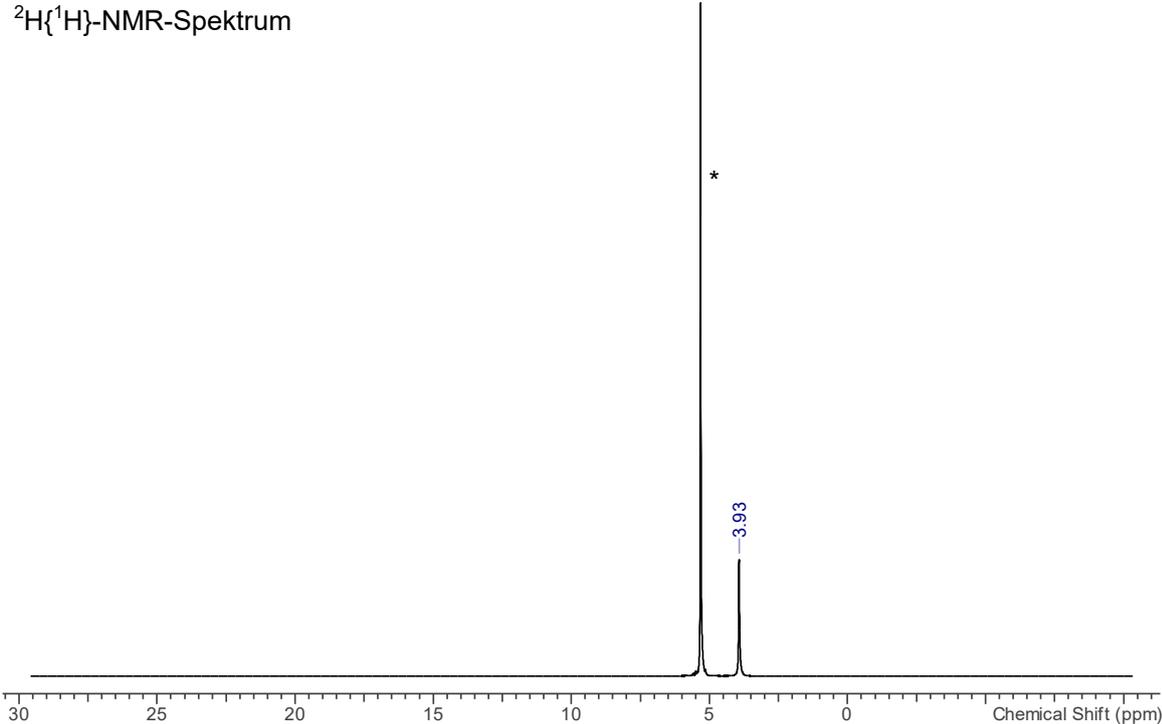
Abbildung A3: Apparatur zur Herstellung von reiner DCN mittels $[D_1]$ -Stearinsäure.

$[D_1]$ -Stearinsäure (15.58 g, 55 mmol) und NaCN (3.54 g, 69 mmol) werden ohne Lösungsmittel in einem Schlenk Kolben vorgelegt. Der Kolben ist über zwei Krümmrohre mit einem Schlenkrohr verbunden. Die Apparatur wird vollständig evakuiert und der Reaktionskolben für 90 Minuten auf 80 °C und anschließend auf 105 °C für 90 Minuten temperiert. Das Schlenkrohr wird während der gesamten Reaktionszeit gekühlt (−196 °C). Nach Beenden der Reaktion wird das Schlenkrohr von der Apparatur getrennt und die enthaltene deuterierte Blausäure DCN in ein 2. Schlenkrohr kondensiert, welches ca. 1 g P_4O_{10} enthält, um enthaltenes Wasser zu entfernen. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird die DCN in ein leeres Schlenkrohr kondensiert und unter einer Argon-Atmosphäre gelagert. Ausbeute: 0.99 g (35 mol, 53 %). (Abbildung A3)

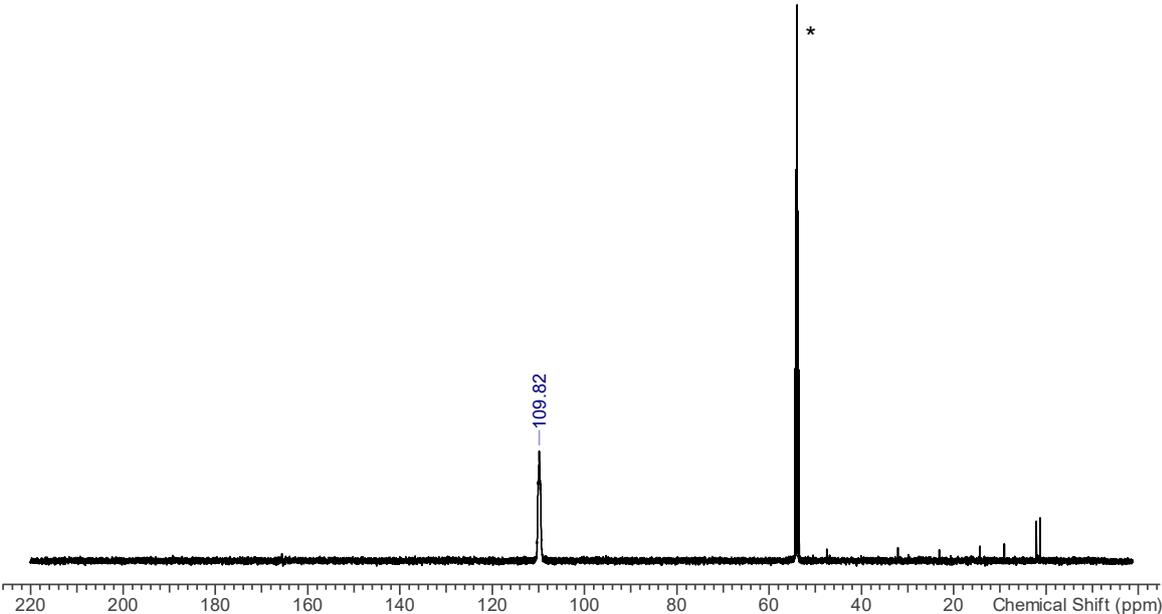
DCN (28.03 g·mol⁻¹): $^2\text{H}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 76.8 MHz): $\delta = 3.93$ (s, 1D, DCN). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 109.8$ (s, DCN). $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 36.1 MHz): $\delta = -125.0$ (s, DCN, $\Delta\nu_{1/2} = 60$ Hz). **Raman** (633 nm, 8 mW, 20 s, 20 Akk., −40 °C, cm^{-1}): 639 (1), 1264 (1), 1874 (1), 1895 (10), 2199 (1), 2557 (1).

Spektren A6: NMR- und Raman-Spektrum von DCN in CD₂Cl₂ (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert).

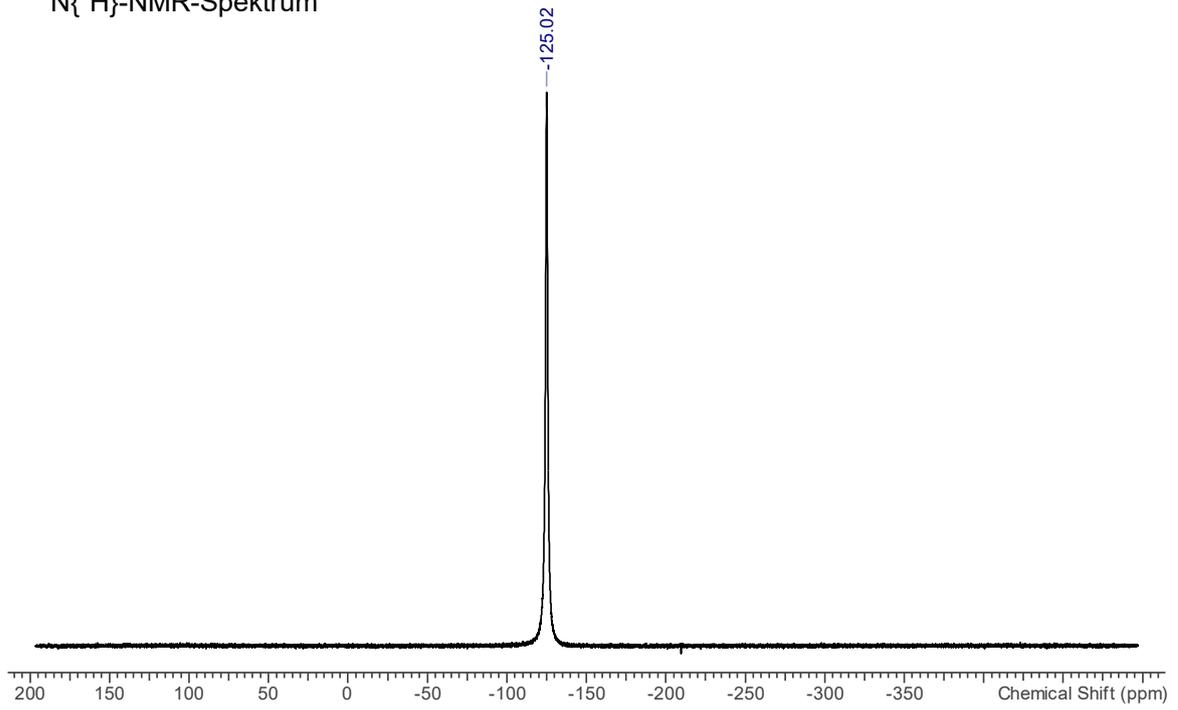
²H{¹H}-NMR-Spektrum



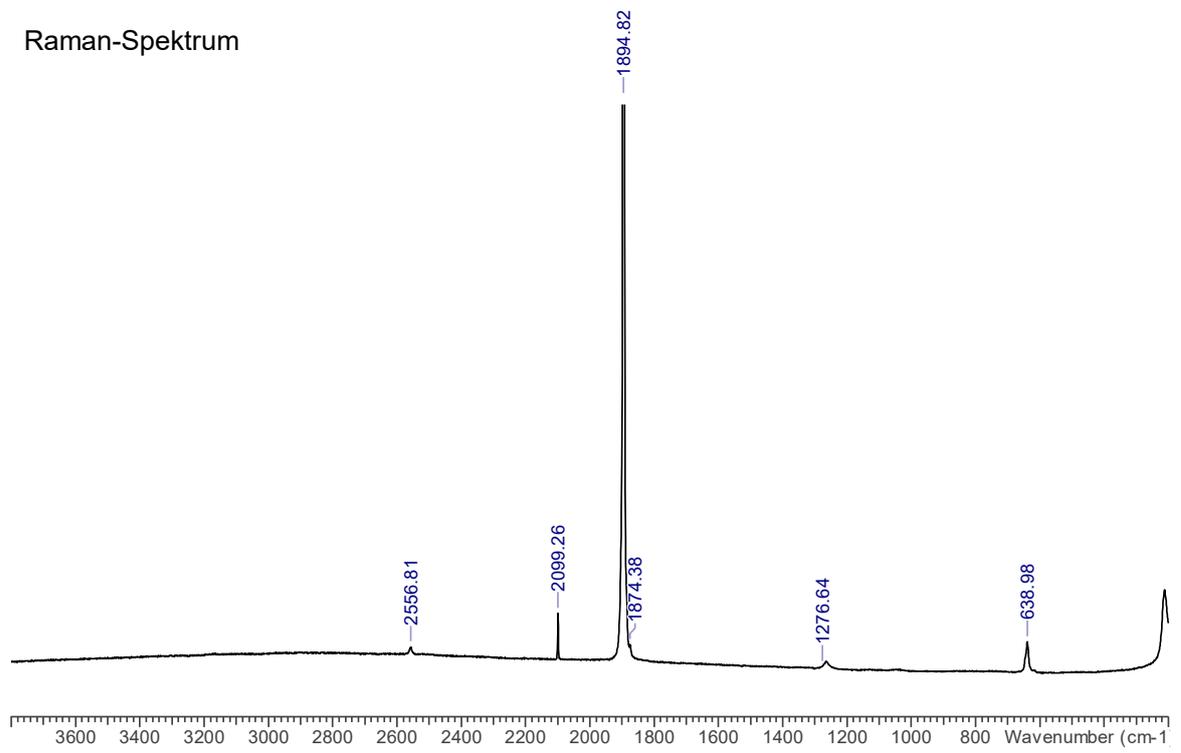
¹³C{¹H}-NMR-Spektrum



$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



Raman-Spektrum



5.3.6 Synthese von Stickstoffwasserstoffsäure

HN_3 wird nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[27] Im Allgemeinen wird das Produkt nicht isoliert, sondern direkt auf ein gefrorenes Reaktionsgemisch bei -196 °C kondensiert (Abbildung A4).

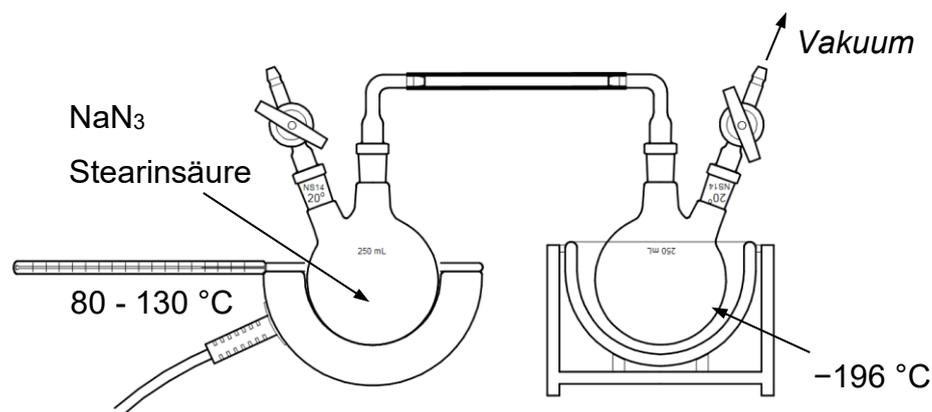
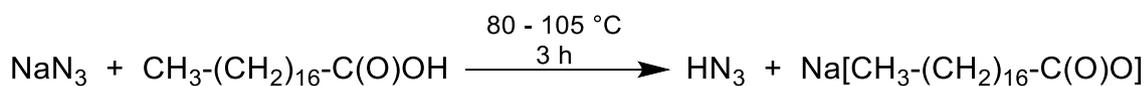


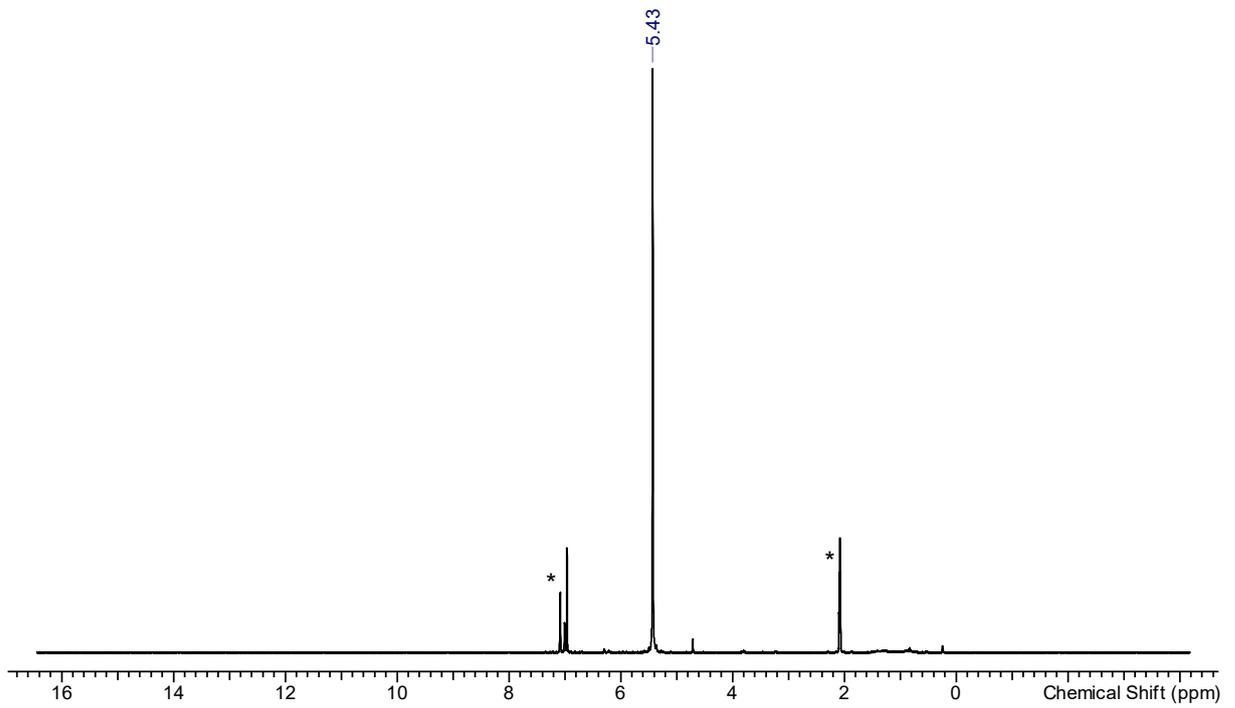
Abbildung A4: Apparatur zur Herstellung von reiner HN_3 mittels Stearinsäure.

Stearinsäure (728 mg, 2.56 mmol) und NaCN (75 mg, 1.16 mmol) werden ohne Lösungsmittel in einem Schlenkcolben vorgelegt. Der Reaktionscolben ist über zwei Krümmrohre mit einem weiteren Schlenkcolben verbunden, welcher eine Reaktionsmischung enthält. Die Apparatur wird vollständig evakuiert und der Reaktionscolben für 30 Minuten auf 80 °C , 60 Minuten auf 100 °C und abschließend auf 130 °C für 90 Minuten temperiert. Der zweite Colben wird während der gesamten Reaktionszeit gekühlt (-196 °C). Nach der vollständigen Reaktion wird der Colben, welcher die kondensierte Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 enthält von der Apparatur getrennt (Abbildung A4).

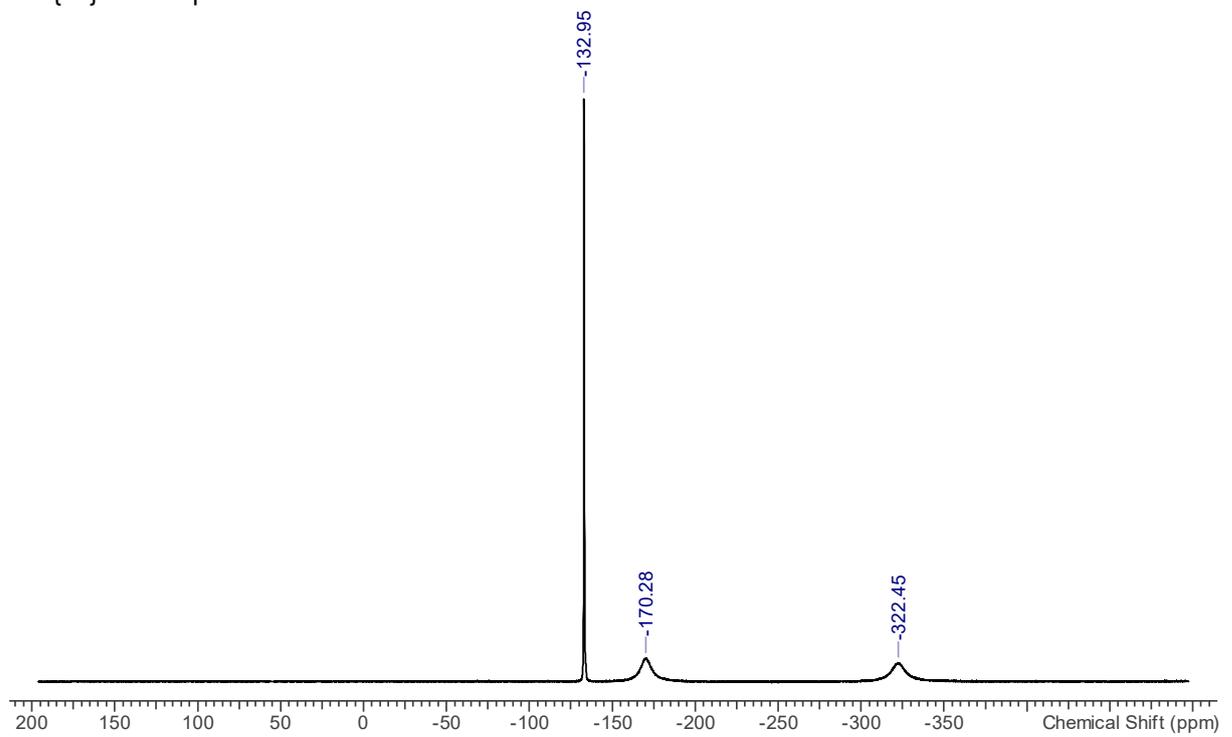
HN_3 ($43.03\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): $^1\text{H-NMR}$ (25 °C , Toluol- d_8 , 300.13 MHz): $\delta = 5.43$ (s, 1H, HN_3).
 $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (25 °C , Toluol- d_8 , 36.1 MHz): $\delta = -322.4$ (s, HN_3 , $\Delta\nu_{1/2} = 340\text{ Hz}$),
 -170.3 (s, HN_3 , $\Delta\nu_{1/2} = 265\text{ Hz}$), -133.0 (s, HN_3 , $\Delta\nu_{1/2} = 13\text{ Hz}$).

Spektren A7: NMR-Spektrum von HN_3 in Toluol- d_8 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert).

^1H -NMR-Spektrum

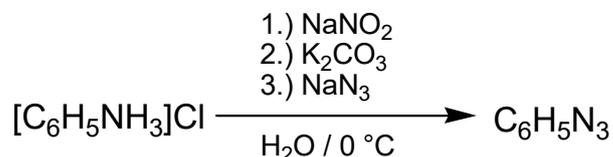


$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



5.3.7 Synthese von Phenylazid

$C_6H_5N_3$ wird nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[300] Diese Reaktion wird nicht unter Schutzgas durchgeführt.



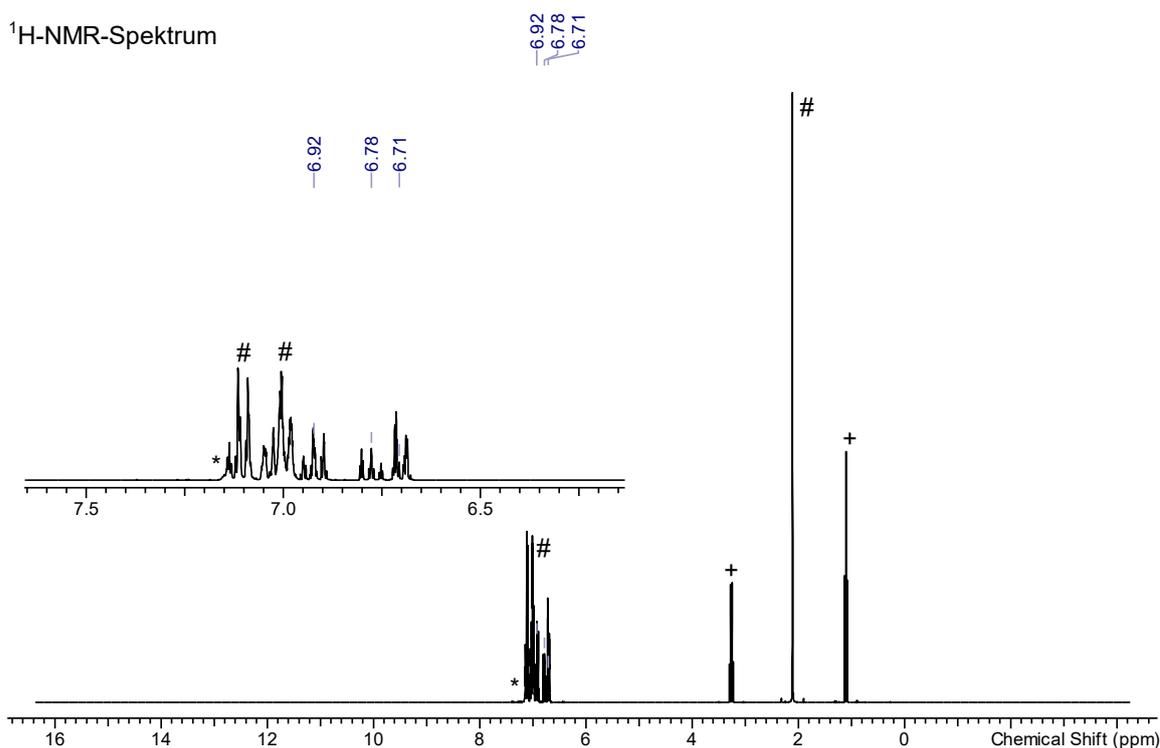
Aniline hydrochlorid $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ (1.28 g, 9.85 mmol) wird in einer Lösung aus wässriger HCl (37 %, 2 mL) und demineralisiertem Wasser H_2O (50 mL) gelöst und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Natriumnitrit $NaNO_2$ (723 mg, 10.48 mmol) wird in H_2O gelöst (10 mL) und über 10 Minuten mittels Tropftrichter zu der gekühlten Lösung gegeben. Es entsteht eine klare, leicht gelbe Lösung. Es ist darauf zu achten, dass bei dieser exothermen Reaktion die Temperatur nicht über $2\text{ }^\circ\text{C}$ steigt. Durch Zugabe von Kaliumcarbonat K_2CO_3 (2.00 g, 14.47 mmol) wird die Lösung neutralisiert (pH ~ 7) und die Lösung gepuffert. Zu der neutralen Lösung wird Natriumazid NaN_3 (818 mg, 12.58 mmol) gelöst in H_2O (20 mL) tropfenweise über einen Zeitraum von 15 Minuten zugegeben. Es ist eine Gasentwicklung und die Bildung eines grünen Schaums zu beobachten. Die Reaktionslösung wird bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ eine weitere Stunde gerührt und anschließend dreimal mit Diethylether Et_2O (Gesamtvolumen: 30 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit $MgSO_4$ getrocknet. Am Rotationsverdampfer werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt ($40\text{ }^\circ\text{C} / 900\text{ mbar}$), wodurch ein braunes Öl entsteht. Der entstandene Rückstand wird an der Schlenkanlage für eine Minute im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$) getrocknet und anschließend im statischen Vakuum in einen zweiten Kolben umkondensiert. Die klare, gelbe Flüssigkeit ist Phenylazid $C_6H_5N_3$ und enthält noch ca. 0.1 Äquivalente Et_2O . Ausbeute: 786 mg (6.60 mmol, 66 %). Zur Lagerung wird das Produkt in Toluol (5 mL, 4.310 g) (1.32 M, 18 Gew.-%) gelöst.

$C_6H_5N_3$ ($119.13\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) $^1\text{H-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 1.11$ (t, 0.6H, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0\text{ Hz}$, 0.1 (CH_3CH_2) $_2O$), 3.27 (q, 0.4H, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0\text{ Hz}$, 0.1 (CH_3CH_2) $_2O$), 6.71 (m, 2H, *o-CH*), 6.78 (m, 1H, *p-CH*), 6.92 (m, 2H, *m-CH*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta = 15.9$ (s, (CH_3CH_2) $_2O$), 66.3 (s, (CH_3CH_2) $_2O$), 119.6 (s, *o-CH*), 125.2 (s, *p-CH*), 130.3 (s, *m-CH*), 140.8 (s, *ipso-C*). $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6 , 36.1 MHz): $\delta = -290.4$ (s, $-MNN$, $\Delta\nu_{1/2} = 450\text{ Hz}$), -147.6 (s, $-N\overline{N}N$, $\Delta\nu_{1/2} = 135\text{ Hz}$), -137.2 (s, $-NNN$,

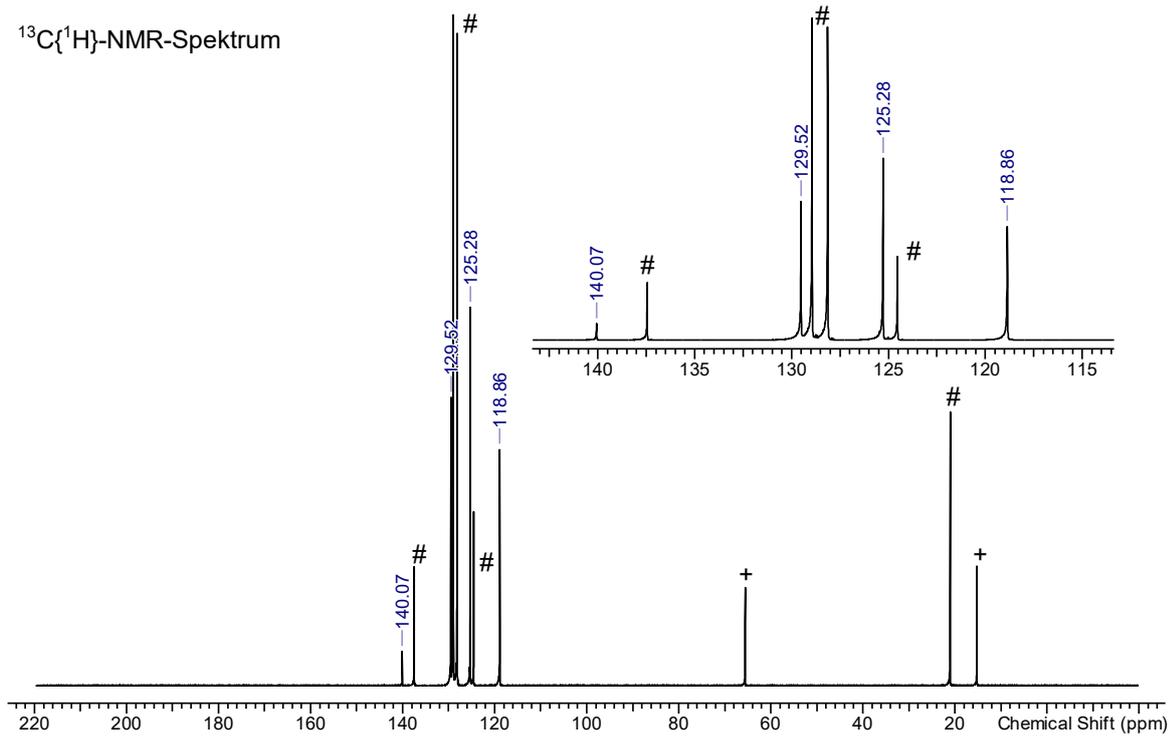
$\Delta\nu_{1/2} = 95$ Hz). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, 25 °C, cm^{-1}): 3245 (w), 3200 (w), 3064 (w), 3036 (w), 2565 (w), 2420 (w), 2256 (w), 2122 (s), 2091 (s), 2080 (s), 1937 (w), 1875 (w), 1854 (w), 1798 (w), 1782 (w), 1716 (w), 1620 (w), 1593 (s), 1586 (m), 1491 (s), 1471 (m), 1454 (m), 1387 (w), 1341 (w), 1293 (s), 1279 (s), 1270 (s), 1183 (w), 1174 (m), 1156 (w), 1129 (m), 1103 (w), 1075 (m), 1025 (m), 1003 (w), 982 (w), 961 (w), 927 (w), 895 (m), 820 (w), 810 (w), 744 (s), 685 (s), 668 (s), 616 (w), 532 (s).

Spektren A8: NMR-Spektrum von $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ in C_6D_6 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ist mit einem Plus markiert, Toluol ist mit einer Raute markiert).

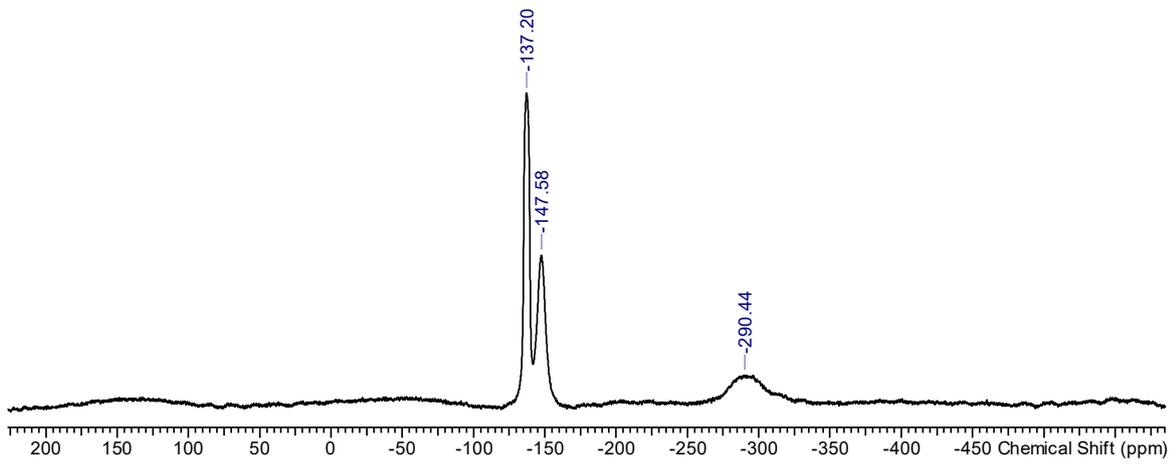
^1H -NMR-Spektrum



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

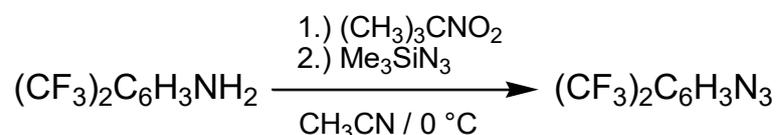


$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



5.3.8 Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylazid

$(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3$ wird nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[301]

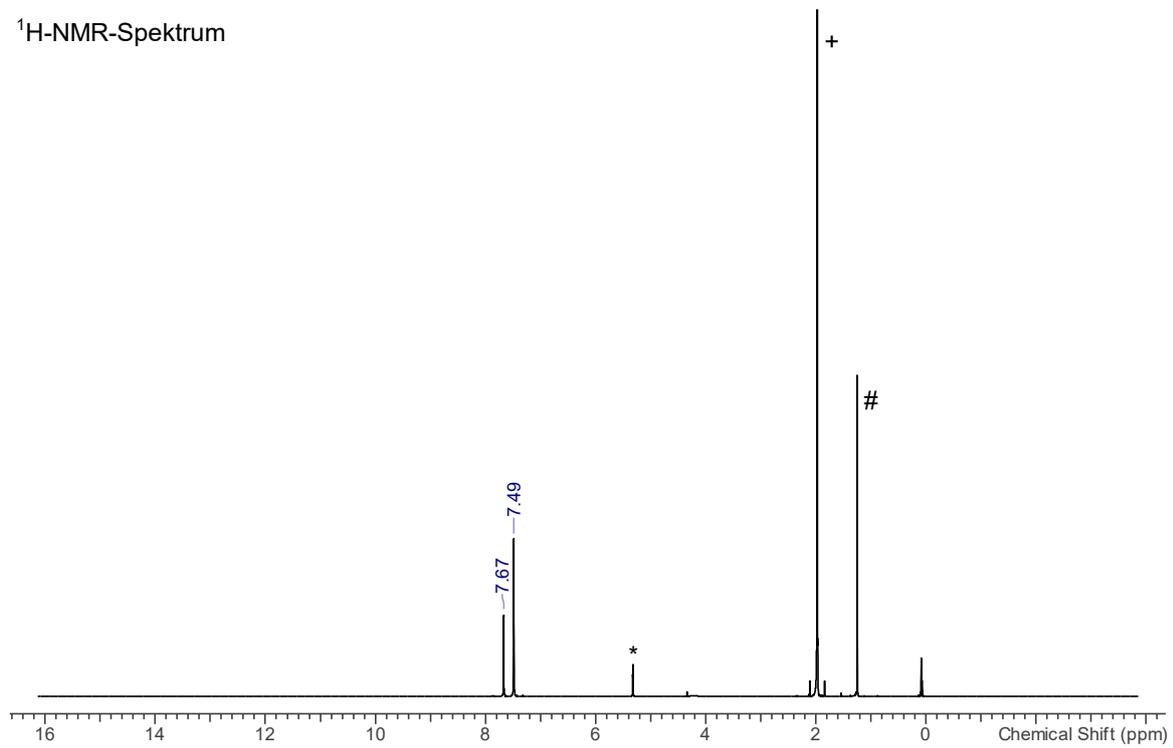


3,5-Bis(trifluormethyl)anilin $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ (1.214 mg, 5.30 mmol) wird in Acetonitril CH_3CN (5 mL) gelöst und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. *Tert*-Butylnitrit $(\text{CH}_3)_3\text{CONO}$ (547 mg, 5.30 mmol) wird mittels einer Spritze über einen Zeitraum von zwei Minuten zu der gekühlten Lösung gegeben. Es entsteht eine klare, leicht gelbe Lösung. Nach fünf Minuten bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ kann Trimethylsilylazid Me_3SiN_3 (634 mg, 5.50 mmol) tropfenweise zu der Reaktionslösung gegeben werden. Eine intensive Gasentwicklung wird beobachtet. Die Reaktionslösung wird für weitere 2.5 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer (160 mbar, $40\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min) entfernt, was zur Bildung eines orangen Öls führt. Das Rohprodukt wird durch das Umkondensieren im statischen Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) aufgereinigt. Leicht gelbes 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylazid $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3$ (624 mg) wird erhalten, welches lediglich 0.27 eq CH_3CN enthält. Nach der Trocknung im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, $40\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min) wird reines 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylazid $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3$ (359 mg, 1.41 mmol, 28 %) erhalten.

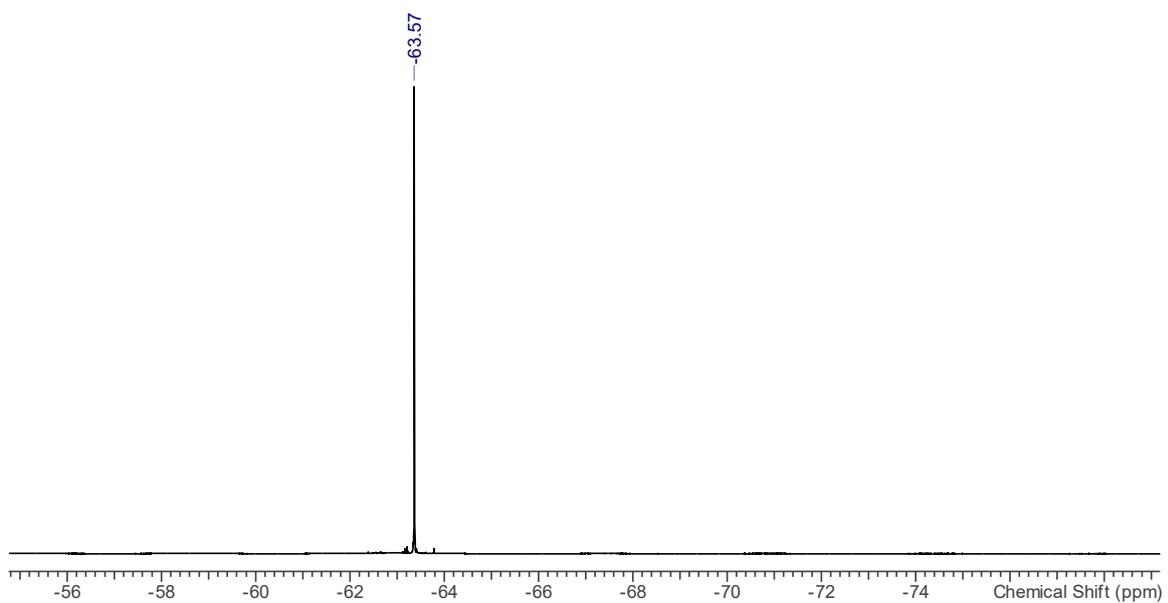
$\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_6\text{N}_3$ ($255.12\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) $^1\text{H-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 1.97$ (s, 3H, CH_3CN), 7.49 (s, 2H, *o*-CH), 7.67 (s, 1H, *p*-CH). $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($25\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6 , 36.1 MHz): keine Signale beobachtet. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 470.59 MHz): $\delta = -63.6$ (s, 6F, CF_3). **Raman** (633 nm, 8 mW, 10 s, 30 Akk., $25\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 3101 (1), 3070 (1), 3053 (1), 2120 (1), 1625 (1), 1618 (2), 1468 (1), 1371 (4), 1325 (1), 1286 (4), 1266 (2), 1189 (1), 1135 (1), 1111 (1), 1094 (1), 1002 (10), 982 (1), 909 (1), 741 (2), 729 (1), 696 (1), 613 (1), 399 (1), 364 (1), 314 (1), 290 (1), 278 (3), 237 (1), 206 (5).

Spektren A9: NMR-Spektrum von $(CF_3)_2C_6H_3N_3$ in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, CH_3CN ist mit einem Plus markiert, tert-Butanol ist mit einer Raute markiert).

1H -NMR-Spektrum

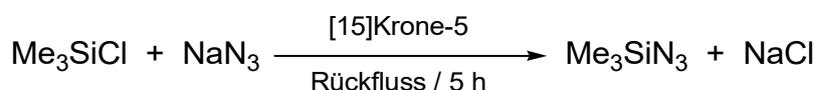


$^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum



5.3.9 Synthese von Trimethylsilylazid

Me₃SiN₃ wird nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[205]

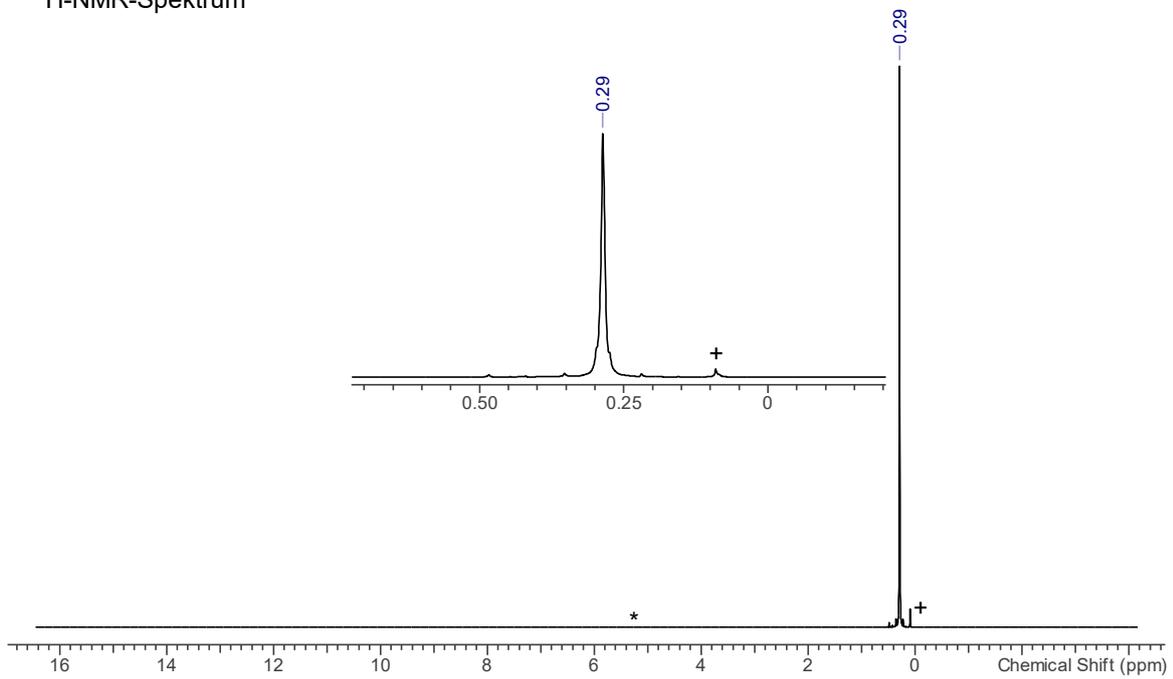


Trimethylsilylchlorid Me₃SiCl (43.56 g, 0.401 mol), Natriumazid NaN₃ (29.25 g, 0.450 mol) und [15]Krone-5 (412 mg, 1.87 mmol) werden bei Raumtemperatur zusammengegeben. Die entstandene Suspension wird für fünf Stunden zum Rückfluss erhitzt (Ölbadtemperatur: 120 °C). Die entstandene Flüssigkeit wird entgast und zweimal umkondensiert. Dies führt zur Bildung von reinem, farblosen Trimethylsilylazid Me₃SiN₃ (43.89 g, 0.381 mol, 95 %), das bei 5 °C gelagert wird.

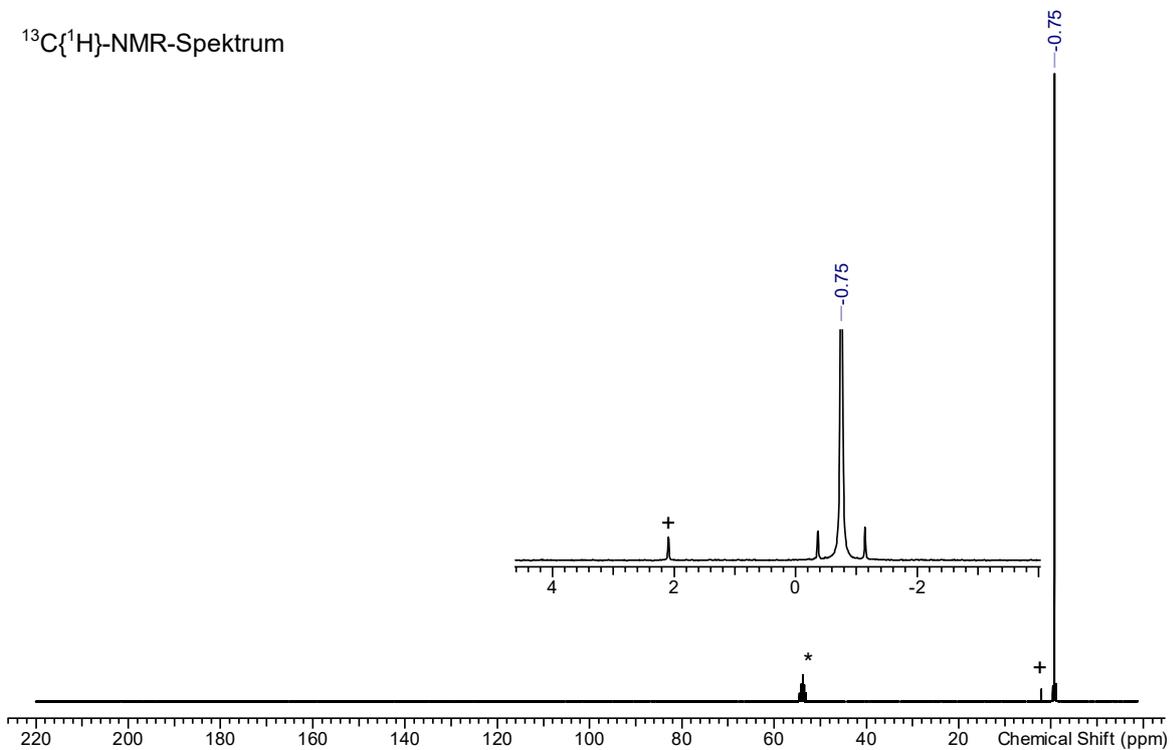
Me₃SiN₃ (115.21 g·mol⁻¹): **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.29 (s, 9H, CH₃, ¹J(¹H-¹³C) = 120 Hz, ²J(¹H-²⁹Si) = 6.9 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): -0.7 (s, CH₃, ¹J(¹³C-²⁹Si) = 60 Hz). **¹⁴N{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 36.1 MHz): δ = -321.5 (s, -N₂N, Δν_{1/2} = 150 Hz), -209.3 (s, -N₂N, Δν_{1/2} = 13 Hz), -145.4 (s, -N₂N, Δν_{1/2} = 16 Hz). **²⁹Si-INEPT-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = 16.3 (*dezett*, (CH₃)₃SiN₃, ²J(¹H-²⁹Si) = 6.9 Hz). **Raman** (633 nm, 8 mW, 10 s, 30 Akk., 25 °C, cm⁻¹): 3111 (1), 2968 (3), 2903 (8), 2796 (1), 2503 (1), 2138 (1), 2017 (1), 1537 (1), 1416 (1), 1329 (1), 1268 (1), 1259 (1), 850 (1), 761 (1), 701 (1), 628 (10), 533 (7), 283 (1), 204 (3).

Spektren A10: NMR-Spektrum von Me_3SiN_3 in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ ist mit einem Plus markiert).

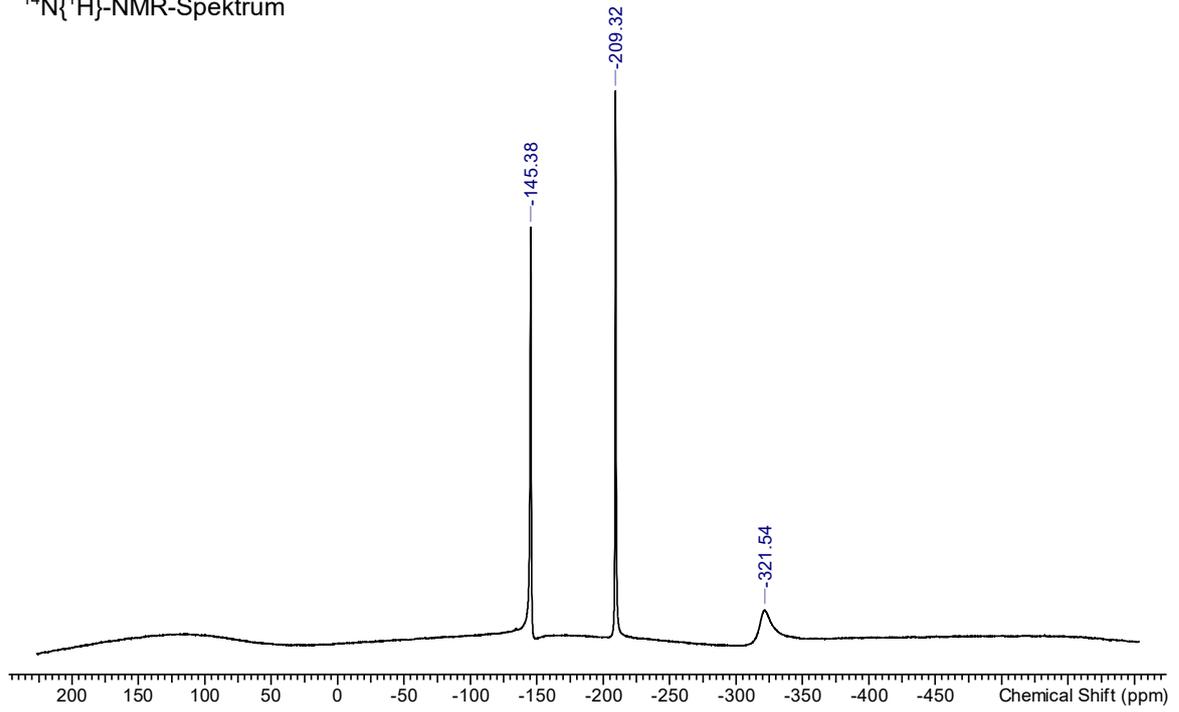
^1H -NMR-Spektrum



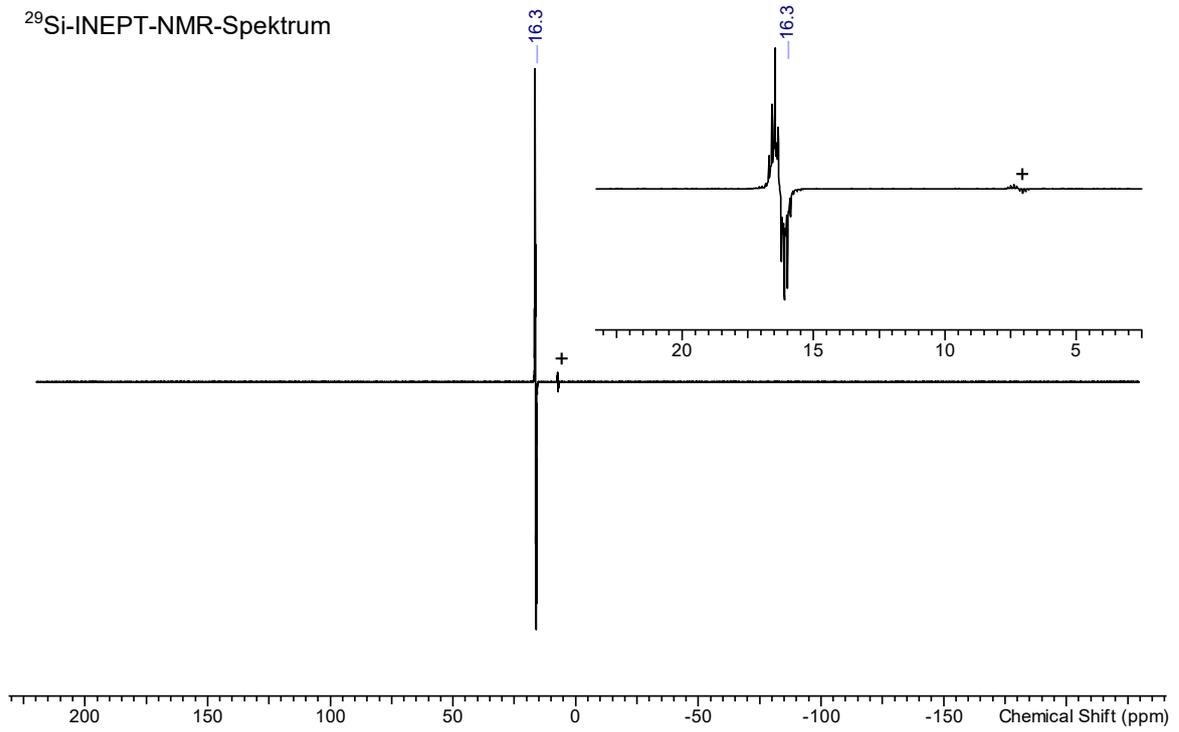
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



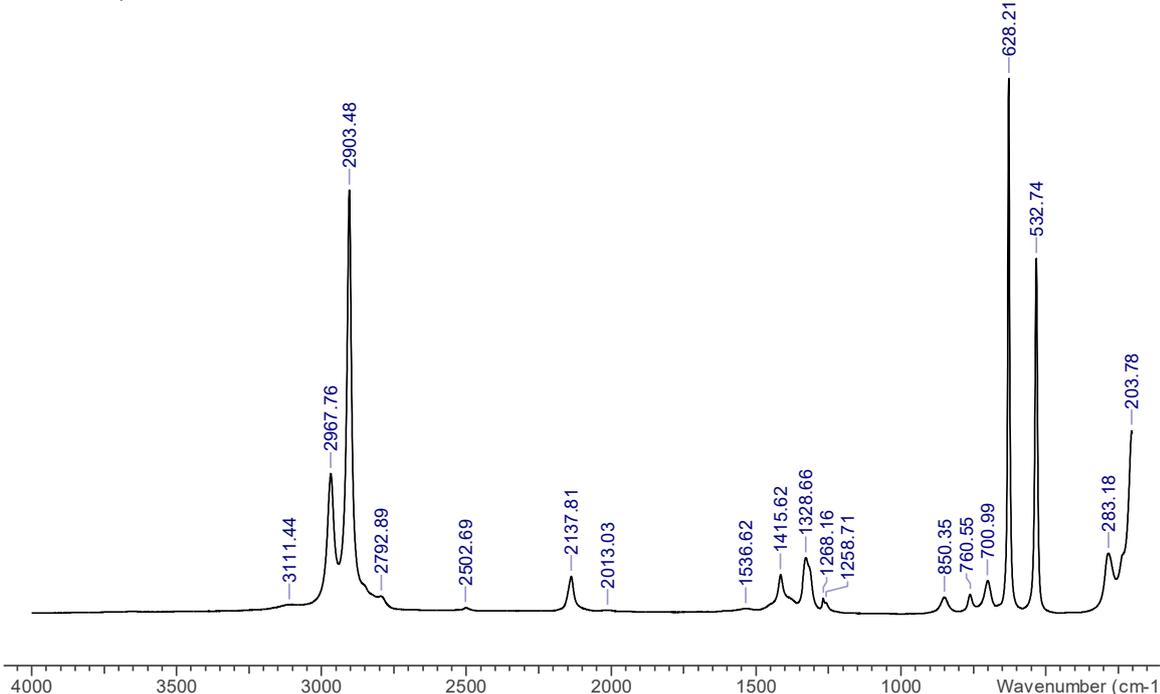
$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum



Raman-Spektrum



5.3.10 Synthese von Isocyansäure

HNCO wird nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[27]

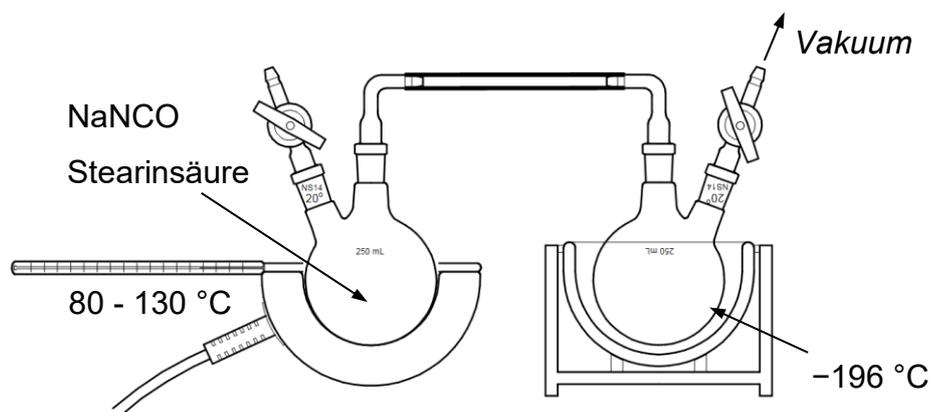
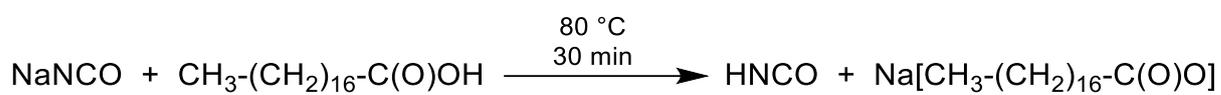


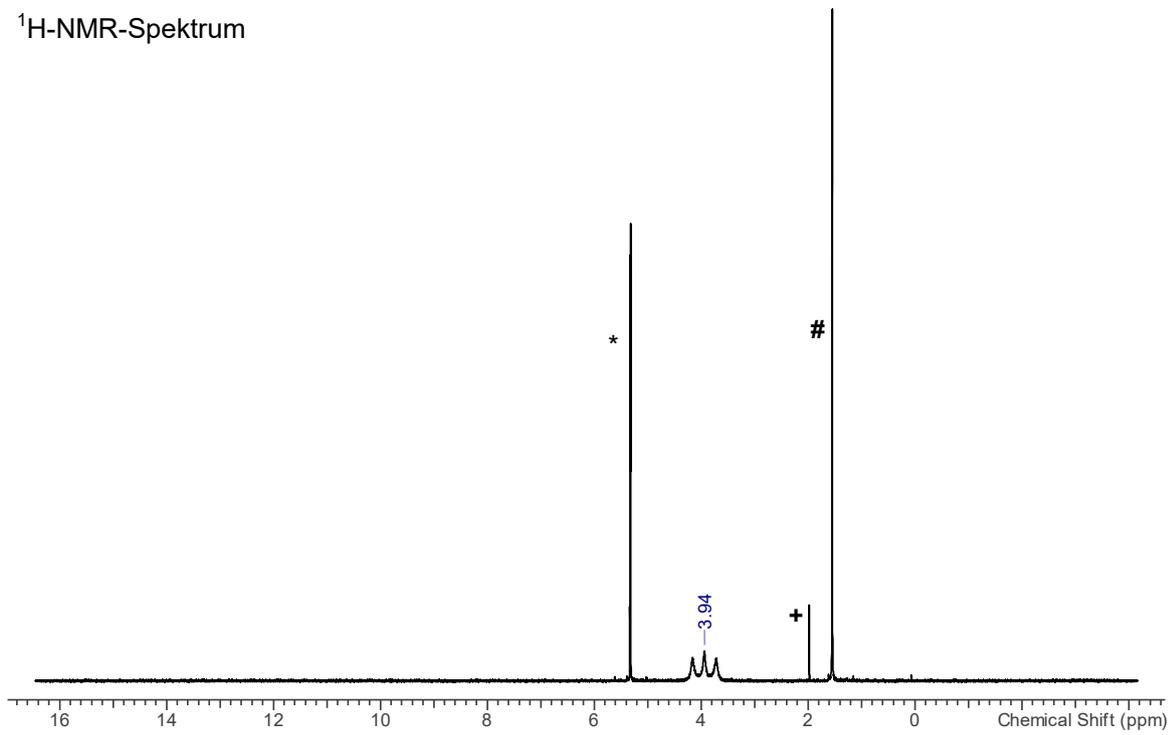
Abbildung A5: Apparatur zur Herstellung von reiner HNCO mittels Stearinsäure.

Stearinsäure (601 mg, 2.11 mmol) und Natriumcyanat NaNCO (121 mg, 1.58 mmol) werden ohne Lösungsmittel in einem Schlenkkolben vorgelegt. Der Reaktionskolben ist über zwei Krümmrohre mit einem weiteren Schlenkkolben verbunden, welcher eine Reaktionsmischung enthält. Die Apparatur wird vollständig evakuiert und der Reaktionskolben für 30 Minuten auf 80 °C temperiert. Der zweite Kolben wird während der gesamten Reaktionszeit gekühlt (−196 °C). Nach der vollständigen Reaktion wird der Kolben, welcher die kondensierte Isocyansäure HNCO enthält von der Apparatur getrennt.

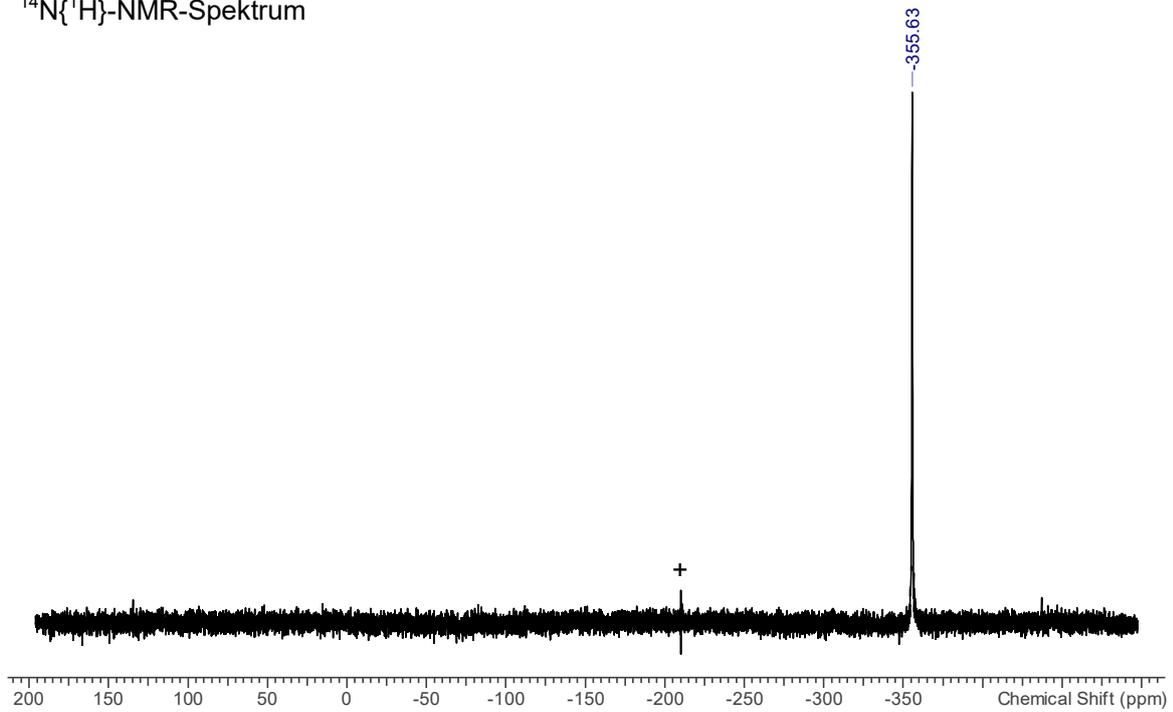
HNCO (43.02 g·mol⁻¹): ¹H-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 3.94 (t, 1H, HNCO, ¹J(¹H-¹⁴N) = 66 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = keine Signale beobachtet. ¹⁴N{¹H}-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 36.1 MHz): δ = −355.6 (s, HNCO). ¹⁴N-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 36.1 MHz): δ = −355.6 (s, HNCO, ¹J(¹⁴N-¹H) = 66 Hz). **Raman** (633 nm, 8 mW, 20 s, 20 Akk., −40 °C, cm⁻¹): 1384 (10), 1319 (2), 1280 (4).

Spektren A11: NMR- und Raman-Spektrum von HNCO in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, Signale für das HOCN sind mit einem Plus, nicht identifizierte Signale sind mit einer Raute gekennzeichnet).

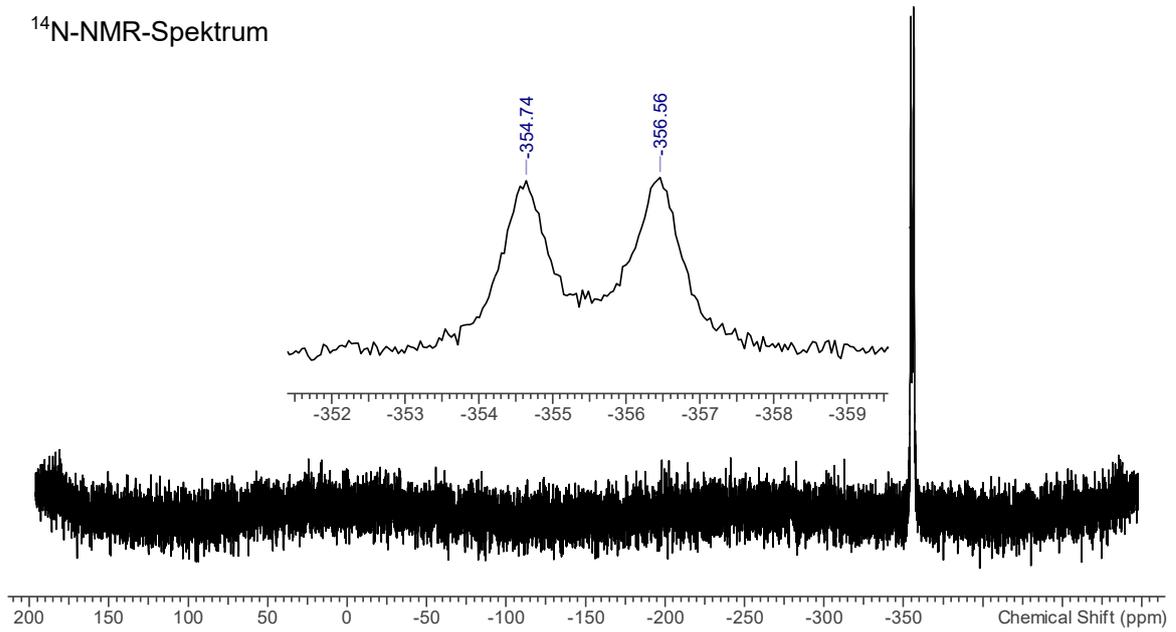
1H -NMR-Spektrum



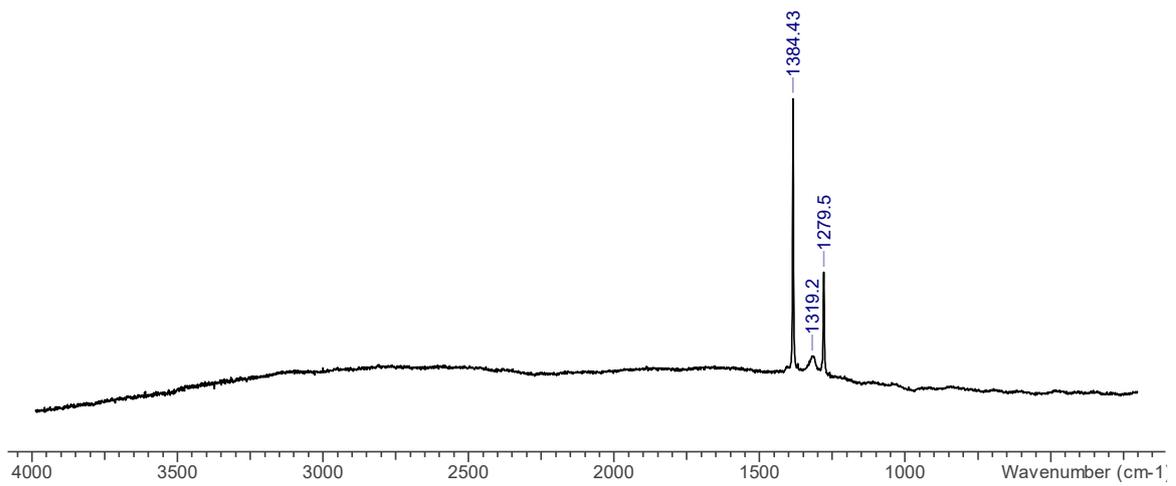
$^{14}N\{^1H\}$ -NMR-Spektrum



^{14}N -NMR-Spektrum

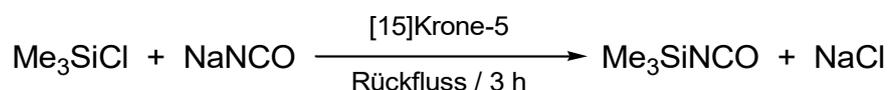


Raman-Spektrum



5.3.11 Synthese von Trimethylsilylisocyanat

Me₃SiNCO wird nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[205]

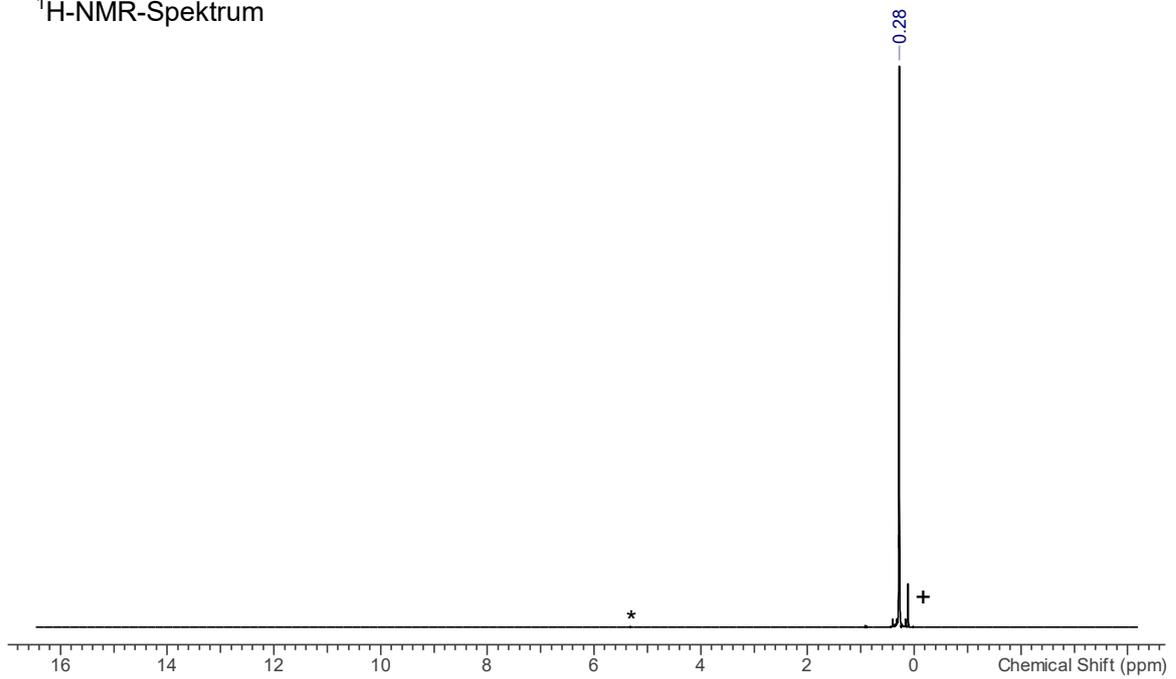


Trimethylsilylchlorid Me₃SiCl (42.51 g, 0.391 mol), Natriumcyanat NaNCO (28.03 g, 0.418 mol) und [15]Krone-5 (426 mg, 1.93 mmol) werden bei –20 °C zusammengegeben. Die entstandene Suspension wird für drei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die entstandene Suspension wird filtriert und Verunreinigungen destillativ abgetrennt. Dies führt zur Bildung einer farblosen Lösung von Trimethylsilylisocyanat Me₃SiNCO (42.25 g, 0.363 mol, 94 %), welche noch 1 Gew% Hexamethyldisiloxan (Me₃Si)₂O enthält. Der Produktkolben wird bei 5 °C im Kühlschrank gelagert.

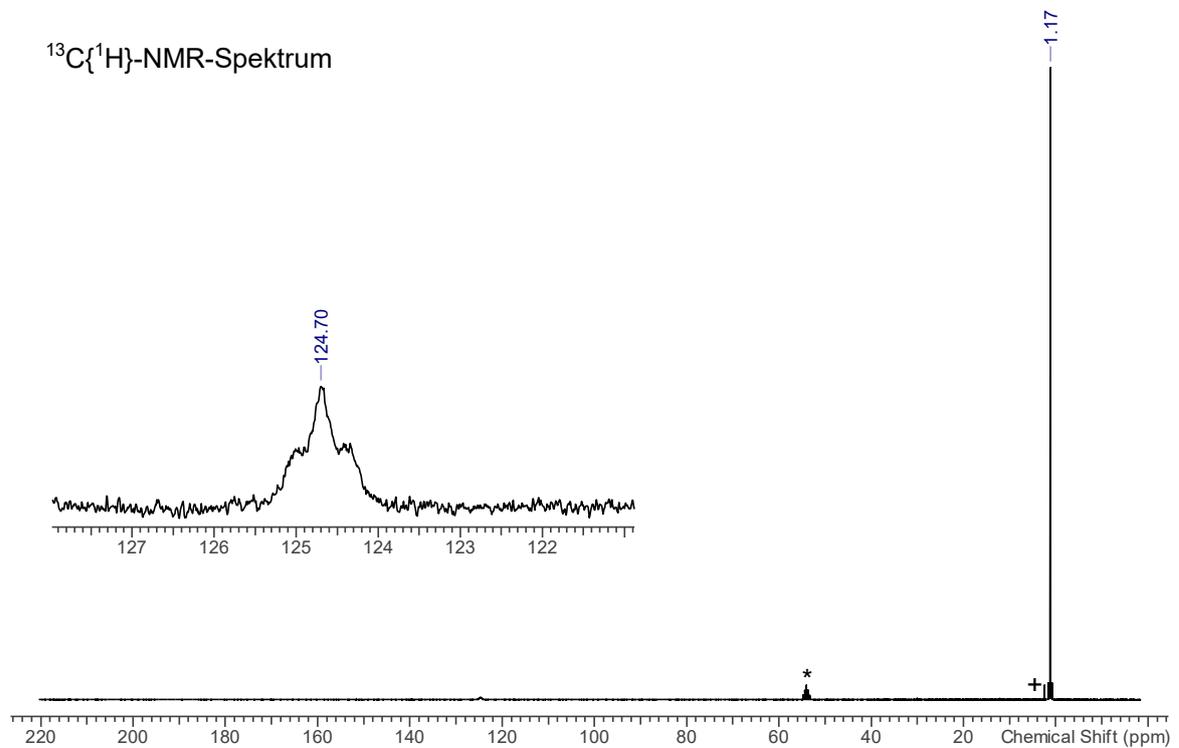
C₄H₉SiNO (115.21 g·mol⁻¹) **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 500.1 MHz): δ = 0.28 (s, 9H, (CH₃)₃Si, ¹J(¹H-¹³C) = 120 Hz, ²J(¹H-²⁹Si) = 7 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 1.2 (s, (CH₃)₃Si, ¹J(¹³C-²⁹Si) = 60 Hz), 124.7 (t, NCO, ¹J(¹³C-¹⁴N) = 60 Hz). **¹⁴N{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 36.1 MHz): δ = –344.2 (s, 1N, NCO, Δv_{1/2} = 40 Hz). **¹⁷O{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 67.8 MHz): δ = 83.8 (s, NCO, Δv_{1/2} = 25 Hz). **²⁹Si-INEPT-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = 4.3 (m, (CH₃)₃SiNCO). **Raman** (633 nm, 8 mW, 10 s, 25 Akk., 25 °C, cm⁻¹): 3122 (1), 2969 (3), 2906 (10), 2796 (1), 2501 (1), 2270 (1), 1437 (4), 1265 (1), 852 (1), 764 (1), 702 (1), 644 (5), 561 (1), 528 (5), 311 (1), 281 (1), 229 (2), 208 (4).

Spektren A12: NMR-Spektrum von Me_3SiNCO in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ ist mit einem Plus markiert).

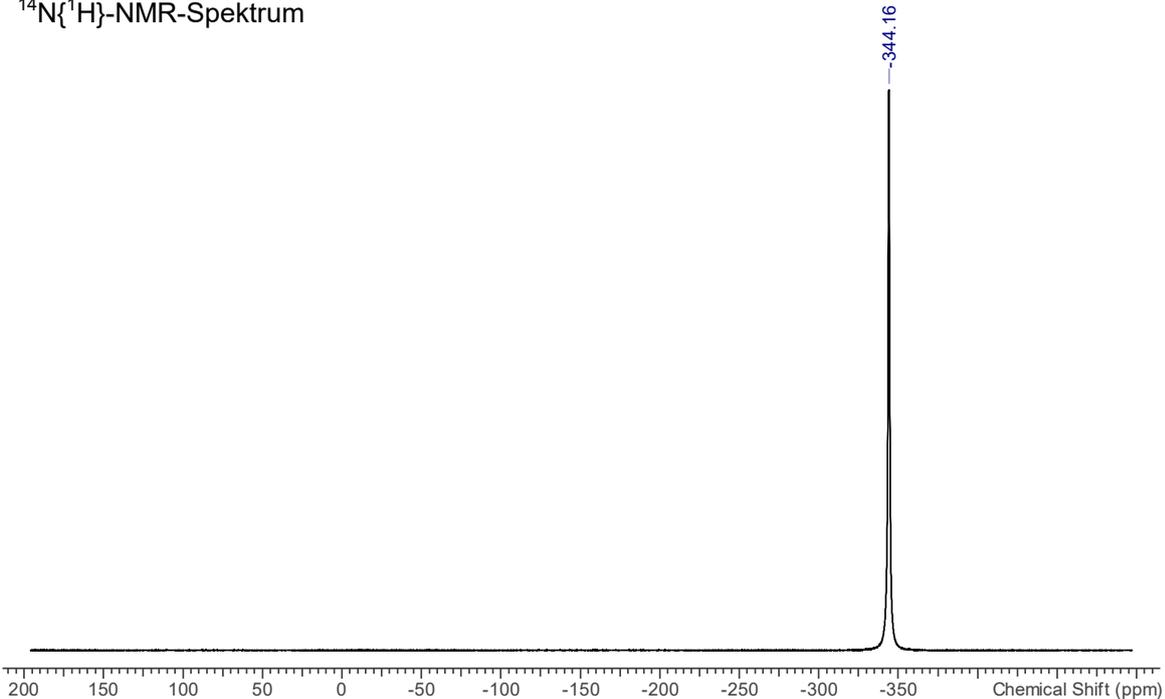
^1H -NMR-Spektrum



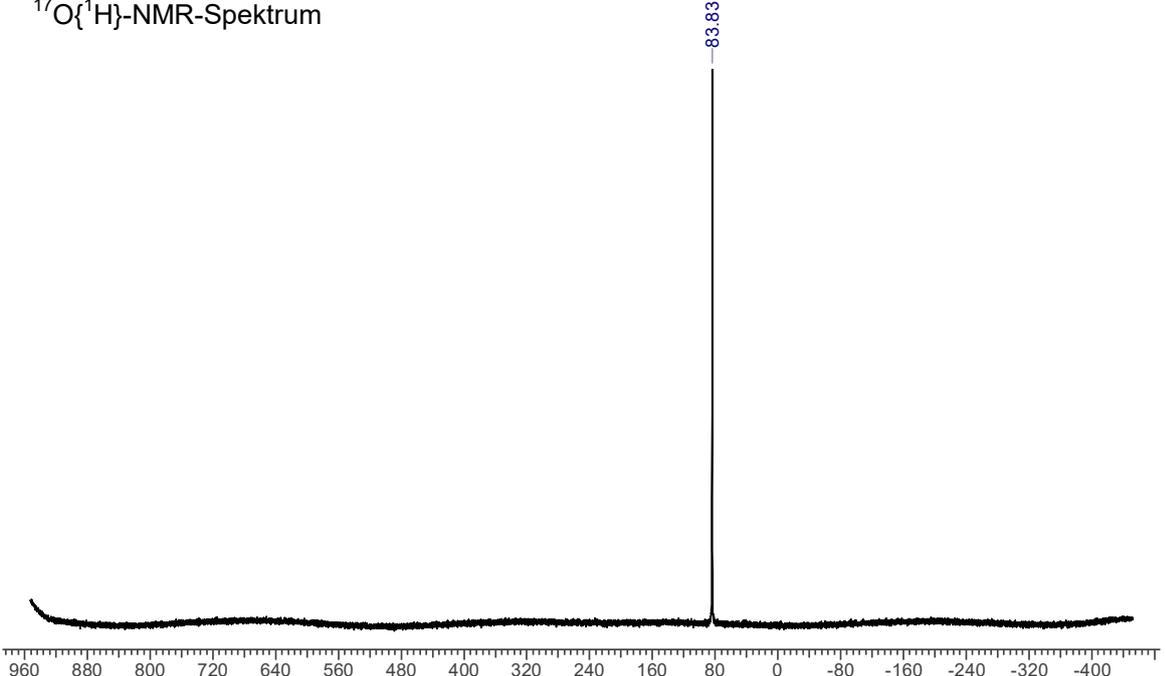
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



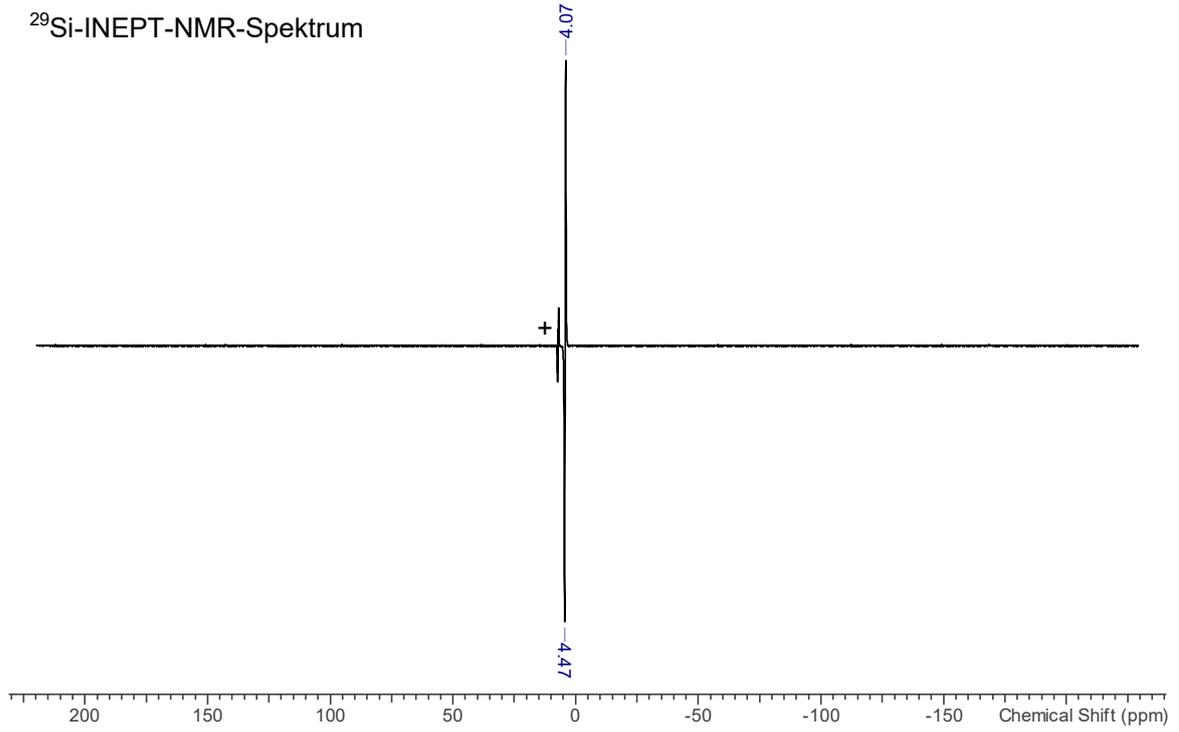
$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



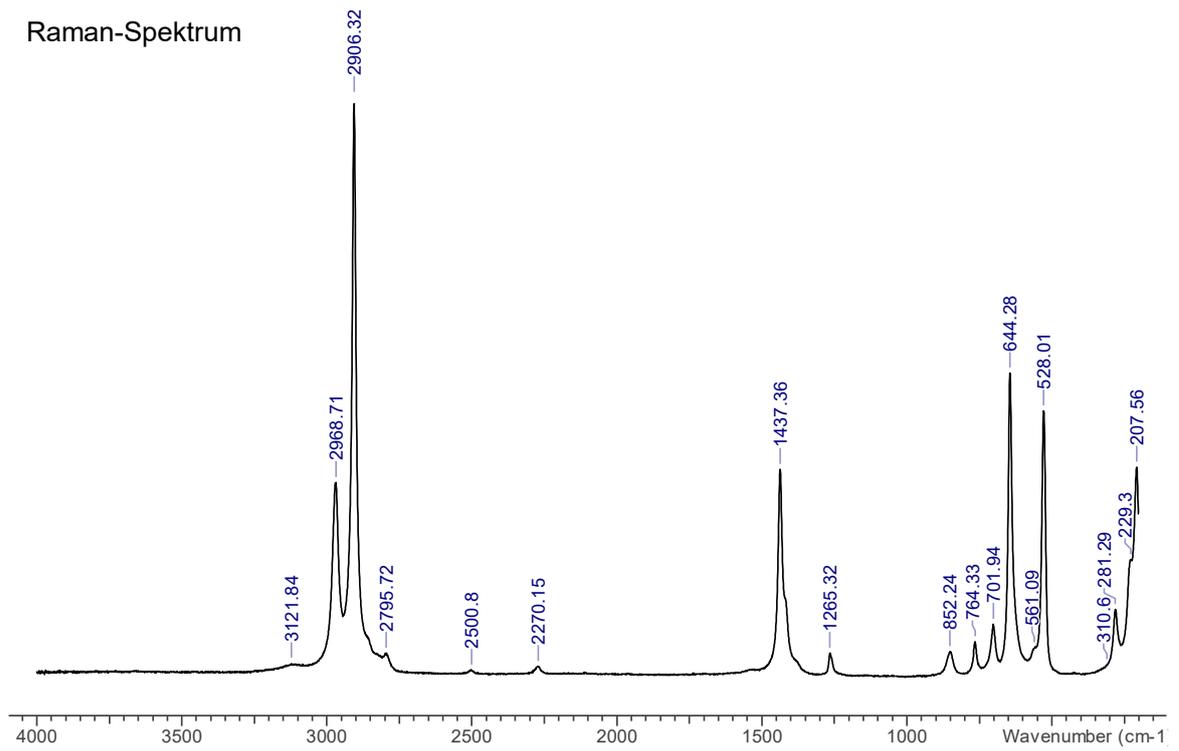
$^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



²⁹Si-INEPT-NMR-Spektrum



Raman-Spektrum



5.3.12 Synthese von Thiocyan säure

HNCS wird nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[14]

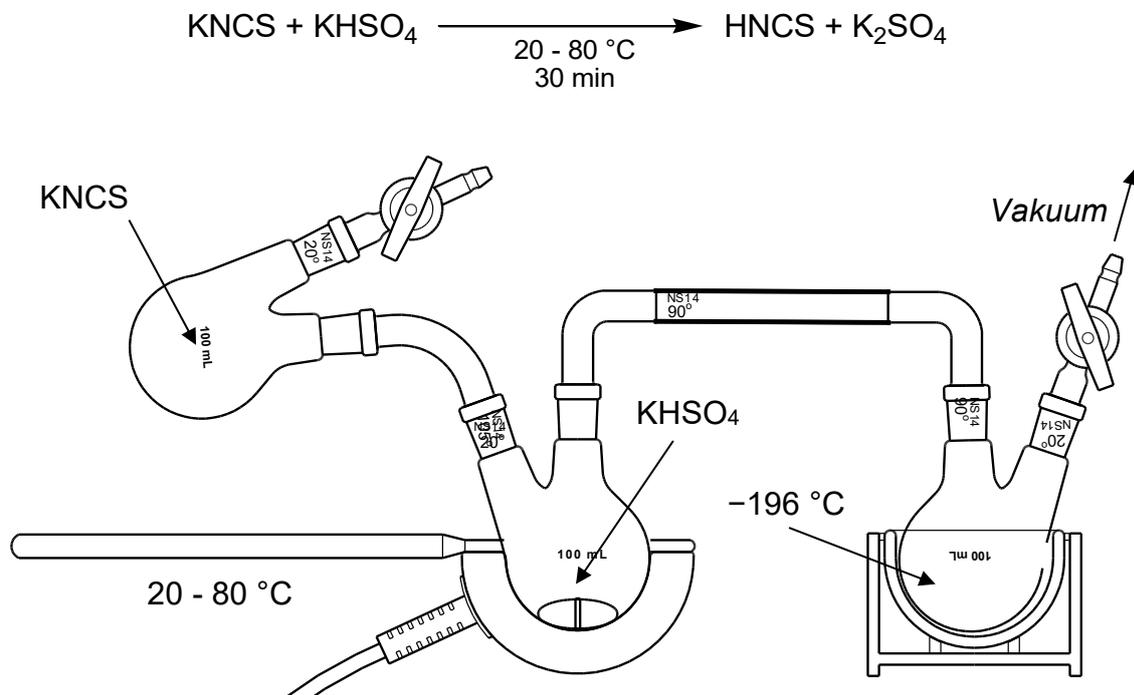


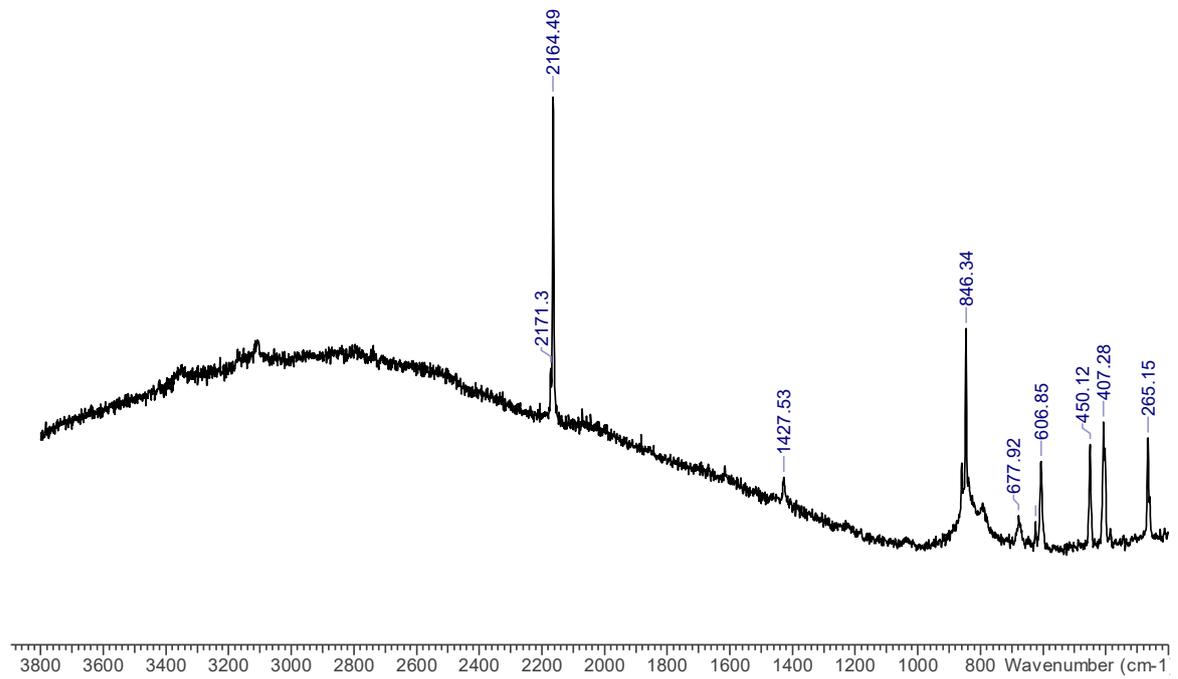
Abbildung A6: Apparatur zur Herstellung von reiner HNCS mittels KHSO₄.

Kaliumhydrogensulfat KHSO₄ (16.23 g, 0.12 mol) und Kaliumthiocyanat KNCS (4.62 g, 0.05 mol) werden zunächst in getrennten Kolben eingewogen. Im Vakuum wird das KNCS zunächst bei Umgebungstemperatur auf das KHSO₄ gegeben. Durch Verreibung der beiden Feststoffe wird Thiocyan säure gebildet und kondensiert in den gekühlten (-196 °C) Kolben. Der Reaktionskolben wird langsam auf 80 °C erwärmt. Nach etwa 30 Minuten, wenn eine deutliche Verfärbung der Feststoffe nach gelb zu beobachten ist, wird die Reaktion abgebrochen und der Kolben mit dem Kondensierten HNCS von der Apparatur entfernt.

HNCS (59.09 g·mol⁻¹): **Raman** (633 nm, 8 mW, 20 s, 20 Akk., -80 °C, cm⁻¹): 2171 (4), 2164 (10), 1428 (2), 846 (5), 678 (1), 624 (1), 607 (2), 450 (2), 407 (3), 265 (3).

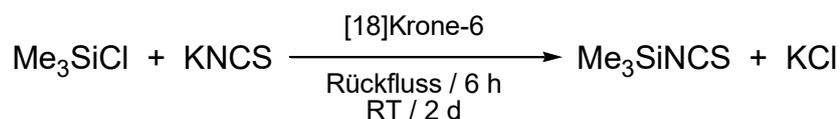
Spektren A13: Raman-Spektrum von HNCS.

Raman-Spektrum



5.3.13 Synthese von Trimethylsilylthiocyanat

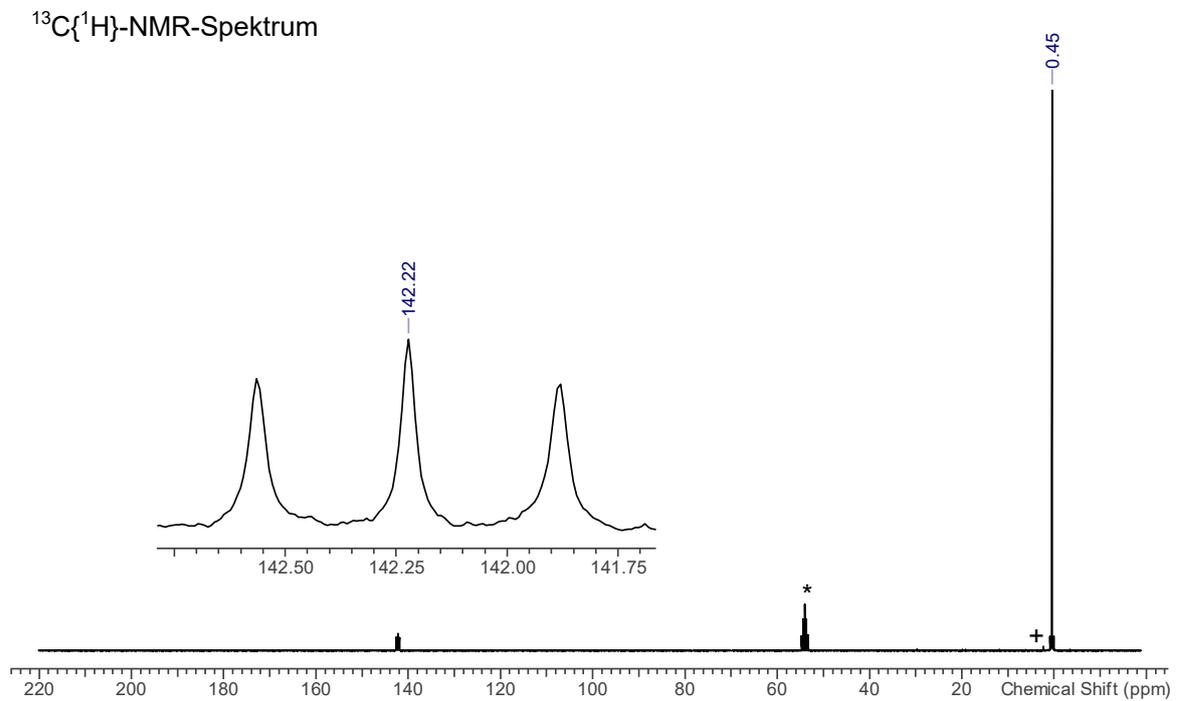
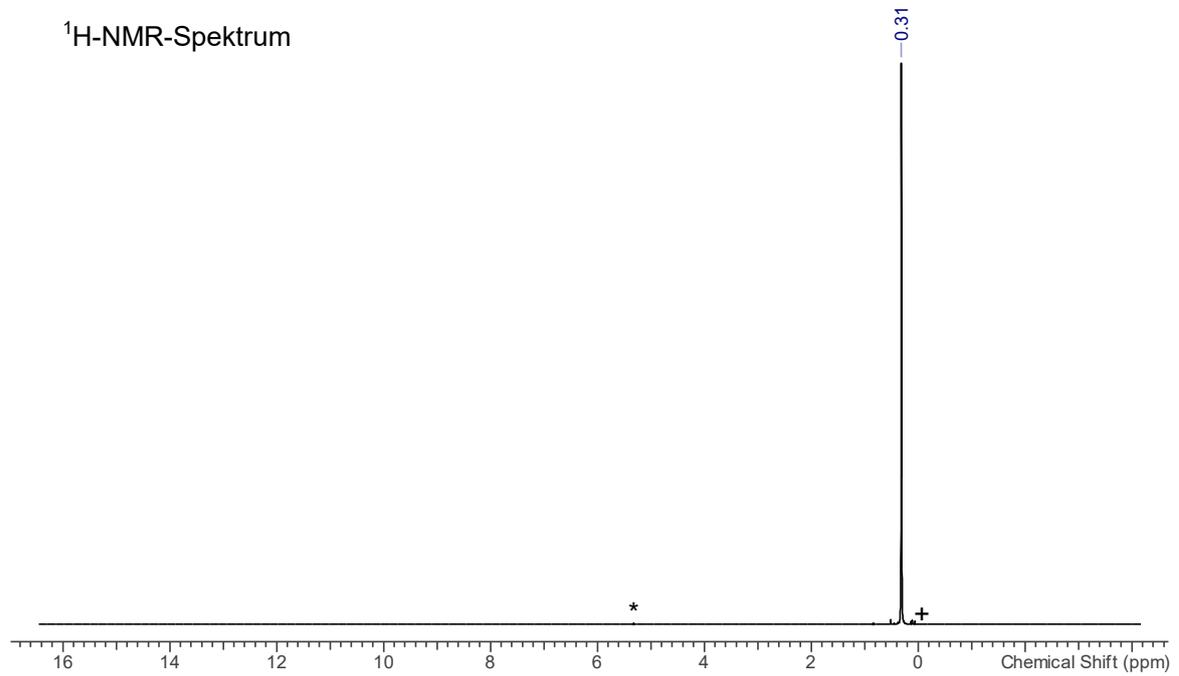
Me₃SiNCS wird nach einer modifizierten literaturbekannten Vorschrift hergestellt.^[205]



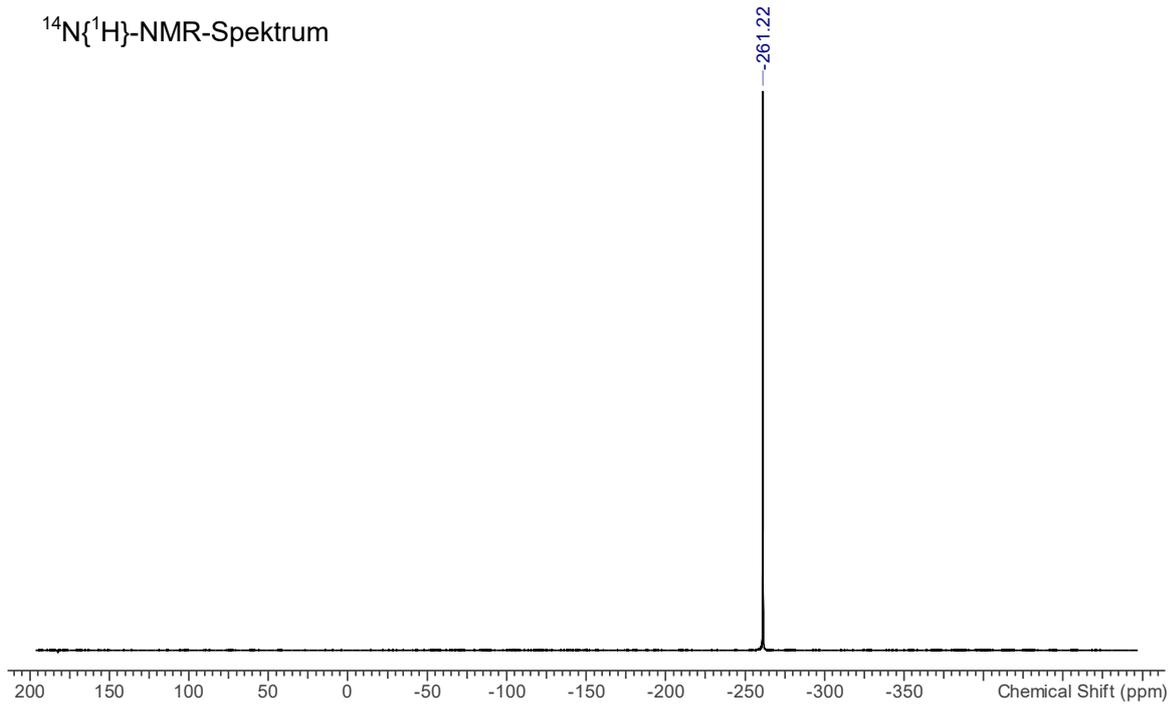
Trimethylsilylchlorid Me₃SiCl (19.25 g, 0.177 mol), Kaliumthiocyanat KNCS (41.84 g, 0.366 mol) und [18]Krone-6 (303 mg, 1.15 mmol) werden bei Raumtemperatur zusammengegeben. Die entstandene Suspension wird für sechs Stunden zum Rückfluss erhitzt (Ölbadtemperatur: 120 °C). Die entstandene, leicht orangene Suspension wird für zwei Tage bei Umgebungstemperatur gerührt. Die gebildete Suspension wird entgast und zweimal umkondensiert. Dies führt zur Bildung von reinem, farblosen Trimethylsilylthiocyanat Me₃SiNCS (43.89 g, 0.381 mol, 95 %), das bei -20 °C gelagert wird.

C₄H₉SiNS (131.27 g·mol⁻¹) **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.31 (s, 9H, (CH₃)₃Si, ¹J(¹H-¹³C) = 120 Hz, ²J(¹H-²⁹Si) = 7 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 0.5 (s, (CH₃)₃Si, ¹J(¹³C-²⁹Si) = 60 Hz), 142.2 (t, NCS, ¹J(¹³C-¹⁴N) = 60 Hz). **¹⁴N{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 36.1 MHz): δ = -261.2 (s, 1N, NCS). **²⁹Si-INEPT-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = 6.0 (dec, (CH₃)₃SiNCS, ²J(¹H-²⁹Si) = 7 Hz). **Raman** (633 nm, 8 mW, 10 s, 25 Akk., 25 °C, cm⁻¹): 3117 (1), 2966 (3), 2904 (9), 2789 (1), 2499 (1), 2070 (2), 1951 (1), 1539 (1), 1462 (1), 1417 (1), 1383 (1), 1272 (1), 1258 (1), 995 (2), 959 (1), 854 (1), 765 (1), 704 (1), 635 (10), 556 (1), 433 (2), 276 (1), 220 (4).

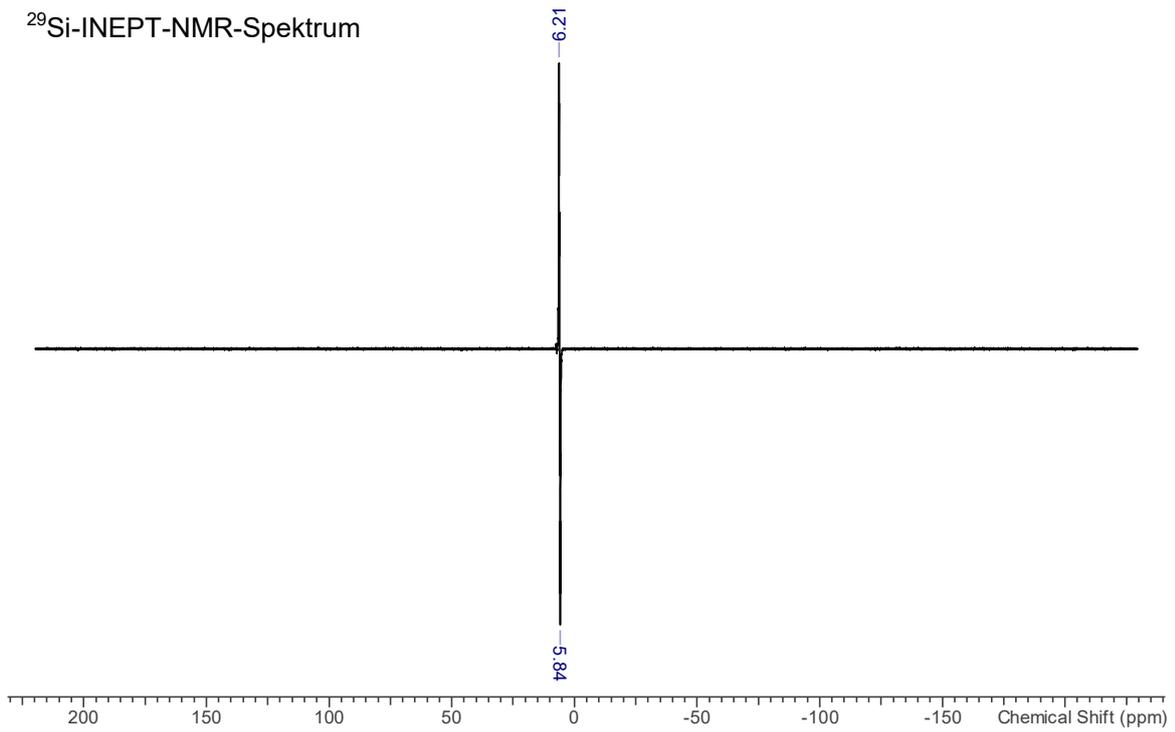
Spektren A14: NMR-Spektrum von Me_3SiNCS in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ ist mit einem Plus markiert).



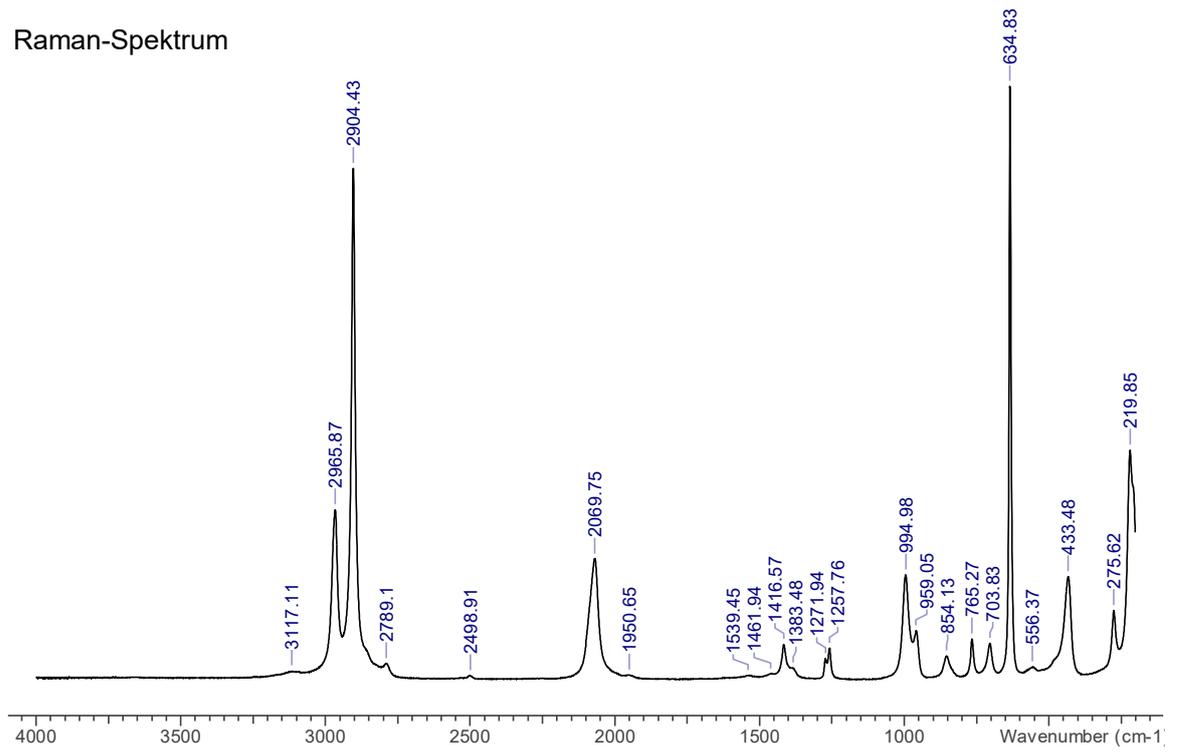
$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum

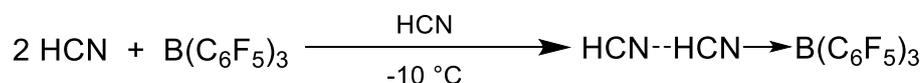


Raman-Spektrum



5.4 Synthese der Produkte

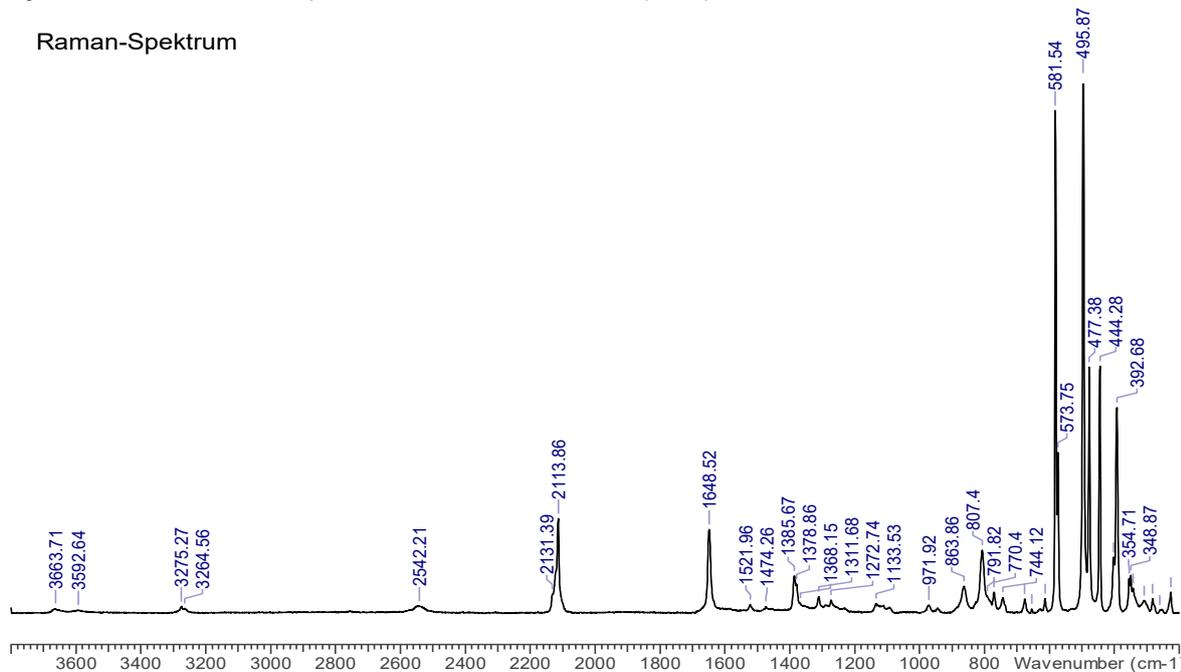
5.4.1 $\text{HCN}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot 0.44 \text{ HCN}$ (2H·0.44HCN)



Tris(pentafluorphenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (253 mg, 0.49 mmol) wird in einem Schlenkkolben vorgelegt und auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Cyanwasserstoff HCN (0.3 mL) wird mit einer vorgekühlten Spritze ($0\text{ }^\circ\text{C}$) schnell in den Kolben gegeben. Nach der Zugabe löst sich das Boran innerhalb weniger Sekunden und es bildet sich eine farblose Lösung. Einkristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen, bilden sich innerhalb weniger Minuten bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ aus der Lösung. Die Strukturaufklärung ergibt, dass es sich bei den Kristalle um $\text{HCN}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot 0.44 \text{ HCN}$ handelt.

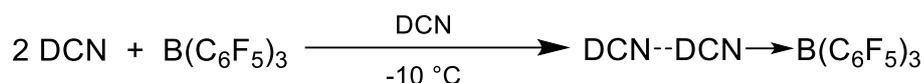
Raman (633 nm, 8 mW, 10 s, 20 Akk., $-80\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 226 (1), 259 (1), 282 (1), 308 (1), 342 (1), 349 (1), 355 (1), 393 (3), 402 (1), 444 (4), 477 (4), 496 (10), 574 (3), 582 (8), 614 (1), 655 (1), 676 (1), 744 (1), 770 (1), 792 (1), 807 (1), 864 (1), 972 (1), 1134 (1), 1273 (1), 1312 (1), 1368 (1), 1379 (1), 1386 (1), 1474 (1), 1522 (1), 1649 (1), 2114 (2), 2131 (1), 2542 (1), 3265 (1), 3275 (1), 3593 (1), 3664 (1).

Spektren A15: Raman-Spektrum von $\text{HCN}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot 0.44 \text{ HCN}$.



NMR. Die NMR-Experimente (^1H -, ^{11}B -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR) zeigen in Lösung, immer die Anwesenheit von $\text{HCN}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. **Siehe 5.4.4.**

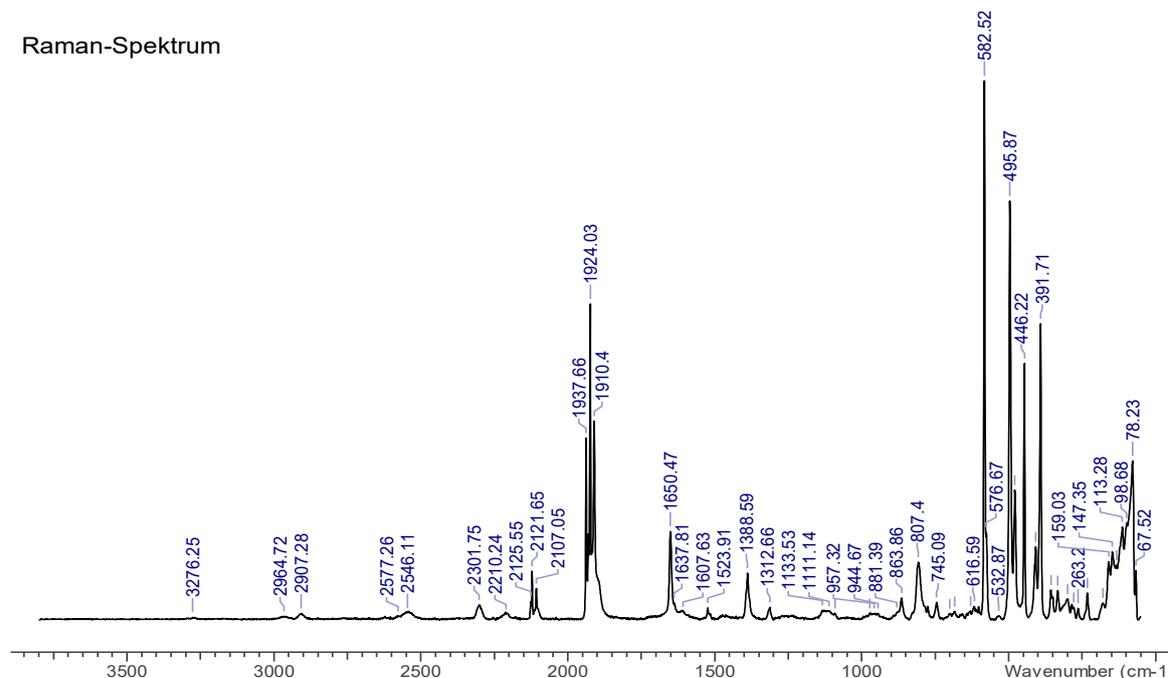
5.4.2 DCN⋯DCN-B(C₆F₅)₃ · 0.5 DCN (2D·0.5HCN)



Tris(pentafluorphenyl)boran B(C₆F₅)₃ (251 mg, 0.49 mmol) wird in einem Schlenkkolben vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. Deuteriertes Cyanwasserstoff DCN (0.3 mL) wird mit einer vorgekühlten Spritze (0 °C) schnell in den Kolben gegeben. Nach der Zugabe löst sich das Boran innerhalb weniger Sekunden und es bildet sich eine farblose Lösung. Einkristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen, bilden sich innerhalb weniger Minuten bei -10 °C aus der Lösung. Die Strukturaufklärung ergibt, dass es sich bei den Kristalle um DCN⋯D-CN-B(C₆F₅)₃ · 0.5 DCN handelt.

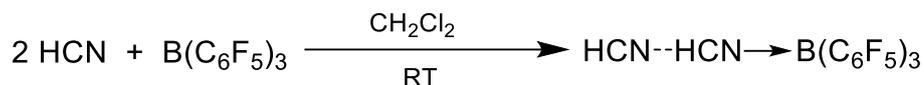
Raman (633 nm, 8 mW, 10 s, 20 Akk., -80 °C, cm⁻¹): 232 (1), 263 (1), 279 (1), 299 (1), 332 (1), 356 (1), 392 (5), 407 (1), 446 (5), 479 (2), 496 (8), 533 (1), 577 (2), 583 (10), 616 (1), 617 (1), 630 (1), 684 (1), 701 (1), 745 (1), 807 (1), 864 (1), 881 (1), 945 (1), 956 (1), 973 (1), 1091 (1), 1111 (1), 1134 (1), 1313 (1), 1389 (1), 1524 (1), 1608 (1), 1650 (2), 1910 (4), 1924 (6), 1938 (3), 2107 (1), 2122 (1), 2126 (1), 2210 (1), 2302 (1), 2546 (1), 2577 (1), 2907 (1), 2965 (1), 3276 (1).

Spektren A16: Raman-Spektrum von DCN⋯DCN-B(C₆F₅)₃ · 0.5 DCN.



NMR. Die NMR-Experimente (¹H-, ¹¹B-, ¹³C{¹H}-, ¹⁴N{¹H}-NMR) zeigen in Lösung, immer die Anwesenheit von HCN⋯HCN-B(C₆F₅)₃. **Siehe 5.4.4.**

5.4.3 $\text{HCN}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot 2 \text{HCN} (2\text{H}\cdot 2\text{HCN})$

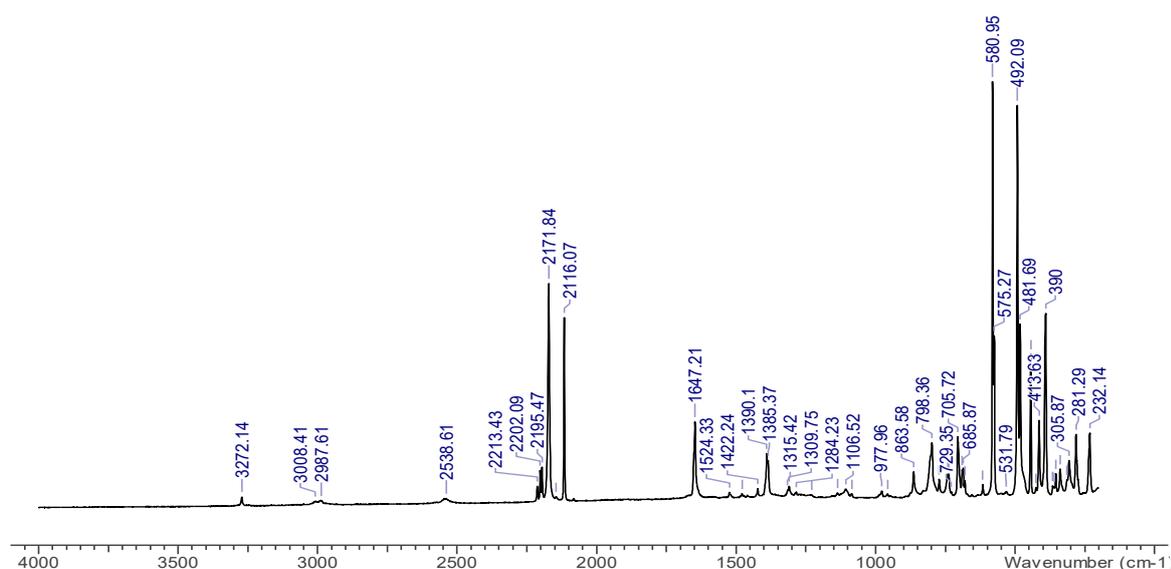


Zu einer entgasten Suspension von Tris(pentafluorphenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (288 mg, 0.56 mmol) in Dichlormethan CH_2Cl_2 (1.0 mL) wird Cyanwasserstoff HCN (50 mg, 1.85 mmol, $\sim 72 \mu\text{L}$) mittels einer vorgekühlten Spritze (0°C) gegeben. Nach der Zugabe löst sich das Boran innerhalb weniger Sekunden und es wird eine farblose Lösung erhalten. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, können über Nacht aus der Lösung durch Abkühlung von 0°C auf -40°C erhalten werden. Die Strukturaufklärung identifiziert die Kristalle als $\text{HCN}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot 2 \text{HCN}$. Eine Bestimmung der Ausbeute war nicht möglich, da beim Trocknen, auch bei Temperaturen von 0°C , das HCN entfernt wird.

Raman (633 nm, 8 mW, 10 s, 20 Akk., -80°C , cm^{-1}): 232 (1), 281 (1), 306 (1), 314 (1), 339 (1), 354 (1), 361 (1), 365 (1), 390 (4), 414 (2), 426 (1), 444 (3), 482 (4), 492 (9), 532 (1), 575 (4), 581 (10), 616 (1), 680 (1), 686 (1), 690 (1), 706 (1), 729 (1), 738 (1), 742 (1), 772 (1), 798 (1), 864 (1), 978 (1), 1086 (1), 1107 (1), 1137 (1), 1229 (1), 1284 (1), 1310 (1), 1315 (1), 1385 (1), 1390 (1), 1422 (1), 1478 (1), 1524 (1), 1647 (2), 2116 (4), 2145 (1), 2172 (5), 2195 (1), 2202 (1), 2213 (1), 2539 (1), 2988 (1), 3008 (1), 3272 (1).

Spektren A17: Raman-Spektrum von $\text{HCN}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot 2 \text{HCN}$.

Raman-Spektrum

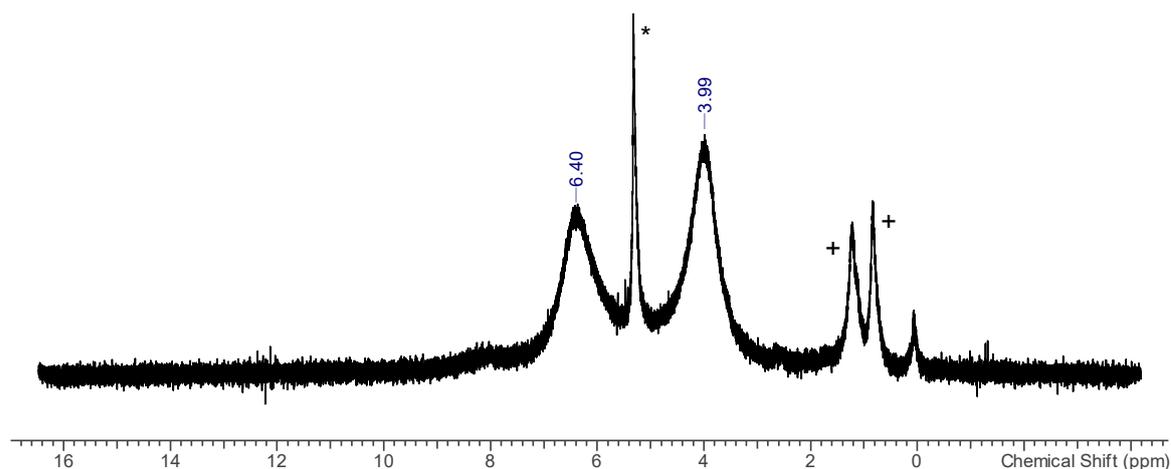


NMR. Die NMR-Experimente (^1H -, ^{11}B -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR) zeigen in Lösung, immer die Anwesenheit von $\text{HCN}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. **Siehe 5.4.4.**

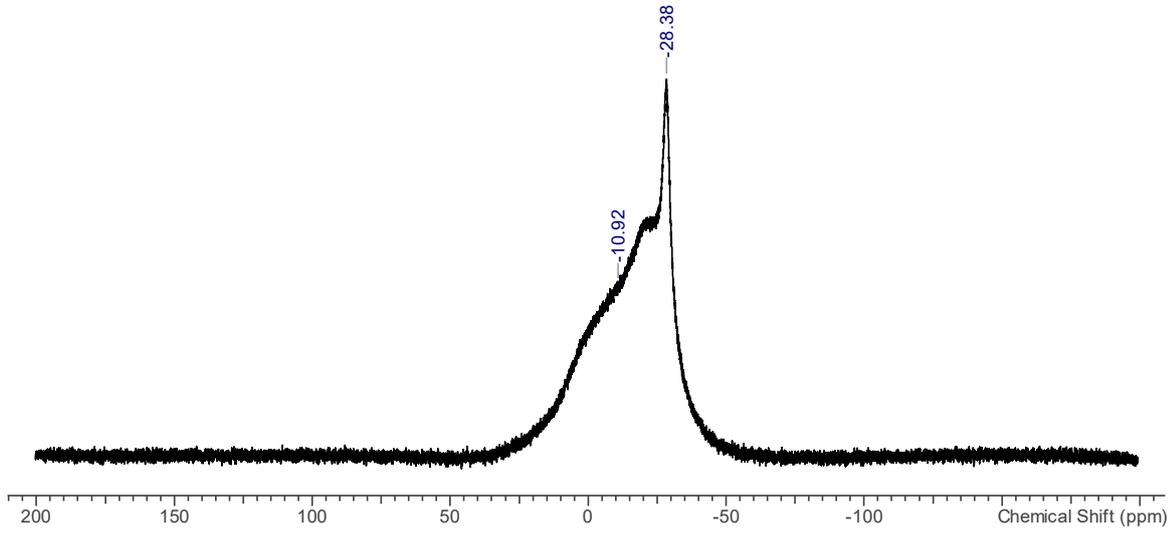
$^1\text{H-NMR}$ ($-20\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 500.1 MHz): $\delta = 4.02$ (br, 1H, *HCN-H*, $\Delta\nu_{1/2} = 300$ Hz), 6.42 (br, 1H, *N-HCN-B*, $\Delta\nu_{1/2} = 450$ Hz). **$^{11}\text{B-NMR}$** ($-20\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 160.5 MHz): $\delta = -10.9$ (br, $\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\Delta\nu_{1/2} = 5550$ Hz), -28.3 (br, $\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($-20\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 106.9$ (br, *HCN*, $\Delta\nu_{1/2} = 400$ Hz), 113.1 (br, *ipso-C* $_6\text{F}_5$), 136.7 (dm, *m-CF*, $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 248$ Hz), 140.0 (dm, *p-CF*, $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 255$ Hz), 147.4 (dm, *o-CF*, $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 243$ Hz). **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($-20\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 36.1 MHz): $\delta = -129.3$ (br, *HCN-H*, $\Delta\nu_{1/2} = 960$ Hz), -191.7 (br, *HCN-B*, $\Delta\nu_{1/2} = 2250$ Hz).

Spektren A18: NMR-Spektrum von $\text{HCN}\cdots\text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, *n*-Hexan ist mit einem Plus markiert).

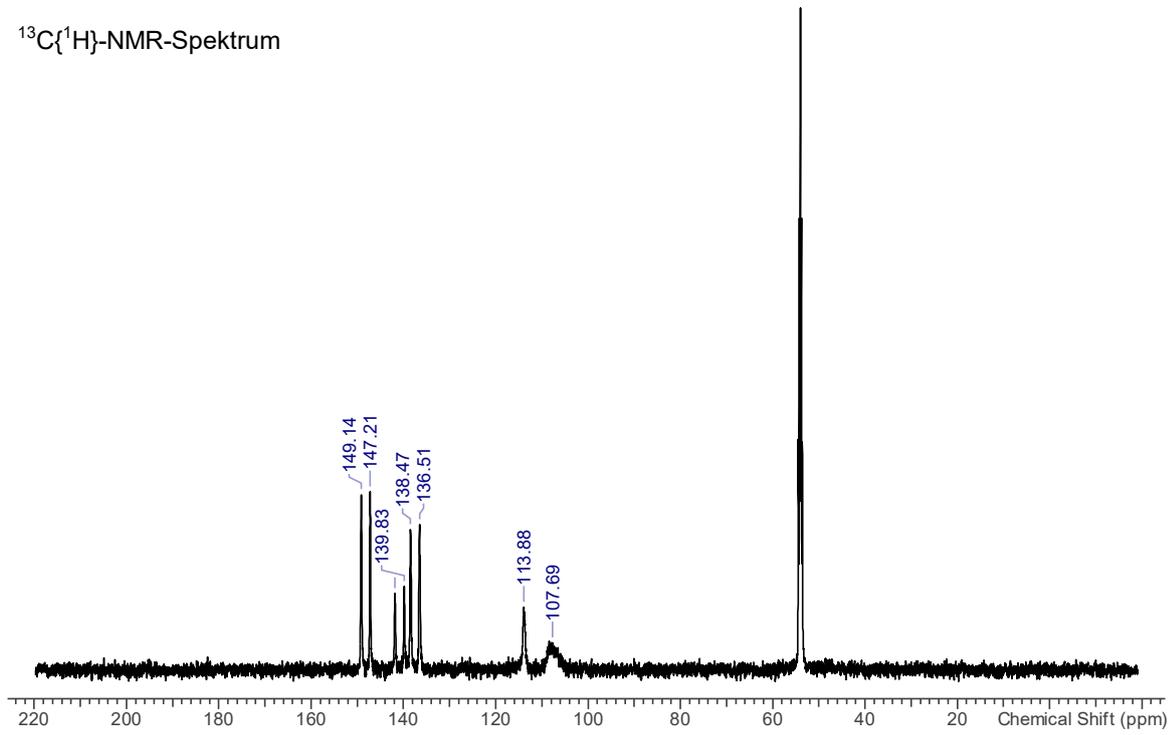
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum



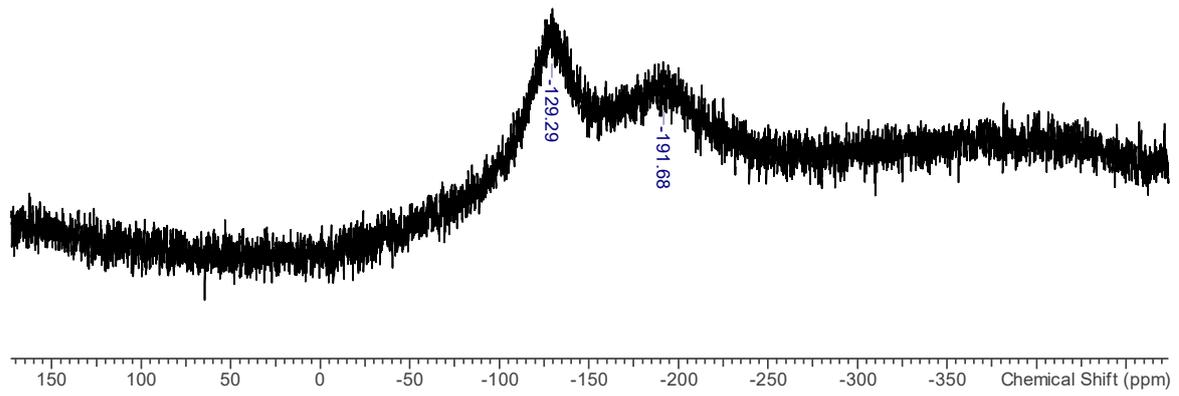
^{11}B -NMR-Spektrum



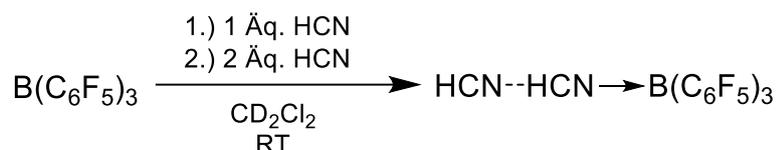
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



5.4.4 Kontrollexperiment $\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$



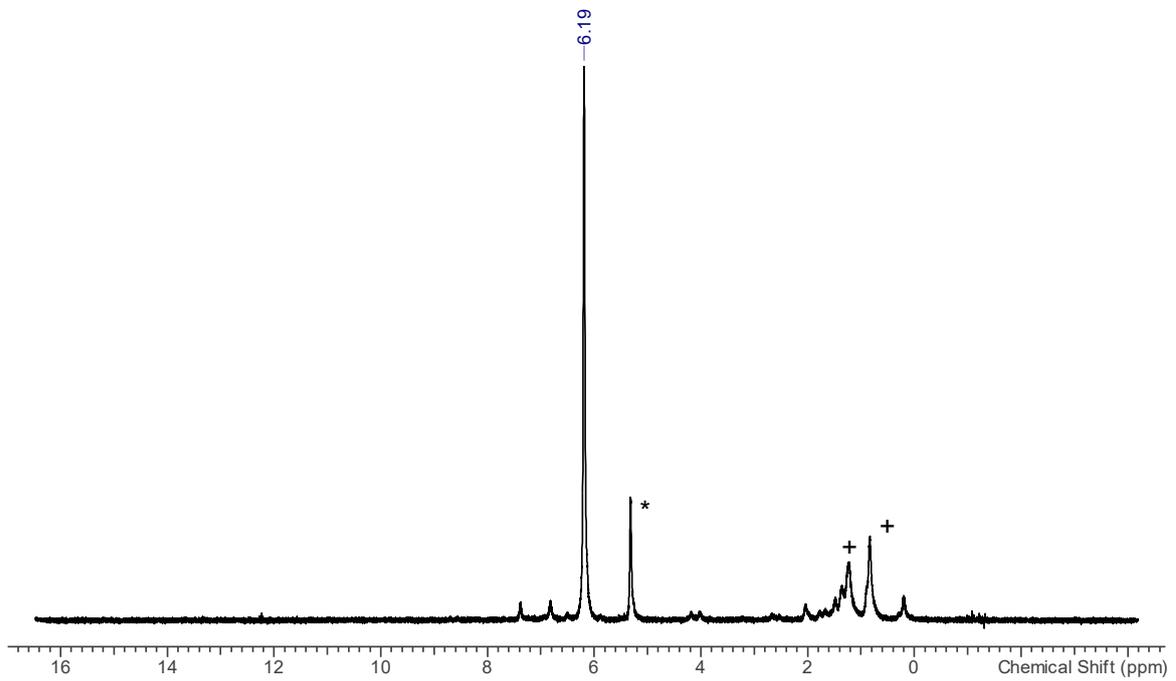
Tris(pentafluorphenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (161 mg, 0.31 mmol) wird in einem Young-NMR-Rohr vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Reine HCN (14 mg, 0.52 mmol) wird in einen Schlenkkolben kondensiert und in CD_2Cl_2 (1058 mg, 12.17 mol) gelöst, somit besitzt die Lösung eine Konzentration von 1.3 w%. Die benötigte Menge an Lösung (649 mg, 8.6 mg HCN, 0.32 mmol), für ein 1:1 Umsatz, wird zu dem Boran gegeben. Die NMR-Spektren der Mischung werden bei -20°C aufgenommen, wodurch die Bildung des Monoadducts $\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Lösung nachgewiesen wird.

$^1\text{H-NMR}$ (-20°C , CD_2Cl_2 , 500.1 MHz): $\delta = 6.19$ (br, 1H, HCN-B). $^{11}\text{B-NMR}$ (-20°C , CD_2Cl_2 , 160.5 MHz): $\delta = -14.7$ (br, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\Delta\nu_{1/2} = 4800$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (-20°C , CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 103.8$ (s, HCN, $\Delta\nu_{1/2} = 40$ Hz), 112.7 (br, *ipso*- C_6F_5 , $\Delta\nu_{1/2} = 95$ Hz), 136.9 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 249$ Hz), 142.0 (br, *p*-CF, $\Delta\nu_{1/2} = 600$ Hz), 147.7 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 249$ Hz). $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (-20°C , CD_2Cl_2 , 36.1 MHz): $\delta = -188.8$ (br, HCN-B , $\Delta\nu_{1/2} = 1250$ Hz).

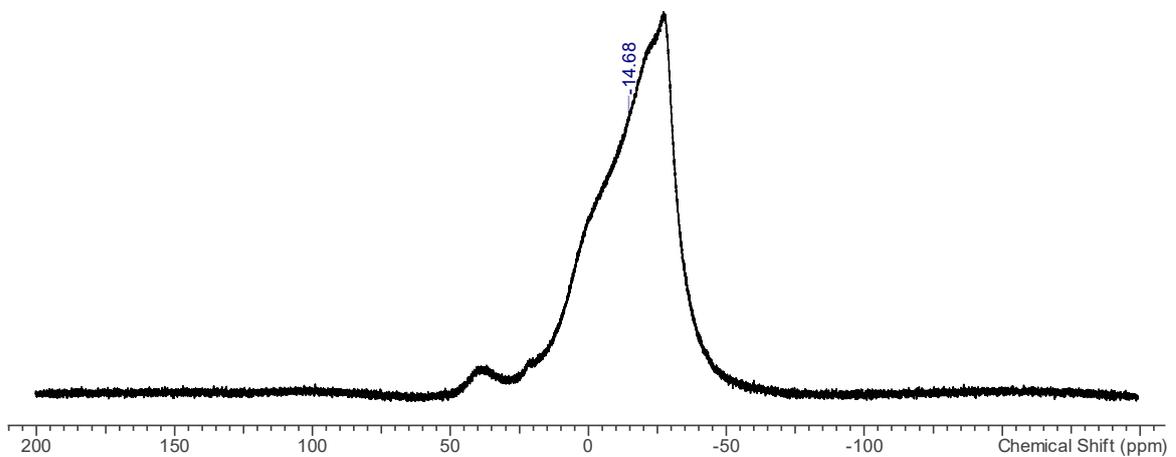
Spektren A18 - Spektren A20 zeigen die gemessenen NMR-Spektren von $\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{HCN} \cdots \text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Tatsächlich lassen sich beide Arten durch NMR-Studien nachweisen. Wenn zwei Äquivalente HCN zu einem Äquivalent Boran hinzugefügt werden, werden hochdynamische Signale von beiden HCN-Einheiten beobachtet. Bei Zugabe von nur einem Äquivalent HCN ist es möglich, genau einen Satz von scharfen Signal für das Monoaddukt $\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu beobachten, insbesondere in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, während das ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Spektrum breite Signale aufweist. Jedoch in einem viel geringeren Maß als die Resonanzen für das Dimeraddukt $\text{HCN} \cdots \text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Spektren A19: NMR-Spektrum von $\text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, *n*-Hexan ist mit einem Plus markiert).

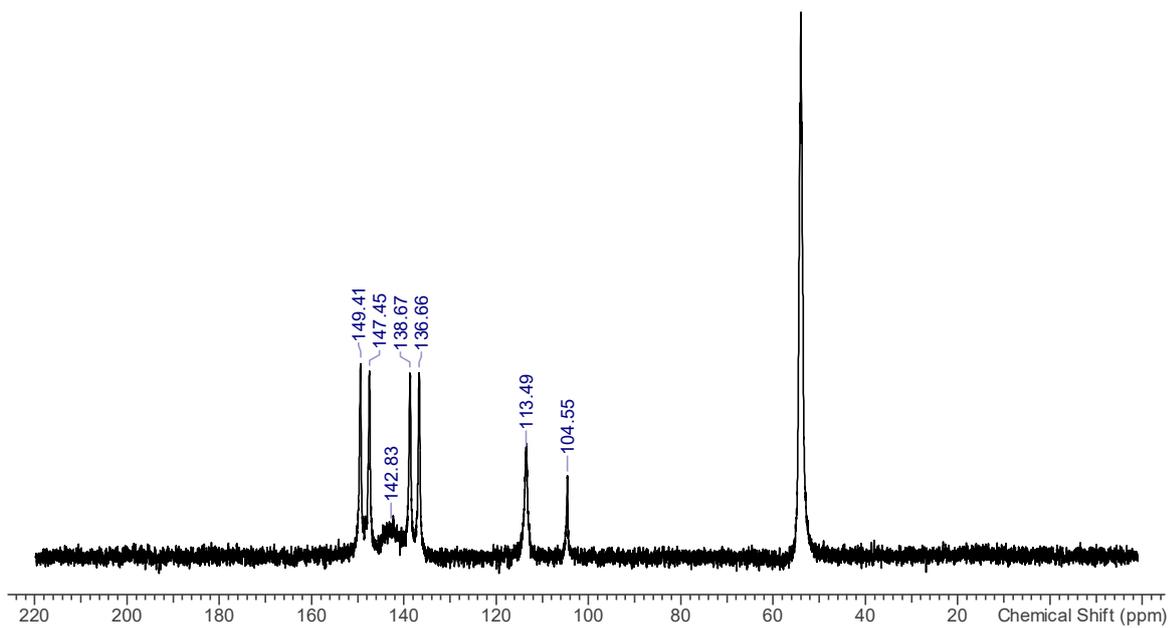
^1H -NMR-Spektrum



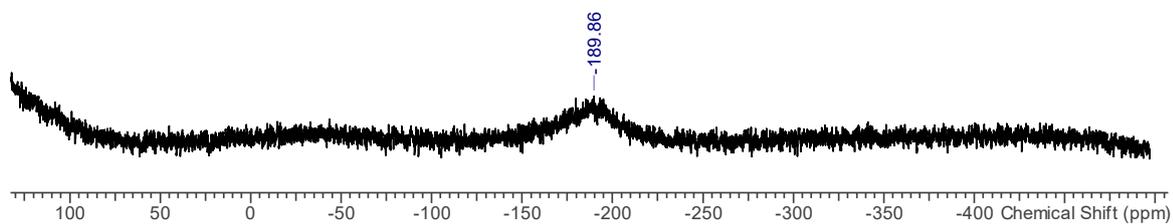
^{11}B -NMR-Spektrum



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

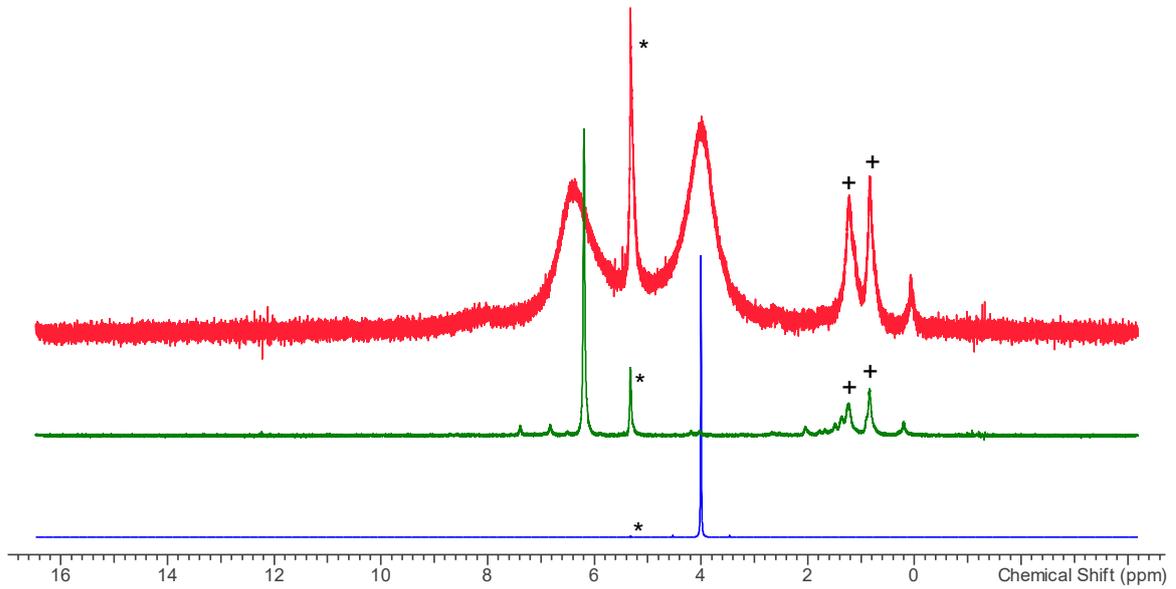


$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

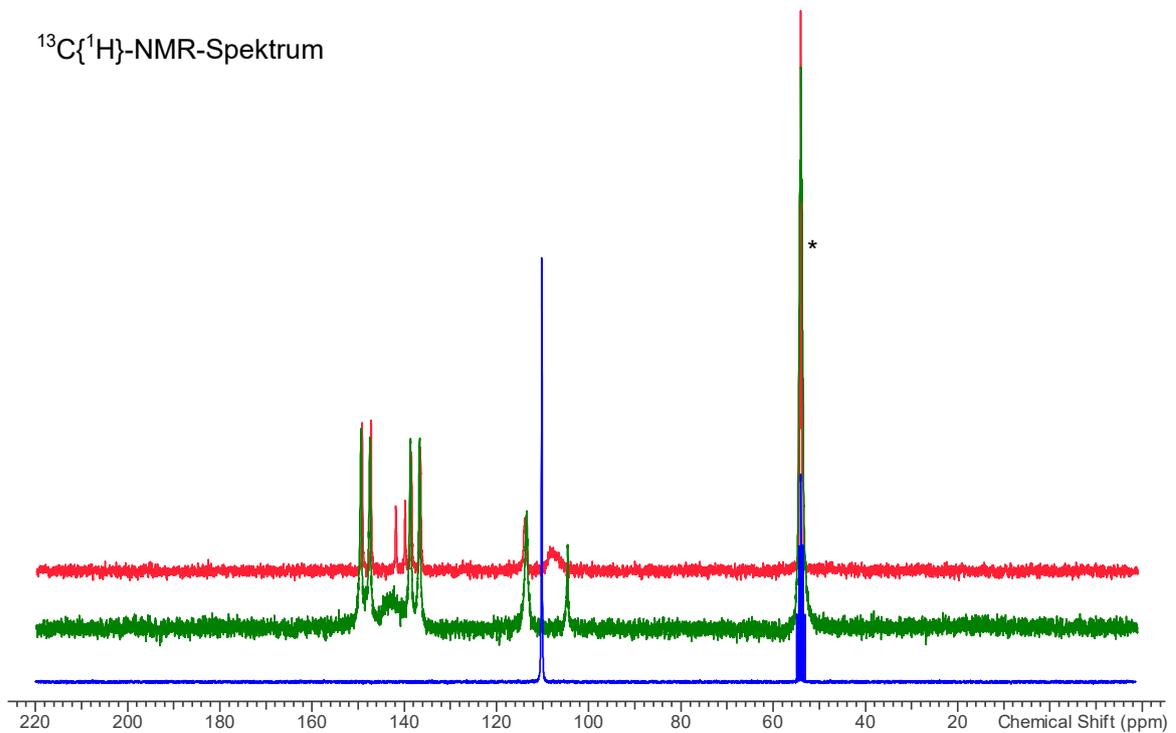


Spektren A20: NMR-Spektren von HCN (blau), HCN-B(C₆F₅)₃ (grün), HCN···HCN-B(C₆F₅)₃ (rot) in CD₂Cl₂ (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, n-Hexan ist mit einem Plus markiert).

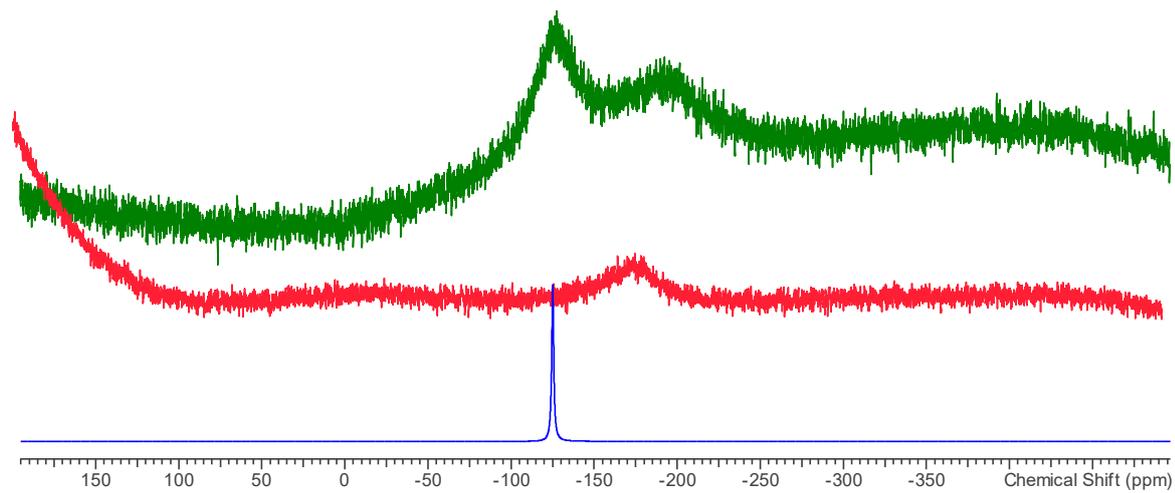
¹H-NMR-Spektrum



¹³C{¹H}-NMR-Spektrum



$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



5.4.5 $C_6H_6 \cdots HCN - B(C_6F_5)_3$ (1Benz)

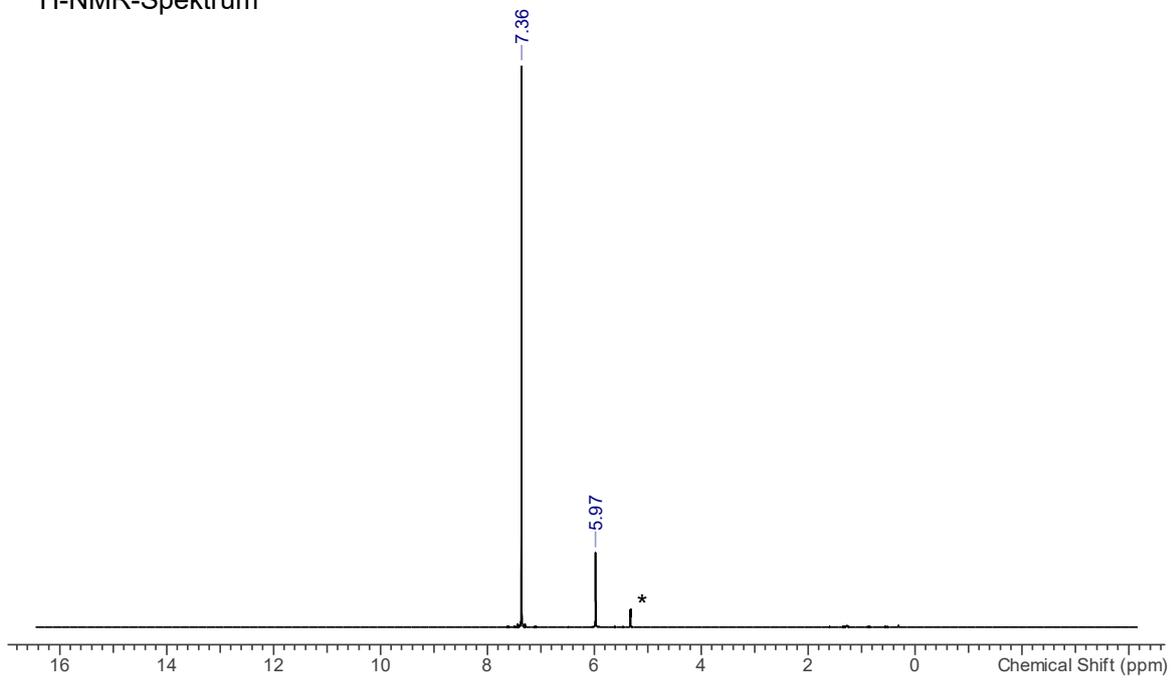


Zu einer entgasten Suspension von Tris(pentafluorphenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ (256 mg, 0.50 mmol) in Benzol (1.2 mL) wird Cyanwasserstoff HCN (68 mg, 2.52 mmol, $\sim 99\ \mu\text{L}$) mittels einer vorgekühlten Spritze ($0\text{ }^\circ\text{C}$) gegeben. Nach der Zugabe löst sich das Boran innerhalb weniger Sekunden und es wird eine farblose Lösung erhalten. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, können aus der Lösung durch Abkühlung von $50\text{ }^\circ\text{C}$ auf Umgebungstemperatur erhalten werden. Die Strukturaufklärung identifiziert die Kristalle als $C_6H_6 \cdots HCN - B(C_6F_5)_3$. Der Überstand wird entsorgt und die restlichen Kristalle werden getrocknet (1 h , $1 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$, $40\text{ }^\circ\text{C}$), wodurch $C_6H_6 \cdots HCN - B(C_6F_5)_3$ mit einer Ausbeute von 48 % (147 mg, 0.24 mmol) erhalten wird.

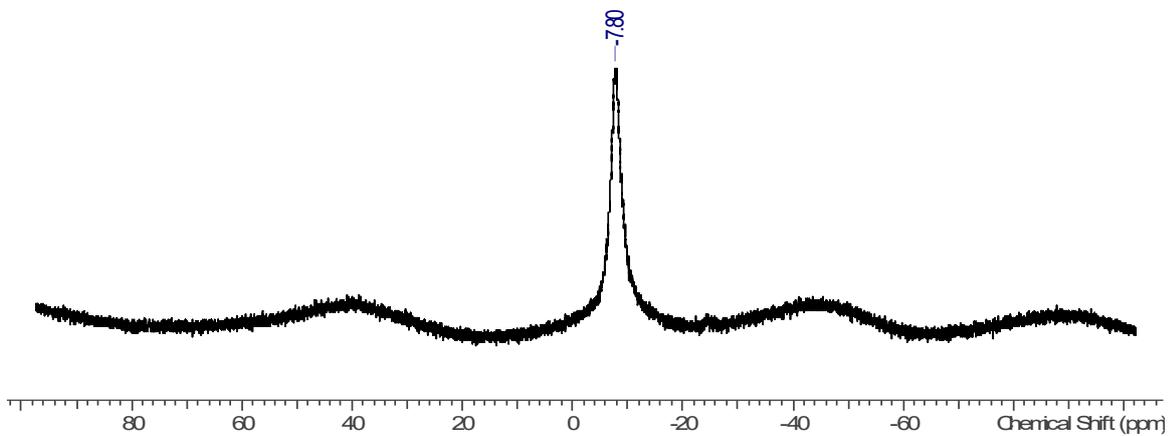
$C_{25}H_7BF_{15}N$ ($617.12\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): **Smp.** $105\text{ }^\circ\text{C}$ (Zer.). **EA** ber. (gef.), %: C, 48.66 (48.60); H, 1.14 (1.42); N, 2.27 (2.36). **$^1\text{H-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 5.97$ (s, 1H, HCN, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 307\text{ Hz}$), 7.36 (s, 6H, C_6H_6 , $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 159\text{ Hz}$). **$^{11}\text{B-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 96.3 MHz): $\delta = -5.5$ (br, $NB(C_6F_5)_3$, $\Delta\nu_{1/2} = 215\text{ Hz}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 62.9 MHz): $\delta = 104.8$ (s, HCN), 114.9 (br, *ipso*- C_6F_5), 128.9 (s, C_6H_6) 137.9 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 250\text{ Hz}$), 141.7 (dm, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 253\text{ Hz}$), 148.6 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 243\text{ Hz}$). **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 36.1 MHz): $\delta = -190.3$ (br, HCN, $\Delta\nu_{1/2} = 650\text{ Hz}$). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 282.4 MHz): $\delta = -163.7$ (m, 6F, *m*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 250\text{ Hz}$), -155.5 (m, 3F, *p*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 253\text{ Hz}$), -133.8 (m, 6F, *o*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 243\text{ Hz}$). **Raman** (633 nm, 8 mW, 15 s, 20 Akk., $25\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 3181 (1), 3175 (1), 3161 (1), 2951 (1), 2181 (3), 1649 (2), 1612 (1), 1583 (1), 1389 (1), 1178 (1), 1138 (1), 1111 (1), 989 (9), 984 (1), 981 (1), 948 (1), 857 (1), 796 (1), 774 (1), 741 (1), 681 (1), 618 (1), 616 (1), 581 (6), 493 (4), 483 (2), 447 (3), 421 (2), 391 (3), 359 (1), 354 (1), 337 (1), 315 (1), 285 (1), 232 (1), 227 (1). **MS** (Cl^+ , m/z (%)): 512 (100) $[B(C_6F_5)_3]^+$.

Spektren A21: NMR-, Raman- und IR-Spektrum von $C_6H_6 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$ in CD_2Cl_2
(Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert).

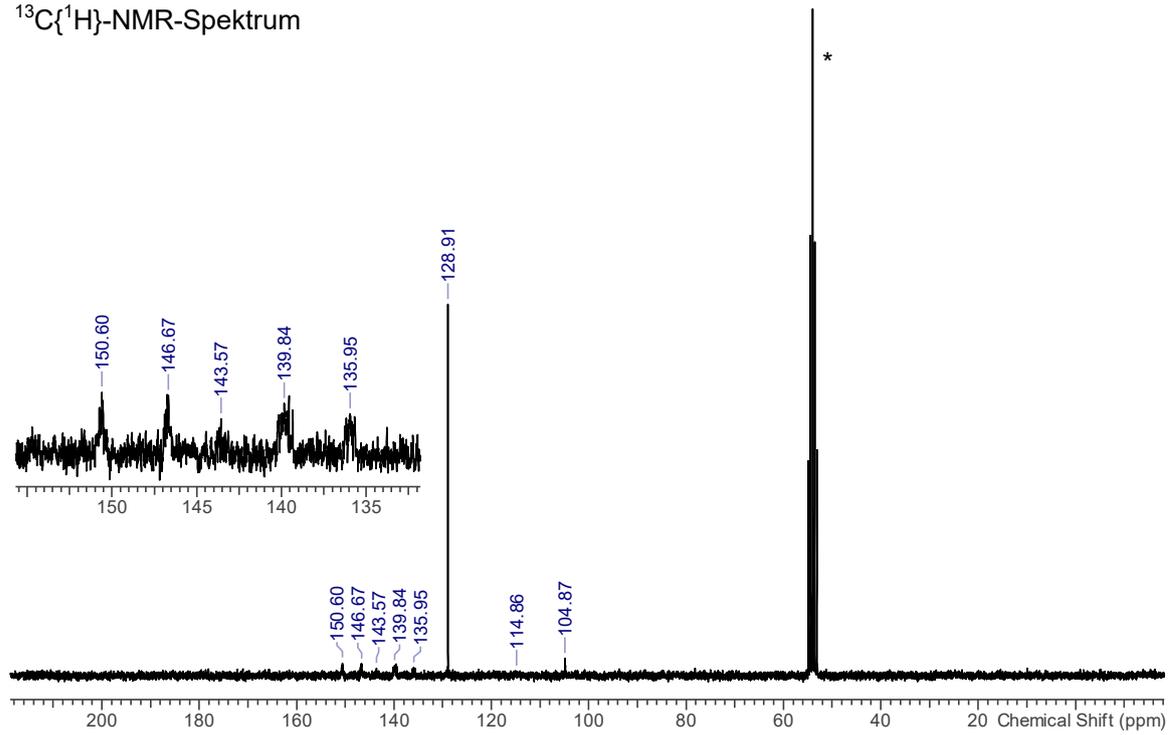
1H -NMR-Spektrum



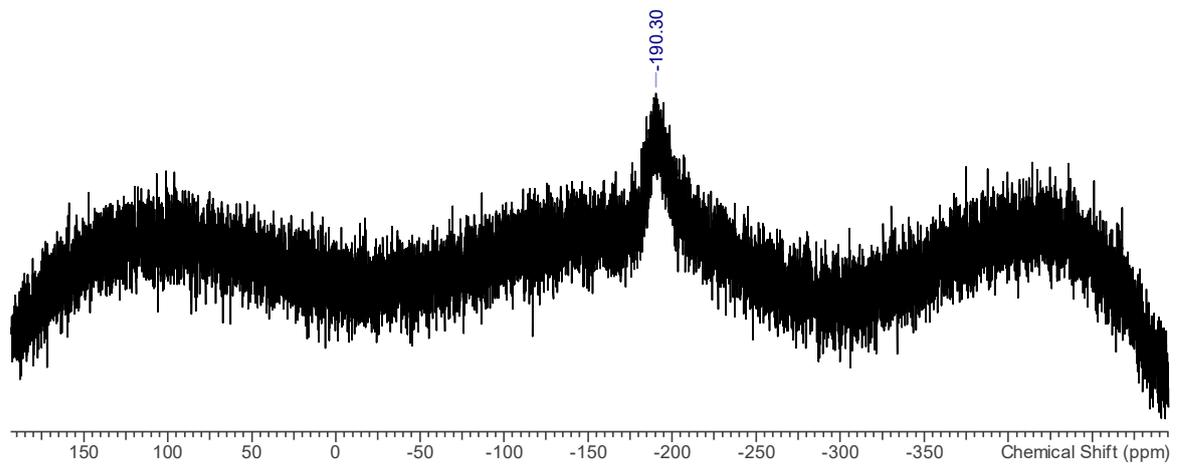
^{11}B -NMR-Spektrum



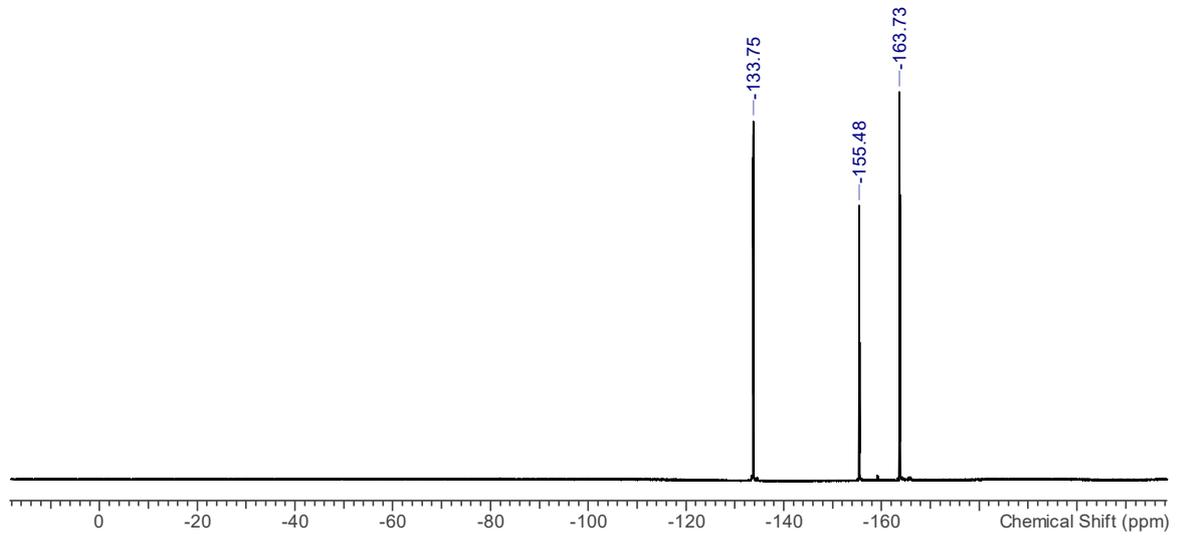
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



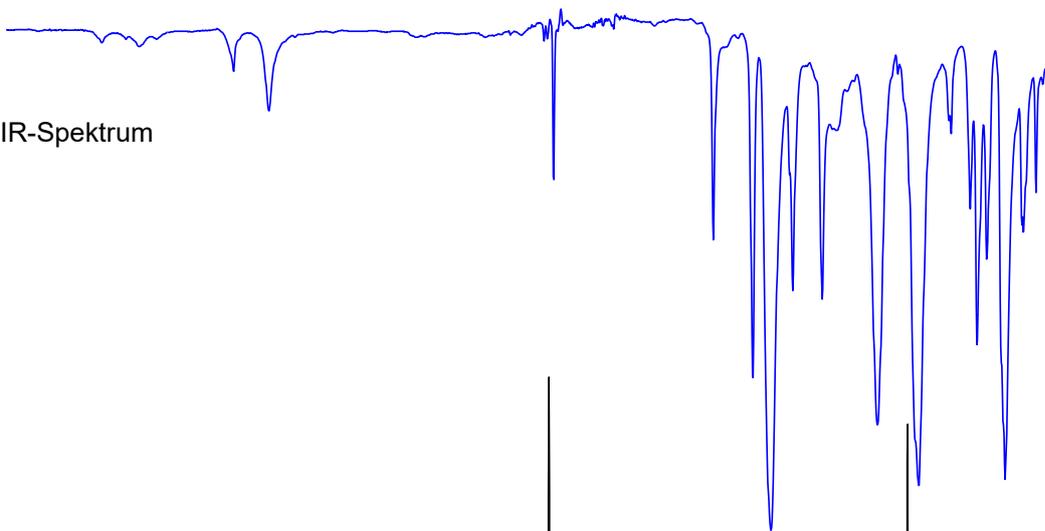
$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



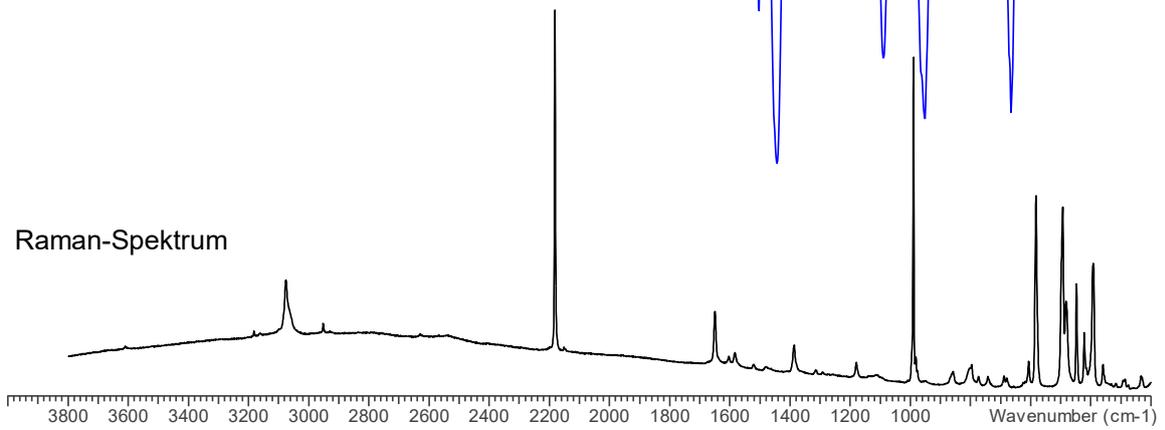
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



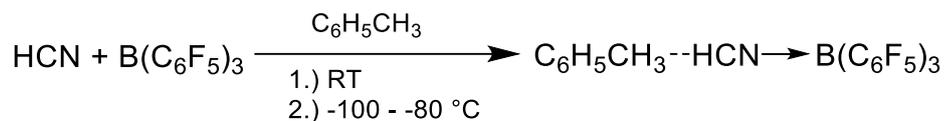
IR-Spektrum



Raman-Spektrum



5.4.6 $C_6H_5CH_3 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$ (1Tol)

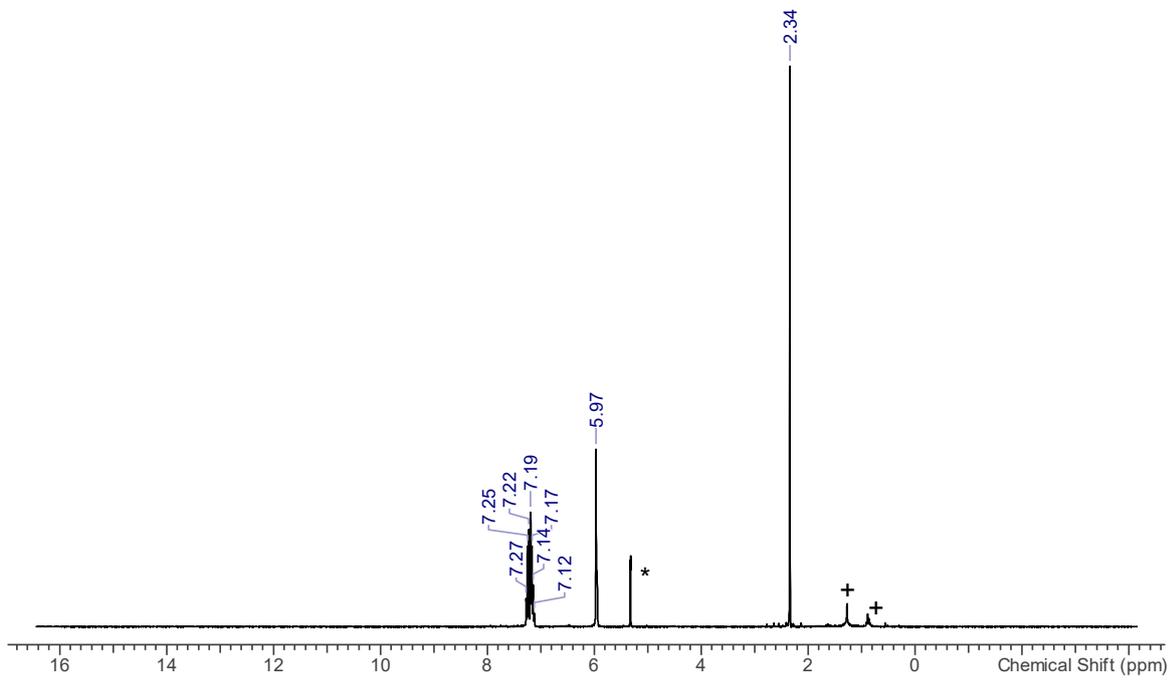


Zu einer entgasten Suspension von Tris(pentafluorphenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ (252 mg, 0.49 mmol) in Toluol (0.6 mL) wird Cyanwasserstoff HCN (29 mg, 1.07 mmol, $\sim 42 \mu\text{L}$) mittels einer vorgekühlten Spritze ($0 \text{ } ^\circ\text{C}$) gegeben. Nach der Zugabe löst sich das Boran innerhalb weniger Sekunden und es wird eine farblose Lösung erhalten. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, können aus einer gefrorenen Lösung durch Erwärmen von $-100 \text{ } ^\circ\text{C}$ auf $-80 \text{ } ^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Strukturaufklärung identifiziert die Kristalle als $C_6H_5CH_3 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$. Der Überstand wird entsorgt und die restlichen Kristalle werden getrocknet (1 h, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, $0 \text{ } ^\circ\text{C}$), wodurch $C_6H_5CH_3 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$ mit einer Ausbeute von 45 % (141 mg, 0.22 mmol) erhalten wird.

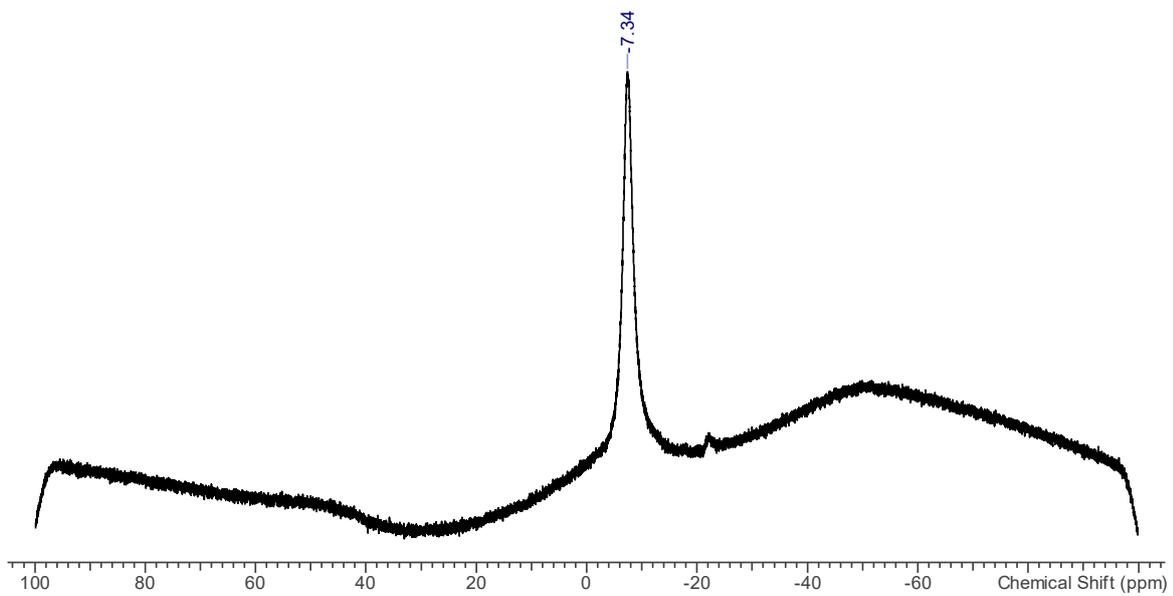
$C_{26}H_9BF_{15}N$ ($631.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): **Smp.** $115 \text{ } ^\circ\text{C}$ (Zer.). **$^1\text{H-NMR}$** ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 2.34$ (s, 3H, $C_6H_5CH_3$, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 126 \text{ Hz}$), 5.97 (s, 1H, HCN, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 307 \text{ Hz}$), $7.12-7.27$ (m, 5H, $C_6H_5CH_3$). **$^{11}\text{B-NMR}$** ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 96.3 MHz): $\delta = -7.3$ (br, $NB(C_6F_5)_3$, $\Delta\nu_{1/2} = 200 \text{ Hz}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 21.5$ (s, $C_6H_5CH_3$), 104.8 (s, HCN), 114.0 (br, *ipso*- C_6F_5), 126.0 (s, *p*-CH), 128.9 (s, *m*-CH), 129.8 (s, *o*-CH), 138.1 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 251 \text{ Hz}$), 143.1 (dm, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 255 \text{ Hz}$), 148.8 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 245 \text{ Hz}$). **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 36.1 MHz): $\delta = -189.4$ (br, HCN, $\Delta\nu_{1/2} = 620 \text{ Hz}$). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 282.4 MHz): $\delta = -163.9$ (m, 6F, *m*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 251 \text{ Hz}$), -155.8 (m, 3F, *p*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 255 \text{ Hz}$), -133.9 (m, 6F, *o*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 245 \text{ Hz}$). **Raman** (633 nm, 8 mW, 15 s, 20 Akk., $25 \text{ } ^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 227 (1), 276 (1), 286 (1), 316 (1), 346 (1), 360 (1), 392 (7), 422 (4), 448 (5), 484 (4), 494 (9), 522 (2), 583 (10), 622 (2), 680 (1), 689 (1), 743 (1), 774 (1), 787 (5), 797 (1), 858 (1), 949 (1), 1003 (9), 1030 (2), 1084 (1), 1110 (1), 1138 (1), 1162 (1), 1183 (1), 1212 (1), 1292 (1), 1314 (1), 1385 (2), 1523 (1), 1583 (1), 1601 (1), 1650 (2), 2151 (1), 2180 (9), 2936 (1), 2985 (1), 3045 (1), 3074 (1). **MS** (CI^+ , m/z (%)): 278 (12) $[\text{HCN-B}(C_6F_5)\text{-CH}_3\text{-C}_4\text{H}_{10}]^+$, 345 (8) $[\text{B}(C_6F_5)_2]^+$, 444 (7) $[\text{CN-B}(C_6F_5)_2\text{-CH}_3\text{-C}_4\text{H}_{10}]^+$, 512 (100) $[\text{B}(C_6F_5)_3]^{++}$.

Spektren A22: NMR-, Raman- und IR-Spektrum von $C_6H_5CH_3 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$ in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, n-Hexan ist mit einem Plus markiert).

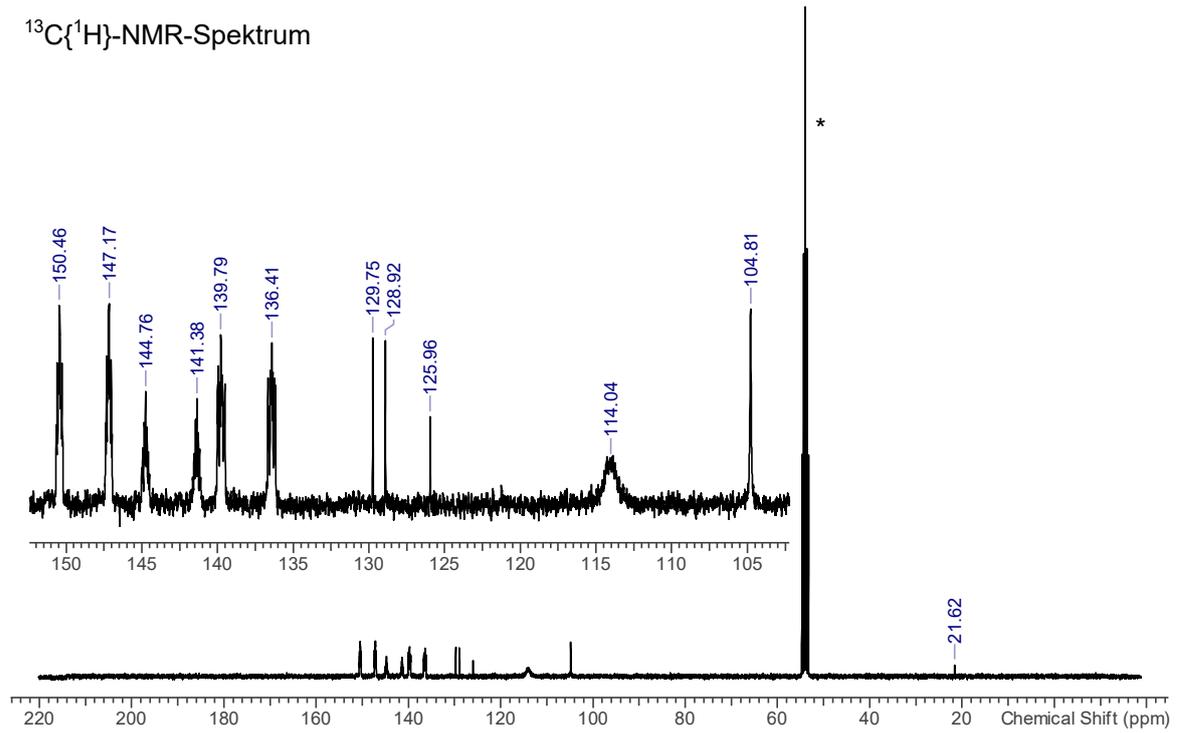
1H -NMR-Spektrum



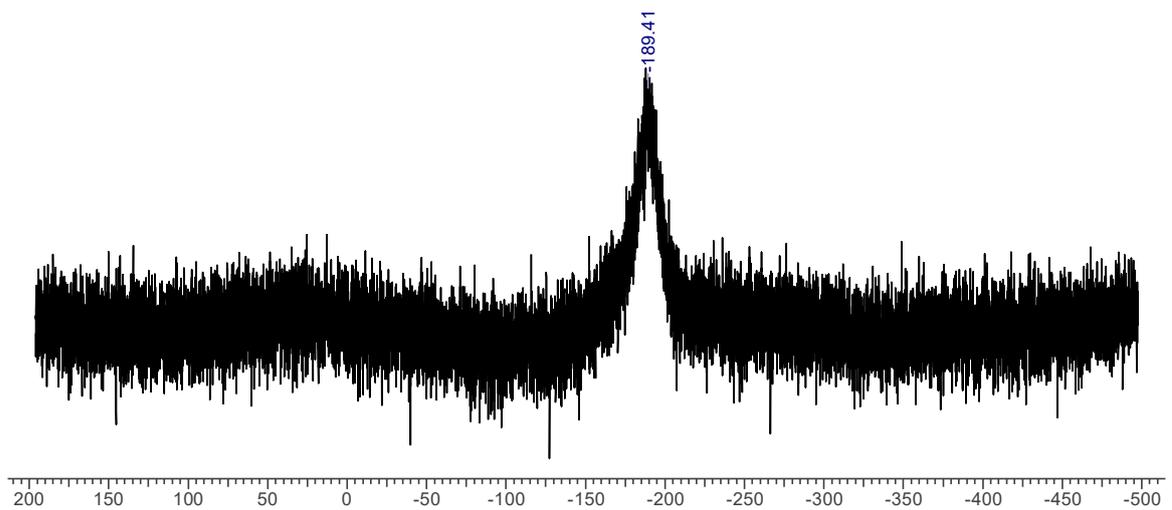
^{11}B -NMR-Spektrum



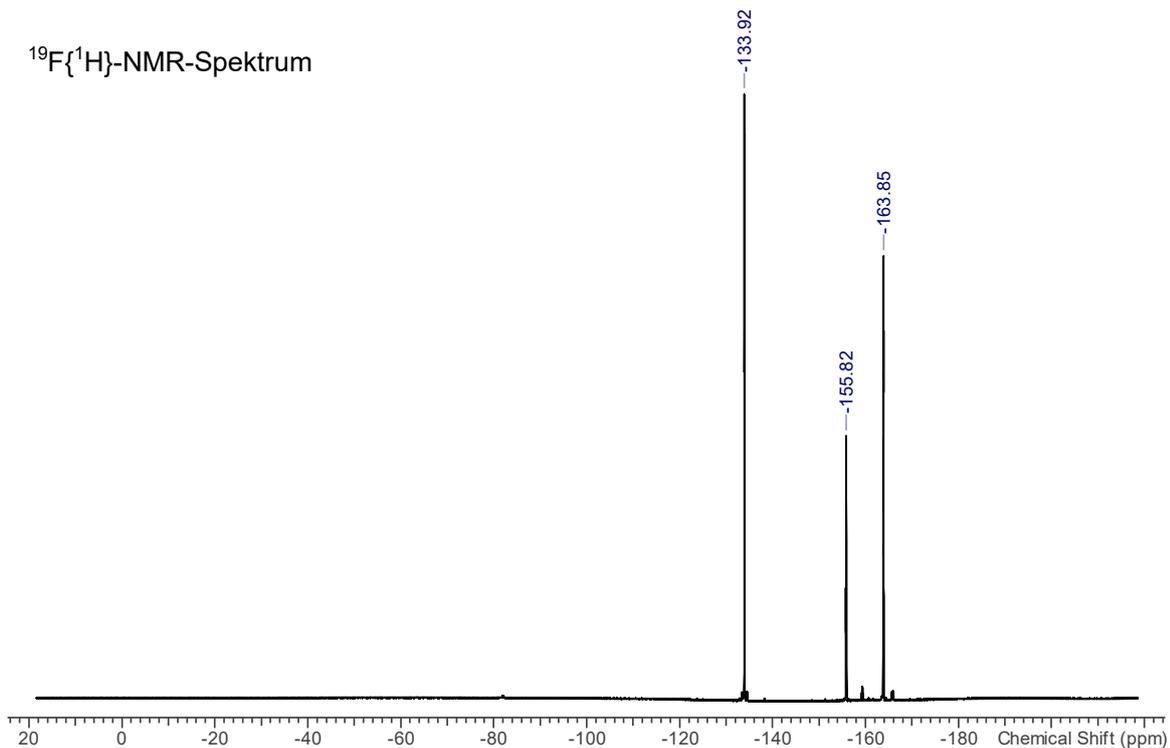
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



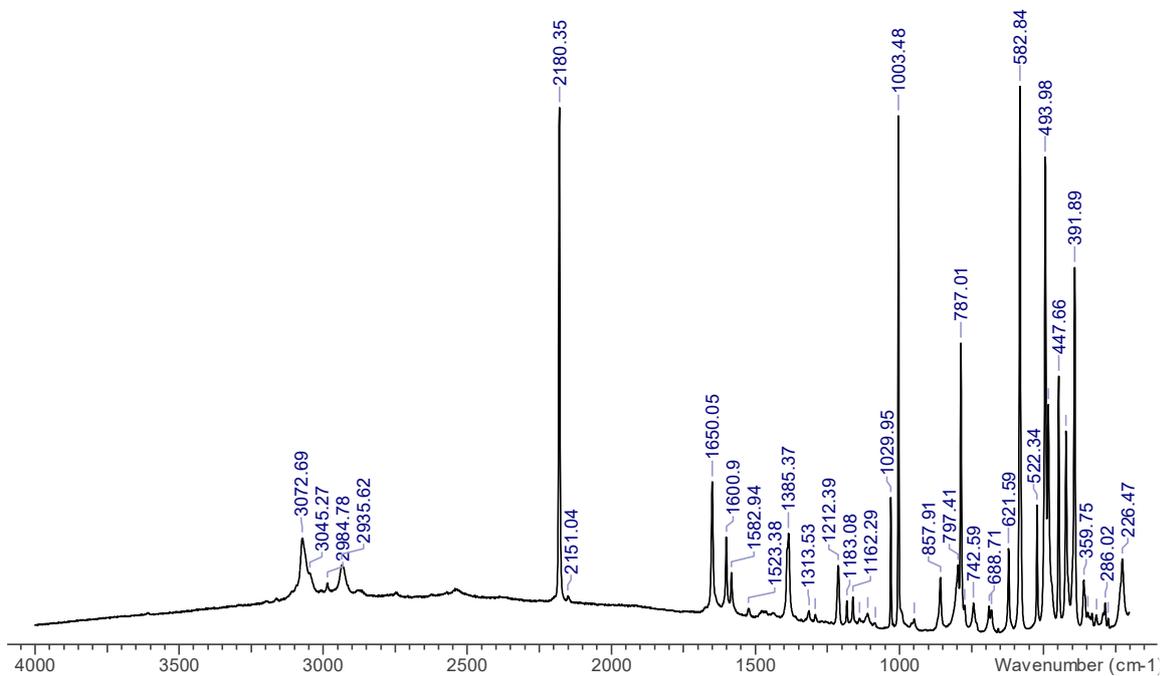
$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



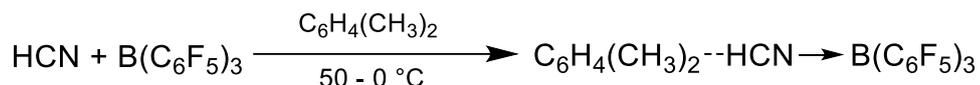
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



Raman-Spektrum



5.4.7 $C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$ (1Xyl)

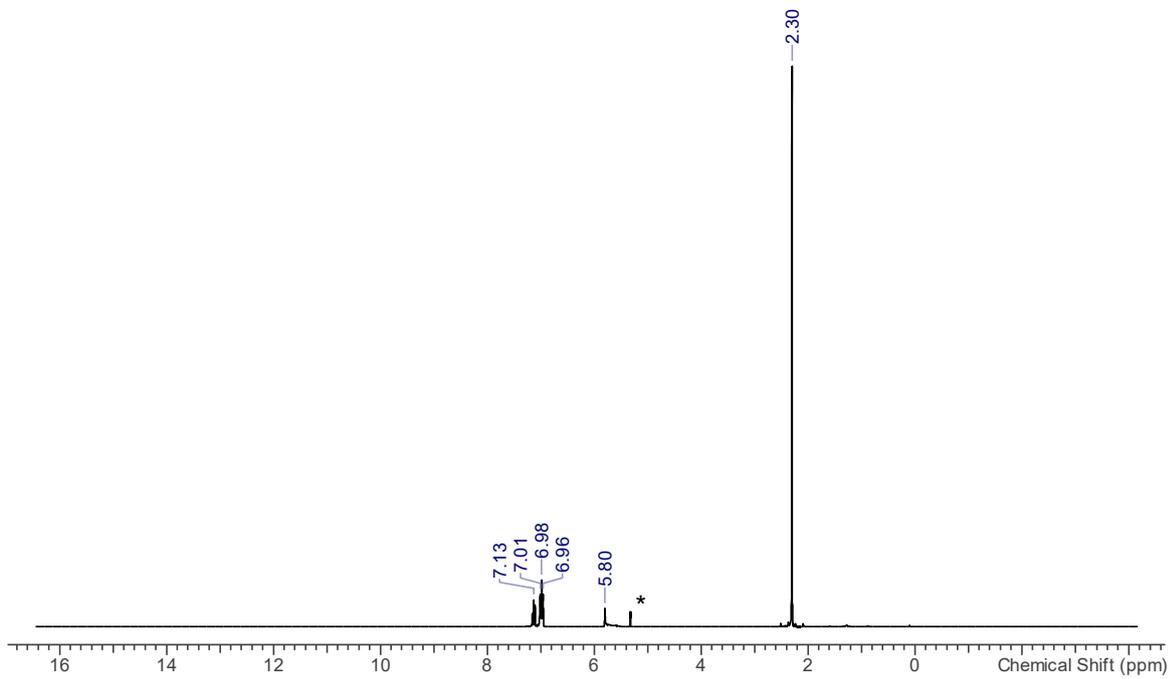


Zu einer entgasten Suspension von Tris(pentafluorphenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ (262 mg, 0.51 mmol) in *m*-Xylol (1.0 mL) wird Cyanwasserstoff HCN (48 mg, 1.78 mmol, $\sim 70 \mu\text{L}$) mittels einer vorgekühlten Spritze ($0 \text{ } ^\circ\text{C}$) gegeben. Nach der Zugabe löst sich das Boran innerhalb weniger Sekunden und es wird eine leicht gelbe Lösung erhalten. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, können aus der Lösung durch Abkühlen von $50 \text{ } ^\circ\text{C}$ auf $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Strukturaufklärung identifiziert die Kristalle als $C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$. Der Überstand wird entsorgt und die restlichen Kristalle werden getrocknet (1 h, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, $40 \text{ } ^\circ\text{C}$), wodurch $C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$ mit einer Ausbeute von 47 % (156 mg, 0.24 mmol) erhalten wird.

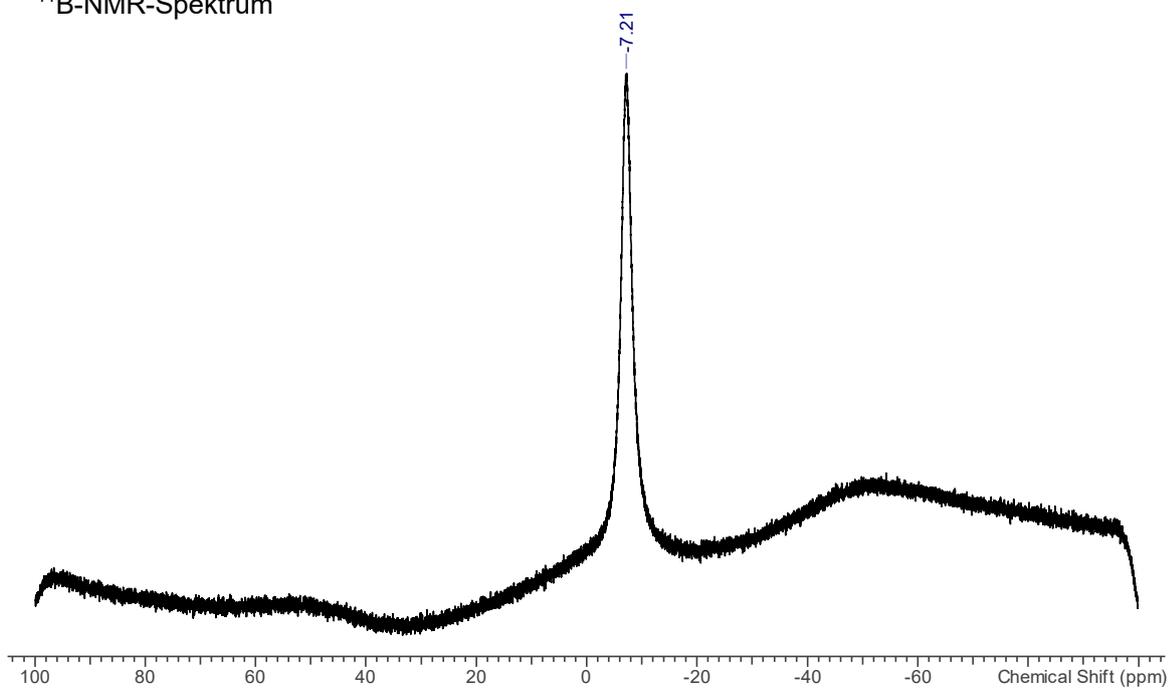
$C_{27}H_{11}BF_{15}N$ ($645.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): **Smp.** $118 \text{ } ^\circ\text{C}$ (Zer.). **EA** ber. (gef.), %: C, 50.26 (50.56); H, 1.72 (1.65); N, 2.17 (2.18). **$^1\text{H-NMR}$** ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 2.30$ (s, 6H, $C_6H_4(CH_3)_2$, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 126 \text{ Hz}$), 5.80 (s, 1H, HCN), 6.98 (d, 2H, *m*-CH, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8 \text{ Hz}$), 7.01 (s, 2H, *ipso*-CH), 7.13 (t, 1H, *p*-CH, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8 \text{ Hz}$). **$^{11}\text{B-NMR}$** ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 96.3 MHz): $\delta = -7.2$ (br, $\text{NB}(C_6F_5)_3$, $\Delta\nu_{1/2} = 230 \text{ Hz}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 21.4$ (s, $C_6H_4(CH_3)_2$), 104.8 (s, HCN), 114.3 (br, *ipso*- C_6F_5), 126.5 (s, *m*-CH), 128.6 (s, *p*-CH), 130.4 (s, *ipso*-CH), 137.8 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 250 \text{ Hz}$), 138.5 (s, *o*-C), 141.4 (dm, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 253 \text{ Hz}$), 148.5 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 243 \text{ Hz}$). **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 36.1 MHz): $\delta = -190.8$ (br, HCN, $\Delta\nu_{1/2} = 480 \text{ Hz}$). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 282.4 MHz): $\delta = -163.8$ (m, 6F, *m*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 250 \text{ Hz}$), -155.7 (m, 3F, *p*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 253 \text{ Hz}$), -133.9 (m, 6F, *o*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 243 \text{ Hz}$). **Raman** (633 nm, 8 mW, 15 s, 20 Akk., $25 \text{ } ^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 208 (1), 241 (1), 278 (1), 286 (1), 300 (1), 319 (1), 333 (1), 358 (1), 397 (2), 413 (3), 448 (4), 484 (2), 493 (5), 515 (1), 520 (1), 537 (4), 584 (10), 621 (1), 659 (1), 684 (1), 725 (7), 777 (1), 796 (1), 828 (1), 858 (1), 950 (1), 1001 (6), 1042 (1), 1095 (1), 1112 (1), 1141 (1), 1173 (1), 1252 (1), 1266 (1), 1292 (1), 1319 (1), 1391 (2), 1589 (1), 1607 (1), 1649 (2), 2178 (2), 2745 (1), 2870 (1), 2933 (2), 3019 (1), 3061 (1). **MS** (CI^+ , m/z (%)): 278 (73) $[\text{HCN-B}(C_6F_5)\text{-CH}_3\text{-C}_4\text{H}_{10}]^+$, 345 (29) $[\text{B}(C_6F_5)_2]^+$, 372 (22) $[\text{HCN-B}(C_6F_5)_2]^+$, 444 (77) $[\text{CN-B}(C_6F_5)_2\text{-CH}_3\text{-C}_4\text{H}_{10}]^+$, 512 (55) $[\text{B}(C_6F_5)_3]^{++}$, 513 (100) $[\text{HB}(C_6F_5)_3]^+$.

Spektren A23: NMR-, Raman- und IR-Spektrum von $C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$ in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, n-Hexan ist mit einem Plus markiert).

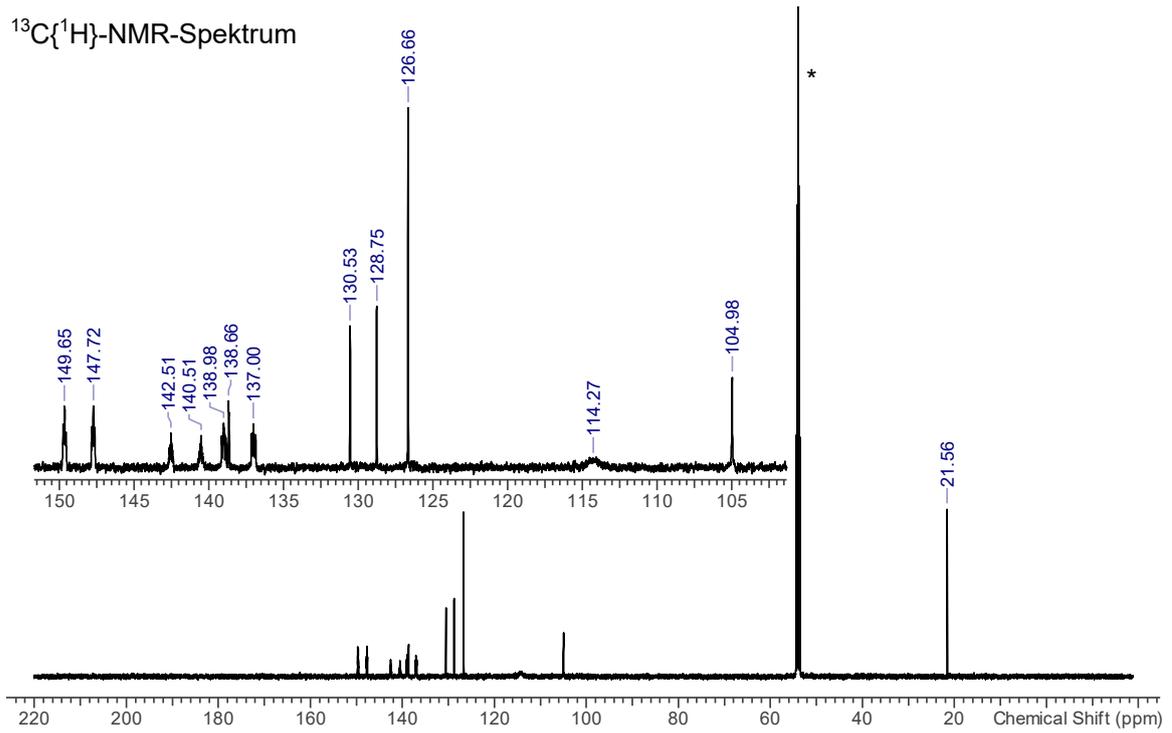
1H -NMR-Spektrum



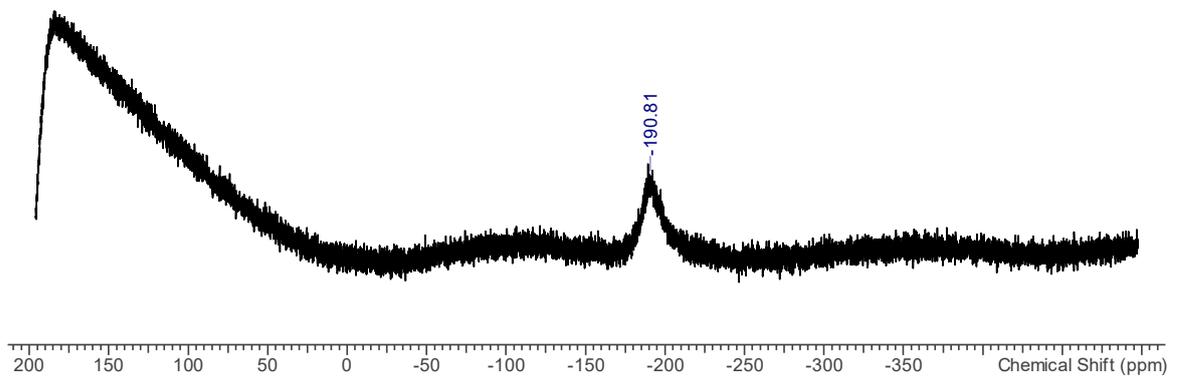
^{11}B -NMR-Spektrum



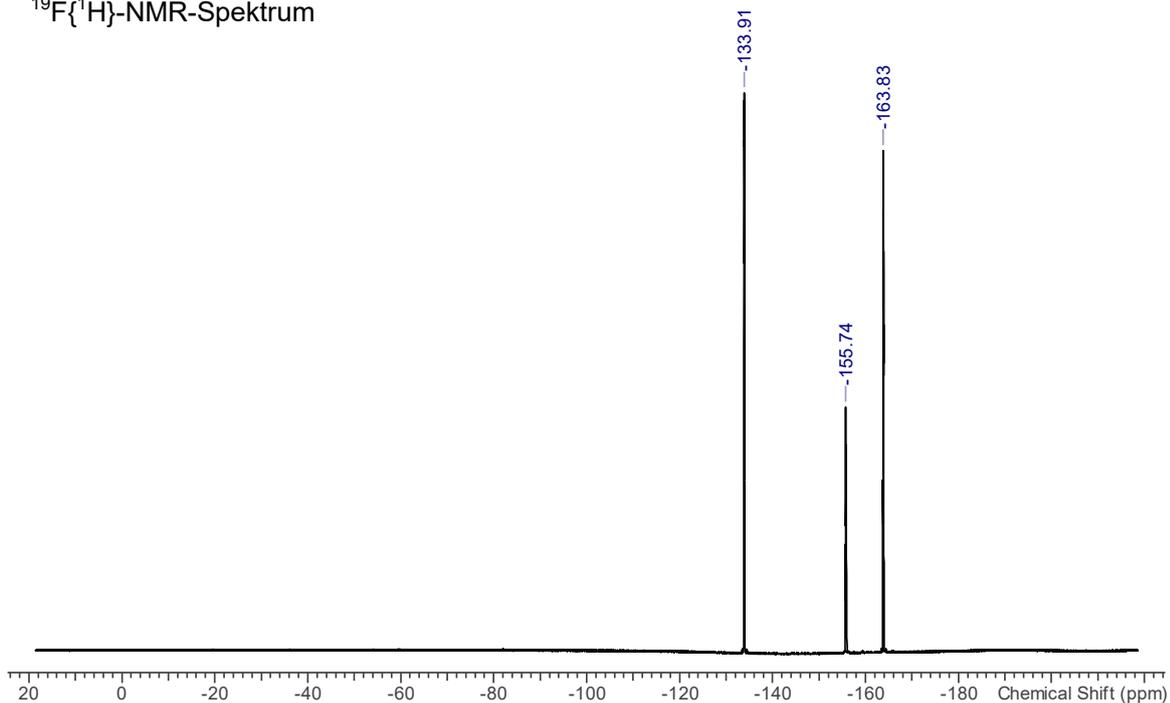
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



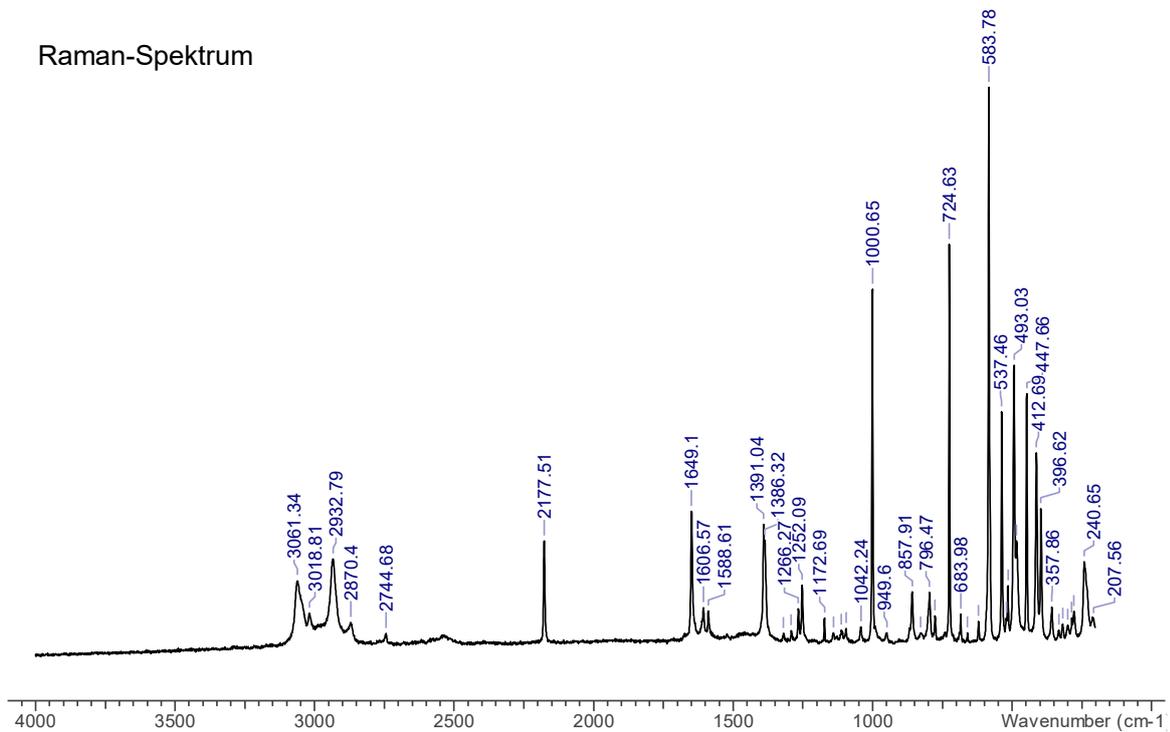
$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



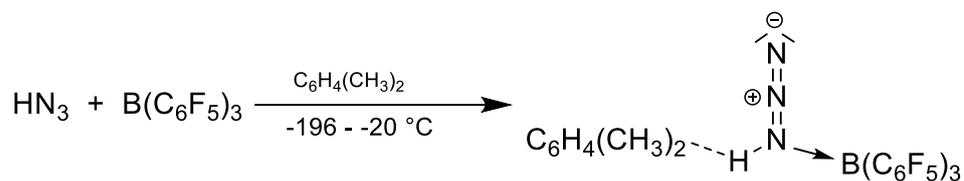
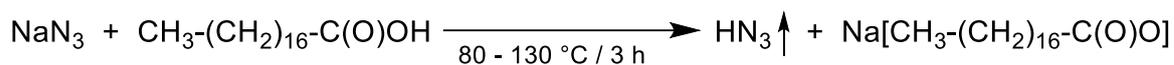
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



Raman-Spektrum



5.4.8 $C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HN_3-B(C_6F_5)_3$ (1,1-Isomer) (3H)

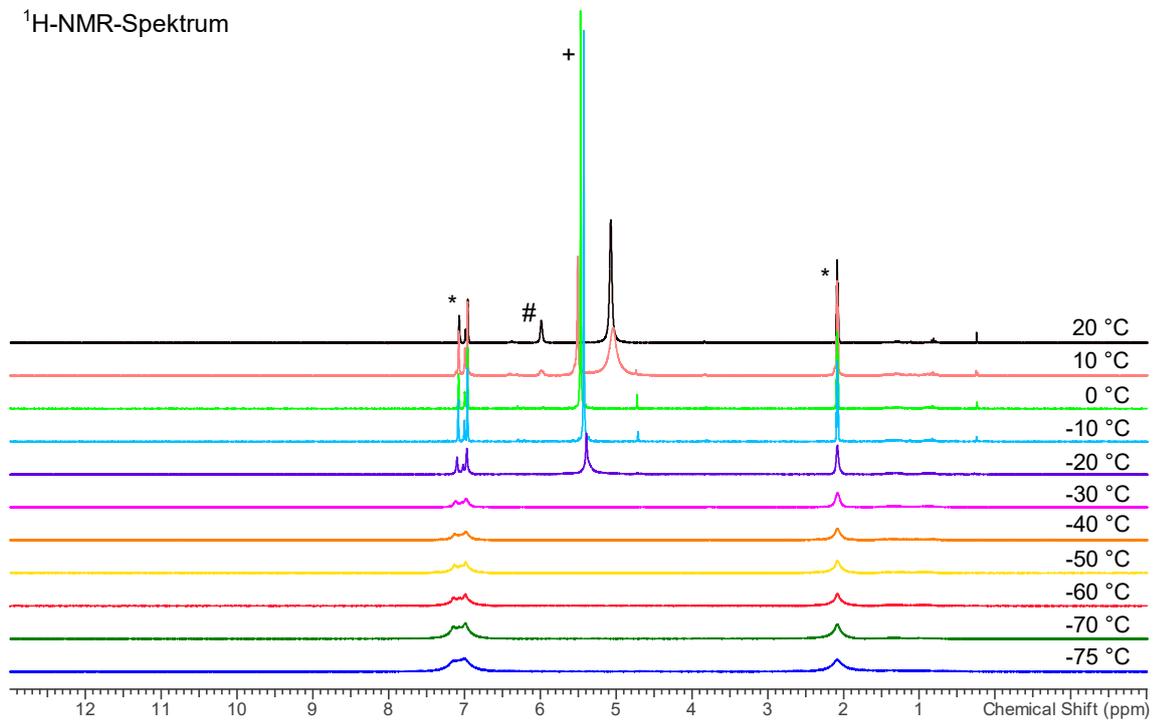


Tris(pentafluorophenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ (256 mg, 0.50 mmol) wird in *m*-Xylol (1.3 mL) suspendiert und die Mischung entgast. HN_3 wird wie in Abschnitt 5.3.6 beschrieben hinzugefügt (NaN_3 359 mg, 5.47 mmol; Stearinsäure 2.796 g, 9.83 mmol). Nach der Zugabe von HN_3 wird der Reaktionskolben entfernt und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt, wobei die Bildung einer trüben Lösung beobachtet wird. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, wodurch es zur Bildung farbloser Kristalle kommt. Die Kristalle können durch die Zuhilfenahme einer Tieftemperaturvorrichtung selektiert und Einkristall-Röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Analyse ergab, dass es sich bei den Kristallen um $C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HN_3-B(C_6F_5)_3$ handelt. Da das Addukt sehr labil ist, wird selbst bei niedrigen Temperaturen bereits die Bildung des Aminoborans beobachtet. Die Ausbeute konnte daher nicht bestimmt werden, sie muss jedoch gleich oder größer sein als die des Aminoborans (siehe 5.4.9), da das thermodynamische Endprodukt der Reaktion die Bildung des Aminoborans ist. Darüber hinaus war es nicht möglich, aufgrund der geringen Löslichkeit, ein aussagekräftiges ^{14}N -NMR-Spektrum aufzunehmen. Das Raman-Spektrum wurde bei niedrigen Temperaturen mit dem für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verwendeten Einkristall aufgenommen.

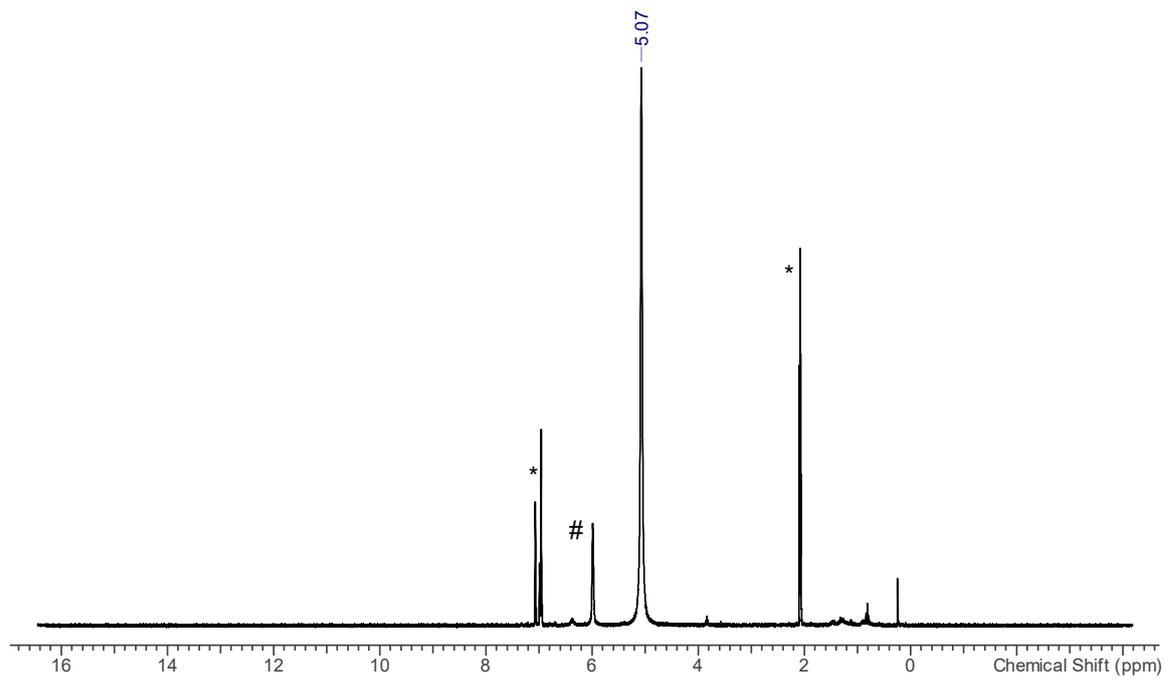
$C_{26}H_{11}BF_{15}N_3$ ($661.18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): $^1\text{H-NMR}$ ($20\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 300.13 MHz): $\delta = 5.07$ (s, 1H, HN_3). $^{11}\text{B-NMR}$ ($20\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 96.29 MHz): $\delta = -4.2$ (br, $NB(C_6F_5)_3$, $\Delta\nu_{1/2} = 390$ Hz). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($20\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 282.40 MHz): $\delta = -162.5$ (m, 6F, *m*-CF), -154.0 (m, 3F, *p*-CF), -134.6 (m, 6F, *o*-CF). **Raman** (633 nm, 8 mW, 10 s, 10 Akk., $-120\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 3073 (1), 3069 (1), 3052 (1), 3027 (1), 2934 (1), 2930 (1), 2919 (2), 2896 (1), 2868 (1), 2749 (1), 2729 (1), 2207 (4), 1653 (3), 1614 (1), 1611 (1), 1591 (1), 1488 (1), 1388 (3), 1377 (1), 1357 (1), 1316 (1), 1269 (1), 1254 (2), 1186 (1), 1173 (3), 1097 (1), 1046 (1), 1002 (10), 991 (1), 906 (1), 849 (3), 790 (1), 776 (1), 727 (8), 583 (10), 578 (3), 550 (1), 537 (6), 528 (1), 515 (3), 492 (8), 478 (3), 473 (6), 448 (3), 411 (1), 399 (6), 357 (1), 352 (1), 321 (1), 287 (1), 277 (1), 243 (2), 220 (1), 209 (5).

Spektren A24: NMR-, Tieftemperatur-NMR- und Raman-Spektren von $C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HN_3-B(C_6F_5)_3$ in Toluol- d_8 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, freies HN_3 und $B(C_6F_5)_3$ ist mit einem Plus markiert, $HN(C_6F_5)-B(C_6F_5)_2$ ist mit einer Raute markiert).

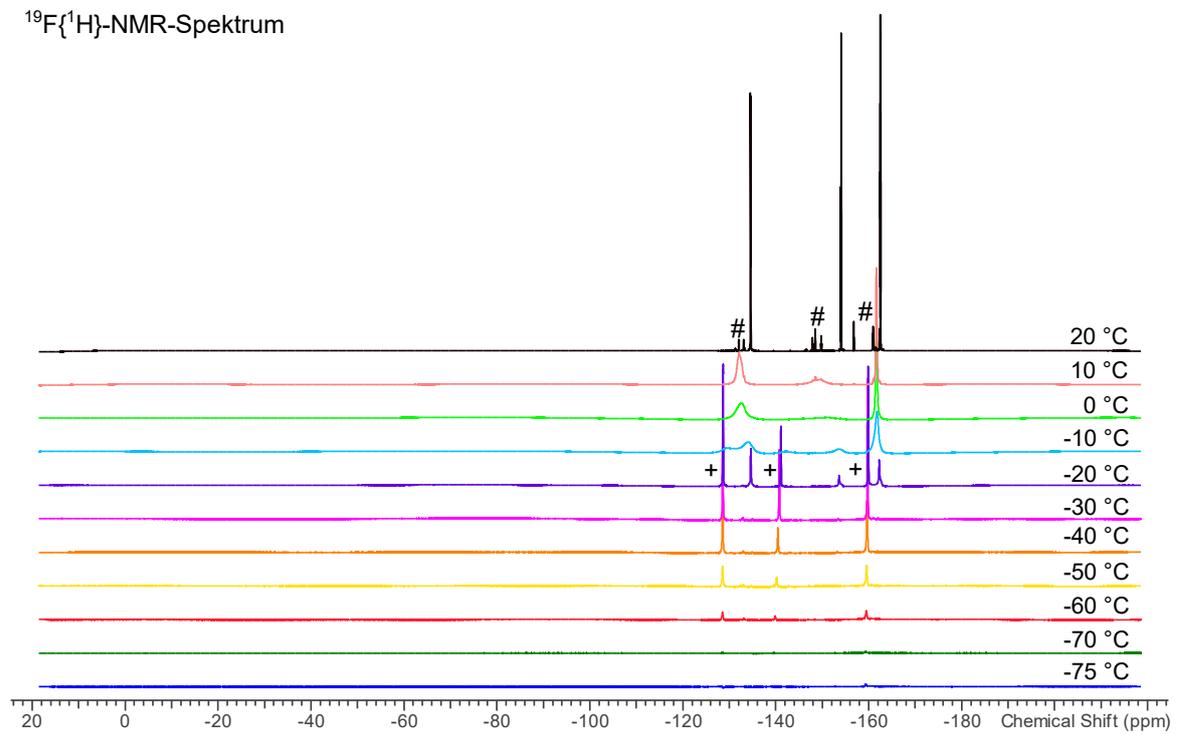
1H -NMR-Spektrum



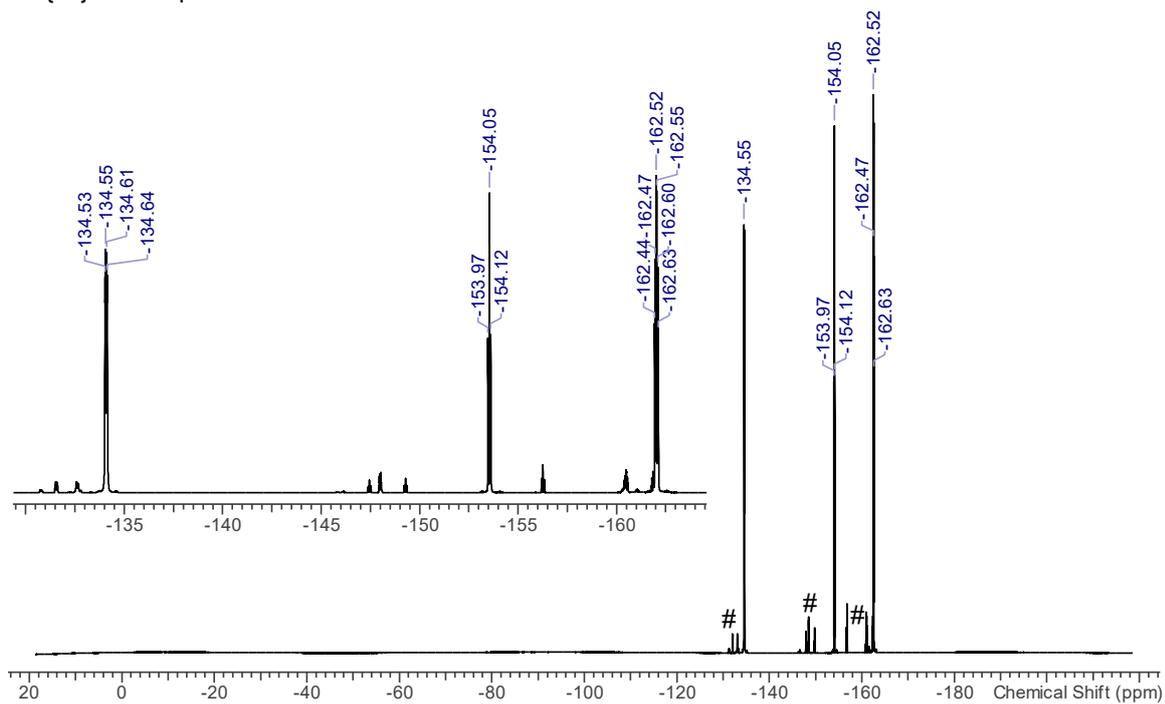
^1H -NMR-Spektrum



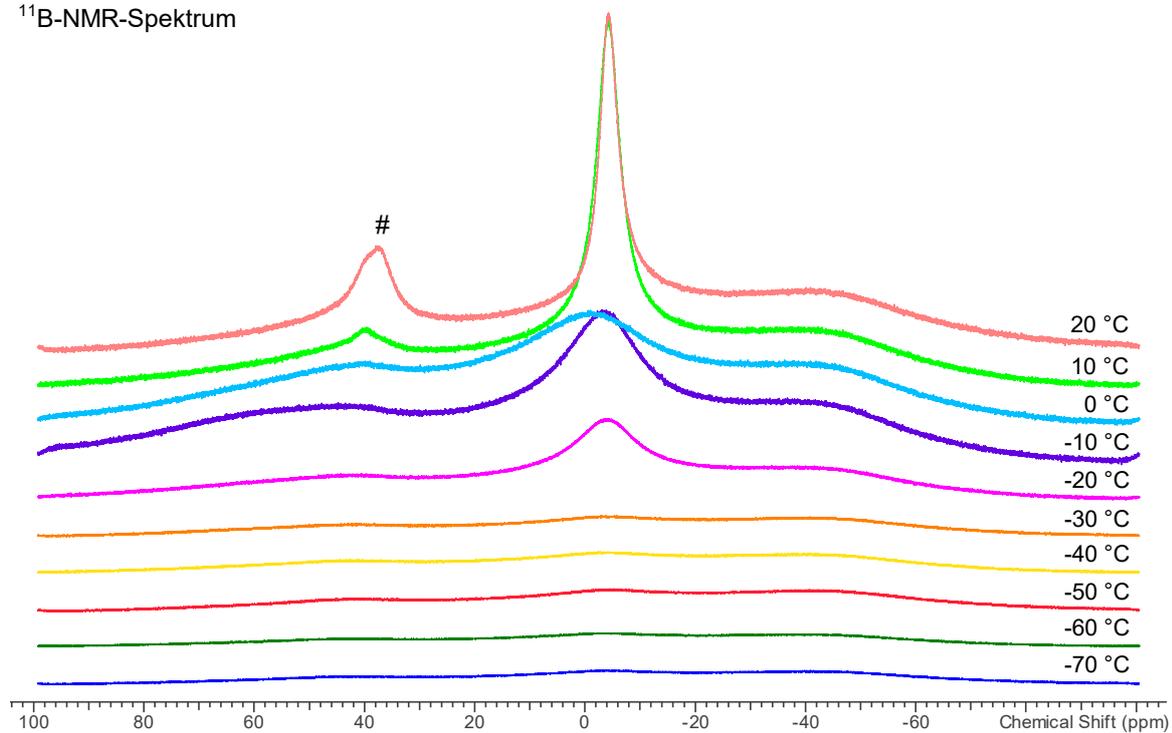
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



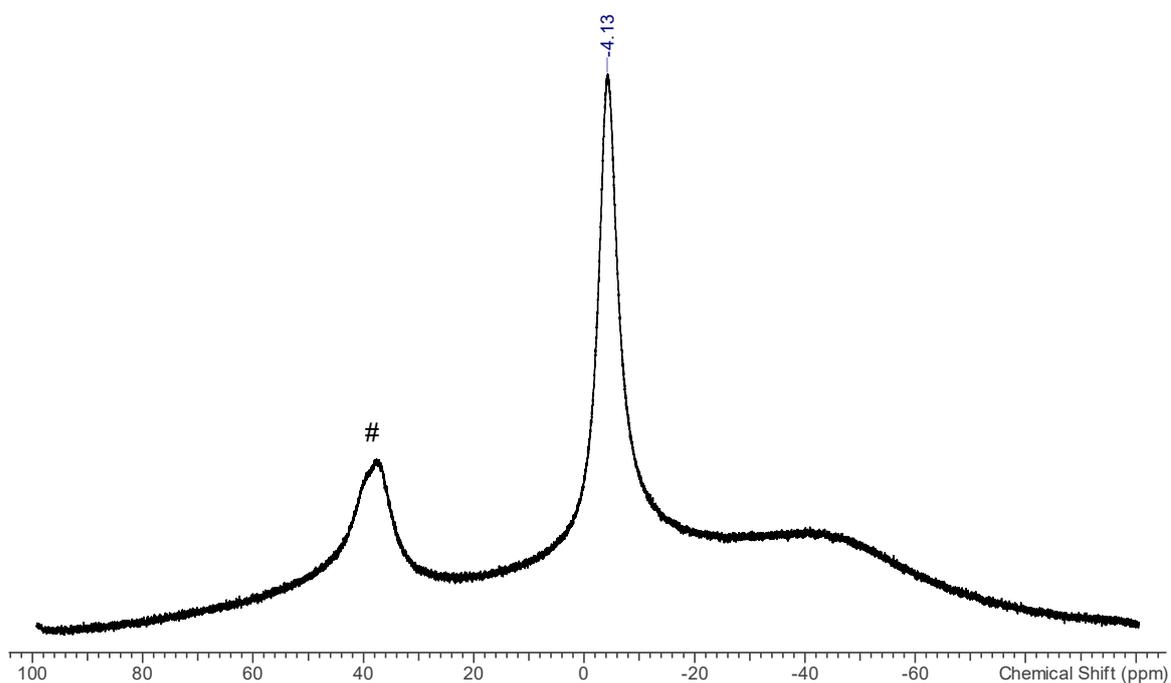
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



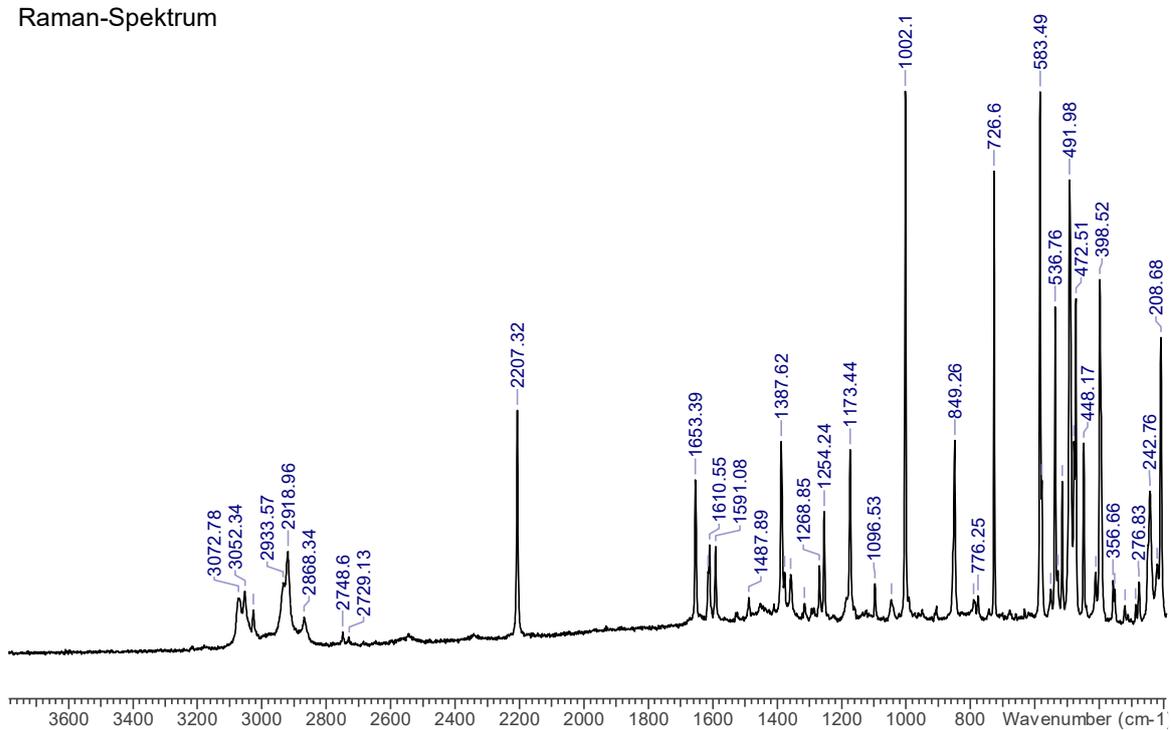
^{11}B -NMR-Spektrum



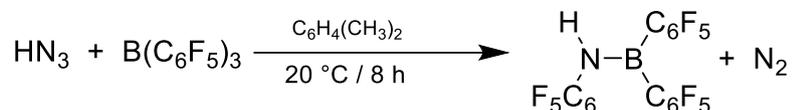
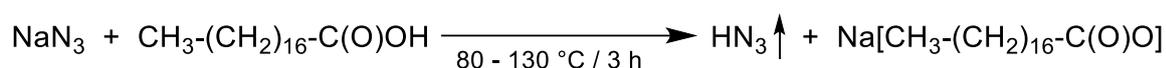
¹¹B-NMR-Spektrum



Raman-Spektrum



5.4.9 $H(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$ (4H)



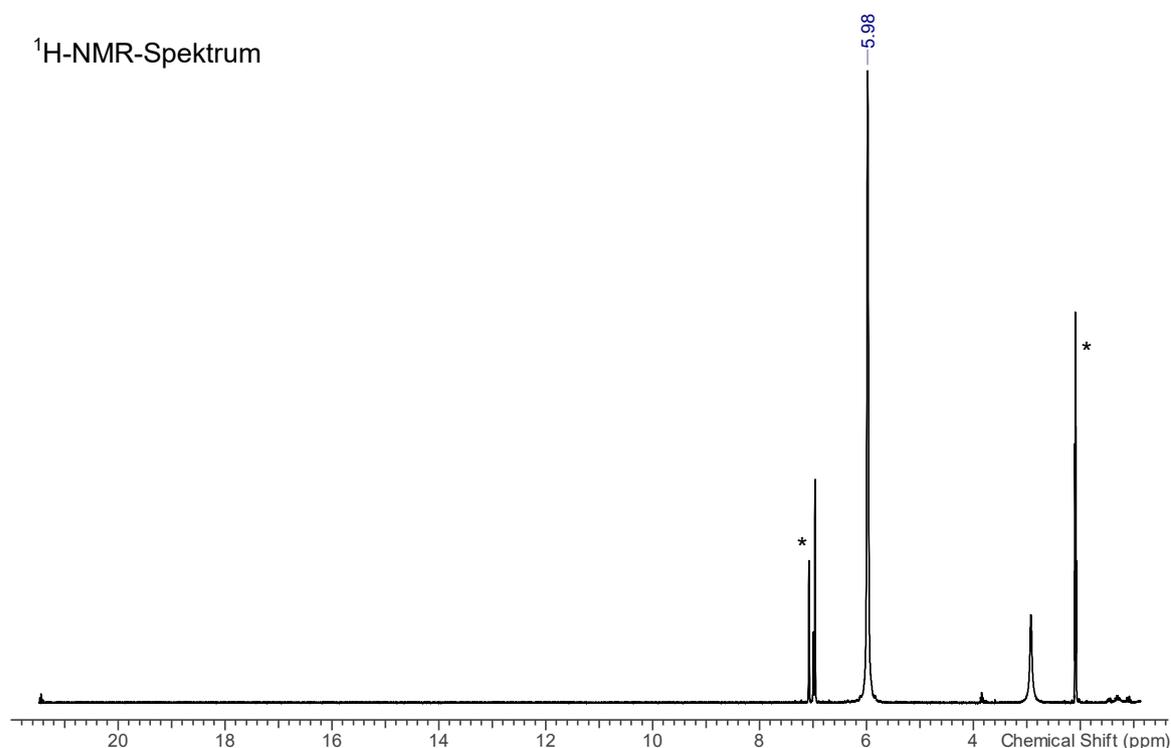
Tris(pentafluorphenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (3.892 mg, 7.60 mmol) wird in *m*-Xylol (40 mL) suspendiert und das Reaktionsgemisch entgast. HN_3 wird wie in Abschnitt 5.3.6 beschrieben hinzugefügt (NaN_3 613 mg, 9.43 mmol, Stearinsäure 5.569 g, 19.58 mmol). Nach der Zugabe von HN_3 wird der Reaktionskolben entfernt und auf Raumtemperatur aufgewärmt, wobei eine intensive Gasentwicklung beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Male entgast, bis kein Druckerhöhung mehr beobachtet wird und der Druck bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar konstant bleibt. Die Reaktionsmischung wird 8 h gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt (2 h, $60 \text{ }^\circ\text{C}$). Zunächst bildet sich eine ölige Substanz, welche nach kurzer Zeit zu kristallisieren beginnt. Der Rückstand wird gepulvert und anschließend in eine Sublimationsapparatur überführt. Um Verunreinigungen zu entfernen, wird der Rückstand zunächst im Vakuum erhitzt (6 h, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar). Das bei dieser Temperatur anfallende Sublimat wird vom Kühlfinger abgewischt und entsorgt. Durch Erhöhen der Temperatur (6 h, $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wird *N,B,B*-Tris(pentafluorphenyl)aminoboran $\text{H}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ als farbloses Sublimat erhalten. Ausbeute: 58 % (2.346 g, 4.45 mmol) Kristalle die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen können durch abkühlen ($-40 \text{ }^\circ\text{C}$) einer konzentrierten Toluol-Lösung erhalten werden.

$\text{C}_{18}\text{HBF}_{15}\text{N}$ ($527.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): **Smp.** $105 \text{ }^\circ\text{C}$. **EA** ber. (gef.), %: C, 41.02 (41.09); H, 0.19 (0.47); N, 2.66 (2.54). **$^1\text{H-NMR}$** ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 300.13 MHz): $\delta = 6.00$ (s, 1H, *HNB*, $^1J(^1\text{H}-^{15}\text{N}) = 90 \text{ Hz}$). **$^{11}\text{B-NMR}$** ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 96.29 MHz): $\delta = 37.9$ (br, *NB(C₆F₅)₂*, $\Delta\nu_{1/2} = 335 \text{ Hz}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 62.90 MHz): $\delta = 108.0, 109.5, 116.2, 136.2, 138.6, 139.6, 141.3, 142.0, 144.6, 145.3, 147.4, 148.6, 150.7$. **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 36.14 MHz): $\delta = -210.1$ (s, *HNB*, $\Delta\nu_{1/2} = 3.4 \text{ Hz}$). **$^{15}\text{N-NMR}$** ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 50.68 MHz): $\delta = -275.3$ (s, *HNB*, $^1J(^{15}\text{N}-^1\text{H}) = 90 \text{ Hz}$). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 282.40 MHz): $\delta = -162.4$ (m, 2F, *m-CF*), $-160.9 - -161.2$ (m, 4F, *cis/trans-m-CF*), -156.8 (t, 1F,

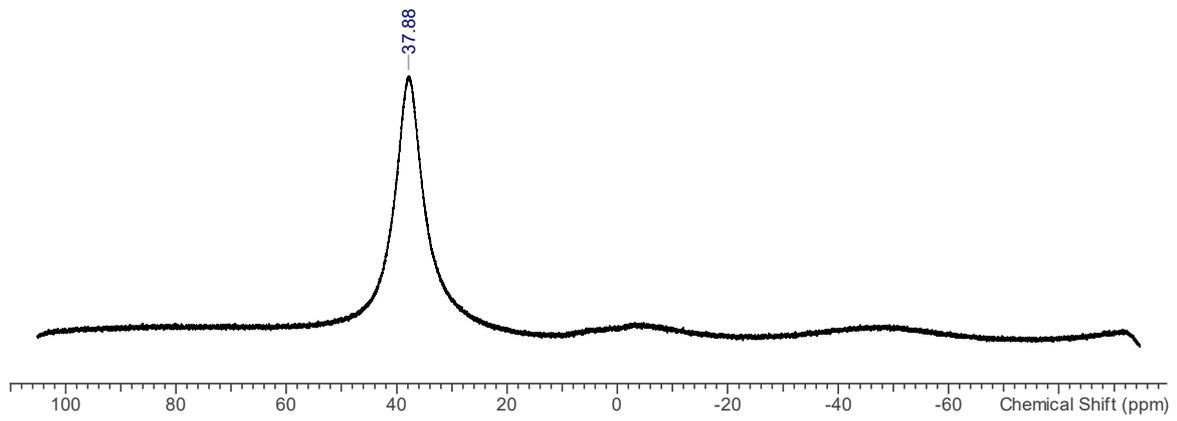
p-CF), -149.8 (tt, 1F, *cis-p*-CF), -148.5 (dm, 2F, *o*-CF), -148.0 (tt, 1F, *trans-p*-CF), -133.1 (dm, 2F, *cis-o*-CF), -132.1 (dm, 2F, *trans-o*-CF). **Raman** (633 nm, 8 mW, 15 s, 20 Akk., 25 °C, cm⁻¹): 233 (1), 273 (1), 278 (1), 285 (2), 306 (1), 330 (1), 347 (1), 359 (1), 381 (4), 393 (2), 402 (3), 444 (4), 457 (1), 487 (4), 518 (4), 530 (5), 540 (1), 563 (3), 579 (4), 584 (5), 606 (1), 624 (4), 643 (2), 657 (1), 671 (3), 701 (1), 732 (1), 749 (1), 768 (1), 786 (1), 796 (1), 853 (2), 975 (1), 982 (1), 1021 (1), 1091 (1), 1143 (1), 1153 (1), 1162 (1), 1278 (1), 1305 (1), 1319 (1), 1331 (3), 1349 (1), 1393 (4), 1401 (2), 1452 (1), 1477 (3), 1481 (3), 1492 (10), 1522 (2), 1532 (7), 1651 (7), 2547 (1), 3398 (1). **MS** (CI⁺, m/z (%)): 183 (79) [H₂N(C₆F₅)]⁺, 209 (32) [C₉H₆F₅]⁺, 362 (62) [H₂(C₆F₅)NBH(C₆F₅)]⁺, 528 (100) [H₂(C₆F₅)NB(C₆F₅)₂]⁺.

Spektren A25: NMR- und Raman-Spektrum von H(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂ in Toluol-d₈ (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert).

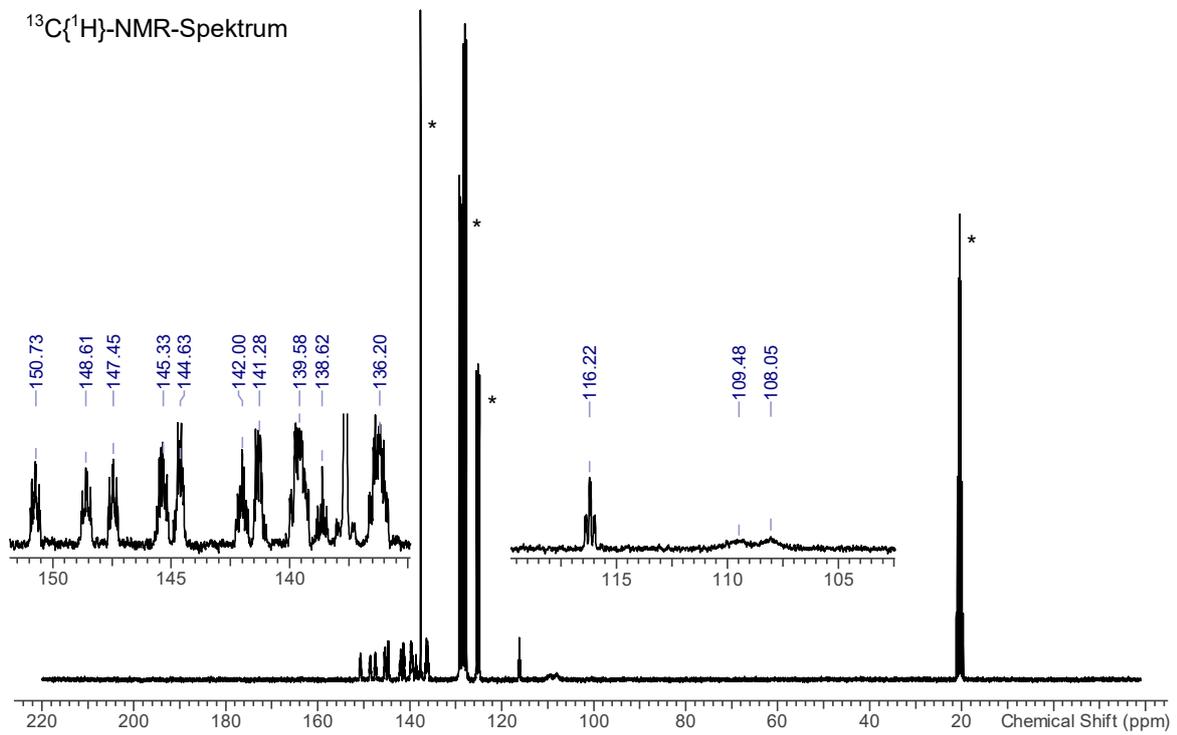
¹H-NMR-Spektrum



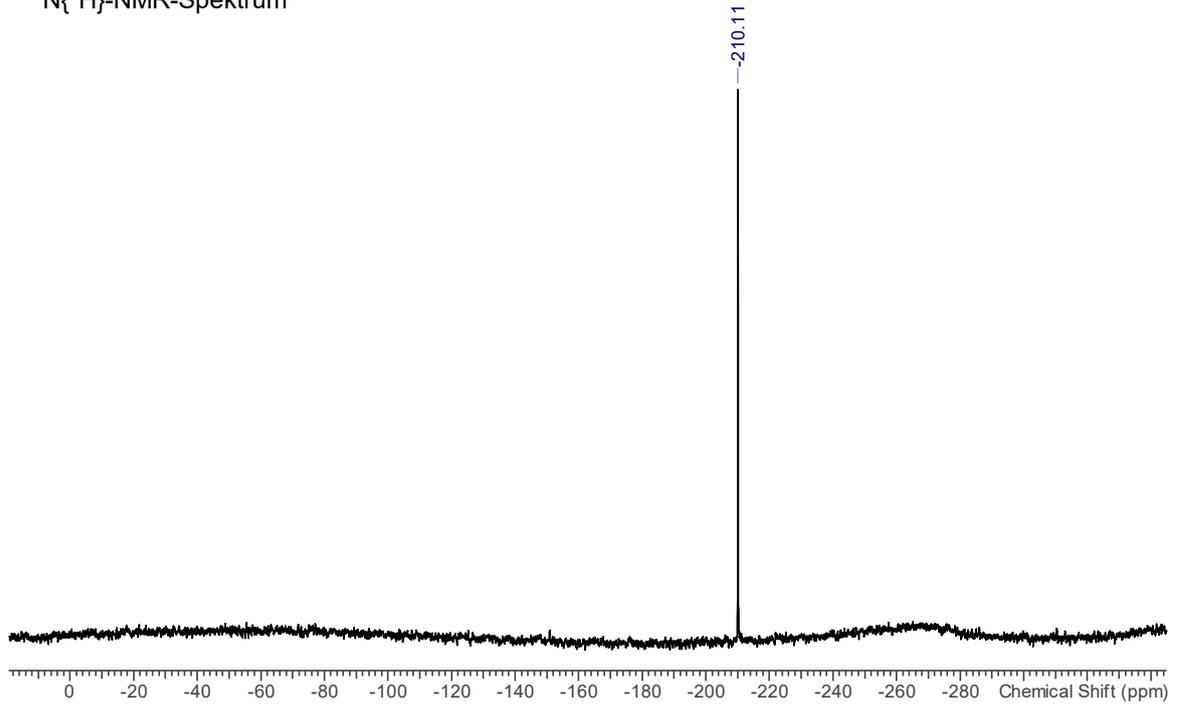
^{11}B -NMR-Spektrum



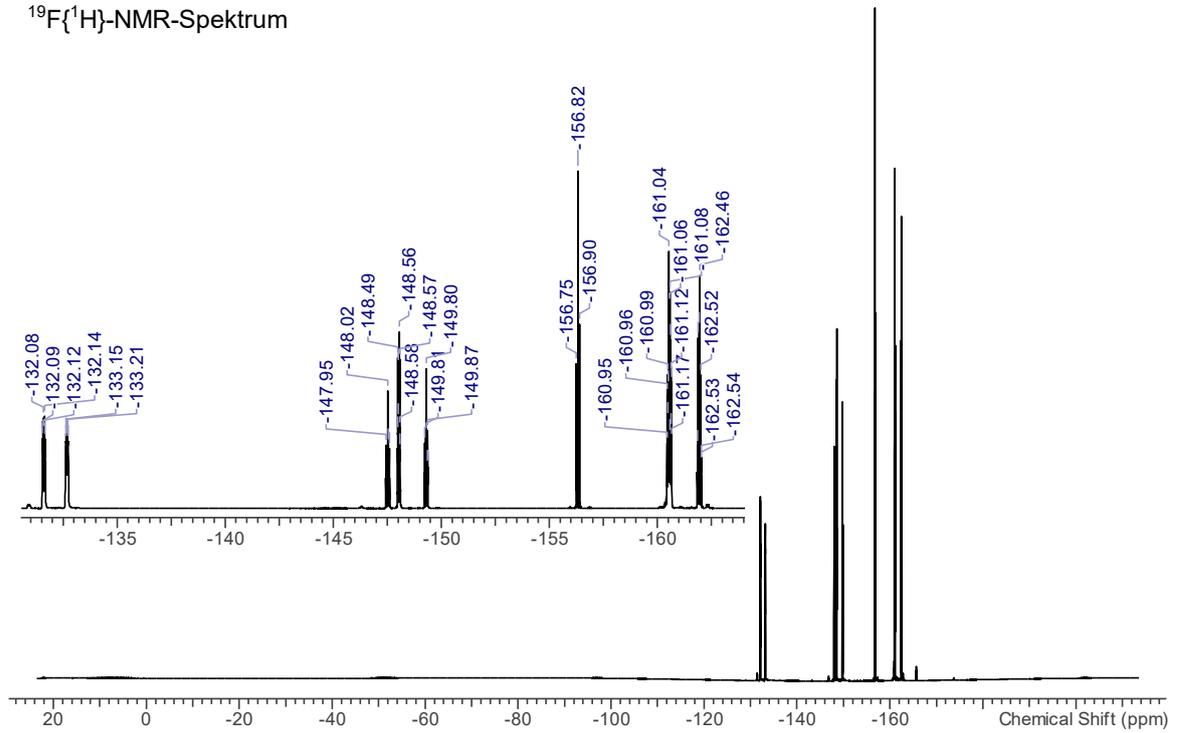
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



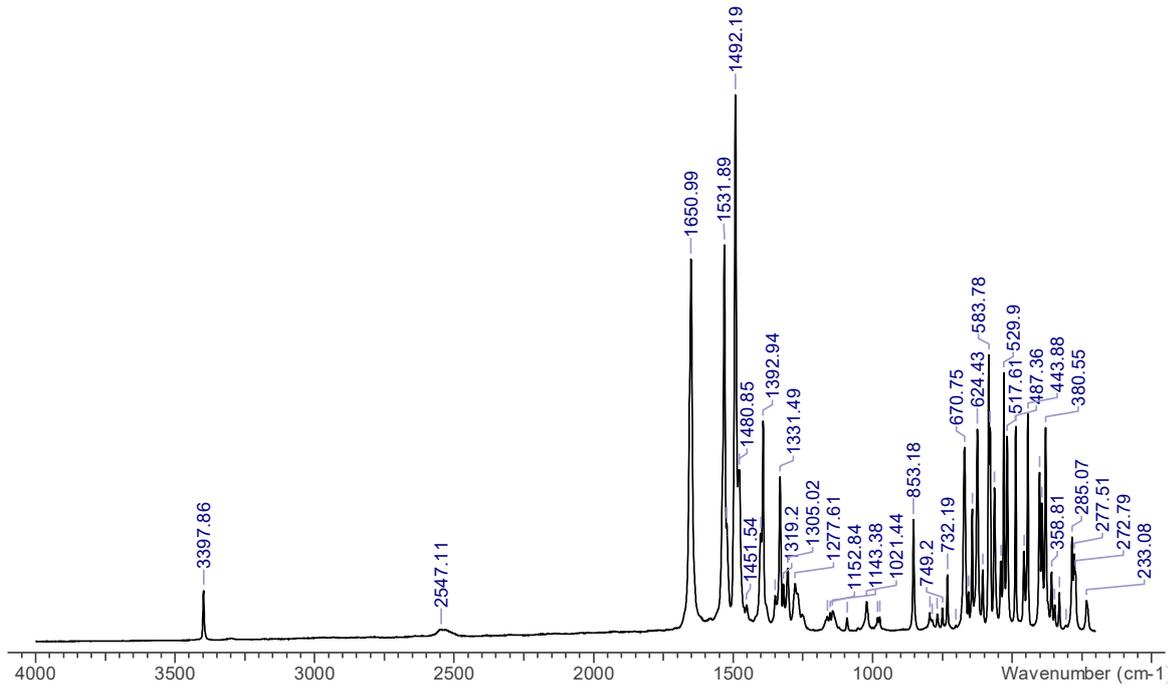
$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



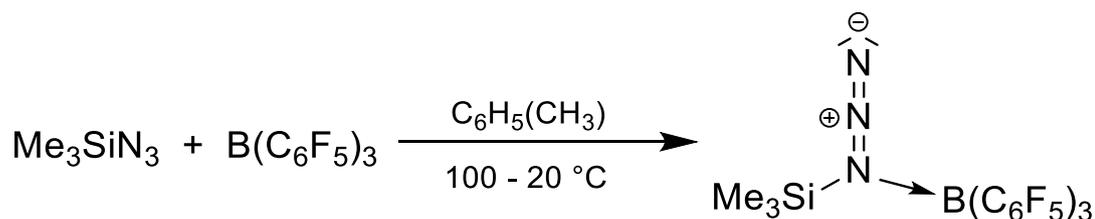
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



Raman-Spektrum



5.4.10 $\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,1-Isomer) (3TMS)



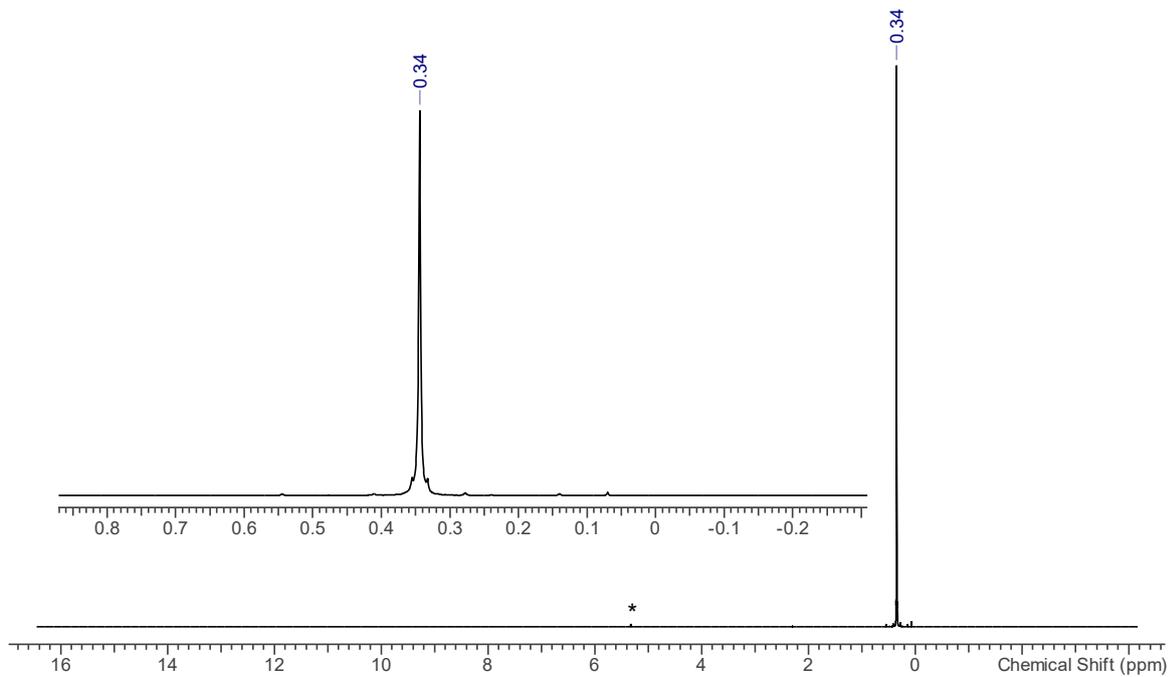
Zu einer entgasten Suspension von Tris(pentafluorphenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (212 mg, 0.41 mmol) in Toluol (1.5 mL) wird Trimethylsilylazid Me_3SiN_3 (58 mg, 0.50 mmol, ~67 μL) mittels Spritze gegeben. Das Boran löst sich innerhalb weniger Sekunden nach der Zugabe vollständig. Nach einigen Minuten ist die Bildung eines erneuten Niederschlags zu beobachten. Der Niederschlag löst sich durch das Erwärmen der Reaktionsmischung auf 100 $^\circ\text{C}$. Farblose Kristalle, die sich für Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen, können durch das Abkühlen der Reaktionslösung über Nacht auf 0 $^\circ\text{C}$ erhalten werden. Der Überstand wird verworfen und die Kristalle getrocknet (30 min, 40 $^\circ\text{C}$, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar), wodurch Trimethylsilylazid-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt $\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,1-Isomer) erhalten wird (182 mg, 0.29 mmol, 71 %).

$\text{C}_{21}\text{H}_9\text{BF}_{15}\text{N}_3\text{Si}$ ($627.19\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): **Smp.** 120 $^\circ\text{C}$, 189 $^\circ\text{C}$ (Zer.). **EA** ber. (gef.), %: C, 40.22 (39.79); H, 1.45 (1.53); N, 6.70 (6.66). **$^1\text{H-NMR}$** (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.34$ (s, 9H, CH_3 , $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 121.4\text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 6.9\text{ Hz}$). **$^{11}\text{B-NMR}$** (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 96.29 MHz): $\delta = 20.7$ (br, $\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\Delta\nu_{1/2} = 400\text{ Hz}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): $\delta = -1.4$ (s, SiCH_3 , $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 60\text{ Hz}$), 114.9 (br, *ipso*- C_6F_5), 137.9 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 252\text{ Hz}$), 142.9 (dm, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 256\text{ Hz}$), 148.6 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 246\text{ Hz}$). **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 36.14 MHz): $\delta = -323.3$ (br, Si-NNN , $\Delta\nu_{1/2} = 2300\text{ Hz}$), $\delta = -172.1$ (br, Si-NNN , $\Delta\nu_{1/2} = 950\text{ Hz}$), $\delta = -143.5$ (br, Si-NNN , $\Delta\nu_{1/2} = 35\text{ Hz}$). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 282.40 MHz): $\delta = -162.7$ (m, 6F, *m*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 252\text{ Hz}$), -151.4 (m, 3F, *p*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 256\text{ Hz}$), -131.3 (m, 6F, *o*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 246\text{ Hz}$). **$^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$** (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 59.63 MHz): $\delta = 32.8$ (dec, SiCH_3 , $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$). **Raman** (633 nm, 8 mW, 15 s, 20 Akk., 25 $^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 2987 (1), 2967 (1), 2920 (2), 2535 (1), 2163 (1), 1651 (3), 1646 (3), 1520 (1), 1385 (2), 1375 (1), 1204 (1), 875 (1), 857 (1), 839 (1), 787 (1), 774 (1), 757 (1), 747 (1), 708 (1), 682 (1), 653 (1), 636 (5), 593 (1), 579 (10), 549 (1), 490 (5), 475 (4), 446 (6), 417 (4), 405 (2), 393 (4), 376 (1), 358 (2), 347 (1), 316 (1), 306 (1), 284 (1), 243 (2), 232 (1). **MS** (Cl^+ , m/z (%)): 73 (8)

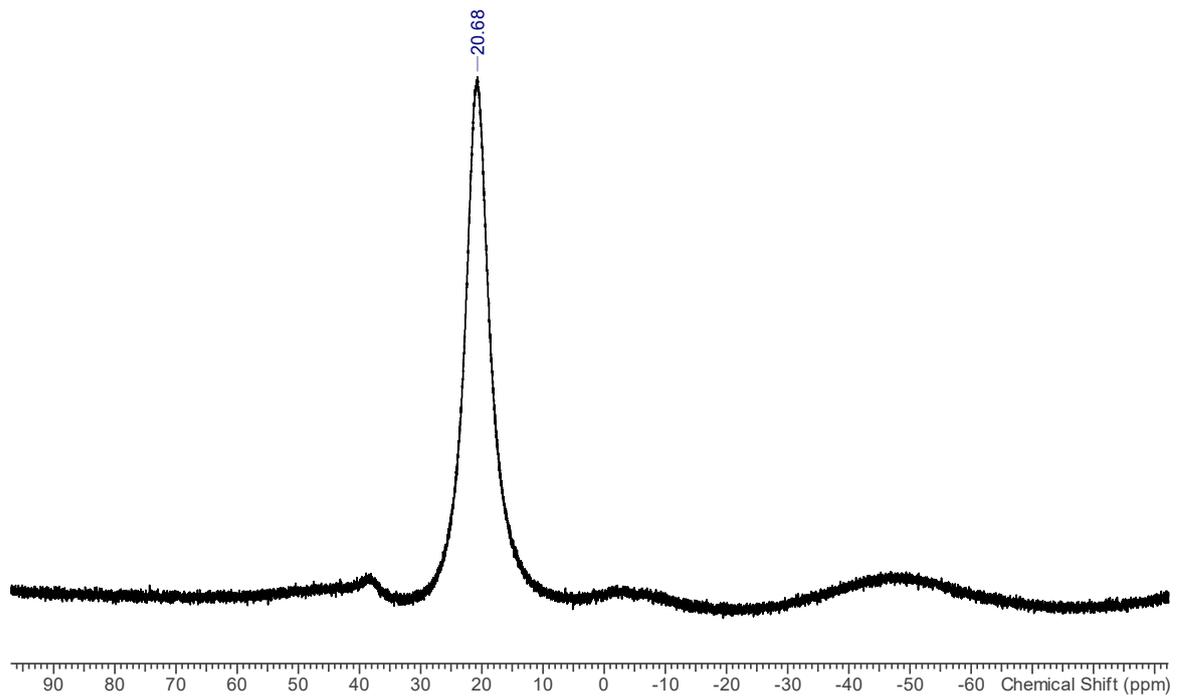
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]^+$, 116 (55) $[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3\text{H}]^+$, 188 (100) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 512 (68)
 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{*+}$.

Spektren A26: NMR- und Raman-Spektrum von $\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in CD_2Cl_2
(Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert).

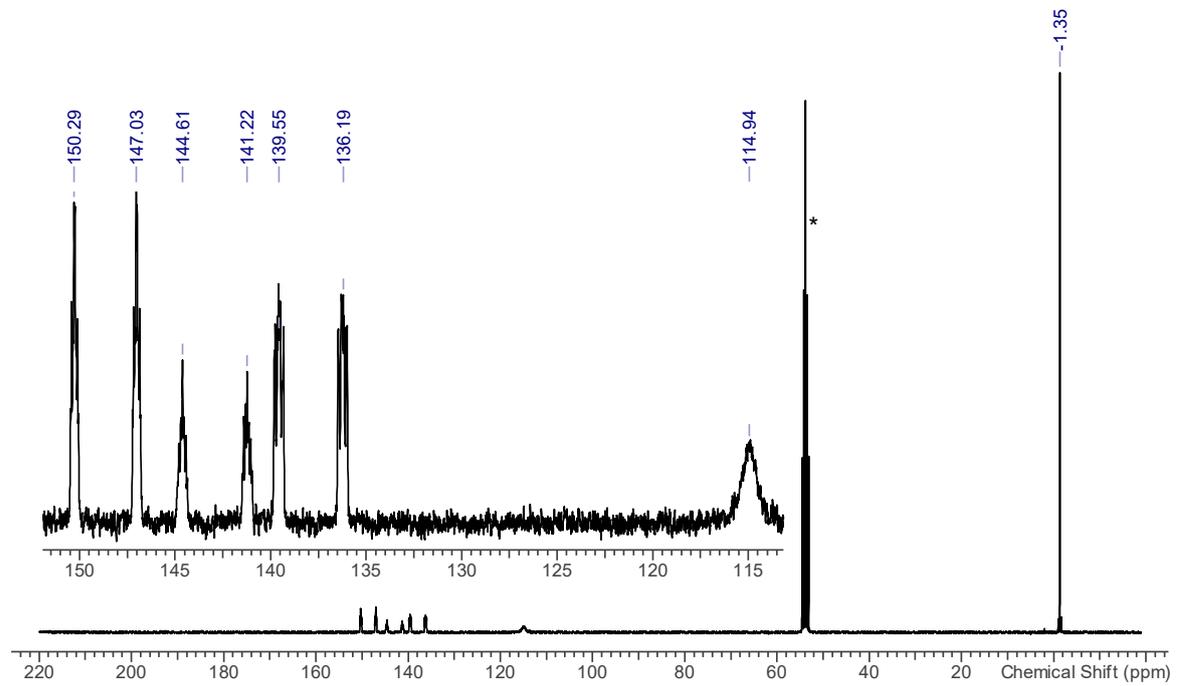
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$



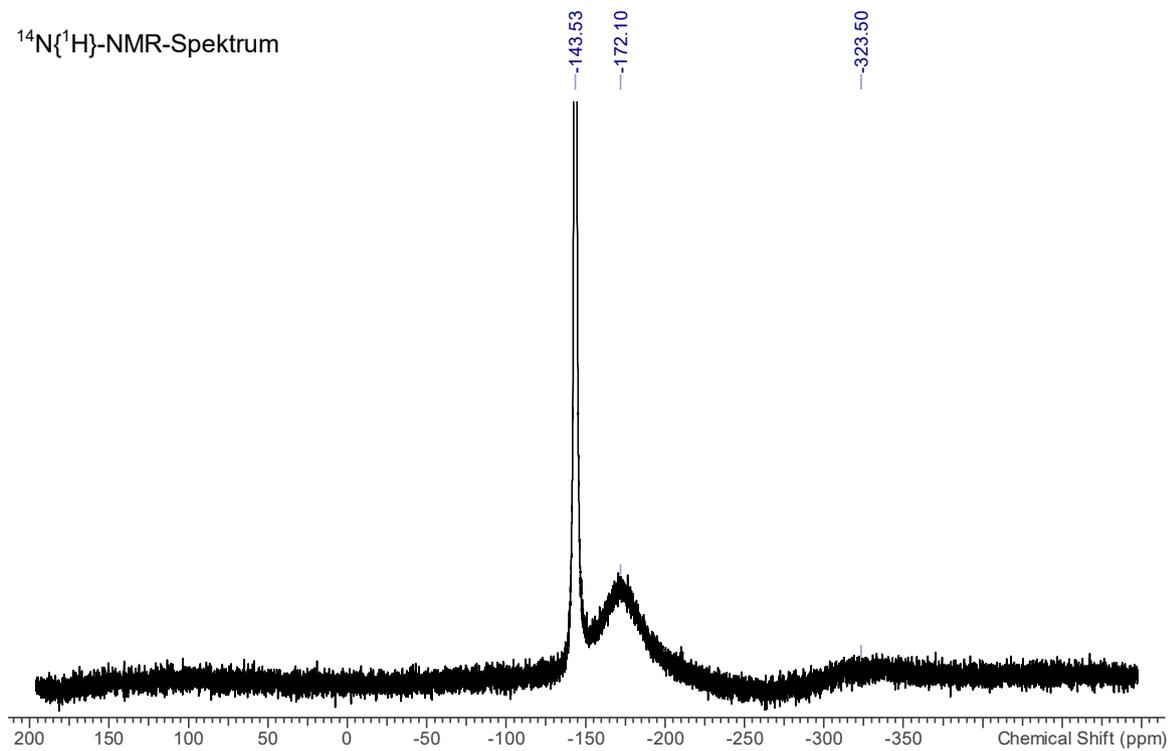
^{11}B -NMR-Spektrum



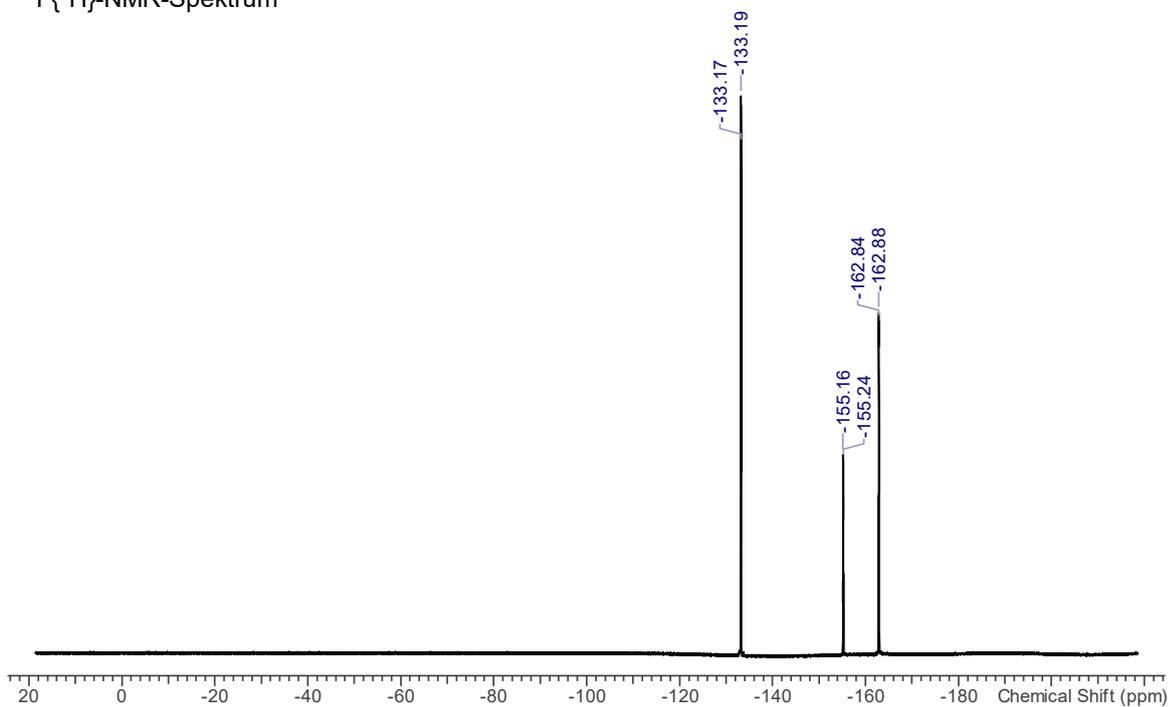
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



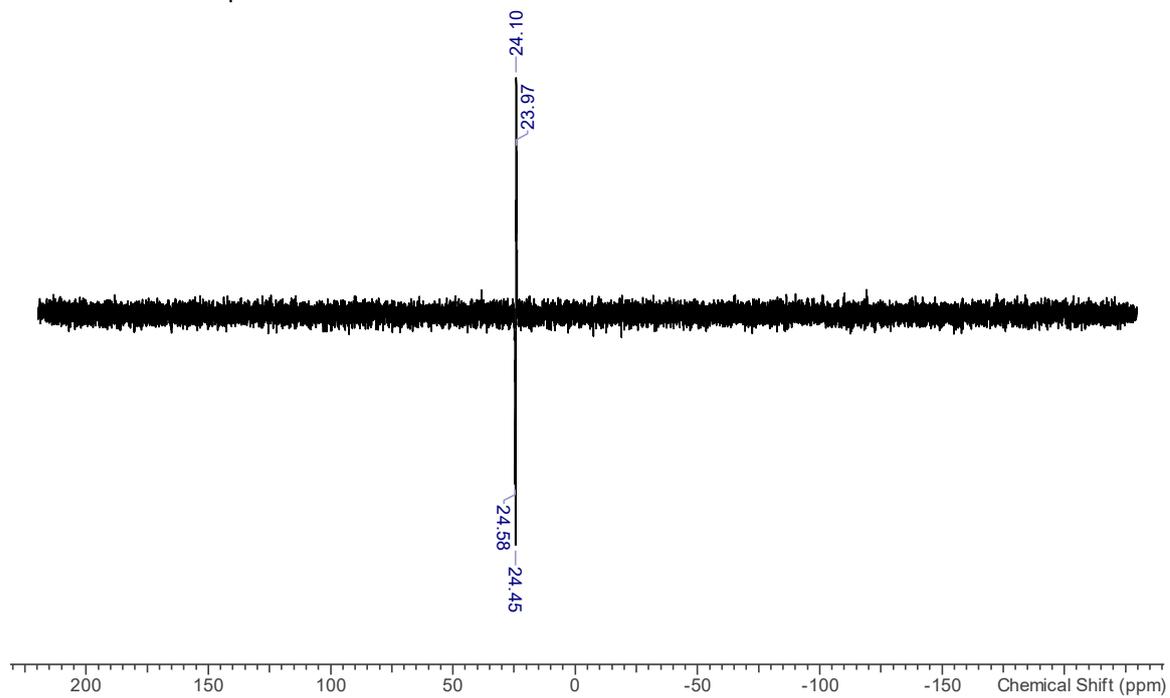
$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



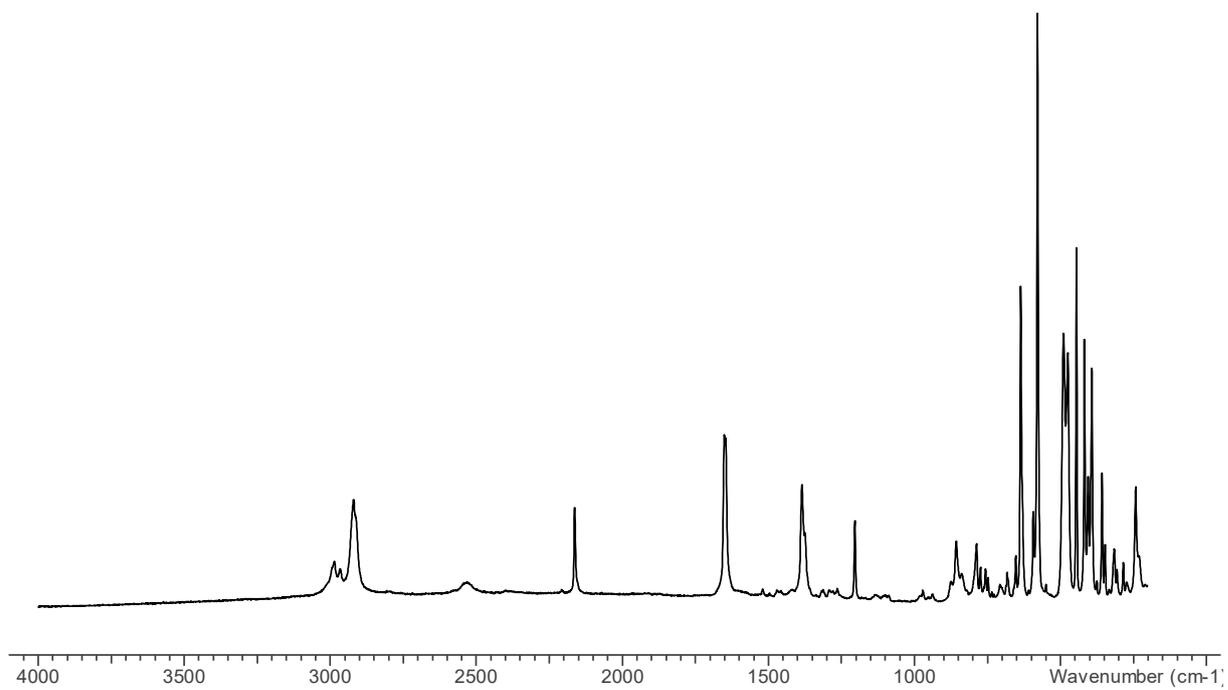
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



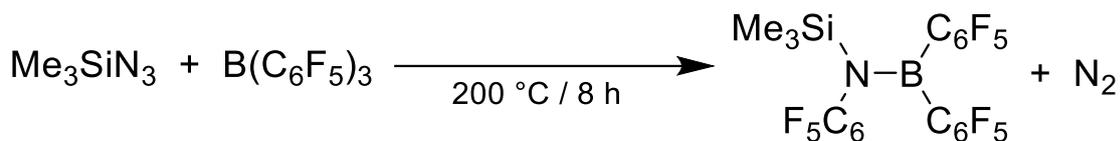
²⁹Si-INEPT-NMR-Spektrum



Raman-Spektrum



5.4.11 (Me_3Si)(C_6F_5) $\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (4TMS)



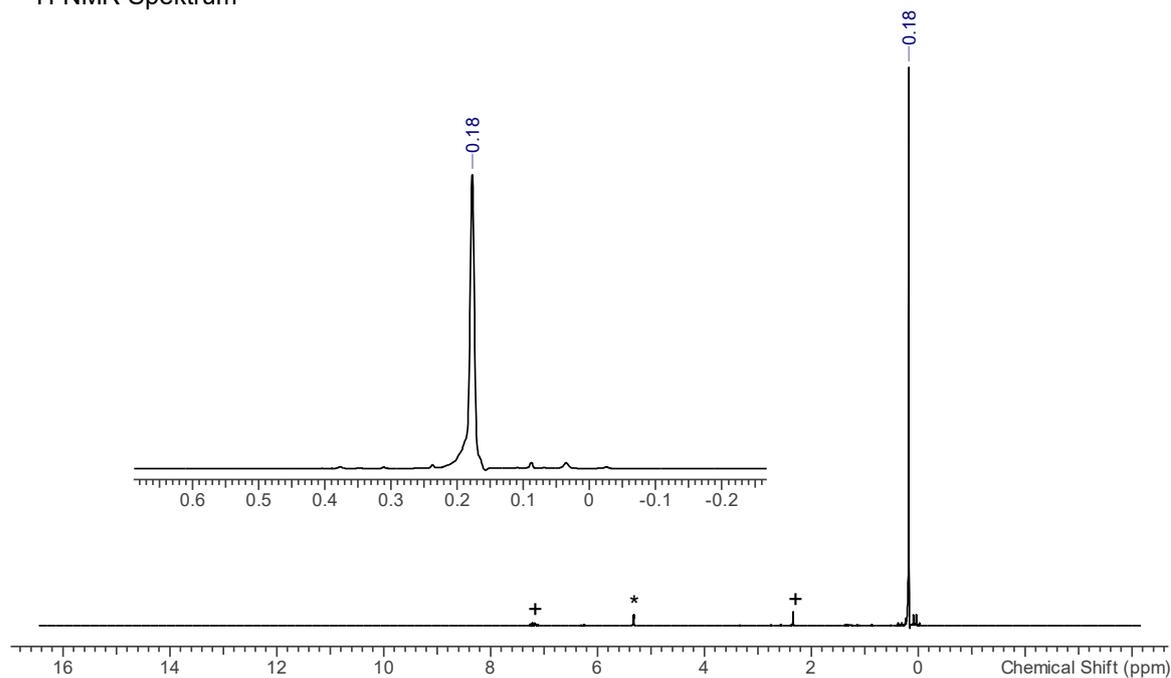
$\text{Me}_3\text{SiN}_3-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (423 mg, 0.67 mmol) wird in einer ausgeheizten Quarzampulle gefüllt, evakuiert und abgeschmolzen. Die Ampulle wird in ein mit Glaswolle verschlossenes Stahlrohr gelegt und erwärmt (8 h, 200 °C). Bei der Reaktion ist ein brauner Feststoff entstanden, aus dem nach kurzer Zeit weiße Nadeln wachsen. Die Ampulle wird unter Schutzgas geöffnet (VORSICHT! Explosionsgefahr!). Der Rückstand wird in Toluol gelöst, in eine Sublimationsapparatur überführt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt (2 h, 60 °C). Um Verunreinigungen zu entfernen, wird der Rückstand zunächst im Vakuum erhitzt (6 h, 60 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar). Das bei dieser Temperatur gebildete Sublimat wird vom Kühlfinger entfernt und entsorgt. Durch Erhöhen der Temperatur (6 h, 120 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) sublimiert reines *N*-Trimethylsilyl-*N,B,B*-Tris(pentafluorphenyl)aminoboran $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Das Sublimat wird mit Toluol vom Kühlfinger in einen Schlenk Kolben gespült. Das Volumen wird reduziert (0.5 mL). Durch Abkühlen der konzentrierten Lösung über Nacht auf -40 °C können Kristalle gewonnen werden. Der Überstand wird verworfen und der Rückstand getrocknet (60 °C, 2 h, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar). Ausbeute: 70 % (286 mg, 0.48 mmol).

$\text{C}_{21}\text{H}_9\text{BF}_{15}\text{NSi}$ (599.18 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): **Smp.** 131 °C. **EA** ber. (gef.), %: C, 42.10 (42.01); H, 1.51 (1.32); N, 2.34 (2.07). **$^1\text{H-NMR}$** (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.18$ (s, 9H, CH_3 , $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 120.7$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 7.0$ Hz). **$^{11}\text{B-NMR}$** (25 °C, CD_2Cl_2 , 96.29 MHz): $\delta = 42.9$ (br, $\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, $\Delta\nu_{1/2} = 390$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (25 °C, CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): $\delta = 0.8$ (s, SiCH_3 , $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 60$ Hz), 107.3, 111.4, 121.6, 136.3, 138.4, 139.6, 140.8, 141.9, 145.3, 147.5. **$^{15}\text{N-NMR}$** (25 °C, CD_2Cl_2 , 50.69 MHz): $\delta = -252.0$ (br, $\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, $\Delta\nu_{1/2} = 110$ Hz). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (25 °C, CD_2Cl_2 , 282.40 MHz): $\delta = -162.7$ (m, 2F, *m-CF*), -161.3 (m, 4F, *cis/trans-m-CF*), -156.9 (m, 1F, *p-CF*), -152.1 (m, 1F, *cis-p-CF*), -151.9 (m, 1F, *trans-p-CF*), -146.0 (m, 2F, *o-CF*), -132.2 (m, 2F, *cis-o-CF*), -129.3 (m, 2F, *trans-o-CF*). **$^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$** (25 °C, CD_2Cl_2 , 99.36 MHz): $\delta = 22.2$ (dec, SiCH_3 , $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz). **Raman** (633 nm, 8 mW, 10 s, 25 Akk., 25 °C, cm^{-1}): 3059 (1), 2997 (1), 2988 (1), 2966 (1), 2911 (2), 2527 (1), 1649 (4), 1460 (1), 1413 (1), 1404 (2), 1311 (1), 1269 (1), 1210 (1), 1148 (1), 1141 (1), 1093 (1), 1031 (1), 1021 (1), 1003 (1), 970 (1), 878 (1), 844 (1), 794

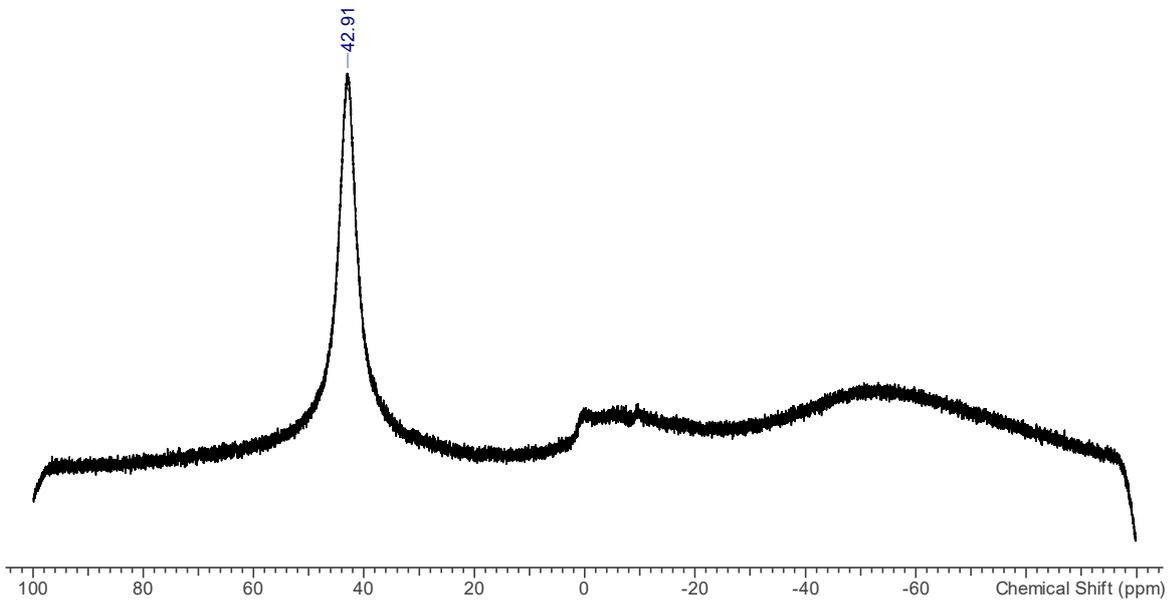
(1), 786 (1), 773 (1), 695 (1), 677 (1), 655 (2), 628 (4), 589 (1), 582 (10), 565 (1), 492 (10), 479 (1), 466 (1), 451 (2), 444 (7), 417 (3), 397 (4), 353 (3), 295 (1), 277 (1), 256 (1), 228 (1), 211 (1). **MS** (Cl^+ , m/z (%)): 73 (100) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]^+$, 432 (41) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$, 584 (59) $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$, 599 (80) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$.

Spektren A27: NMR- und Raman-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, Toluol ist mit einem Plus markiert).

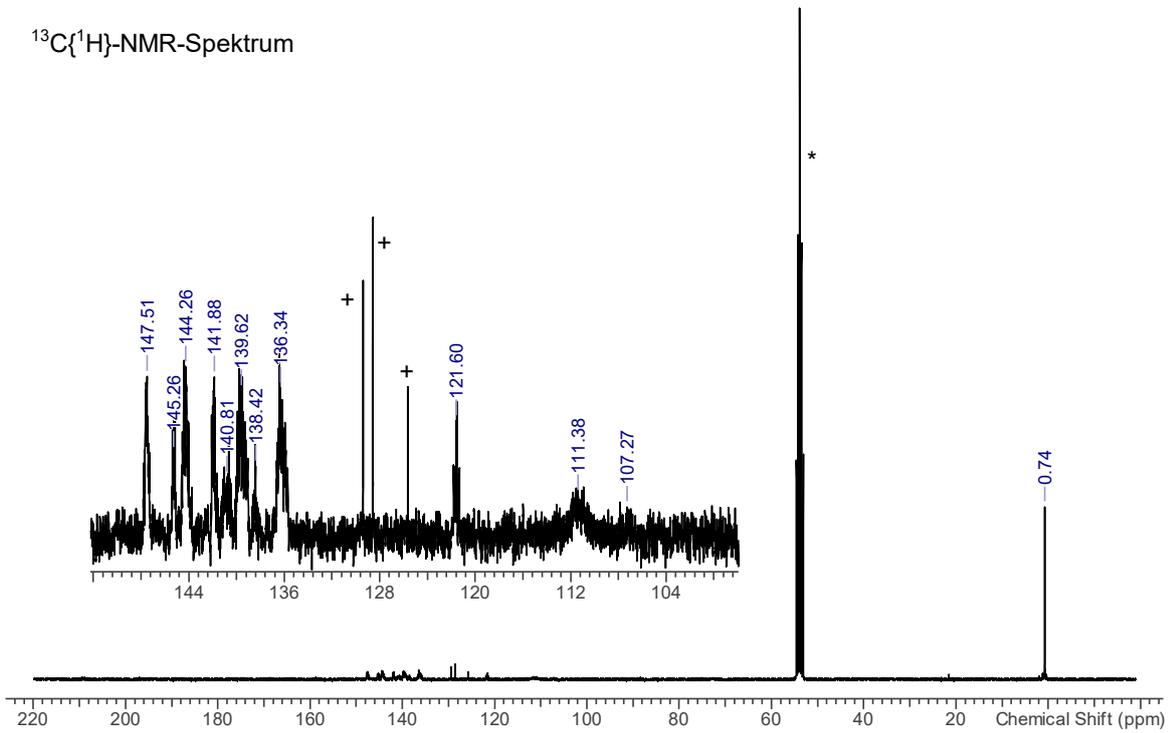
^1H -NMR-Spektrum



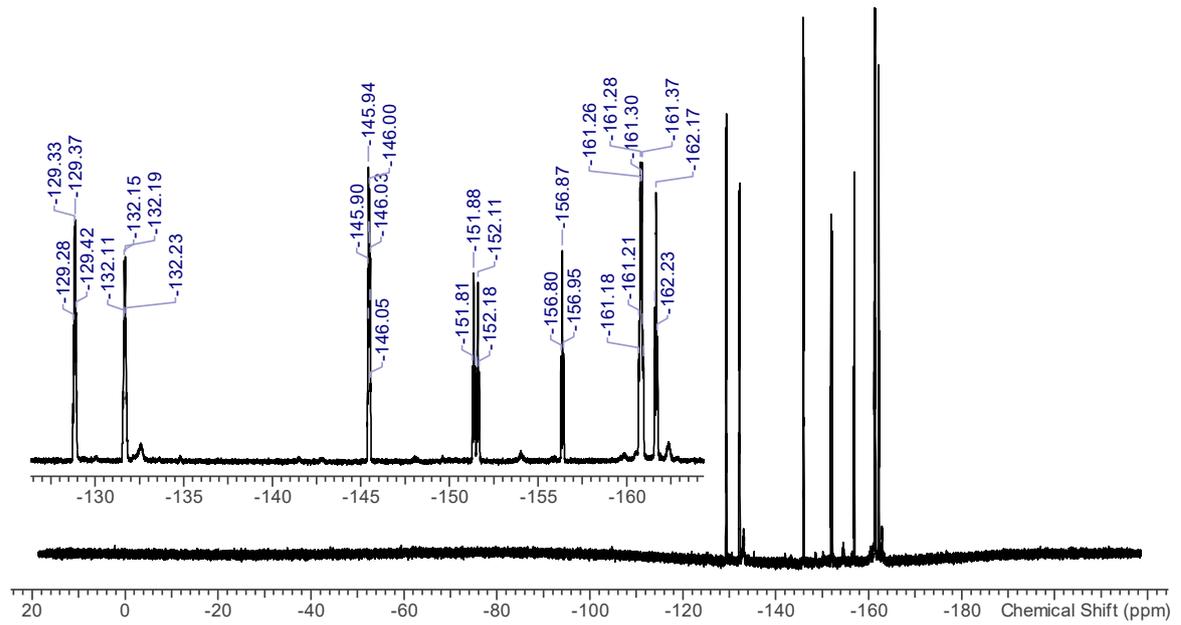
^{11}B -NMR-Spektrum



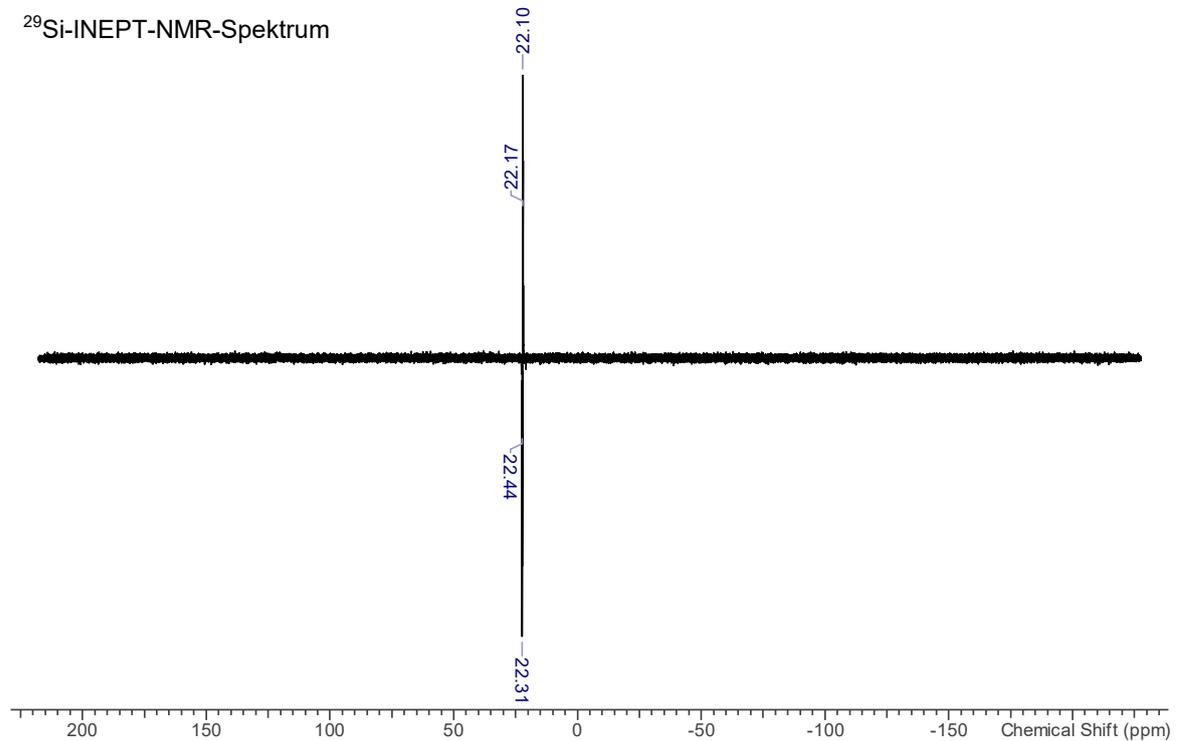
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



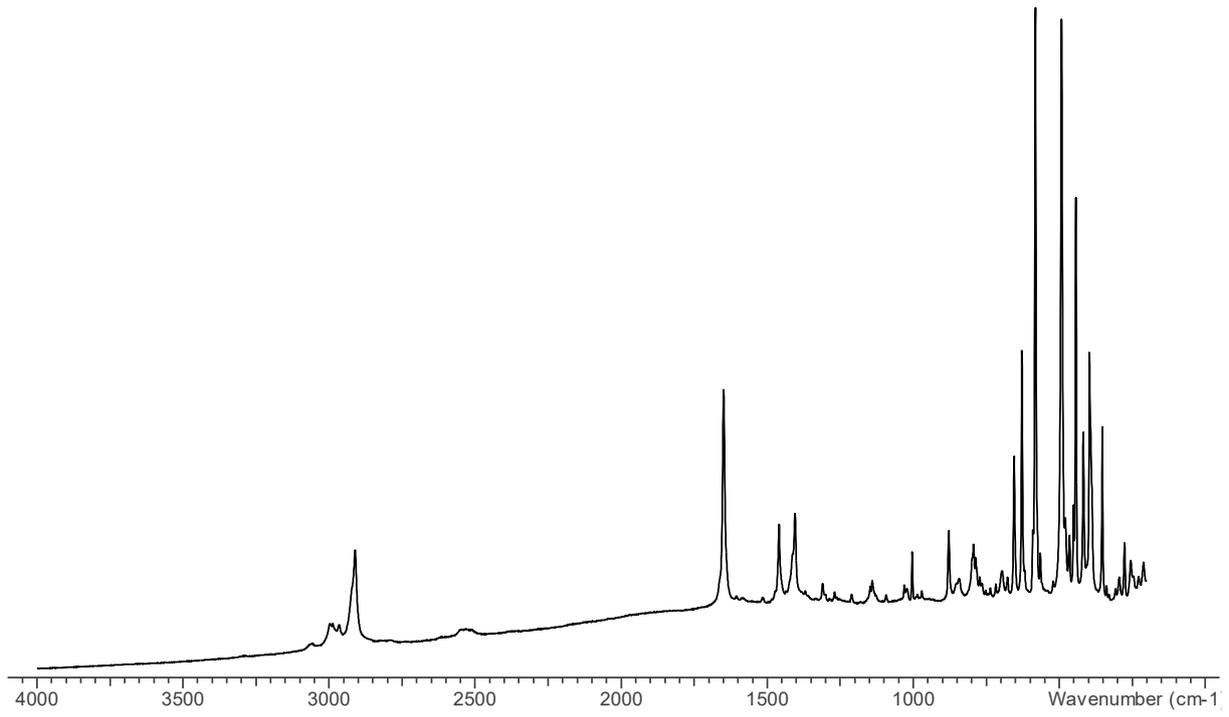
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



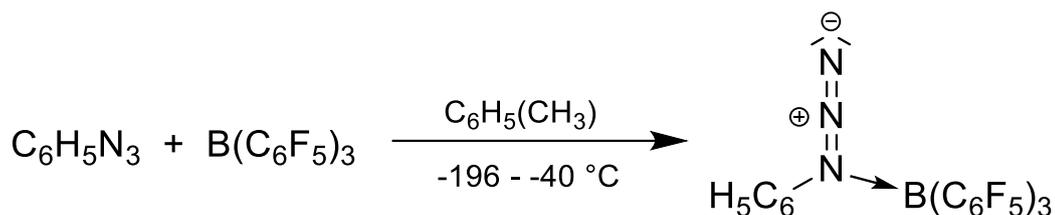
^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum



Raman-Spektrum



5.4.12 $C_6H_5N_3-B(C_6F_5)_3$ (1,1-Isomer) (3Ph)



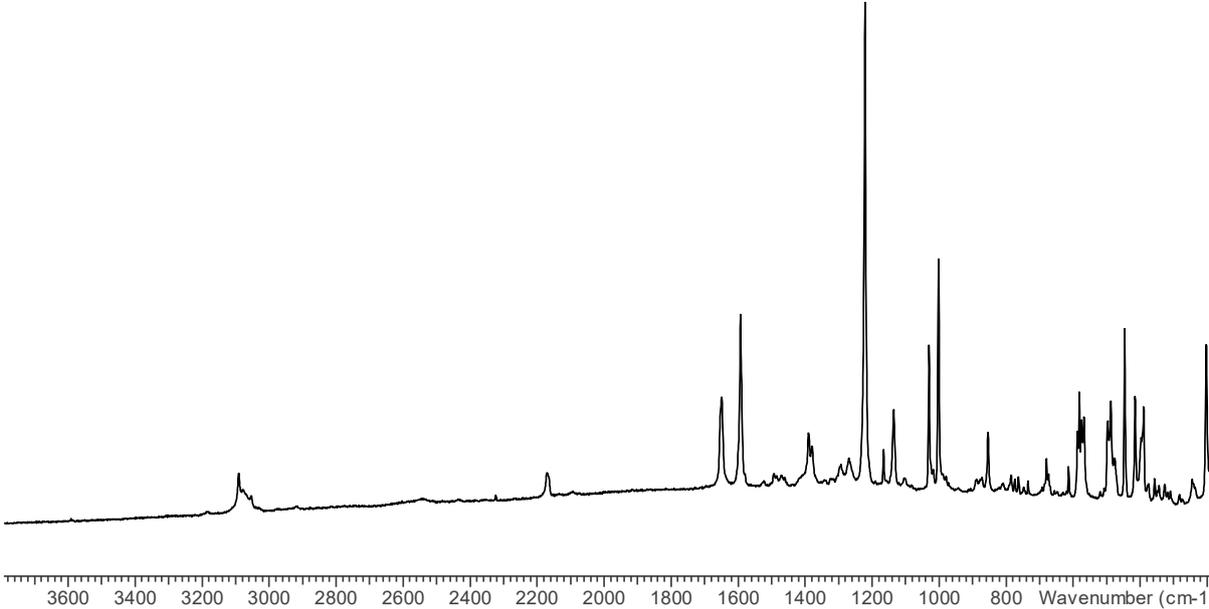
Eine Phenylazid/Toluol-Lösung (23.4 %, 306 mg, 0.60 mmol) wird auf eine gefrorene, entgaste Suspension von Tris(pentafluorphenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ (253 mg, 0.49 mmol) in Toluol (1.8 mL) kondensiert. Der Reaktionskolben wird anschließend aus dem verwendeten $N_{2(1)}$ -Bad genommen und mit einem Isoprop- $N_{2(1)}$ -Kältebad auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt. Die Bildung von rhomboedrischen Kristallen mit Gaseinschlüssen kann beobachtet werden, wenn das Kältebad über Nacht auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufwärmt. Die Kristalle können durch die Zuhilfenahme einer Tieftemperaturvorrichtung aufgesetzt und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalytik untersucht werden. Die Analyse ergab, dass es sich bei den Kristallen um Phenylazid-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt $C_6H_5N_3-B(C_6F_5)_3$ (1,1-Isomer) handelt. Bei höherer Temperatur zersetzen sich die Kristalle unter Gasentwicklung. Da das Addukt sehr labil ist, wird selbst bei niedrigen Temperaturen bereits die Bildung des Aminoborans beobachtet. Die Ausbeute konnte daher nicht bestimmt werden, sie muss jedoch gleich oder größer sein als die des Aminoborans (siehe 5.4.13), da das thermodynamische Endprodukt der Reaktion die Bildung des Aminoborans ist. Darüber hinaus war es nicht möglich, aufgrund der geringen Löslichkeit, ein aussagekräftiges

^{14}N -NMR-Spektrum aufzunehmen. Das Raman-Spektrum wurde bei niedrigen Temperaturen mit dem für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verwendeten Einkristall aufgenommen.

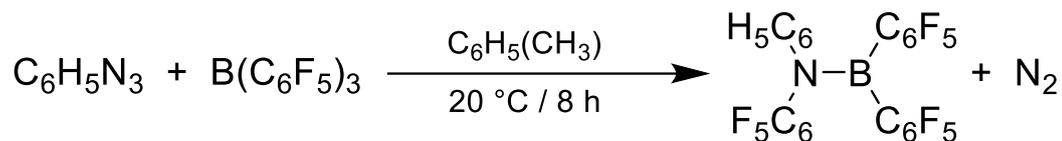
$C_{24}H_5BF_{15}N_3$ ($631.11\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): **Raman** (633 nm, 2 mW, 20 s, 20 Akk., $-120\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 3090 (1), 3079 (1), 3054 (1), 2323 (1), 2170 (1), 1649 (2), 1593 (4), 1494 (1), 1465 (1), 1390 (1), 1380 (1), 1293 (1), 1269 (1), 1221 (10), 1166 (1), 1135 (2), 1103 (1), 1030 (3), 1018 (1), 1001 (5), 989 (1), 979 (1), 888 (1), 872 (1), 854 (1), 785 (1), 774 (1), 763 (1), 734 (1), 680 (1), 673 (1), 614 (1), 587 (1), 582 (2), 575 (2), 568 (2), 497 (2), 487 (2), 476 (1), 446 (3), 415 (2), 407 (1), 398 (1), 390 (2), 375 (1), 357 (1), 343 (1), 326 (1), 310 (1), 283 (1), 275 (1), 245 (1), 236 (1), 203 (3).

Spektren A28: Raman-Spektrum von $C_6H_5N_3-B(C_6F_5)_3$ (1,1-Isomer).

Raman-Spektrum



5.4.13 $(C_6H_5)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$ (4Ph)

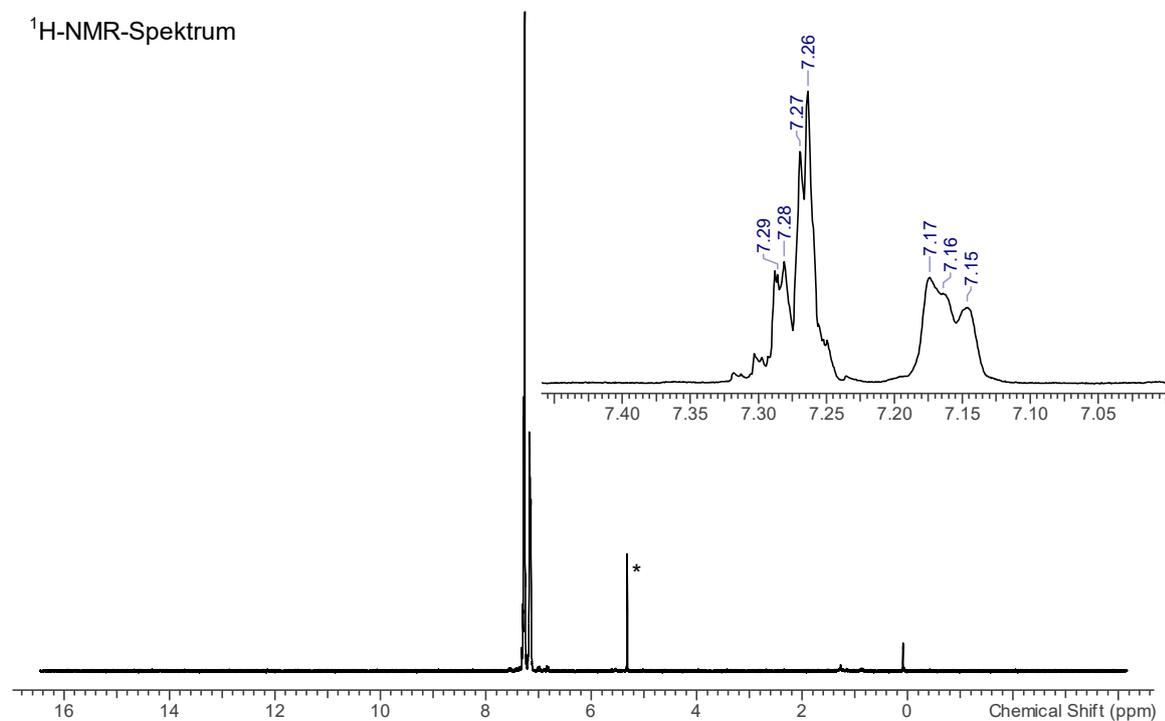


Tris(pentafluorphenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ (282 mg, 0.55 mmol) wird in Toluol (1.5 mL) suspendiert und eine Lösung von Phenylazid in Toluol (23,4 %, 412 mg, 0.81 mmol) mittels Spritze zugegeben. Die Mischung verfärbt sich nach der Zugabe gelb, entfärbt sich jedoch im weiteren Reaktionsverlauf. Die Reaktionsmischung wird über Nacht (8 h) gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt (2 h, 60 °C). Der Rückstand wird gepulvert und anschließend in eine Sublimationsapparatur überführt. Um Verunreinigungen zu entfernen, wird der Rückstand zunächst im Vakuum erhitzt (6 h, 60 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar). Das bei dieser Temperatur anfallende Sublimat wird vom Kühlfinger abgewischt und entsorgt. Durch Erhöhen der Temperatur (6 h, 110 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wird *N*-Phenyl-*N,B,B*-Tris(pentafluorphenyl)aminoboran $(C_6H_5)(C_6F_5)NB(C_6F_5)_2$ als farbloses Sublimat erhalten. Ausbeute: 55 % (182 mg, 0.30 mmol). Kristalle die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen können durch abkühlen (-40 °C) einer konzentrierten Toluollösung erhalten werden.

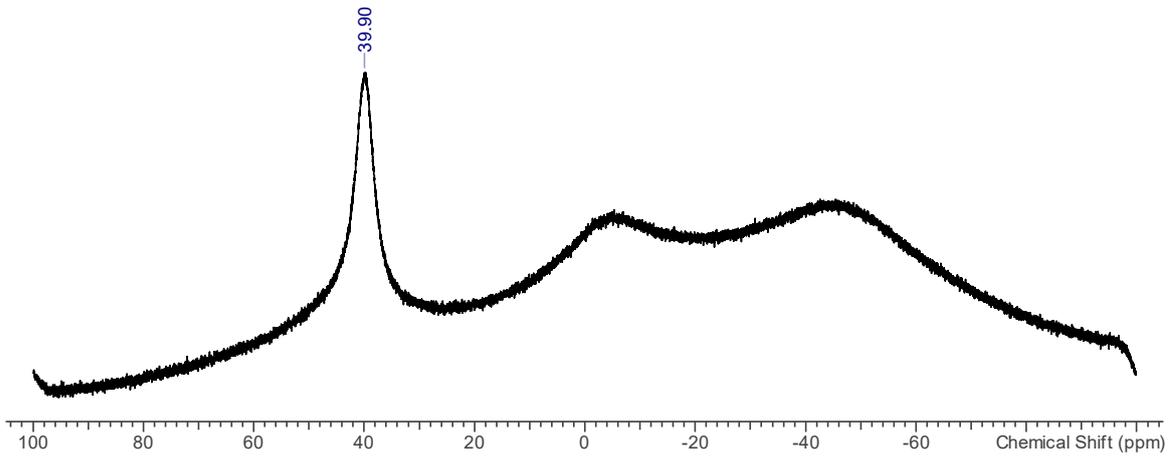
$C_{24}H_5BF_{15}N$ (603.10 g/mol): **Smp.** 126 °C, 200 °C (Zer.). **EA** ber. (gef.), %: C, 47.80 (47.60); H, 0.84 (0.89); N, 2.32 (2.12). **1H -NMR** (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): δ = 7.16 (m, 2H, *o-CH*), 7.27 (m, 2H, *m-CH*), 7.28 (m, 1H, *p-CH*). **^{11}B -NMR** (25 °C, CD_2Cl_2 , 96.29 MHz): δ = 39.9 (br, $NB(C_6F_5)_2$, $\Delta\nu_{1/2}$ = 410 Hz). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (25 °C, CD_2Cl_2 , 62.90 MHz): δ = 110.9, 116.4, 121.8, 126.3 (s, *m-C*₆H₅), 128.5 (s, *p-C*₆H₅), 129.8 (s, *o-C*₆H₅), 135.8, 136.3, 139.7, 140.3, 141.9, 144.5 (s, *ipso-C*₆H₅), 145.1, 145.8, 146.0, 148.4, 149.0. **$^{14}N\{^1H\}$ -NMR** (25 °C, CD_2Cl_2 , 36.14 MHz): δ = nicht beobachtet. **^{15}N -NMR** (25 °C, CD_2Cl_2 , 50.68 MHz): δ = -244.2 (s, 1N, $NB(C_6F_5)_2$, $^3J(^{15}N-^1H)$ = 15 Hz). **$^{19}F\{^1H\}$ -NMR** (25 °C, CD_2Cl_2 , 282.40 MHz): δ = -161.9 (m, 2F, *cis-m-CF*), -161.3 (m, 2F, *m-CF*), -161.0 (m, 2F, *trans-m-CF*), -154.6 (m, 1F, *p-CF*), -151.5 (m, 1F, *cis-p-CF*), -150.3 (m, 1F, *trans-p-CF*), -147.0 (m, 2F, *o-CF*), -132.6 (m, 2F, *cis-o-CF*), -131.7 (m, 2F, *trans-o-CF*). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, 25 °C, cm^{-1}): 1651 (m), 1597 (w), 1519 (m), 1509 (m), 1476 (s), 1402 (m), 1387 (m), 1315 (m), 1296 (w), 1247 (w), 1218 (m), 1158 (m), 1136 (m), 1099 (w), 1074 (w), 1053 (w), 1024 (w), 989 (s), 971 (s), 892 (w), 841 (w), 812 (w), 794 (w), 777 (w), 754 (w), 734 (m), 703 (m), 695 (m), 672 (w), 649 (w), 625 (w), 616 (w), 587 (w), 573

(m), 513 (w), 472 (w), 456 (w). **Raman** (633 nm, 8 mW, 10 s, 20 Akk., $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$, cm^{-1}): 3080 (1), 3063 (1), 1652 (5), 1597 (2), 1590 (1), 1526 (1), 1482 (1), 1467 (2), 1412 (3), 1402 (2), 1392 (1), 1321 (1), 1218 (2), 1171 (1), 1154 (1), 1023 (1), 1003 (4), 995 (1), 916 (1), 890 (4), 839 (1), 811 (1), 793 (1), 783 (1), 775 (1), 753 (1), 734 (1), 700 (1), 656 (1), 645 (1), 621 (1), 614 (1), 584 (4), 579 (3), 573 (2), 562 (2), 509 (1), 491 (6), 483 (2), 469 (1), 454 (2), 441 (4), 432 (1), 403 (3), 395 (3), 392 (4), 385 (2), 379 (2), 367 (1), 348 (1), 338 (1), 219 (2). **MS** (Cl^+ , m/z (%)): 220 (27) $[\text{C}_2\text{H}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$, 260 (32) $[\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$, 368 (26) $[\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$, 436 (35) $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$, 603 (100) $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$, 646 (67) $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

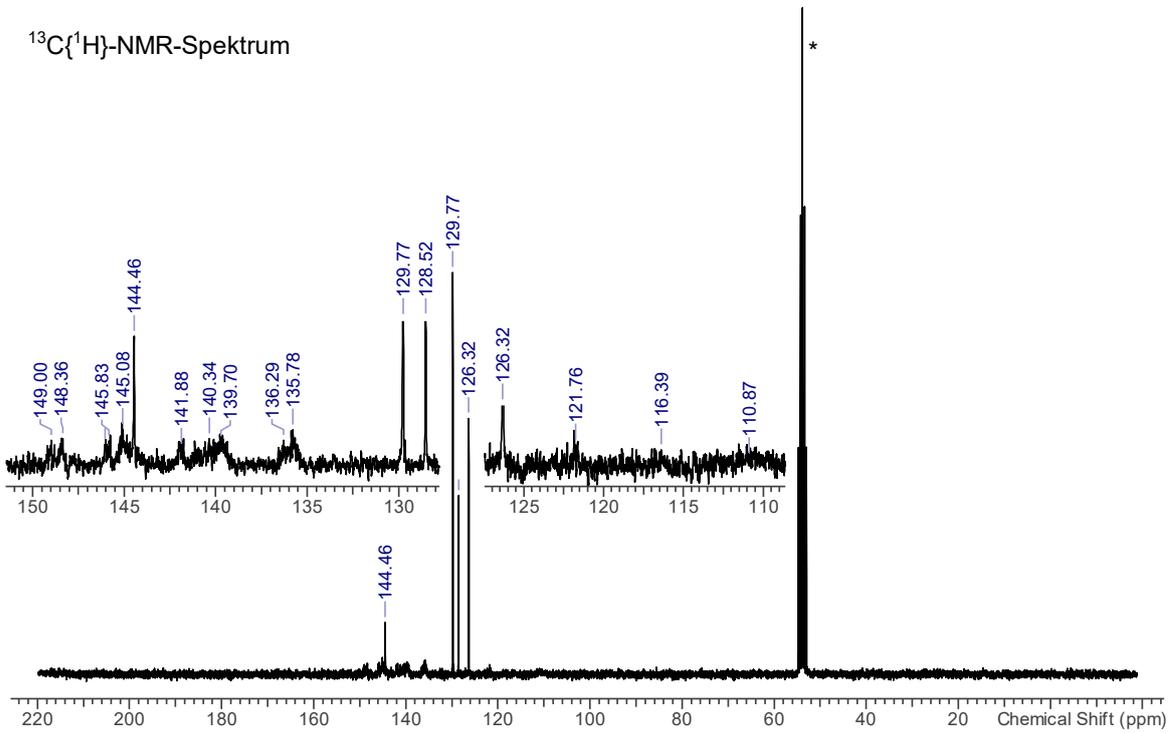
Spektren A29: NMR- und Raman-Spektrum von $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert).



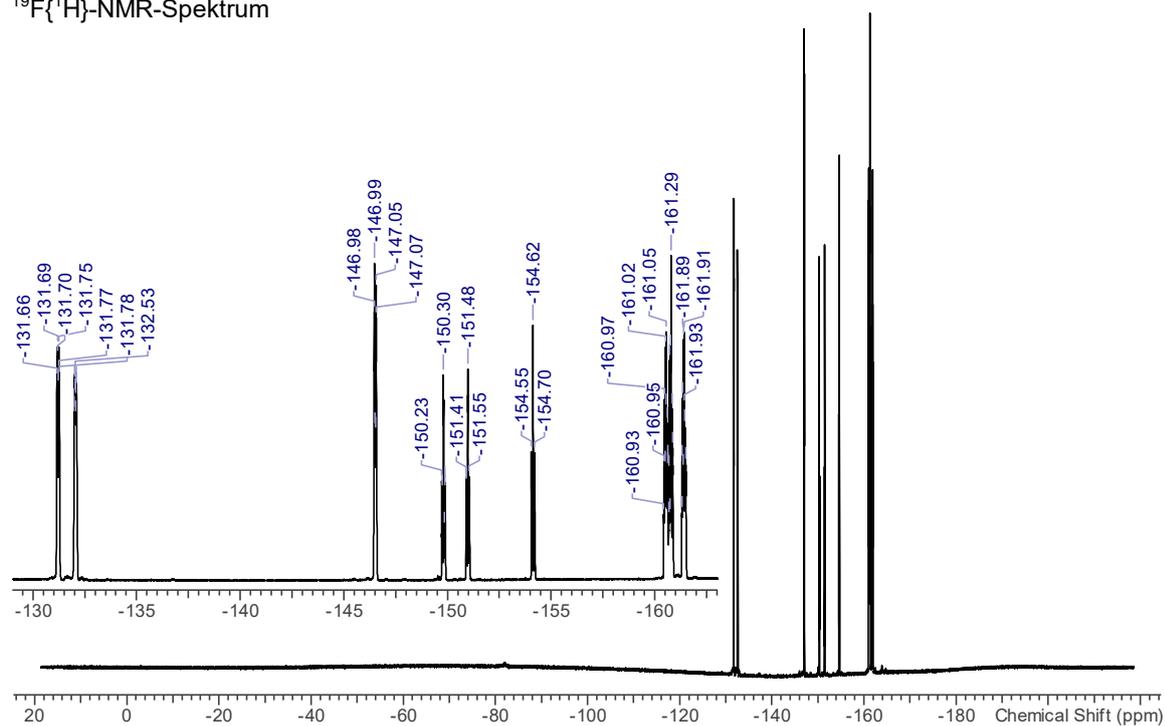
^{11}B -NMR-Spektrum



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



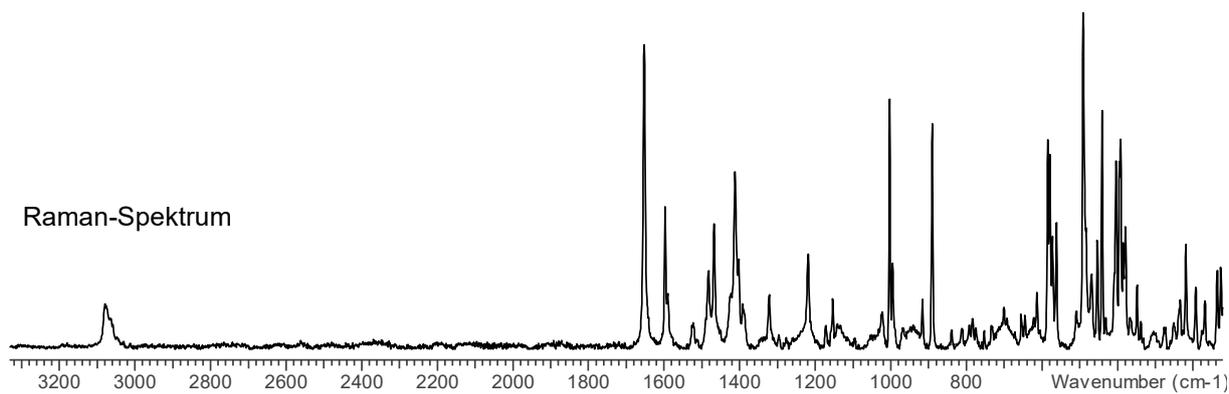
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



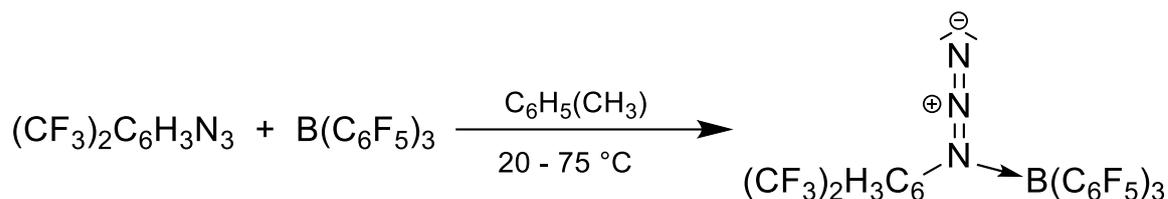
IR-Spektrum



Raman-Spektrum

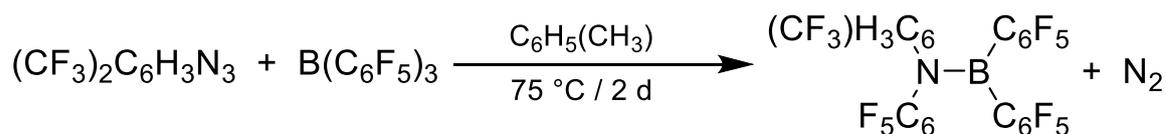


5.4.14 $(CF_3)_2C_6H_3N_3-B(C_6F_5)_3$ (3Btp)



Tris(pentafluorphenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ (285 mg, 0.56 mmol) und Bis(trifluormethyl)phenylazid $(CF_3)_2C_6H_3N_3$ (168 mg, 0.66 mmol) werden in Toluol (1.5 mL) gelöst. Bei Raumtemperatur kann keine Reaktion beobachtet werden (in Übereinstimmung mit Berechnungen, Tabelle A39). Das Erwärmen der Mischung auf 60 - 75 °C führt zur Bildung des Aminoborans, so dass das Addukt nicht isoliert werden konnte.

5.4.15 $((CF_3)_2C_6H_3)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$ (4Btp)



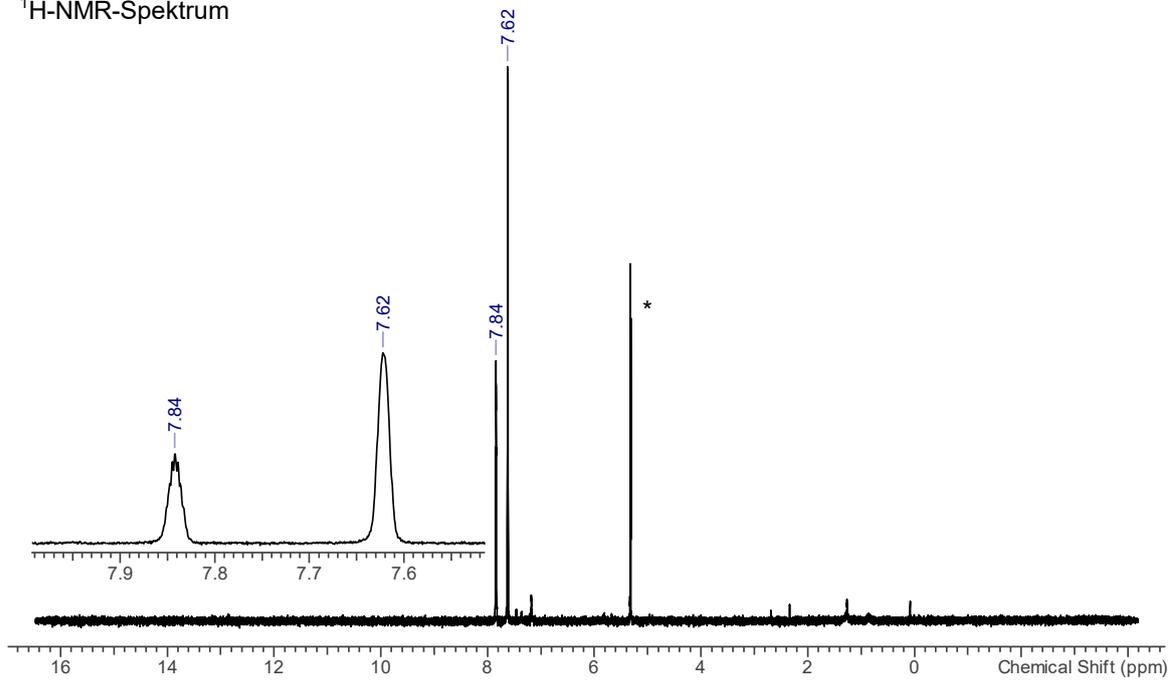
Tris(pentafluorphenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ (285 mg, 0.56 mmol) wird in Toluol (1.5 mL) suspendiert. Die Reaktionslösung auf 0 °C gekühlt und frisch umkondensiertes Bis(trifluormethyl)phenylazid $(CF_3)_2C_6H_3N_3$ (168 mg, 0.66 mmol) mittels Spritze zugegeben. Die Reaktionslösung wird mehrfach entgast und anschließend erwärmt (2 d, 75 °C). Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt (2 h, 60 °C). Der Rückstand wird gepulvert und in eine Sublimationsapparatur überführt. Um Verunreinigungen zu entfernen, wird der Rückstand zunächst im Vakuum erhitzt (6 h, 100 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar). Das bei dieser Temperatur anfallende Sublimat wird vom Kühlfinger abgewischt und entsorgt. Durch Erhöhen der Temperatur (6 h, 140 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wird *N*-3,5 - Bis (trifluormethyl) phenyl - *N,B,B* - Tris (pentafluorphenyl) aminoboran $((CF_3)_2C_6H_3)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$ als farblores Sublimat erhalten. Ausbeute: 43 % (176 mg, 0.25 mmol). Kristalle die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen können durch abkühlen einer konzentrierten Toluollösung auf -40 °C erhalten werden.

$C_{26}H_3BF_{21}N$ (739.09 g/mol): **Smp.** 158 °C, >300 °C (Zer.). **EA** ber. (gef.), %: C, 42.25 (42.37); H, 0.41 (0.42); N, 1.90 (1.87). **¹H-NMR** (25 °C, CD_2Cl_2 , 250.13 MHz): $\delta = 7.62$

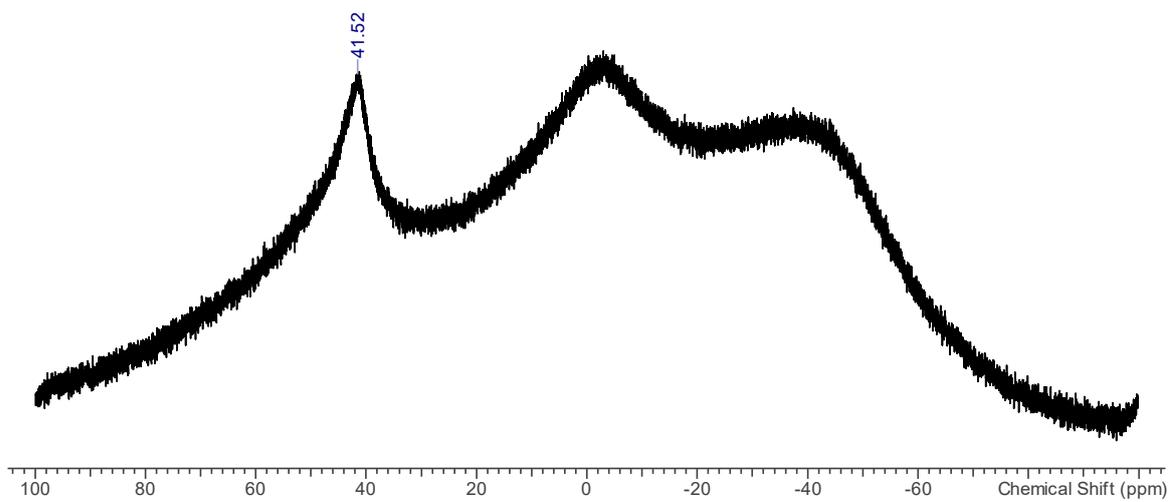
(m, 2H, *o*-CH), 7.84 (m, 1H, *p*-CH). **¹¹B-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 96.29 MHz): δ = 41.5 (br, NB(C₆F₅)₂, $\Delta\nu_{1/2}$ = 680 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 62.90 MHz): δ = 120.7, 122.7 (m, *m*-C₆H₃(CF₃)₂), 125.1, 127.0 (m, *o*-C₆H₃(CF₃)₂), 133.5 (q, CF₃, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 30$ Hz), 138.2, 143.8, 145.8 (s, *ipso*-C₆H₃(CF₃)₂), 146.7. **¹⁴N{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 36.14 MHz): δ = nicht beobachtet. **¹⁵N-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 50.68 MHz): δ = -248.0 (s, 1N, NB(C₆F₅)₂). **¹⁹F{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 282.40 MHz): δ = -160.6 (m, 2F, *cis*-*m*-CF), -160.3 (m, 2F, *trans*-*m*-CF), -159.8 (m, 2F, *m*-CF), -152.2 (m, 1F, *p*-CF), -151.5 (m, 1F, *cis*-*p*-CF), -148.7 (m, 1F, *trans*-*p*-CF), -146.5 (m, 2F, *o*-CF), -132.2 (m, 2F, *cis*-*o*-CF), -131.4 (m, 2F, *trans*-*o*-CF), -63.5 (s, 6F, CF₃, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 30$ Hz). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 1649 (m), 1513 (m), 1476 (s), 1404 (m), 1371 (m), 1319 (m), 1282 (s), 1220 (w), 1177 (m), 1165 (m), 1142 (m), 1125 (s), 1037 (w), 993 (s), 971 (s), 934 (m), 915 (w), 899 (m), 851 (w), 791 (w), 773 (w), 763 (w), 756 (w), 740 (w), 728 (w), 703 (m), 682 (m), 653 (w), 633 (m), 612 (w), 575 (w), 561 (w), 526 (w), 476 (w), 468 (w), 462 (w), 447 (w), 431 (w), 414 (w). **Raman** (633 nm, 8 mW, 10 s, 25 Akk., 25 °C, cm⁻¹): 3102 (1), 3067 (1), 2640 (1), 2593 (1), 2545 (1), 1651 (6), 1628 (1), 1620 (1), 1613 (1), 1525 (1), 1512 (1), 1485 (6), 1470 (3), 1462 (2), 1407 (9), 1392 (3), 1378 (10), 1322 (1), 1297 (1), 1270 (1), 1220 (1), 1141 (1), 1109 (1), 1101 (1), 1005 (6), 986 (1), 977 (0), 934 (1), 917 (2), 899 (1), 849 (1), 843 (2), 793 (1), 772 (1), 756 (1), 727 (1), 711 (1), 702 (1), 682 (1), 658 (1), 649 (1), 641 (1), 583 (6), 574 (1), 561 (2), 491 (7), 475 (1), 460 (1), 447 (3), 443 (5), 428 (1), 413 (1), 402 (7), 396 (10), 383 (3), 368 (1), 342 (1), 337 (1), 319 (3), 284 (2), 257 (1), 229 (1), 220 (1). **MS** (CI⁺, m/z (%)): 227 (20) [(CF₃)₂C₆H₃N]⁺, 258 (13) [N(C₆H₅)(C₆F₅)]⁺, 260 (37) [H₂N(C₆H₅)(C₆F₅)]⁺, 278 (22) [H₂(CH₃)NB(C₆F₅)(CF₃)]⁺, 603 (15) [(C₆H₅)(C₆F₅)NB(C₆F₅)₂]⁺, 739 (100) [((CF₃)₂C₆H₃)(C₆F₅)NB(C₆F₅)₂]⁺.

Spektren A30: NMR- IR- und Raman-Spektrum von $((CF_3)_2C_6H_3)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$ in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert).

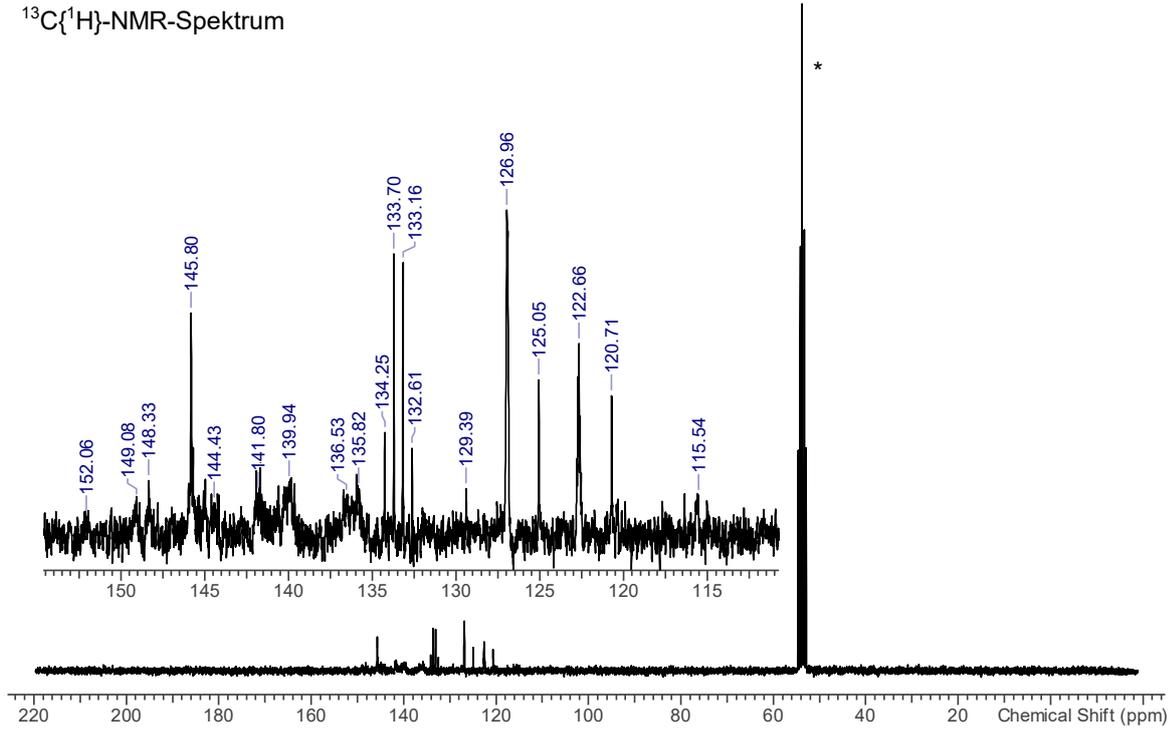
1H -NMR-Spektrum



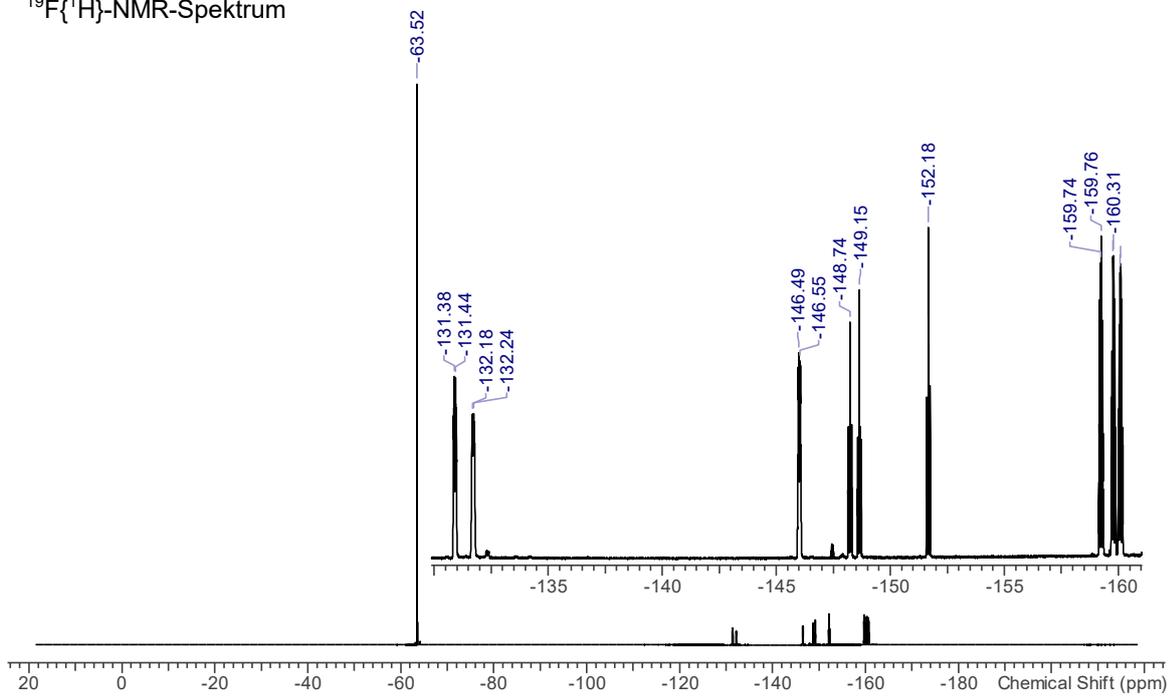
^{11}B -NMR-Spektrum

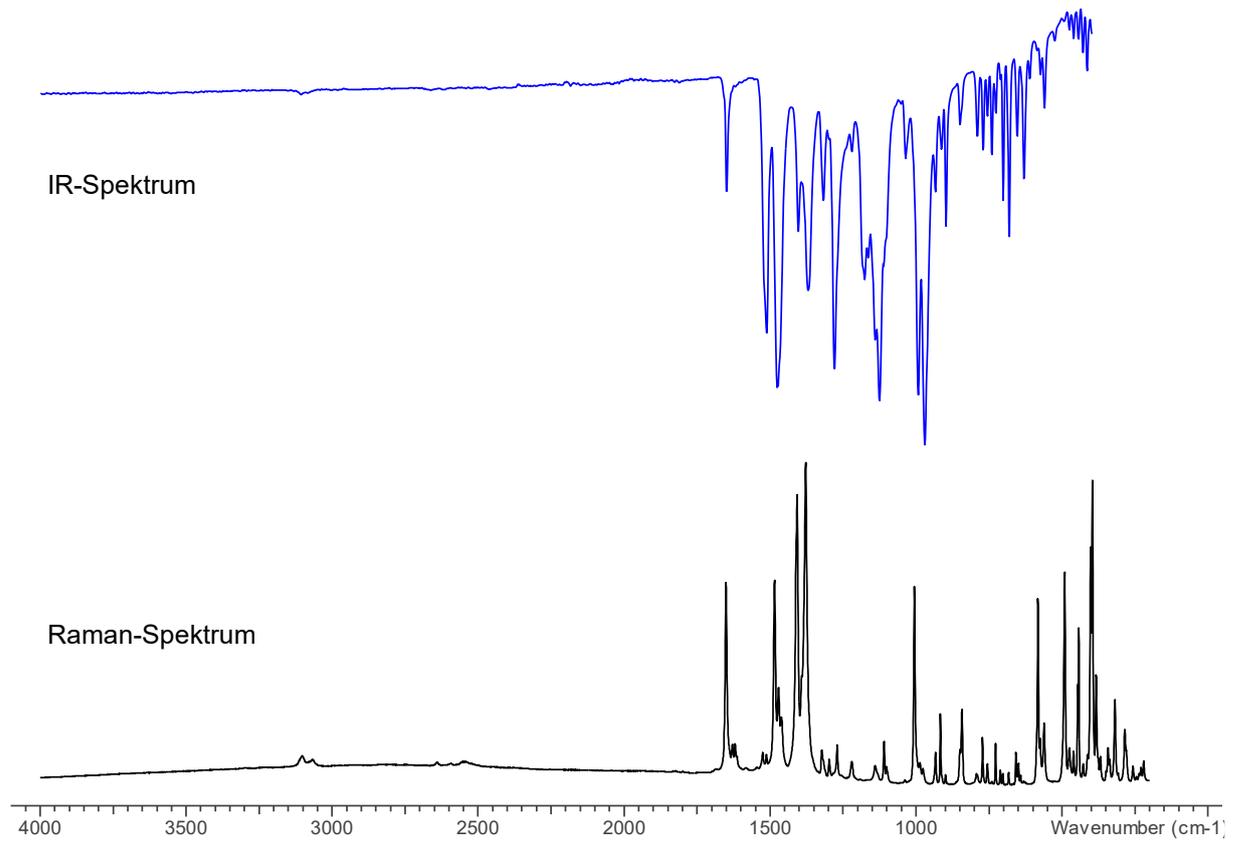


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

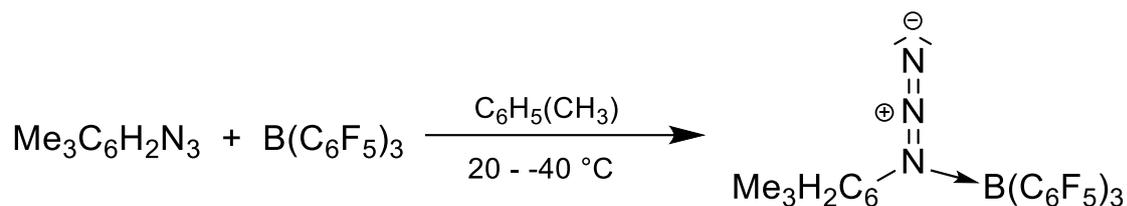


$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



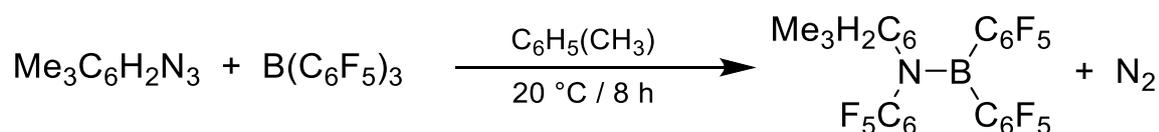


5.4.16 $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (3Mes)



Tris(pentafluorphenyl)boran (1.02 g, 2.00 mmol) wird in Toluol 6.0 mL suspendiert und Mesitylazid (CH_3)₃C₆H₂N₃ (392 g, 2.43 mol) auf die gefrorene (−196 °C) Suspension aufkondensiert. Bei niedrigen Temperaturen (< −40 °C) wird die Bildung eines grünen Öls beobachtet. Es konnte lediglich eine Mischung aus dem gewünschten Addukt, Aminoboran und azogekoppeltem Produkt erhalten werden. Eine Isolierung von Kristallen des Mesitylazid-Boran-Adduktes war nicht möglich.

5.4.17 $(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (4Mes)



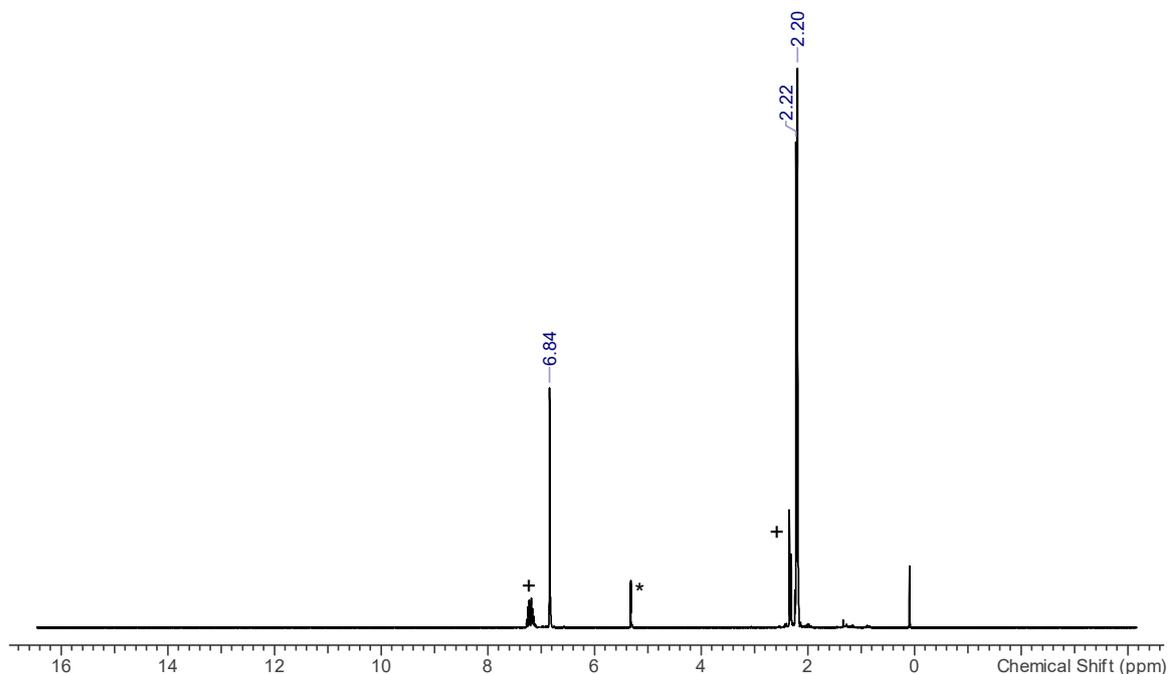
Tris(pentafluorphenyl)boran (255 mg, 0.50 mmol) wird in Toluol (2 mL) suspendiert. Frisch umkondensiertes Mesitylazid (CH_3)₃C₆H₂N₃ (103 mg, 0.64 mmol) wird bei Raumtemperatur zu der Mischung gegeben. Die Lösung verfärbt sich sofort dunkel und es ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Male entgast. Die entgaste Lösung wird 8 h gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 2 h, 60 °C). Der Rückstand wird in eine Sublimationsapparatur überführt. Der Rückstand wird im dynamischen Vakuum sublimiert (4 h, 120 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar). Bei dem Sublimat handelt es sich um eine Mischung aus Aminoboran und dem azogekoppelten Produkt.

$\text{C}_{27}\text{H}_{11}\text{BF}_{15}\text{N}$ ($645.18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): **Smp.** 59 °C, 165 °C (Zer.). **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): $\delta = 2.20$ (s, 6H, *o*-CH₃), 2.22 (s, 3H, *p*-CH₃), 6.84 (s, 2H, *m*-CH). **¹¹B-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 96.29 MHz): $\delta = 40.2$ (br, NB(C₆F₅)₂, $\Delta\nu_{1/2} = 480$ Hz). **¹⁴N{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 36.14 MHz): $\delta =$ nicht beobachtet. **¹⁹F{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 470.6 MHz): $\delta = -162.1 - -161.7$ (m, 4F, *-cis-m*-CF), -161.1 (m, 2F, *trans-m*-CF), -156.0 (m, 1F, *p*-CF), -150.9 (m, 1F, *cis-p*-CF), -150.3 (m, 1F, *trans-p*-CF), -144.4 (m, 2F, *o*-CF),

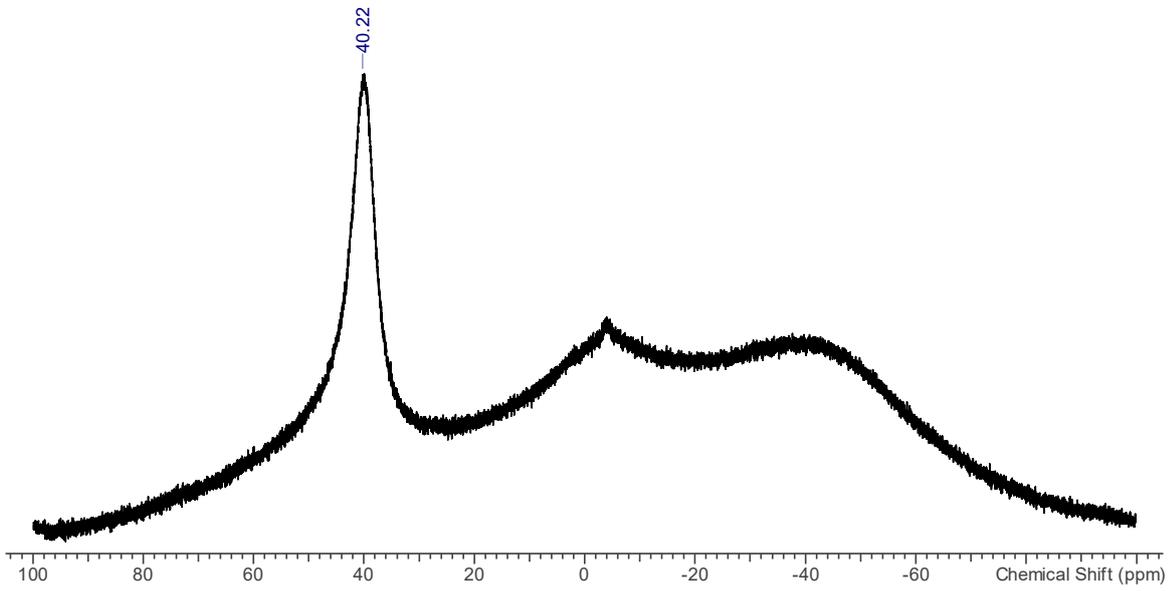
-132.2 (m, 2F, *trans-o-CF*), -130.7 (m, 2F, *cis-o-CF*). **IR** (ATR-IR, 32 Scans, 25 °C, cm^{-1}): 3042 (w), 2927 (w), 2121 (w), 1649 (m), 1610 (w), 1519 (m), 1509 (m), 1476 (s), 1400 (m), 1377 (m), 1313 (m), 1280 (w), 1210 (m), 1171 (w), 1150 (m), 1127 (w), 1094 (w), 1026 (w), 989 (s), 973 (s), 884 (w), 855 (w), 806 (w), 791 (w), 771 (w), 744 (w), 732 (w), 684 (m), 670 (m), 647 (w), 635 (w), 612 (w), 600 (w), 577 (m), 546 (w), 521 (w), 480 (w), 464 (w), 443 (w). **MS** (Cl^+ , m/z (%)): 133 (100) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}]^+$, 134 (78) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}]^+$, 646 (23) $[((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{HN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$.

Spektren A31: NMR- und IR-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, Toluol ist mit einem Plus markiert).

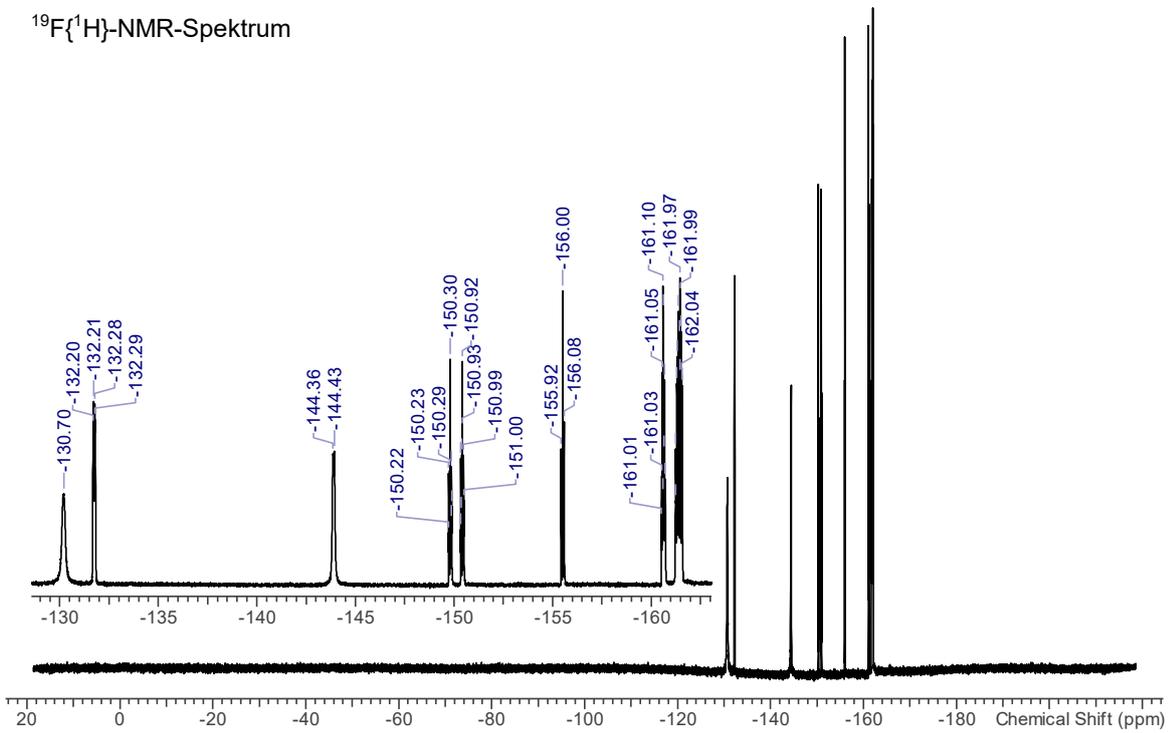
^1H -NMR-Spektrum



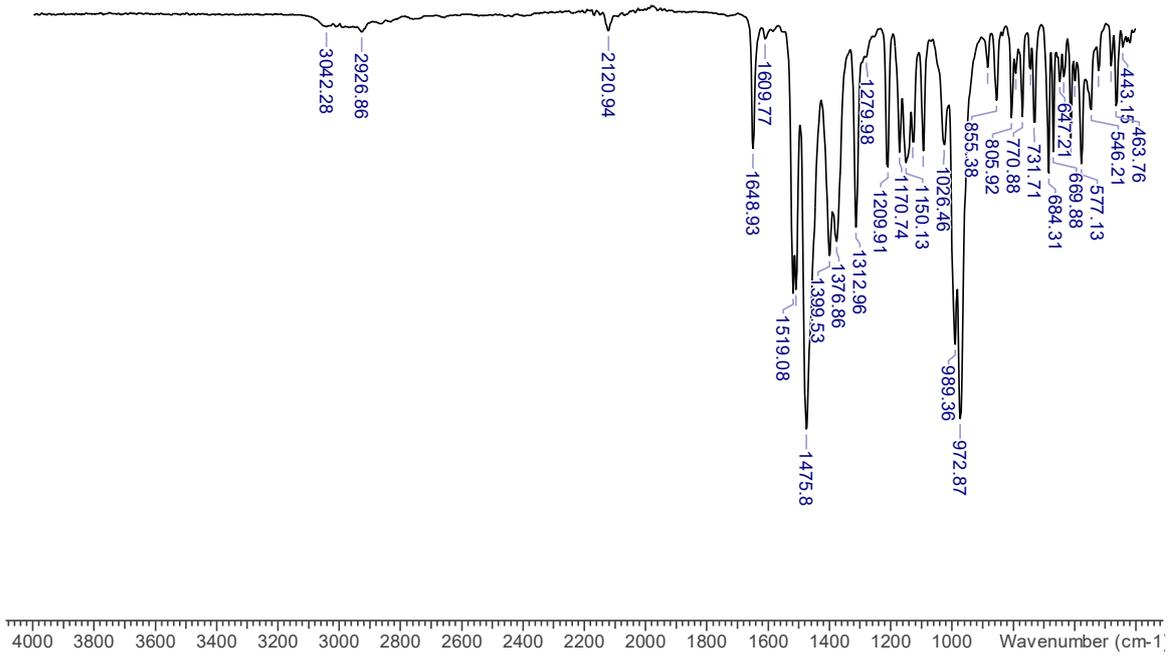
^{11}B -NMR-Spektrum



$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

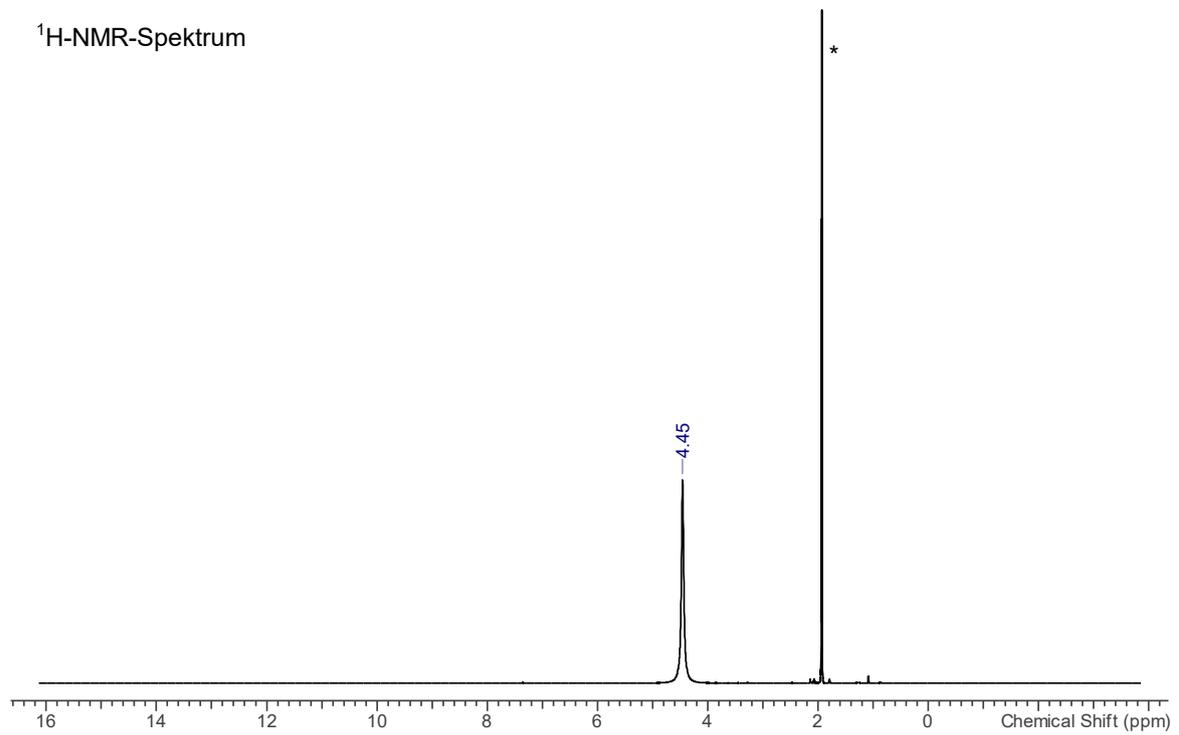


IR-Spektrum

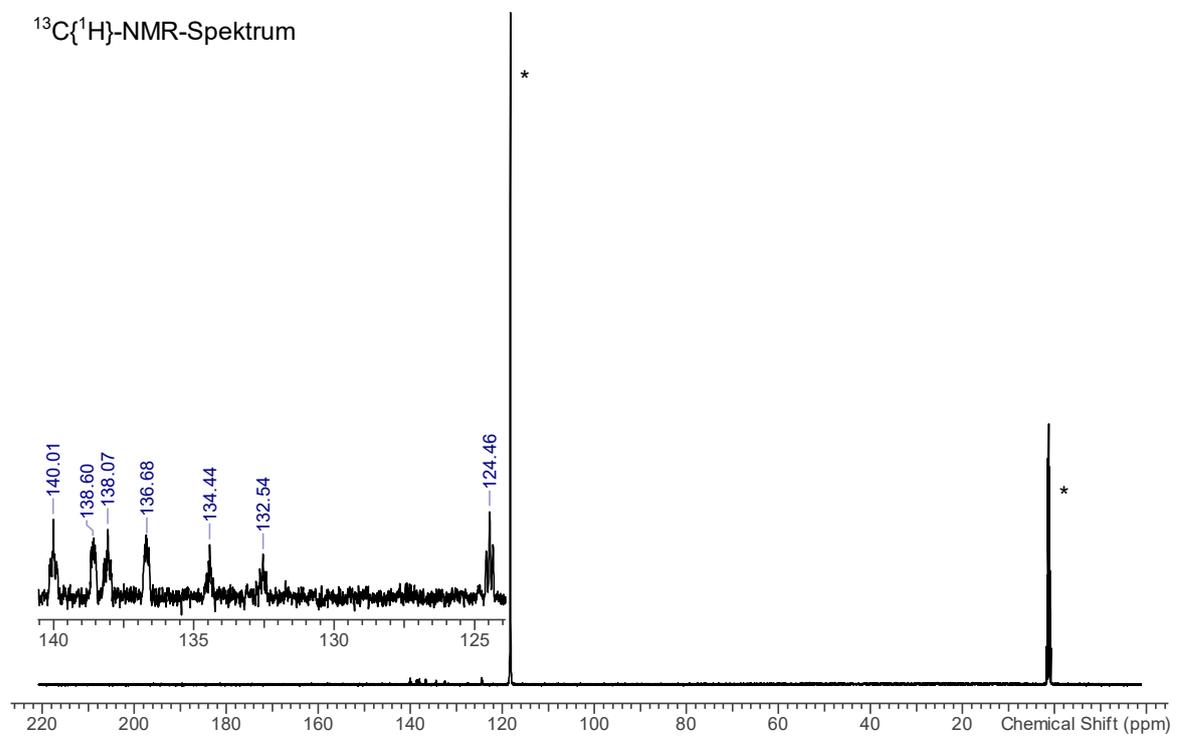


Spektren A32: NMR- und Raman-Spektrum von $C_6F_5NH_2$ in CD_3CN (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert).

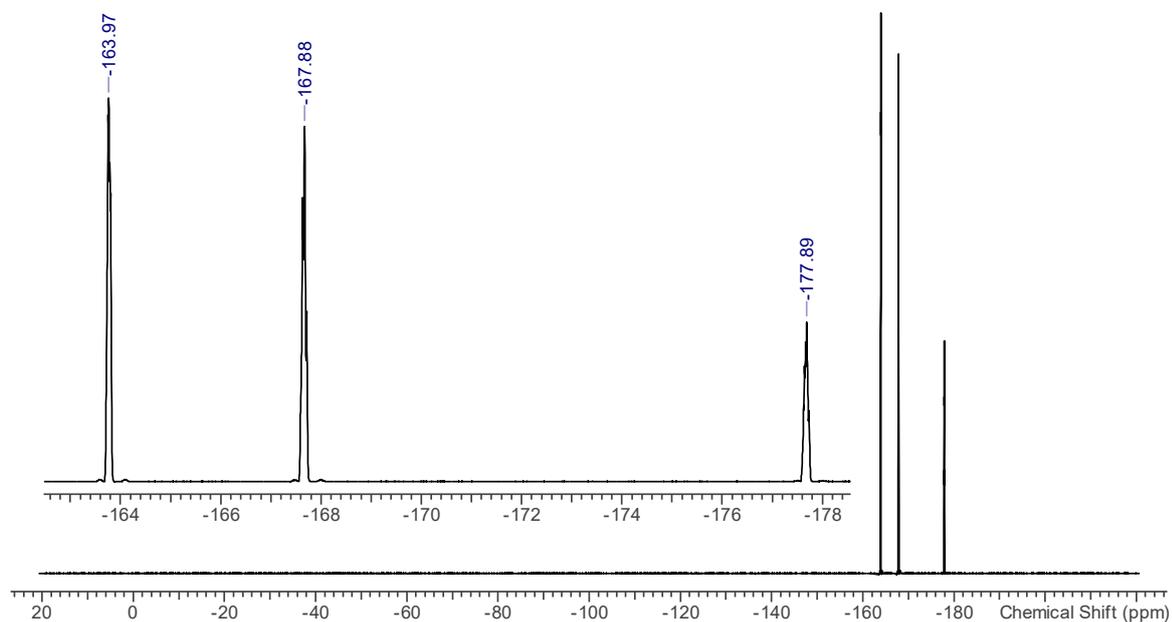
1H -NMR-Spektrum



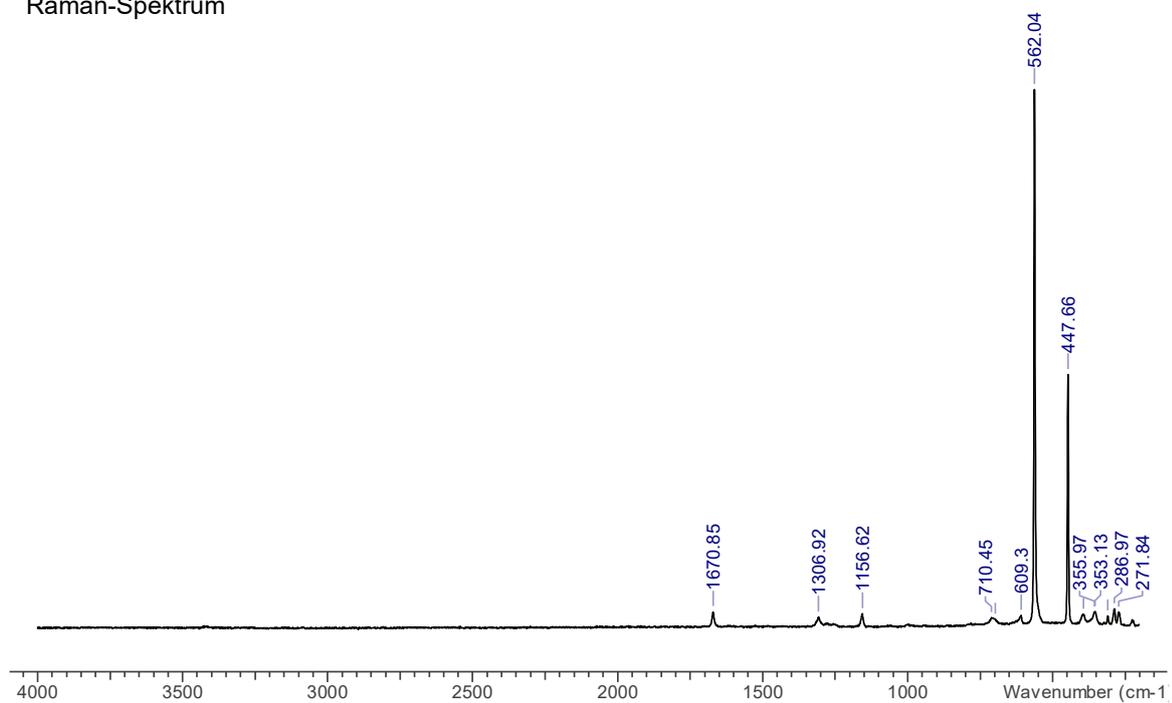
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum



$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

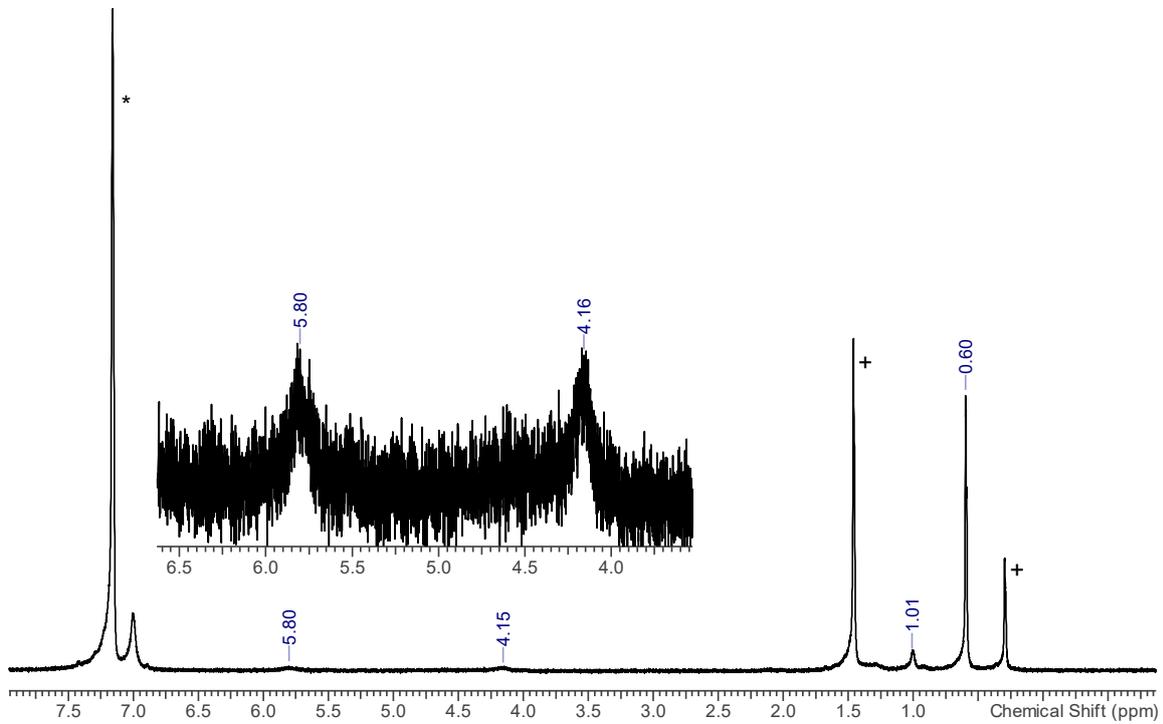


Raman-Spektrum

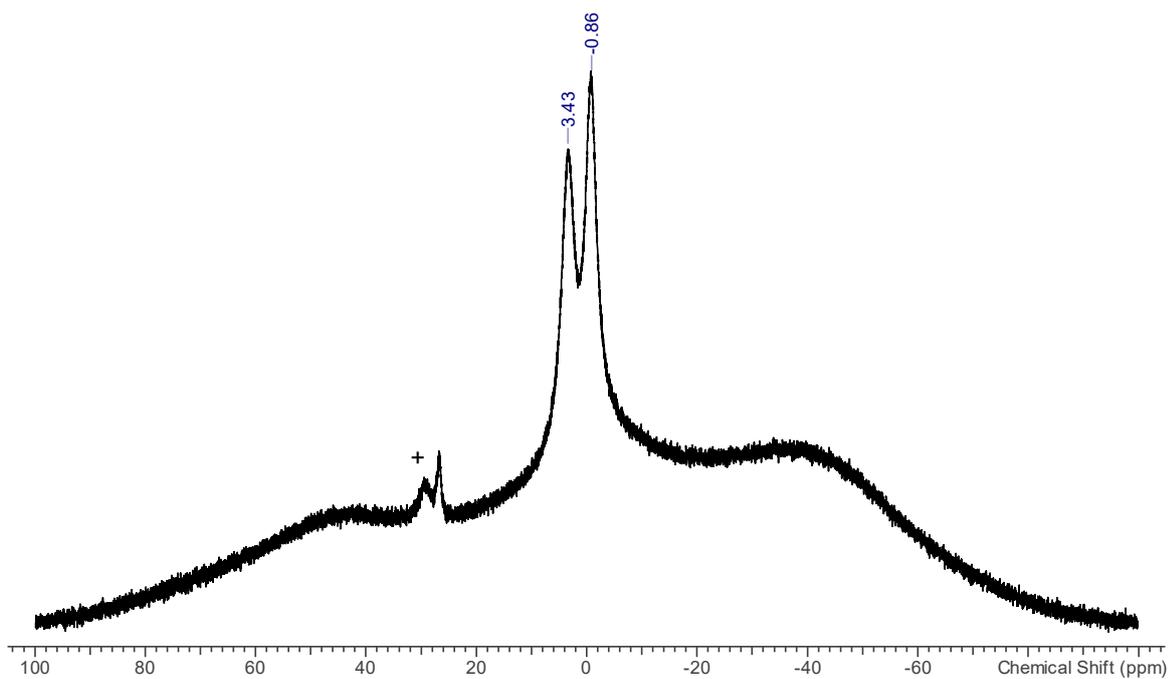


Spektren A33: NMR- und Raman-Spektrum von $(C_6F_5)_2BO(H)B(C_6F_5)_2N(H)C(CH_3)O$ in C_6D_6 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, unbekannte Verunreinigungen sind mit einem Plus markiert).

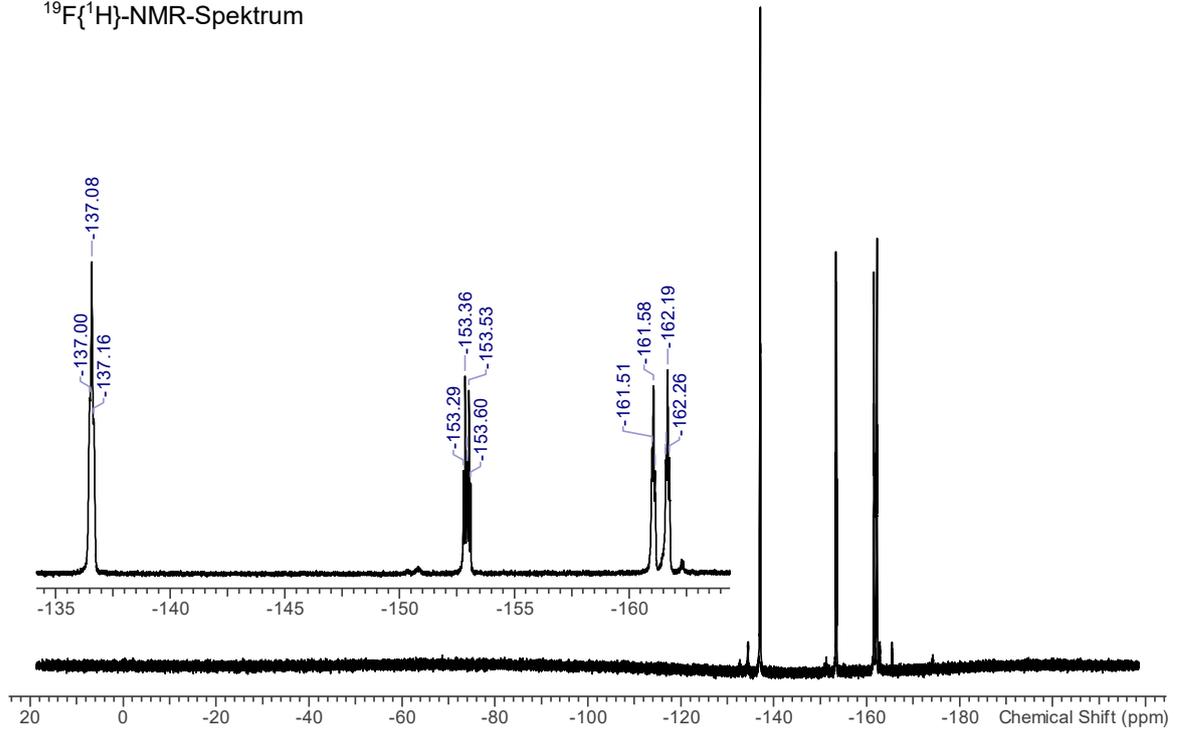
1H -NMR-Spektrum



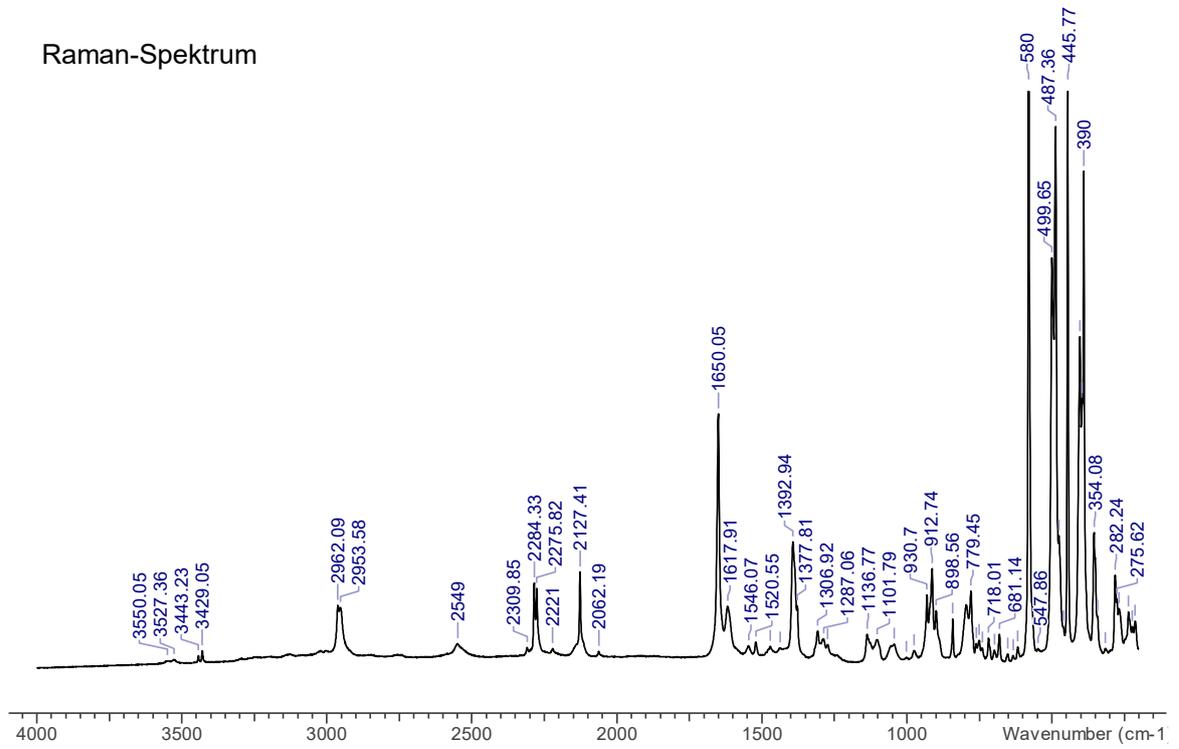
^{11}B -NMR-Spektrum



$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

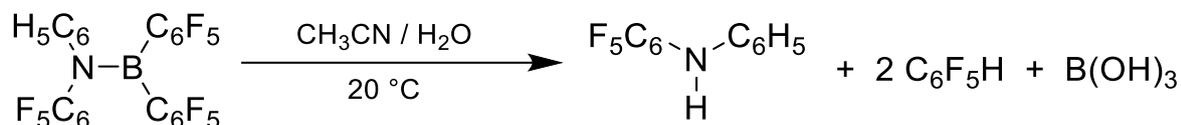


Raman-Spektrum



5.4.19 Hydrolyse von $(C_6H_5)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$ NMR-Experiment (5Ph)

Diese Reaktion wird nicht unter Schlenkbedingungen durchgeführt.

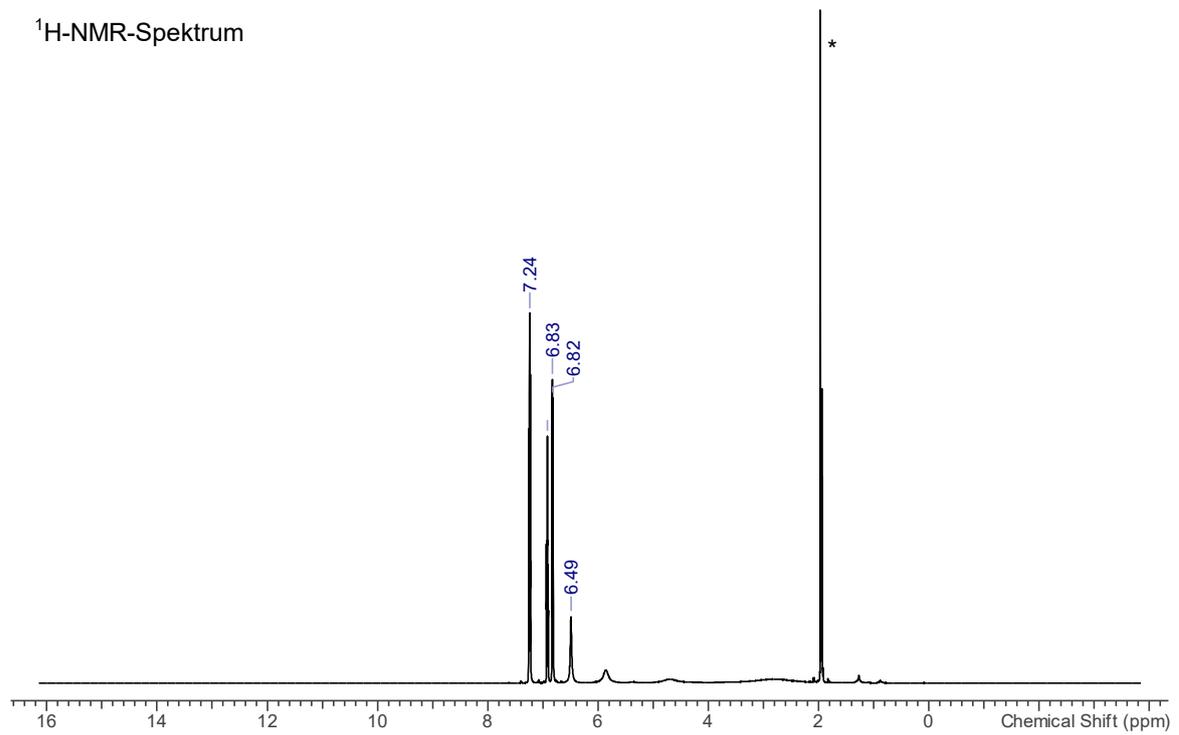


N-Phenyl-*N,B,B*-Tris(pentafluorphenyl)aminoboran $(C_6H_5)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$ (41 mg, 0.07 mmol) wird in einem Kolben vorgelegt und in CH_3CN (391 mg, 9.52 mmol) gelöst. Einige Tropfen H_2O (~ 16 mg) werden zu der Reaktionslösung gegeben. Die Aufnahme von quantitativen NMR-Spektren weist darauf hin, dass ein vollständiger Umsatz bereits nach weniger als 30 Minuten beobachtet werden kann. Um die Ausbeute zu bestimmen wird Fluorbenzol (41 mg, 0.43 mmol) als interner Standard zugesetzt. Die Auswertung ergab, dass der Umsatz zum *N*-Phenylpentafluoranilin $(C_6H_5)(C_6F_5)NH$ 95 % beträgt.

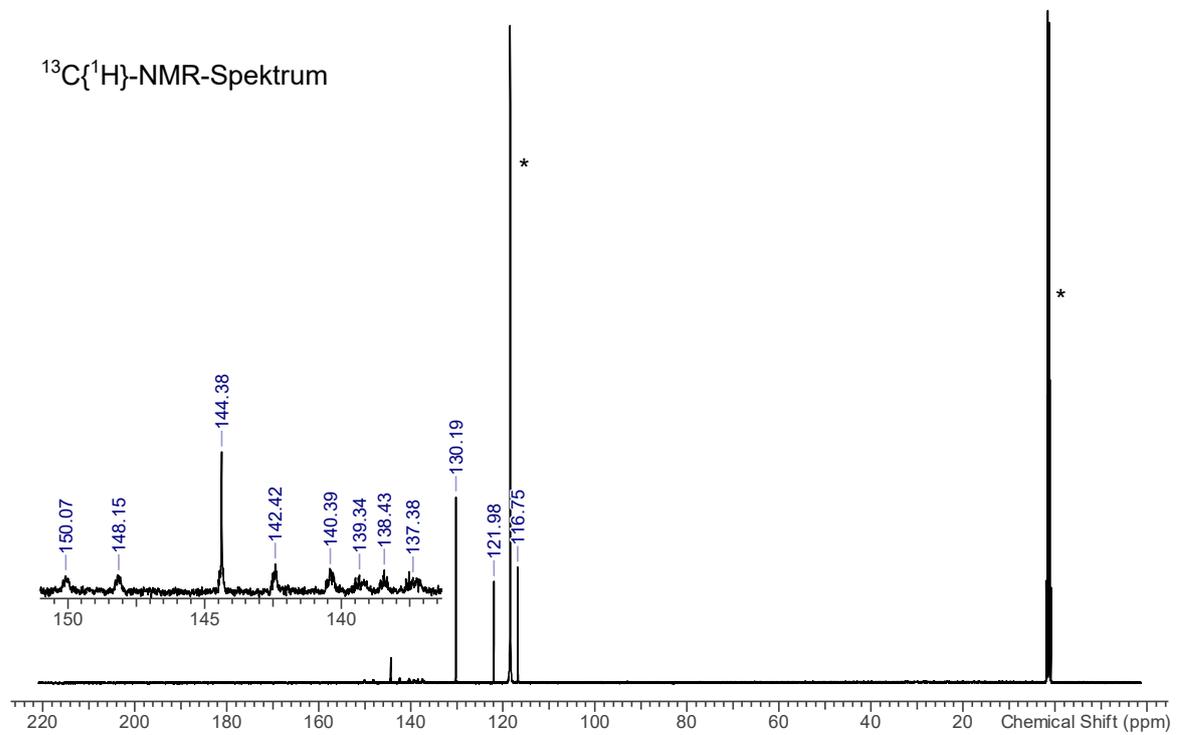
$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{F}_5\text{N}$ ($259.18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): $^1\text{H-NMR}$ (25 °C, CD_3CN , 500.1 MHz): $\delta = 6.49$ (br, 1H, *HN*, $^1J(^1\text{H}-^{15}\text{N}) = 90 \text{ Hz}$, $\Delta\nu_{1/2} = 15 \text{ Hz}$), 6.82 (m, 2H, *o-C}_6\text{H}_5*), 6.92 (m, 1H, *p-C}_6\text{H}_5*), 7.24 (m, 2H, *m-C}_6\text{H}_5*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_3CN , 125.8 MHz): $\delta = 116.8$ (s, *o-C}_6\text{H}_5*), 122.0 (s, *p-C}_6\text{H}_5*), 130.2 (s, *m-C}_6\text{H}_5*), 138.9 (dm, *m-CF*, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 235 \text{ Hz}$), 141.4 (dm, *p-CF*, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 255 \text{ Hz}$), 144.4 (s, *i-C}_6\text{H}_5*), 149.1 (dm, *o-CF*, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 245 \text{ Hz}$). $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_3CN , 18.1 MHz): $\delta =$ nicht beobachtet. $^{15}\text{N-NMR}$ (25 °C, CD_3CN , 50.7 MHz): $\delta = -319.5$ (d, 1N, *HN*, $^1J(^{15}\text{N}-^1\text{H}) = 90 \text{ Hz}$, $^3J(^{15}\text{N}-^1\text{H}) = 15 \text{ Hz}$). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_3CN , 470.6 MHz): $\delta = -150.6$ (m, 2F, *o-CF*), -165.7 (m, 2F, *m-CF*), -166.4 (m, 1F, *p-CF*).

Spektren A34: NMR-Spektrum von $(C_6H_5)(C_6F_5)NH$ in CD_3CN (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, C_6F_5H ist mit einem Plus markiert).

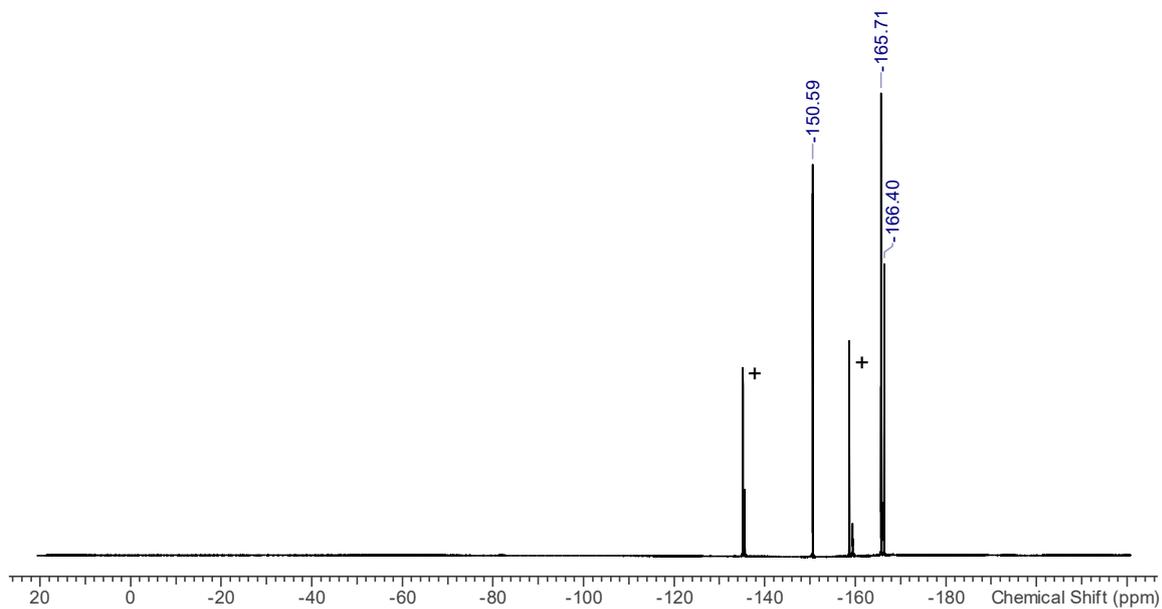
1H -NMR-Spektrum



$^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum

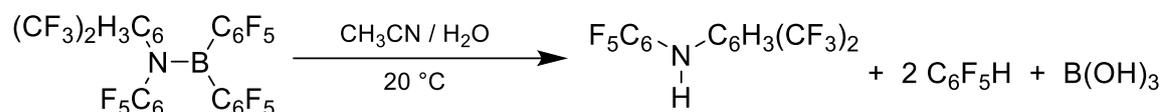


$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



5.4.20 Hydrolyse von $((CF_3)_2C_6H_3)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$ NMR-Experiment (5Btp)

Diese Reaktion wird nicht unter Schlenkbedingungen durchgeführt.

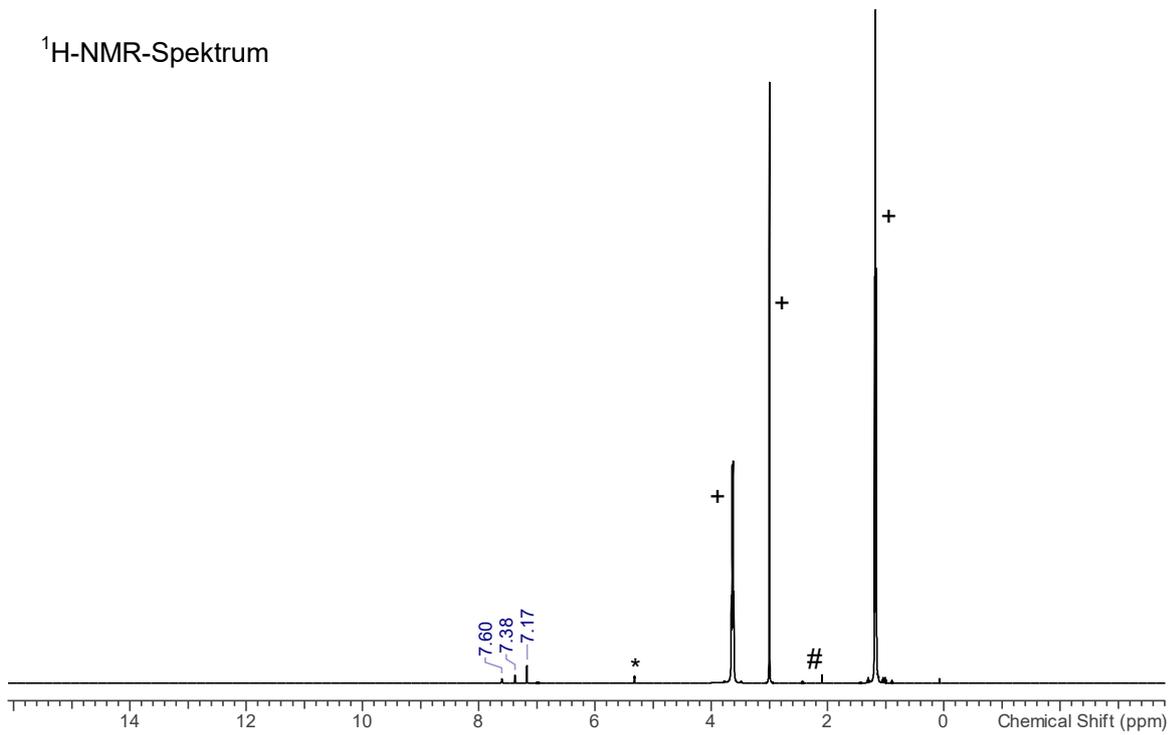


N - Bis (trifluormethyl) phenyl - *N,B,B* - Tris (pentafluorphenyl) aminoboran $((CF_3)_2C_6H_3)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$ (20 mg, 0.03 mmol) wird in einem NMR-Rohr vorgelegt und in CD_2Cl_2 (0.5 mL) gelöst. Einige Tropfen Ethanol EtOH (0.1 mL) werden zu der Reaktionslösung gegeben. Die Aufnahme von quantitativen NMR-Spektren weist darauf hin, dass ein vollständiger Umsatz bereits nach weniger als 30 Minuten beobachtet werden kann. Um die Ausbeute zu bestimmen wird Fluorbenzol (40 mg, 0.42 mmol) als interner Standard zugesetzt. Die Auswertung ergab, dass der Umsatz zum *N*-3,5-Bis(trifluormethyl)phenylpentafluoranilin $((CF_3)_2C_6H_3)(C_6F_5)NH$ 87 % beträgt.

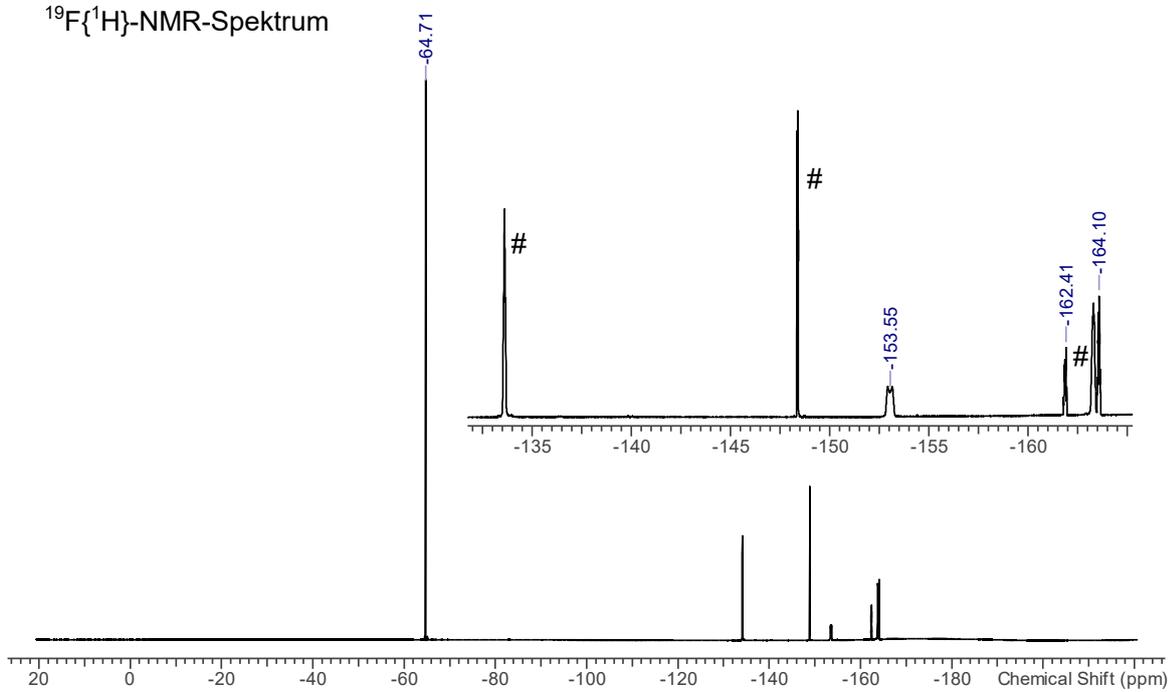
$C_{14}H_4F_{11}N$ (395.17 $g \cdot mol^{-1}$): 1H -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 500.1 MHz): δ = 7.17 (br, 2H, *o*- $C_6H_3(CF_3)_2$), 7.38 (m, 1H, *p*- $C_6H_3(CF_3)_2$), 7.60 (br, 1H, *HN*). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (25°C, CD_3CN , 125.8 MHz): δ = 114.0 (t, *p*- $C_6H_3(CF_3)_2$, $^3J(^{19}F-^{13}C)$ = 5 Hz), 115.2 (s, *o*- $C_6H_3(CF_3)_2$), 116.3 (q, *i*- C_6F_5), 124.0 (q, $C_6H_3(CF_3)_2$, $^1J(^{19}F-^{13}C)$ = 275 Hz), 132.9 (q, *m*- $C_6H_3(CF_3)_2$, $^2J(^{19}F-^{13}C)$ = 35 Hz), 136.9, 138.0, 139.0, 140.0, 141.8, 142.4, 143.8, 144.4, 145.6 (s, *i*- $C_6H_3(CF_3)_2$), 147.3, 149.2. $^{14}N\{^1H\}$ -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 18.1 MHz): δ = nicht beobachtet. ^{15}N -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 50.7 MHz): δ = -316.9 (s, 1N, *HN*). $^{19}F\{^1H\}$ -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 470.6 MHz): δ = -164.1 (m, 2F, *m*-CF), -162.4 (m, 1F, *p*-CF), -153.6 (m, 2F, *o*-CF), -64.7 (s, 6F, CF_3).

Spektren A35: NMR-Spektrum von $((CF_3)_2C_6H_3)(C_6F_5)NH$ in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, EtOH ist mit einem Plus markiert, $(C_6F_5)_2BOEt$ ist mit einer Raute markiert).

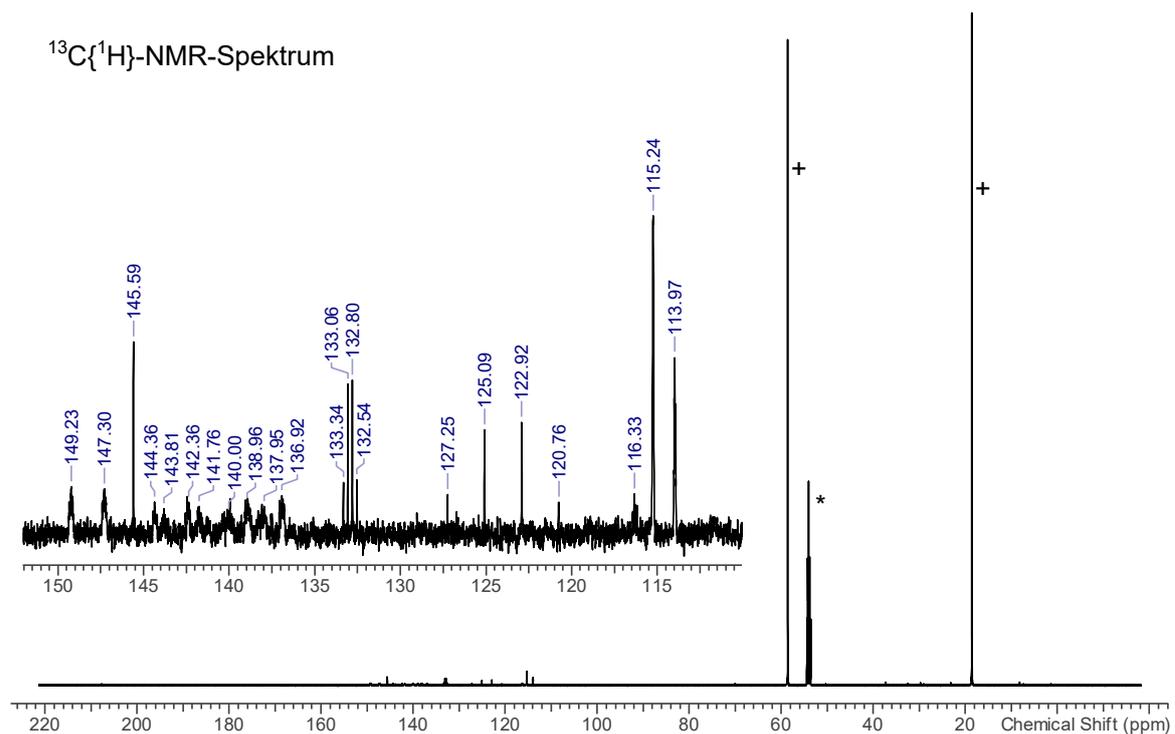
1H -NMR-Spektrum



$^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum



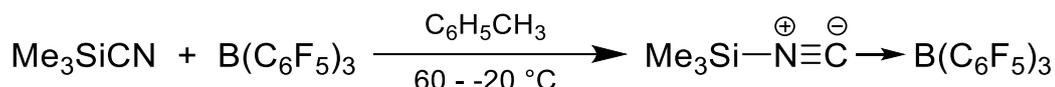
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



5.4.21 Hydrolyse weiterer Aminoborane

Bei der Hydrolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wird lediglich die Bildung eines undefinierbaren Produktgemisches beobachtet.

5.4.22 $\text{Me}_3\text{SiNC}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[246] (17B)



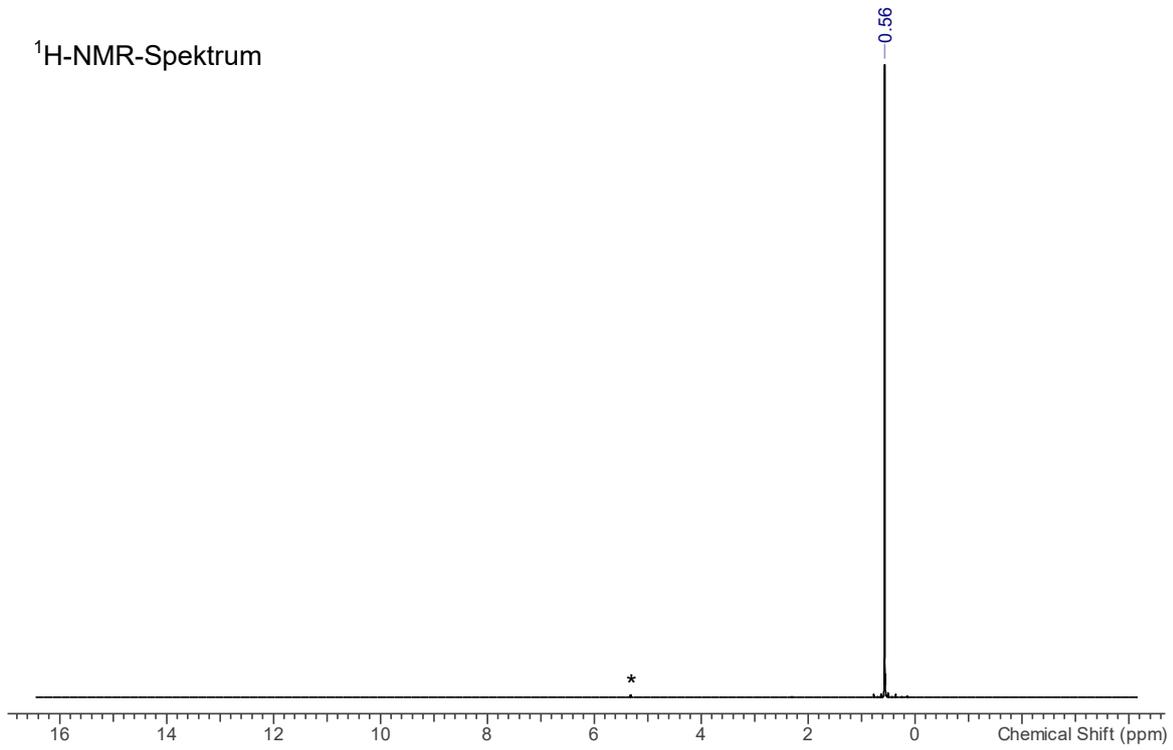
Zu einer entgasten Suspension von Tris(pentafluorphenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (221 mg, 0.43 mmol) in Toluol (1.5 mL) wird Trimethylsilylcyanid Me_3SiCN (54 mg, 0.54 mmol, ~72 μL) mittels Spritze gegeben. Das Boran löst sich innerhalb weniger Sekunden nach der Zugabe vollständig. Durch langsames Abkühlen der entgasten Lösung von 60 $^\circ\text{C}$ auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ können Kristalle erhalten werden, welche sich für Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. Der Überstand wird verworfen und die Kristalle getrocknet (2 h, 60 $^\circ\text{C}$, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar), wodurch das Trimethylsilylisocyanid-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt $\text{Me}_3\text{SiNC}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erhalten wird (241 mg, 0.39 mmol, 92 %).

$\text{C}_{22}\text{H}_9\text{BF}_{15}\text{NSi}$ (611.19 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): **Smp.** 155 $^\circ\text{C}$, > 300 $^\circ\text{C}$ (Zer.). **EA** ber. (gef.), %: C, 43.23 (43.73); H, 1.48 (1.51); N, 2.29 (2.41). **$^1\text{H-NMR}$** (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): δ = 0.56 (s, 9H, CH_3 , $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 123$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 7.4$ Hz). **$^{11}\text{B-NMR}$** (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 96.29 MHz): δ = -22.0 (br, $\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\Delta\nu_{1/2} = 75$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): δ = -0.9 (s, SiCH_3 , $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 60$ Hz), 114.5 (br, *ipso*- C_6F_5), 137.9 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 249$ Hz), 141.0 (dm, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 251$ Hz), 145.1 (br, CN), 148.8 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 245$ Hz). **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 36.14 MHz): δ = -192.9 (br, Si-NC , $\Delta\nu_{1/2} = 430$ Hz). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 282.40 MHz): δ = -162.2 (m, 6F, *m*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 249$ Hz), -157.3 (m, 3F, *p*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 251$ Hz), -133.3 (m, 6F, *o*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 245$ Hz). **$^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$** (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 59.63 MHz): δ = 25.4 (dec, SiCH_3 , $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 7.4$ Hz). **IR** (ATR, 32 Scans, 25 $^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 2254 (m), 1645 (m), 1516 (s), 1460 (s), 1381 (m), 1286 (m), 1263 (m), 1099 (s), 1086 (m), 979 (s), 970 (s), 922 (m), 901 (m), 864 (s), 843 (s), 808 (s), 773 (m), 766 (m), 750 (m), 731 (m), 689 (m), 681 (s), 644 (m), 635 (m), 613 (m), 584 (w), 544 (m). **Raman** (633 nm, 8 mW, 15 s, 20 Akk., 25 $^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 2975 (1), 2914 (2), 2254 (10), 1645 (2), 1392 (1), 1380 (1), 808 (1), 776 (1), 764 (1), 749 (1), 688 (1), 645 (3), 634 (1), 628 (2), 587 (3), 582 (2), 578 (3), 544 (2), 488 (5), 457 (1), 445 (2), 392 (3), 378 (1), 372 (1), 355 (1), 345 (1), 283 (1), 263 (1), 241 (1), 230 (1), 216 (1). **MS** (Cl^+ , m/z (%)): 73 (19) $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$, 100 (100) $[\text{Me}_3\text{SiCNH}]^+$, 172 (91) $[\text{Me}_3\text{Si-NC-SiMe}_3]^+$, 444 (42) $[\text{Me}_3\text{Si-NC-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$, 611 (65) $[\text{Me}_3\text{Si-NC-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$.

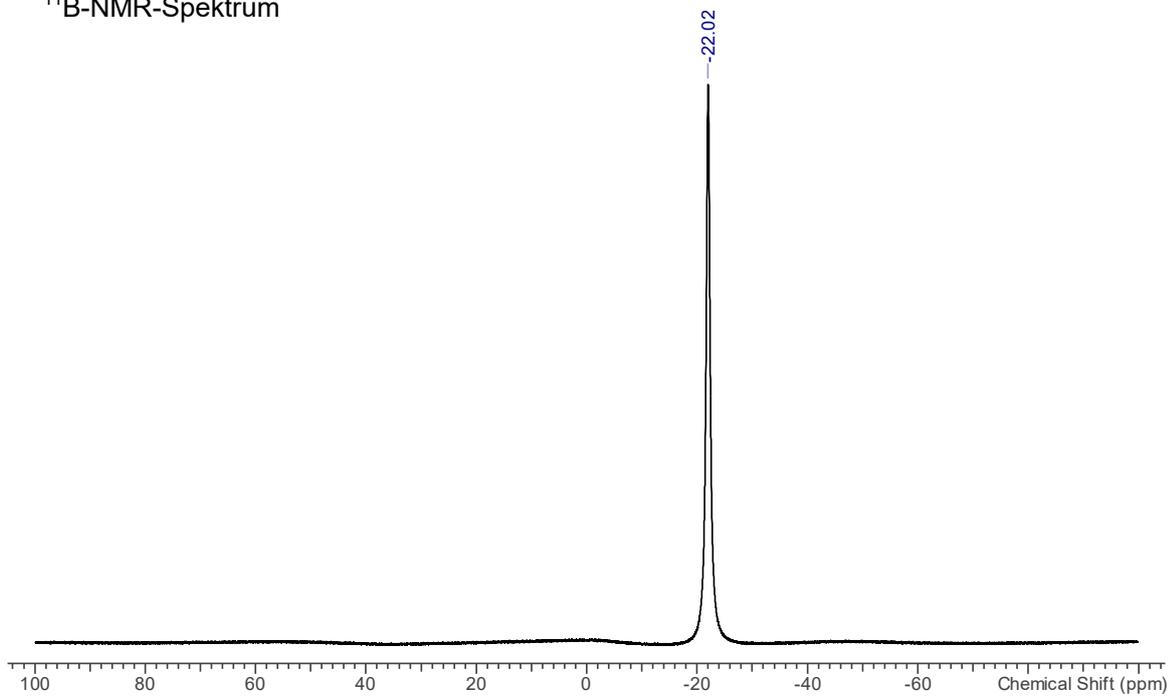
*Hydrolyse der Verbindung

Spektren A36: NMR-, Raman- und IR-Spektrum von $\text{Me}_3\text{SiNC-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in CD_2Cl_2
(Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert).

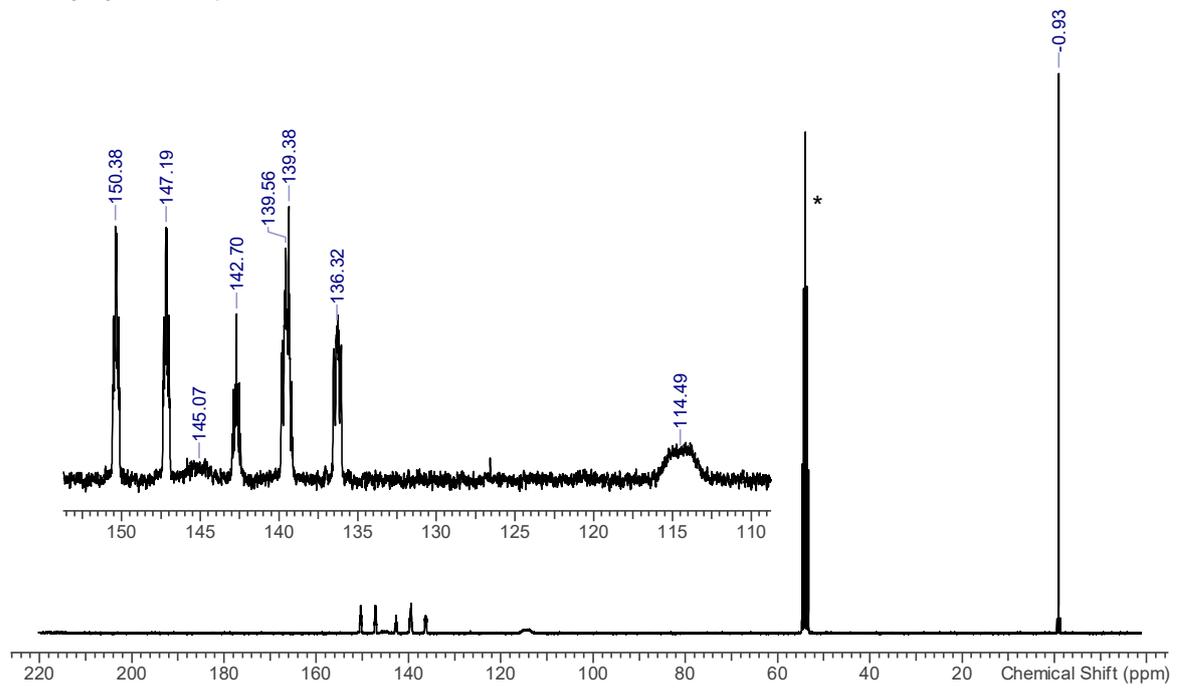
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$



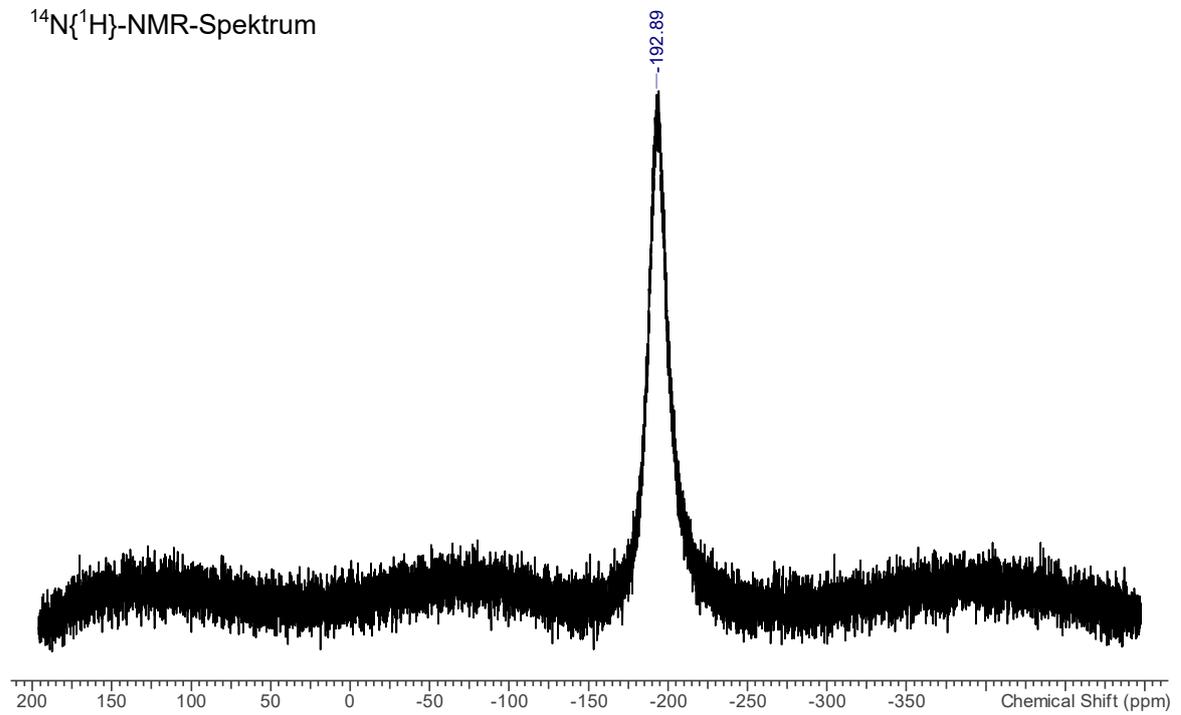
$^{11}\text{B-NMR-Spektrum}$



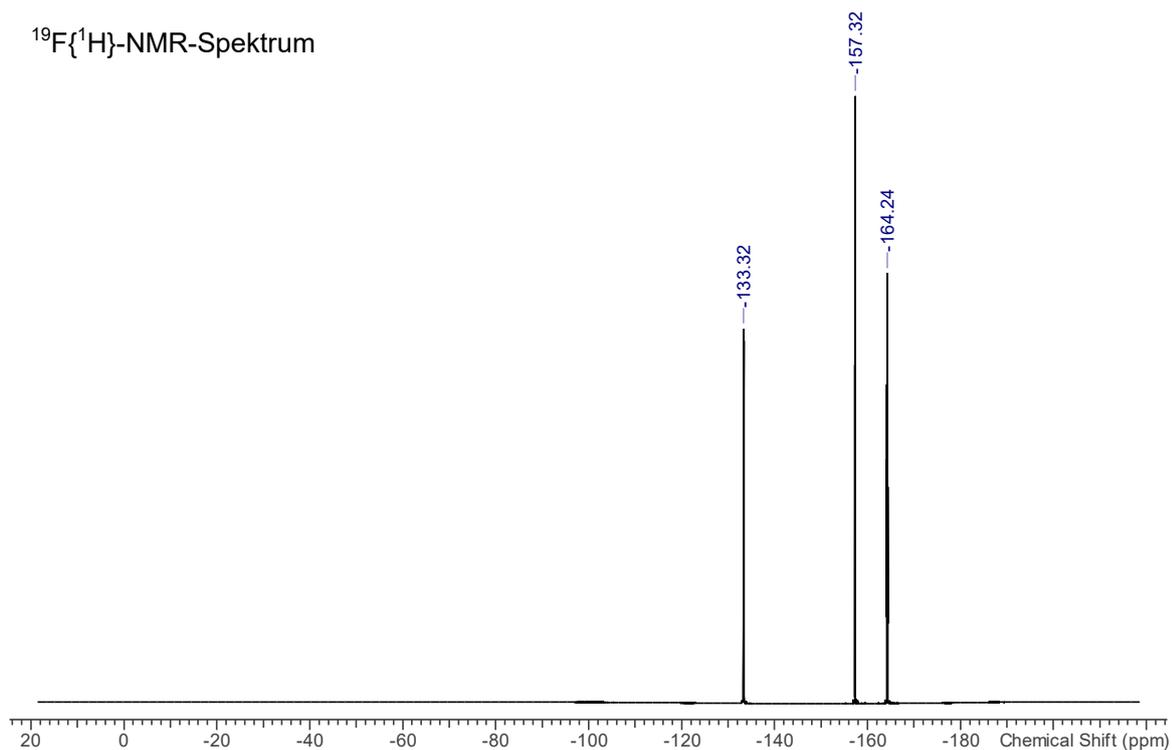
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



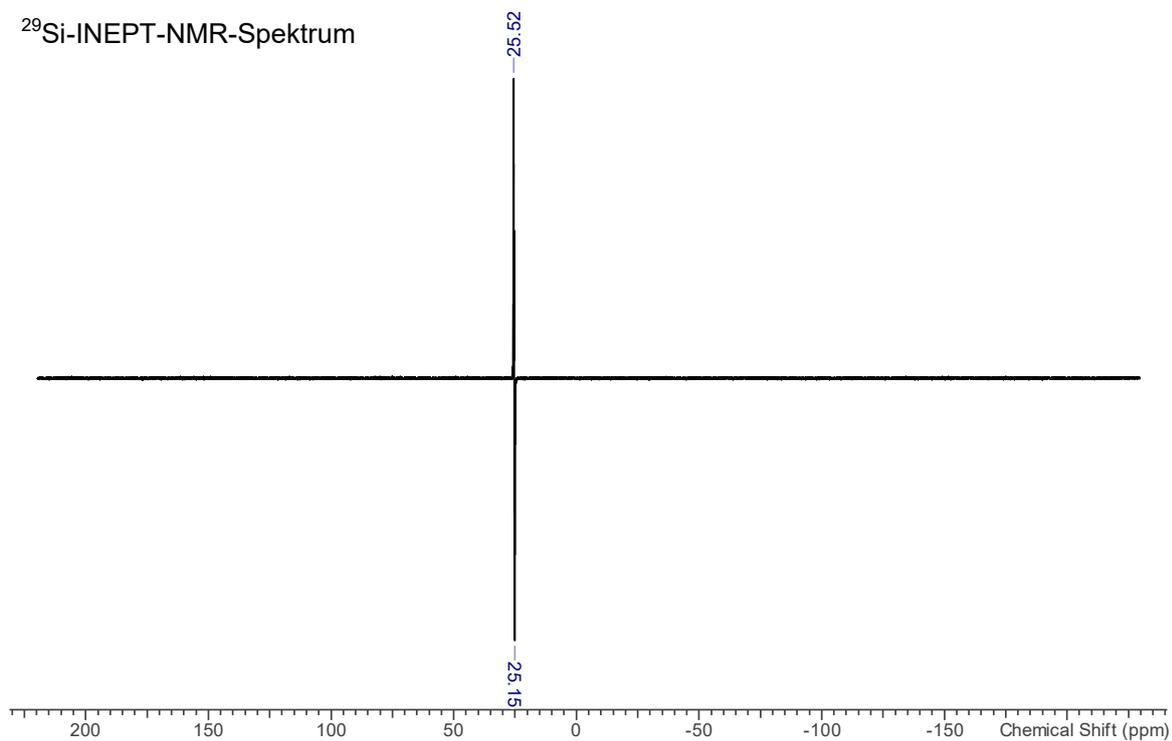
$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

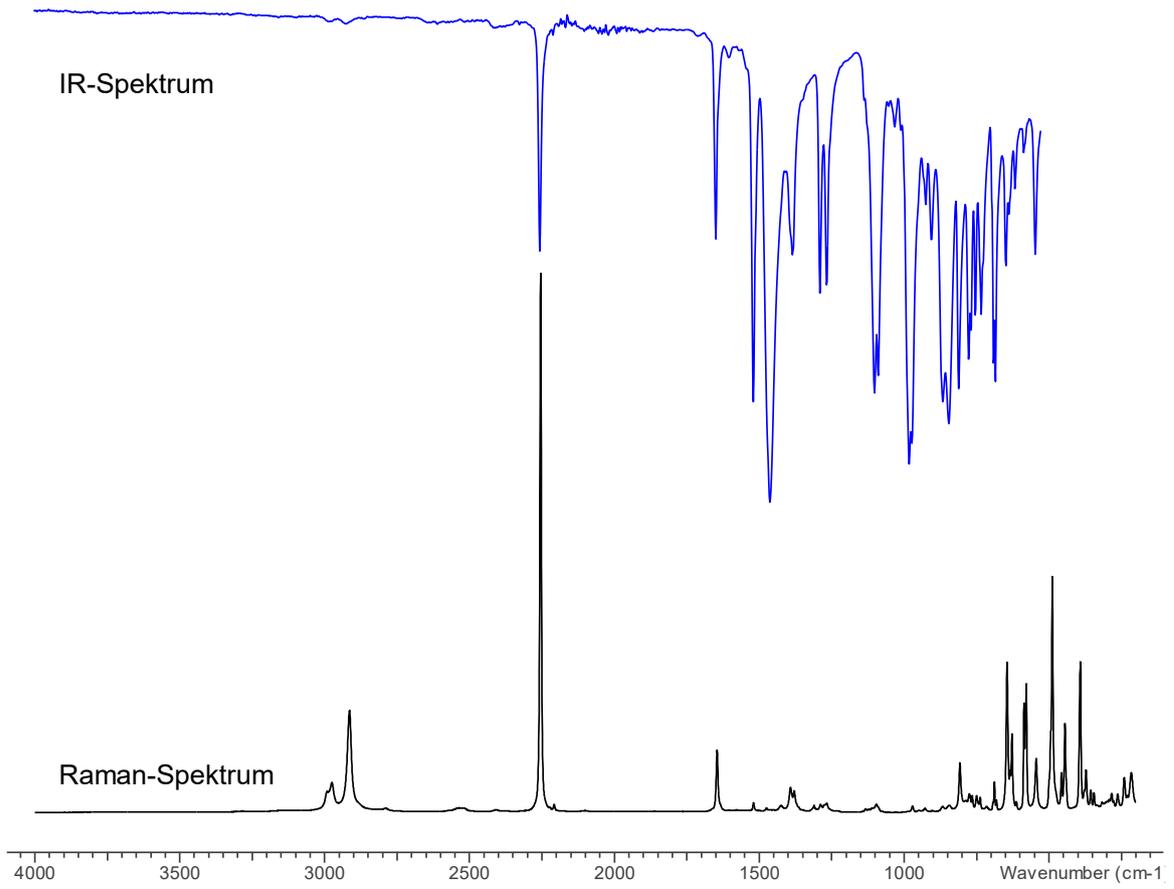


$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

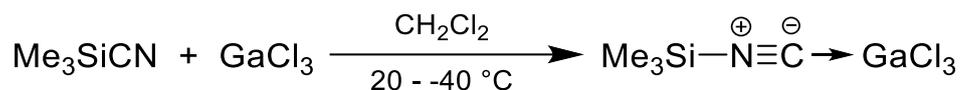


^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum





5.4.23 $\text{Me}_3\text{SiCN}-\text{GaCl}_3$ [247] (17Ga)

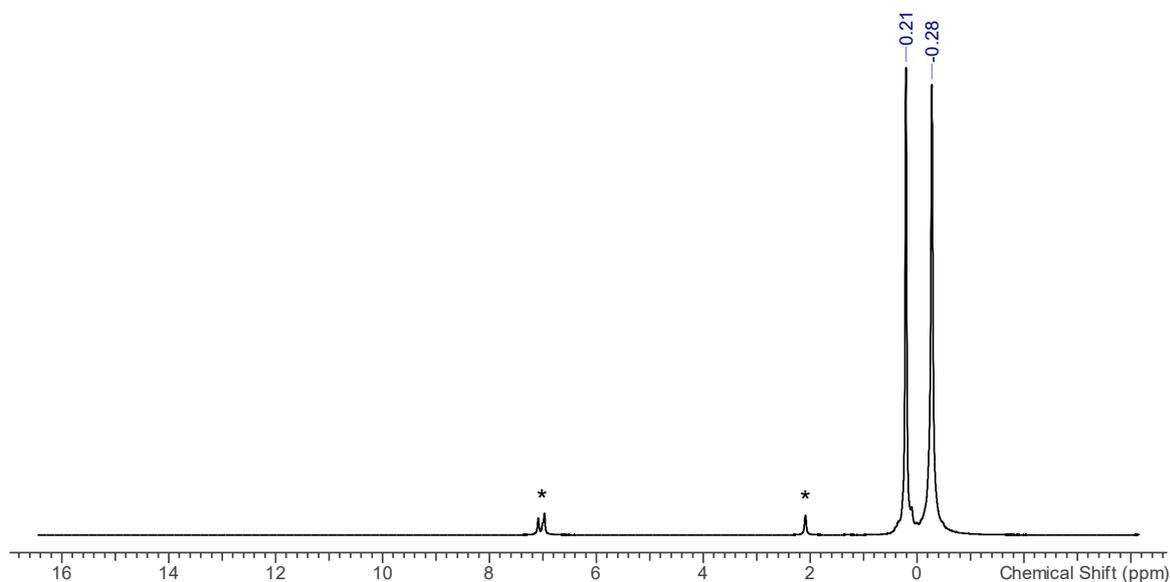


Galliumtrichlorid GaCl_3 (182 mg, 1.03 mmol) wird in CH_2Cl_2 (2 mL) gelöst. Es bildet sich eine leicht gelbe Lösung. Durch die Zugabe von Trimethylsilylcyanid Me_3SiCN (103 mg, 1.04 mmol) bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ entfärbt sich die Lösung innerhalb weniger Sekunden. Durch langsames Abkühlen der Lösung von Raumtemperatur auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ kann die Bildung eines farblosen, kristallinen Niederschlags beobachtet werden, wobei es sich um $\text{Me}_3\text{SiCN}-\text{GaCl}_3$ handelt.

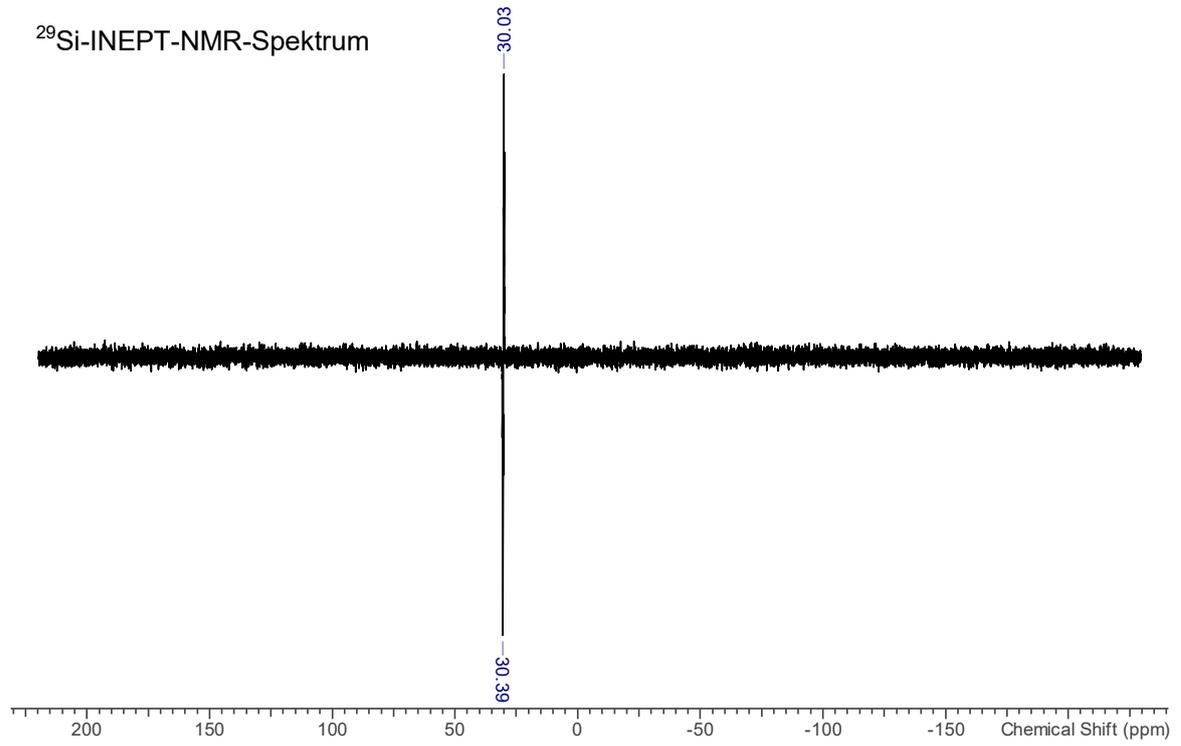
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SiNGaCl}_3$ ($275.29\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): $^1\text{H-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 300.13 MHz): $\delta = -0.28$ (s), 0.21 (s). $^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 59.63 MHz): $\delta = 30.2$ (dec, SiCH_3 , $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.5\text{ Hz}$).

Spektren A37: NMR-Spektrum von $\text{Me}_3\text{SiNC}-\text{GaCl}_3$ in Toluol- d_8 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, eine eindeutige Zuordnung wurde nicht getroffen).

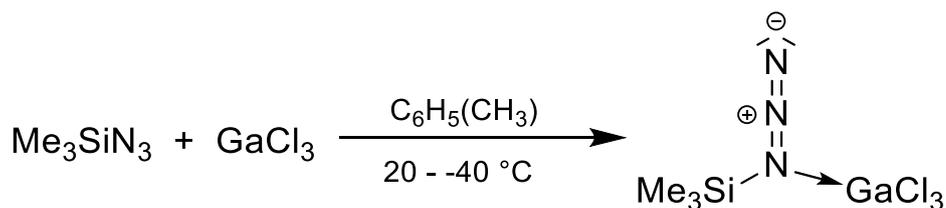
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum



²⁹Si-INEPT-NMR-Spektrum



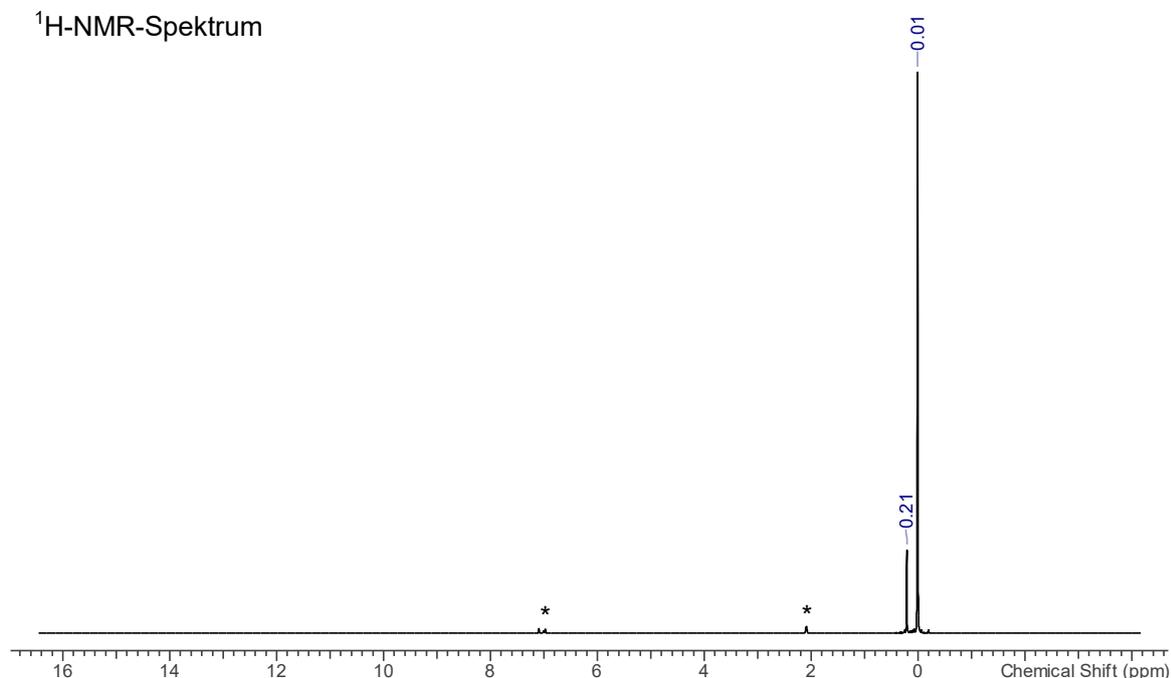
5.4.24 $\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-GaCl}_3$ (1,1-Isomer)^[249] (19Ga)



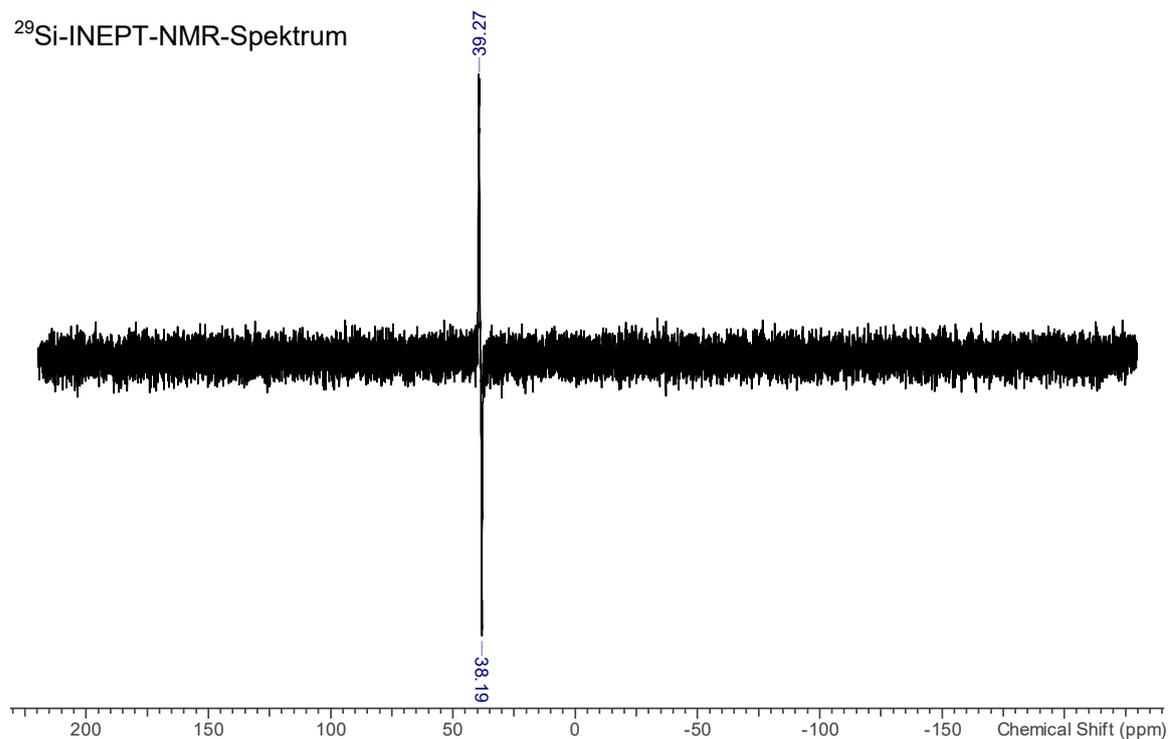
Galliumtrichlorid GaCl_3 (180 mg, 1.02 mmol) wird in Toluol (1 mL) gelöst. Es bildet sich eine leicht gelbe Lösung. Durch die Zugabe von Trimethylsilylazid Me_3SiN_3 (132 mg, 1.15 mmol) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ entfärbt sich die Lösung innerhalb weniger Sekunden. Durch langsames Abkühlen der Lösung von Raumtemperatur auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$, kann die Bildung eines farblosen, kristallinen Niederschlags beobachtet werden, wobei es sich um $\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-GaCl}_3$ handelt.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{SiN}_3\text{GaCl}_3$ ($291.29\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): $^1\text{H-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 300.13 MHz): $\delta = 0.01$ (s), 0.21 (s). $^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 59.63 MHz): $\delta = 38.7$ (m, SiCH_3).

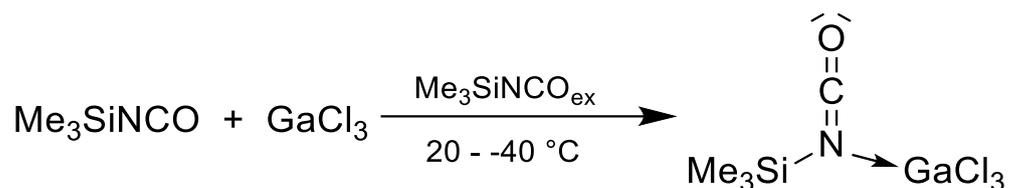
Spektren A38: NMR-Spektrum von $\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-GaCl}_3$ in Toluol- d_8 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, eine eindeutige Zuordnung wurde nicht getroffen).



²⁹Si-INEPT-NMR-Spektrum



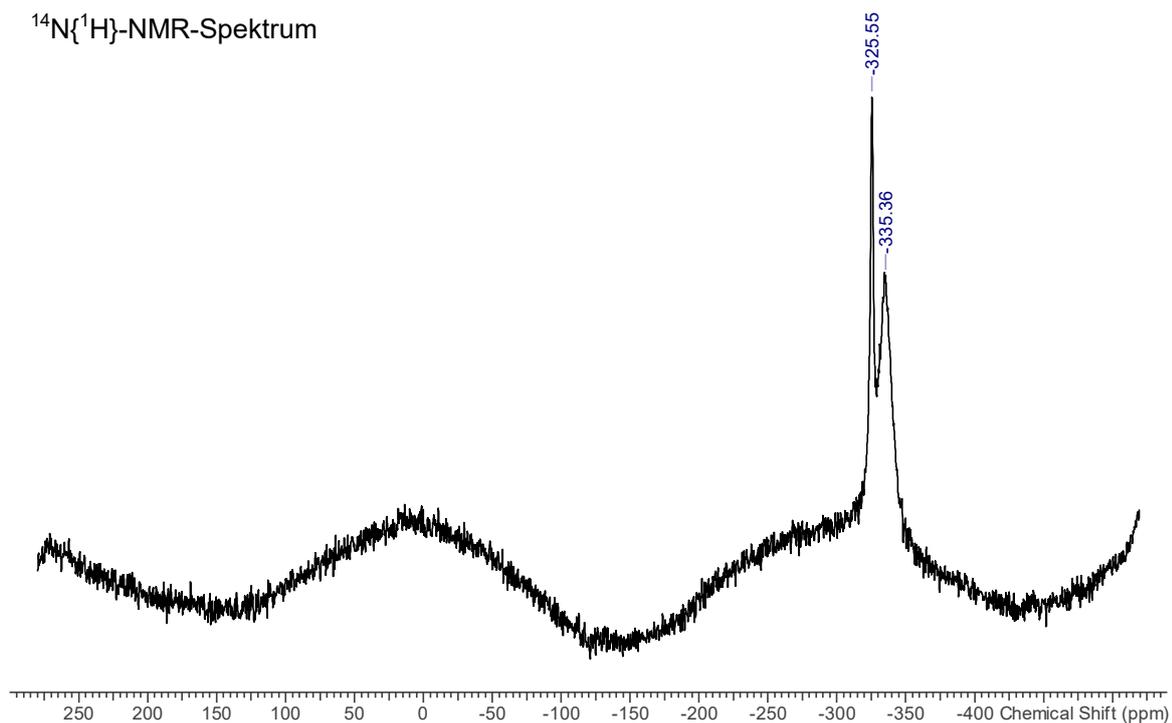
5.4.25 $\text{Me}_3\text{SiNCO-GaCl}_3$ (1,1-Isomer) (20Ga)



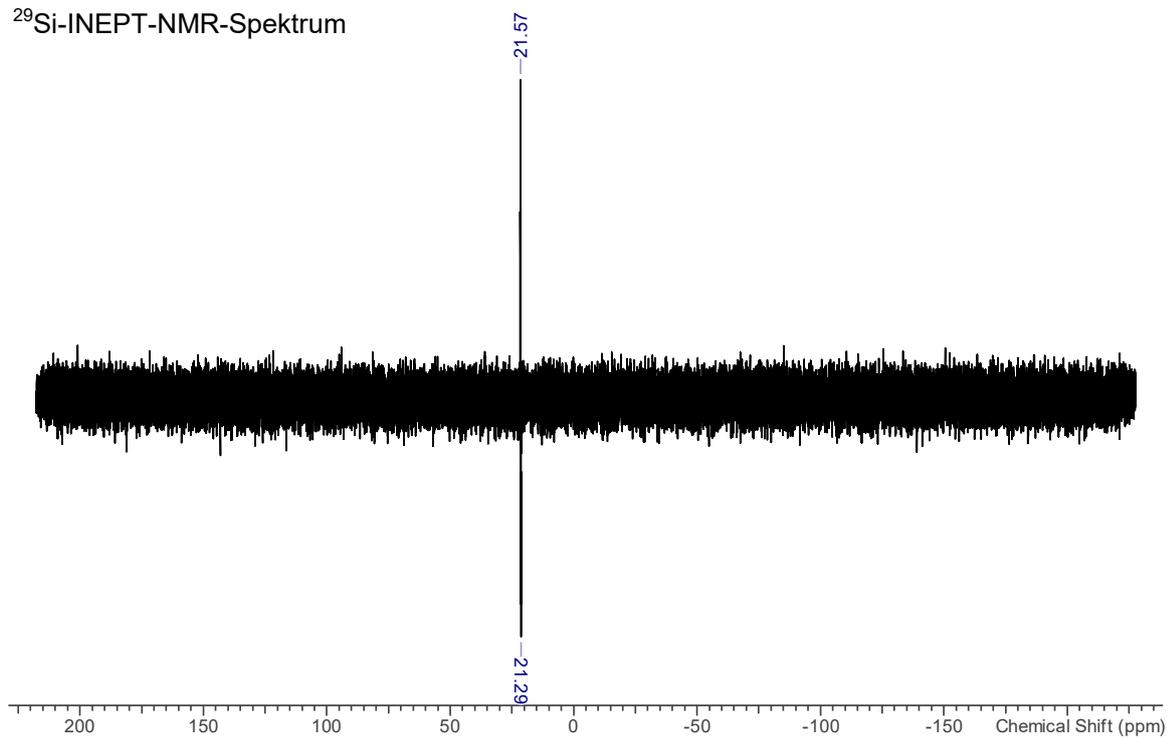
Zu Galliumtrichlorid GaCl_3 (155 mg, 0.88 mmol) wird bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ ein Überschuss an Trimethylsilylisocyanat Me_3SiNCO (0.2 mL) gegeben. Durch auftauen auf Umgebungstemperatur löst sich das GaCl_3 innerhalb 10 Minuten vollständig auf. Durch langsames Abkühlen der entgasen Lösung auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Können nach einiger Zeit Kristalle erhalten werden, welche sich für Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. Die Kristalle zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{GaNOSi}$ ($291.29\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): $^1\text{H-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 500.13 MHz): $\delta = -0.17$ (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 122\text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 7\text{ Hz}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 125.8 MHz): $\delta = -0.7$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 60\text{ Hz}$), 137.1 (s, NCO). $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 36.1 MHz): $\delta = -335.4$ (br, 1N, NCO, $\Delta\nu_{1/2} = 430\text{ Hz}$), -325.6 (br, 1N, NCO, $\Delta\nu_{1/2} = 510\text{ Hz}$). $^{15}\text{N-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 50.7 MHz): $\delta = -327.1$ (s, NCO). $^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 99.4 MHz): $\delta = 6.0$ (dec, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 7\text{ Hz}$). **Raman** (532 nm, 13.5 mW, 10 s, 30 Akk., $25\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 2977 (1), 2911 (5), 2326 (1), 2253 (1), 2240 (1), 1537 (1), 1460 (0), 1398 (1), 1324 (1), 1317 (6), 1258 (1), 1215 (1), 996 (1), 803 (1), 772 (1), 712 (1), 636 (2), 609 (1), 431 (1), 394 (10), 365 (5), 280 (6).

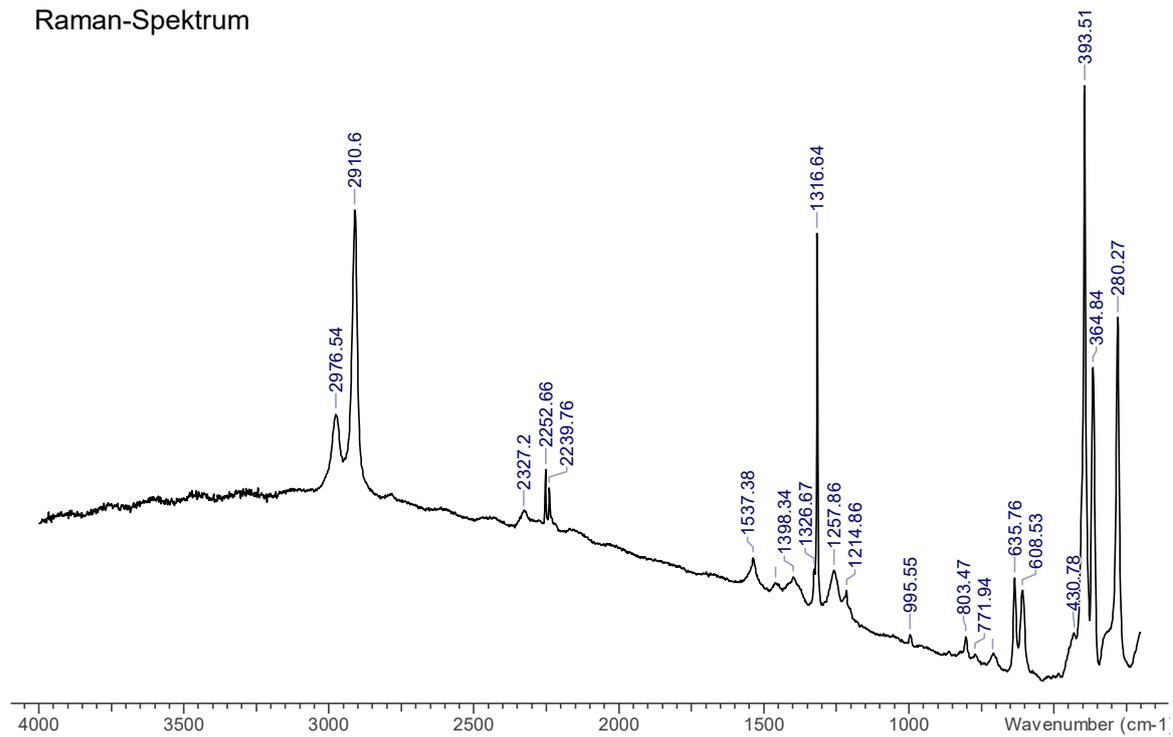
$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



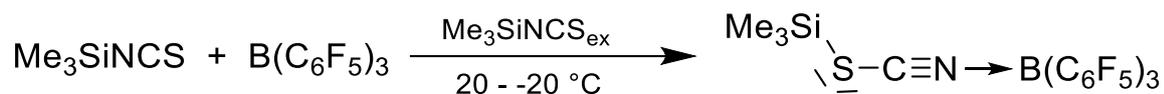
^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum



Raman-Spektrum



5.4.26 $\text{Me}_3\text{SiSCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,3-Isomer) (27B)



Tris(pentafluorphenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (256 mg, 0.50 mmol) wird in Trimethylsilylthiocyanat Me_3SiNCS (1.02 mg, 7.75 mmol, ~1.2 mL) gelöst. Die Lösung wird entgast und anschließend lange bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Dabei können Kristalle erhalten werden, welche sich für Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. Der Überstand wird verworfen und die Kristalle getrocknet (1 h, $25\text{ }^\circ\text{C}$, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar), wodurch Trimethylsilylthiocyanat-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt $\text{Me}_3\text{SiSCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,3-Isomer) erhalten wird (72 mg, 0.11 mmol, 22 %). Das isolierte Produkt ist nicht lange bei Raumtemperatur stabil und zersetzt sich mit einer gelblichen Verfärbung. In der Elementaranalyse liegt das Addukt im Verhältnis 2:1 mit dem Boran vor. Im NMR ist eine hohe Dynamik zu beobachten und es handelt sich um ein sehr labiles Addukt, sodass $\text{Me}_3\text{SiSCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,3-Isomer) und das $\text{Me}_3\text{SiNC}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ beobachtet werden kann, was ebenfalls durch eine gelbe Verfärbung der Reaktionslösung zu erkennen ist.

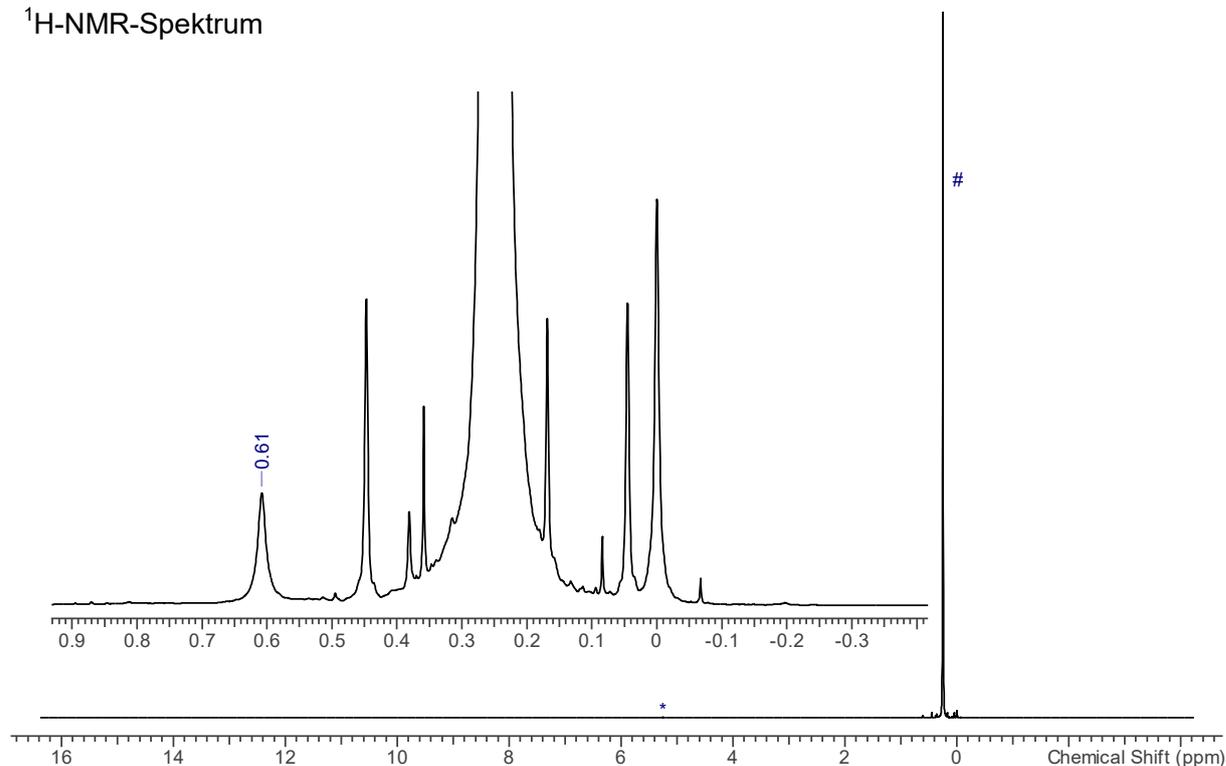
$\text{C}_{22}\text{H}_9\text{BF}_{15}\text{NSSi}$ ($643.2587\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): **Smp.** $108\text{ }^\circ\text{C}$. **EA** ber. (gef.), %: C, 41.41 (42.29); H, 1.01 (1.04); N, 1.56 (1.44); S, 3.57 (3.87). **$^1\text{H-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.60$ (br, 9H, CH_3). **$^{11}\text{B-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 96.29 MHz): $\delta = -10.7$ (br, $\text{Me}_3\text{SiSCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\Delta\nu_{1/2} = 75\text{ Hz}$) -22.2 (br, $\text{Me}_3\text{SiNC}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\Delta\nu_{1/2} = 75\text{ Hz}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): $\delta = 0.5$ (s, NCSiCH_3), 1.8 (s, NCSSiCH_3), 114.5 (br, *ipso*- C_6F_5), 137.7 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 249\text{ Hz}$), 141.1 (dm, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 251\text{ Hz}$), 145.1 (br, CN), 148.4 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 245\text{ Hz}$). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 282.40 MHz): $\delta = -162.5$ (m, 6F, *m*-CF (Me_3SiNCS), $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 249\text{ Hz}$), -162.1 (m, 6F, *m*-CF (Me_3SiNC), $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 249\text{ Hz}$), -157.4 (m, 3F, *p*-CF (Me_3SiNCS), $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 251\text{ Hz}$), -157.2 (m, 3F, *p*-CF (Me_3SiNC), $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 251\text{ Hz}$), -133.1 (m, 6F, *o*-CF (Me_3SiNCS), $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 245\text{ Hz}$), -132.7 (m, 6F, *o*-CF (Me_3SiNC), $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 245\text{ Hz}$). **$^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 59.63 MHz): $\delta = 20.7$ (dec, CNSiCH_3 , $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 7.4\text{ Hz}$), 46.7 (dec, SCNSiCH_3 , $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 7.4\text{ Hz}$). **IR** (ATR, 32 Scans, $25\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 569 (m), 577 (m), 592 (m), 619 (m), 633 (m), 665 (m), 679 (m), 739 (m), 773 (m), 798 (m), 835 (m), 854 (m), 968 (s), 1097 (s), 1259 (m), 1284 (m), 1381 (m), 1456 (vs), 1518 (s), 1601 (m), 1645 (m), 2015 (w), 2056 (w), 2094 (m), 2154 (w), 2173 (w), 2187 (w), 2197 (w), 2212 (w), 2245 (w), 2966 (w), 3304 (w), 3552 (w), 3676 (w). **Raman** (633 nm,

8 mW, 15 s, 20 Akk., 25 °C, cm^{-1}): 2975 (1), 2913 (1), 2541 (1), 2245 (10), 2214 (1), 2197 (1), 2196 (1), 1649 (1), 1521 (1), 1385 (1), 1315 (1), 1274 (1), 1262 (1), 1115 (1), 951 (1), 832 (1), 774 (1), 763 (1), 741 (1), 711 (1), 681 (1), 666 (1), 624 (3), 591 (1), 578 (4), 511 (1), 491 (5), 473 (1), 447 (3), 411 (2), 391 (3), 373 (2), 355 (1), 351 (1), 321 (1), 294 (1), 285 (1), 276 (1), 261 (1), 247 (1), 234 (1), 211 (1). **MS** (Cl^+ , m/z (%)): 106 (7) $[\text{Me}_3\text{Si-S-H}]^+$, 132 (100) $[\text{Me}_3\text{Si-SCN-H}]^+$, 163 (10) $[\text{Me}_3\text{Si-NCS-SiMe}_2]^+$, 204 (52) $[\text{Me}_3\text{Si-NCS-SiMe}_3]^+$, 262 (17) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{-NCS-C}(\text{CH}_3)_3]^+$, 550 (7) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SCN-BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$.

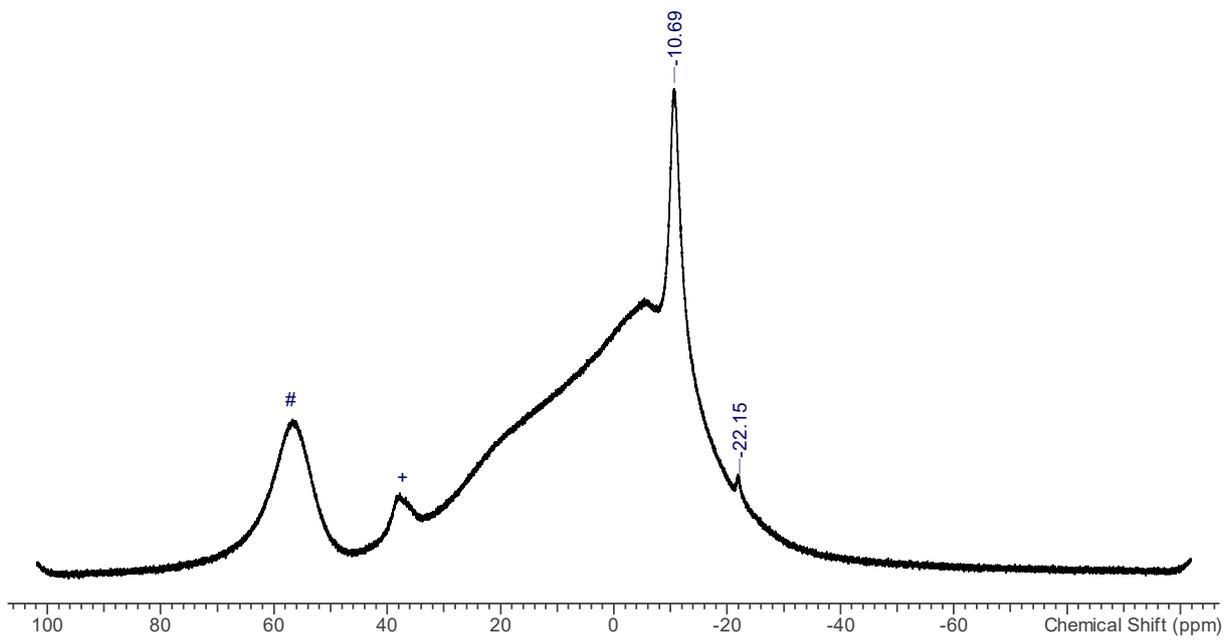
* an Luft gemessen, mögliche Hydrolyse (Signale $> 3300 \text{ cm}^{-1}$)

Spektren A40: NMR- und Raman-Spektrum von $\text{Me}_3\text{SiSCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,3-Isomer) in CD_2Cl_2 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, undefinierte Verunreinigungen sind mit einem Plus markiert, Edukte $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und Me_3SiNCS mit einer Raute markiert).

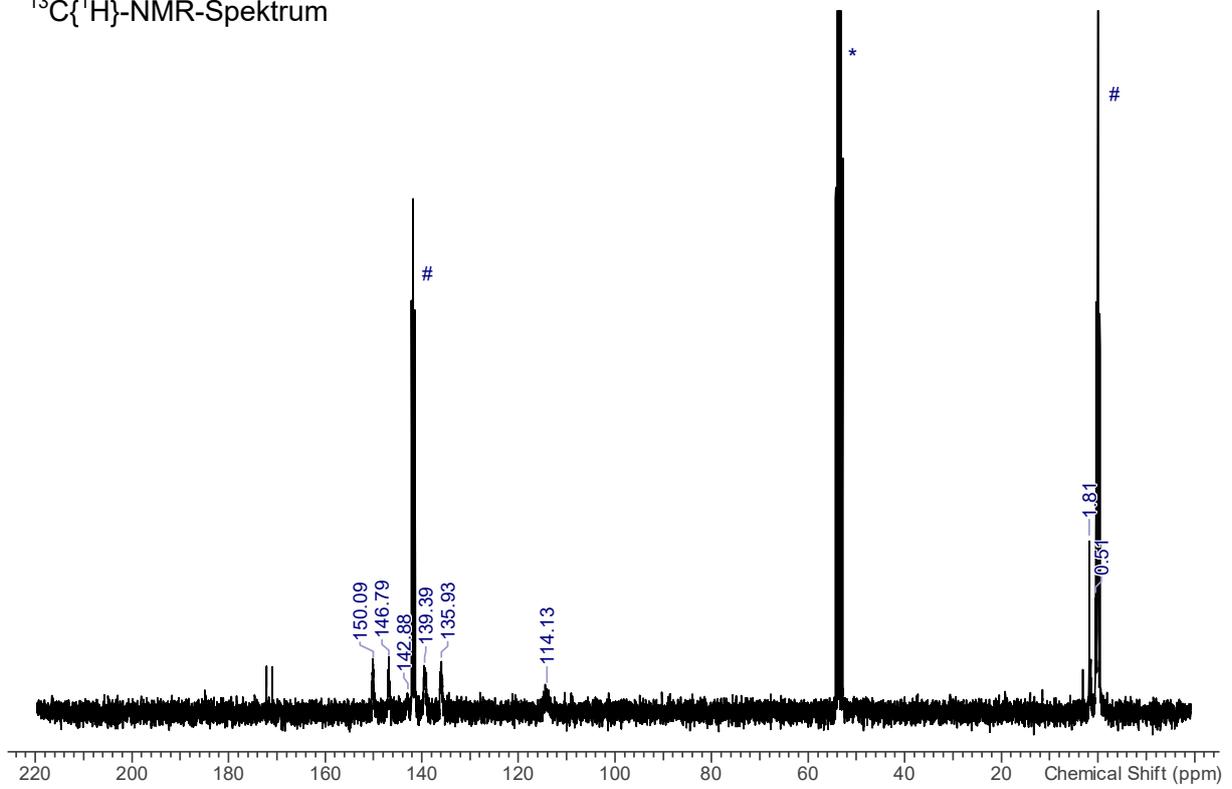
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum



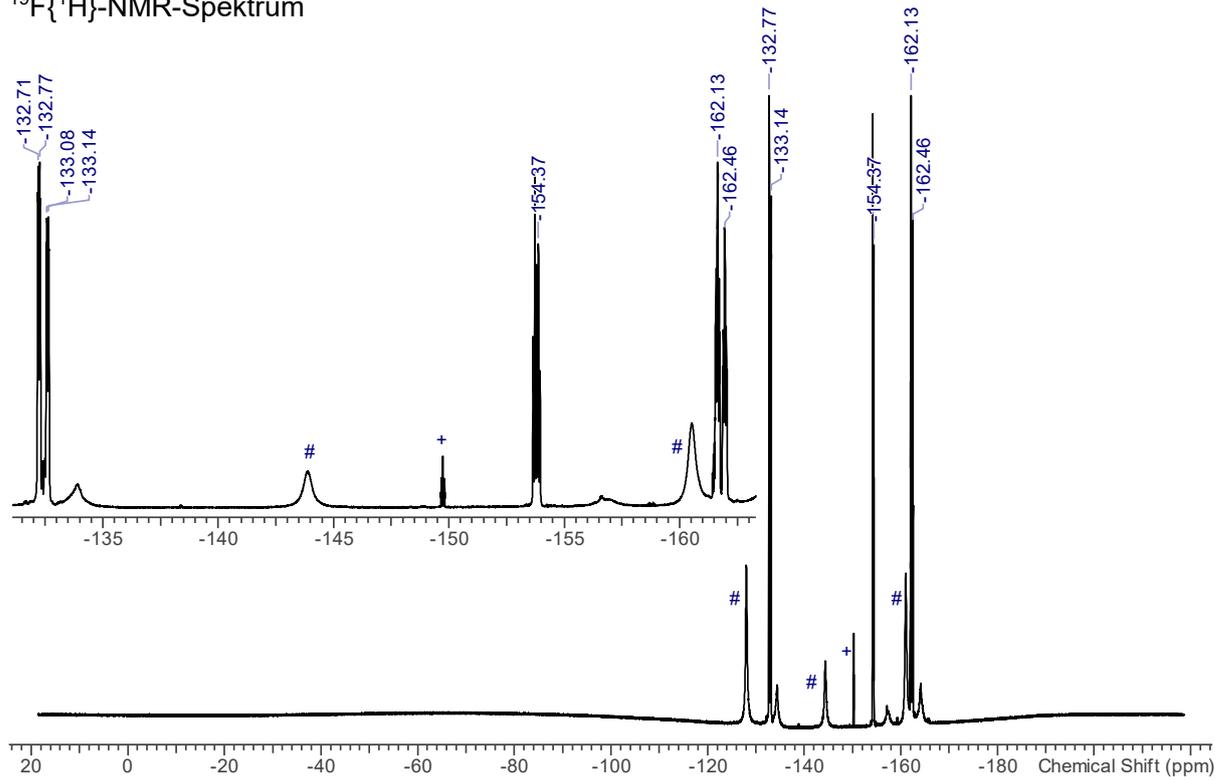
^{11}B -NMR-Spektrum



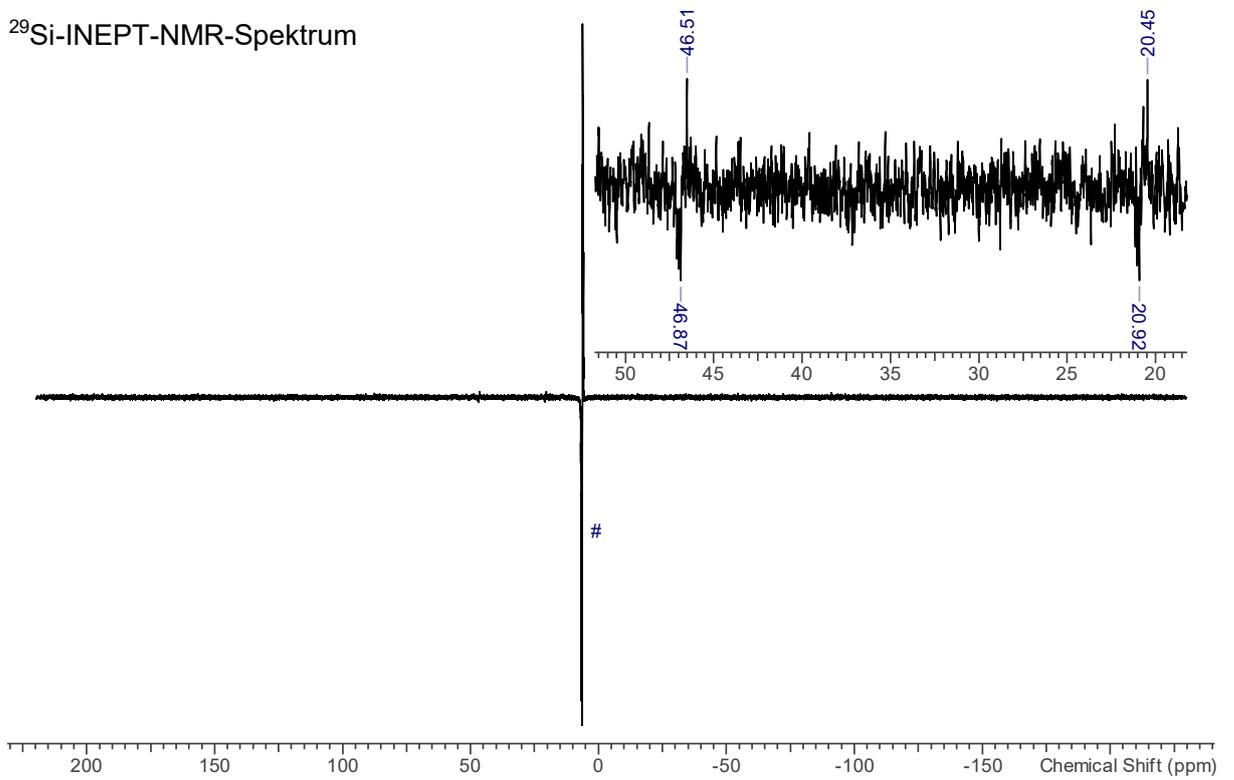
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

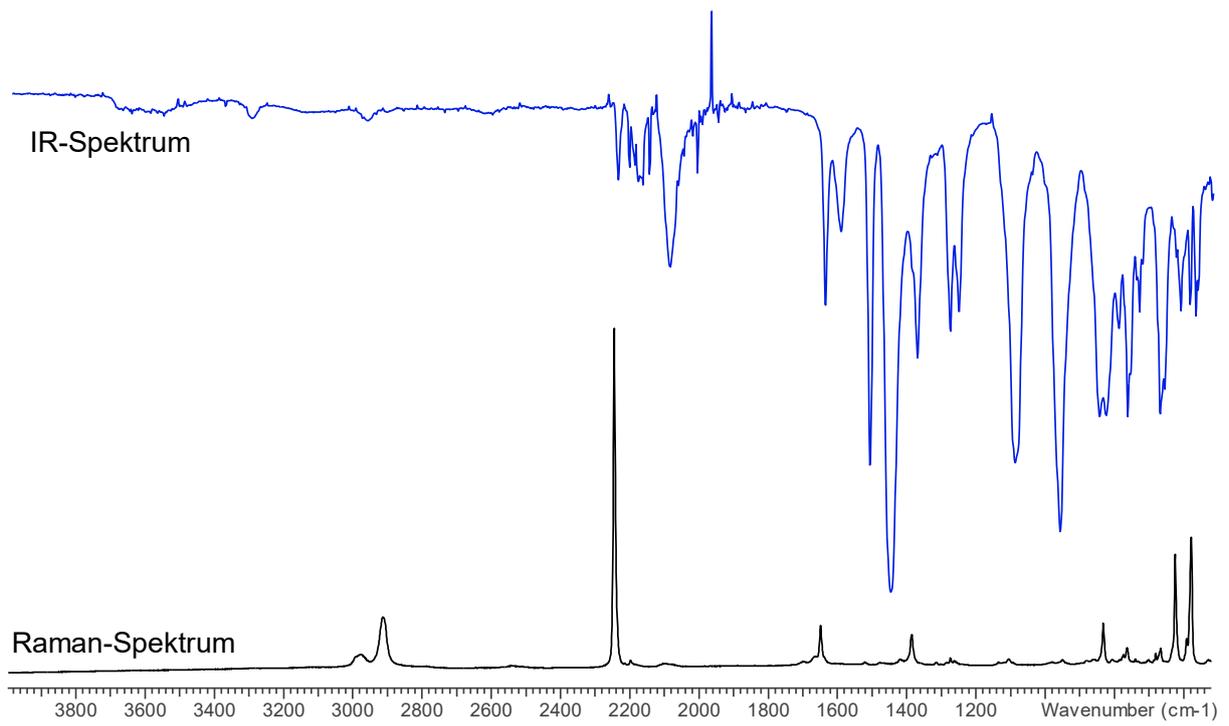


$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

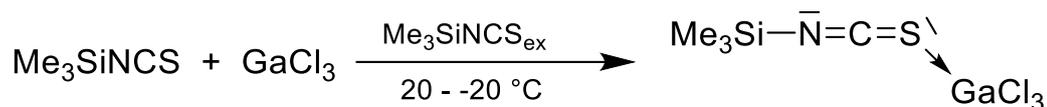


^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum





5.4.27 $\text{Me}_3\text{SiNCS}-\text{GaCl}_3$ (1,3-Isomer) (25Ga)

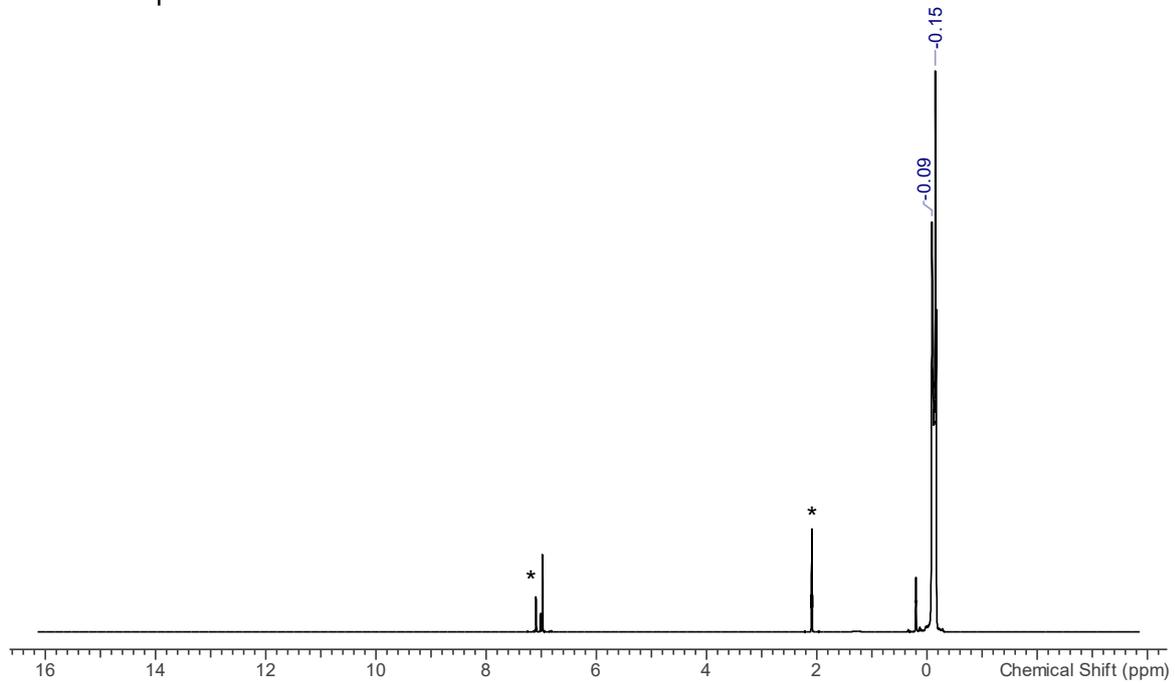


Galliumtrichlorid GaCl_3 (180 mg, 1.05 mmol) wird in CH_2Cl_2 (0.5 mL) gelöst. Die entgaste Lösung wird auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Trimethylsilylisothiocyanat Me_3SiNCS (135 mg, 1.03 mmol) mittels μL -Spritze zu der Lösung gegeben. Durch langsames Abkühlen der Lösung auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ können Kristalle erhalten werden, welche sich für Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. Die Kristalle zersetzen sich innerhalb weniger bei Temperaturen oberhalb von $0\text{ }^\circ\text{C}$.

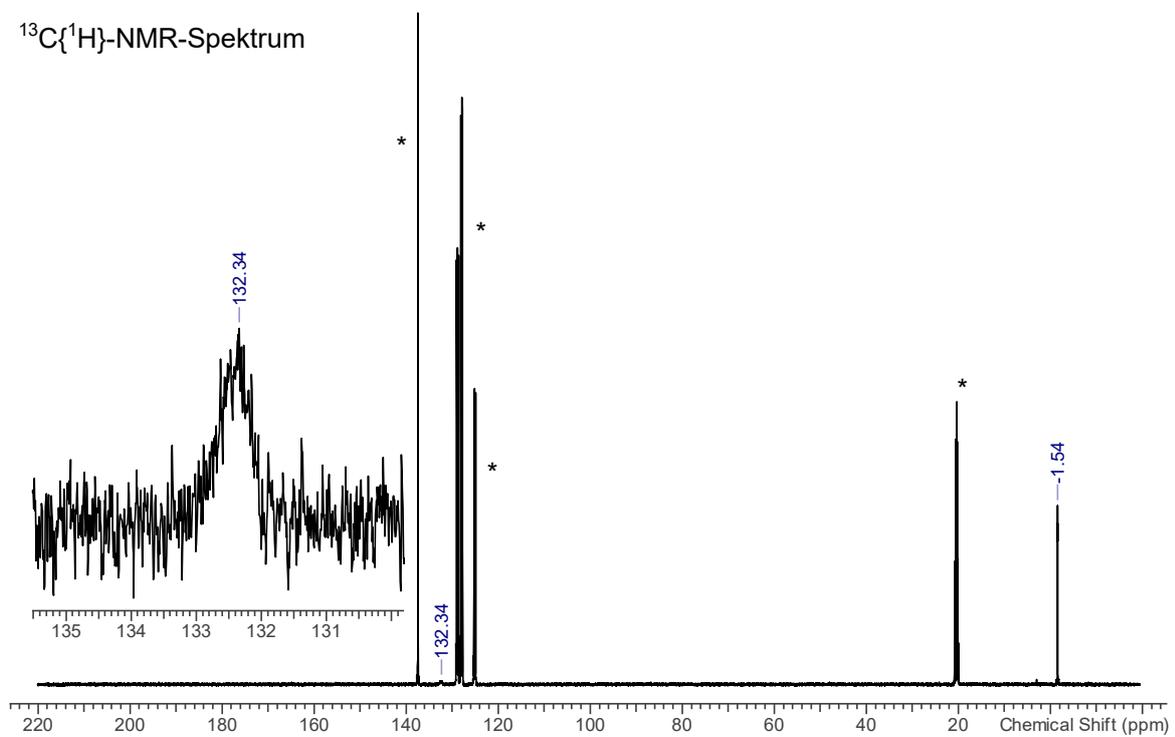
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{GaNSSi}$ ($307.36\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): $^1\text{H-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 500.13 MHz): $\delta = -0.15$ (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}-\text{Ga}$), -0.09 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCS}-\text{Ga}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 125.8 MHz): $\delta = -1.5$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 60\text{ Hz}$), 132.3 (s, NCS). $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 36.1 MHz): $\delta = -223.1$ (s, 1N, NCS, $\Delta\nu_{1/2} = 90\text{ Hz}$), -204.4 (br, 1N, NCS, $\Delta\nu_{1/2} = 360\text{ Hz}$). $^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 99.4 MHz): $\delta = 22.8$ (dec, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 7\text{ Hz}$). **Raman** (532 nm, 13.5 mW, 10 s, 20 Akk., $25\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 2969 (2), 2906 (8), 2782 (1), 2174 (8), 1421 (1), 1391 (1), 1275 (1), 1264 (1), 867 (1), 772 (1), 713 (0), 631 (7), 492 (1), 389 (2), 356 (10), 296 (2), 266 (2), 252 (2), 210 (2).

Spektren A41: NMR- und Raman-Spektrum von $\text{Me}_3\text{SiNCS-GaCl}_3$ (1,3-Isomer) in Toluol-d_8 (Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, undefinierte Verunreinigungen sind mit einem Plus markiert, $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR zwei Signale beobachtet).

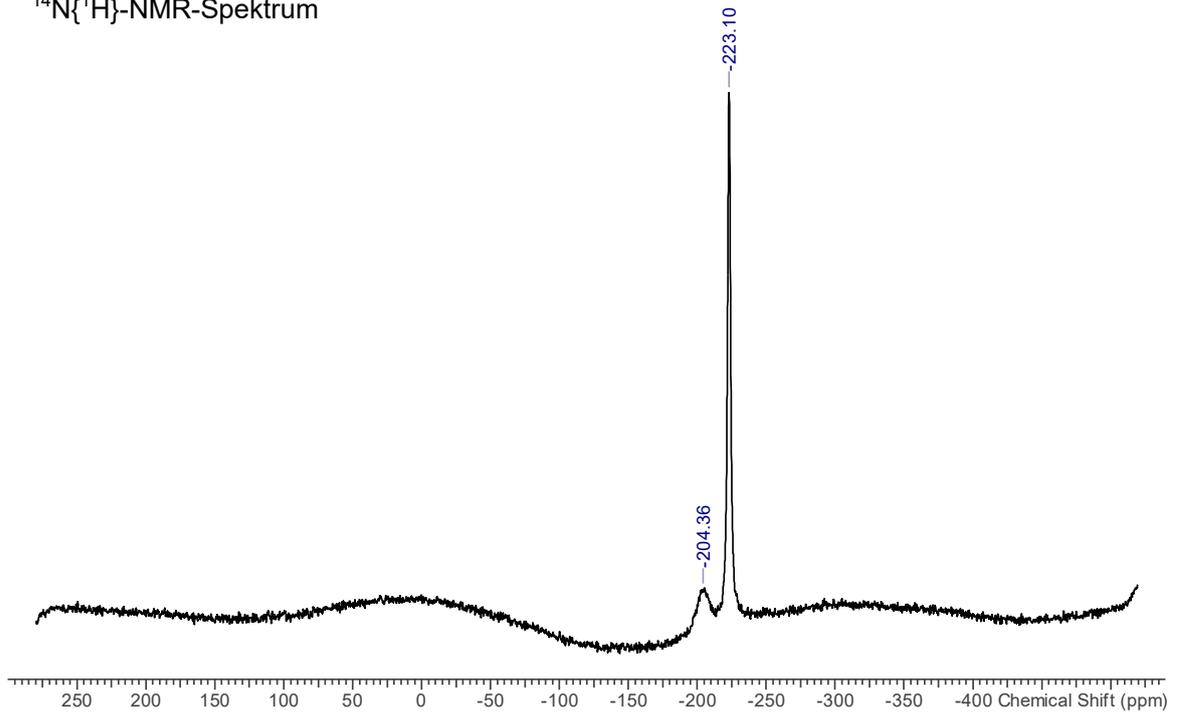
^1H -NMR-Spektrum



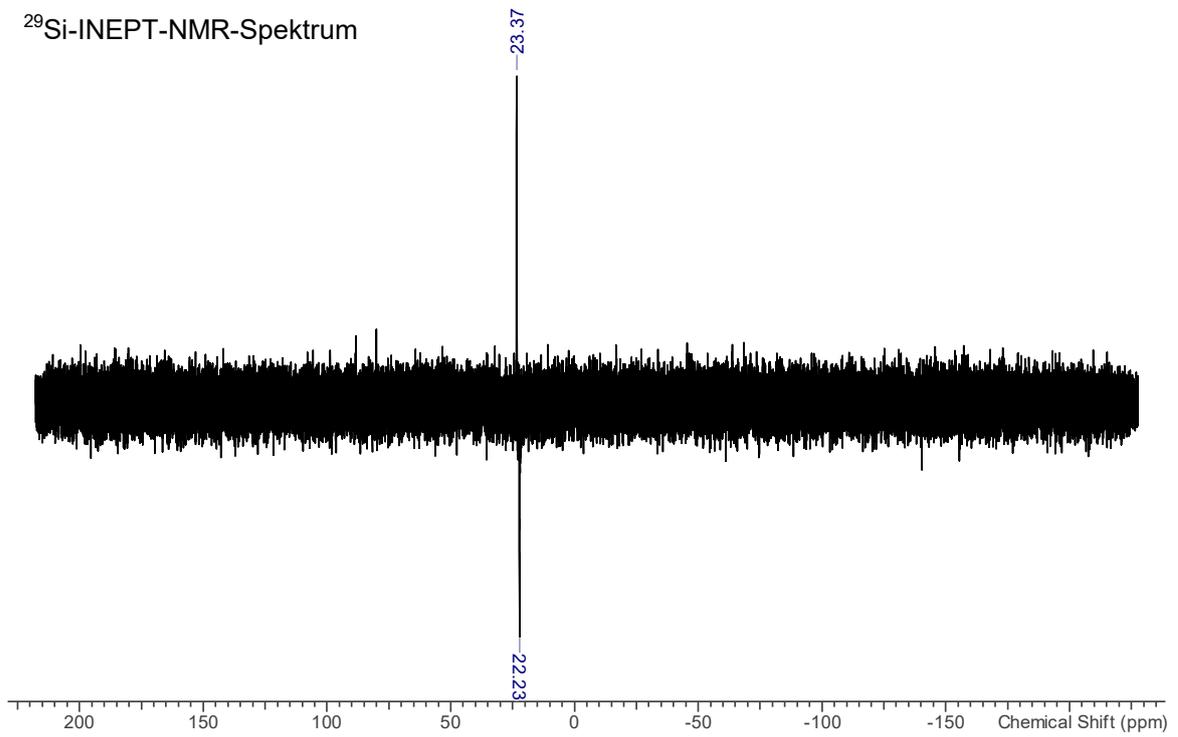
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



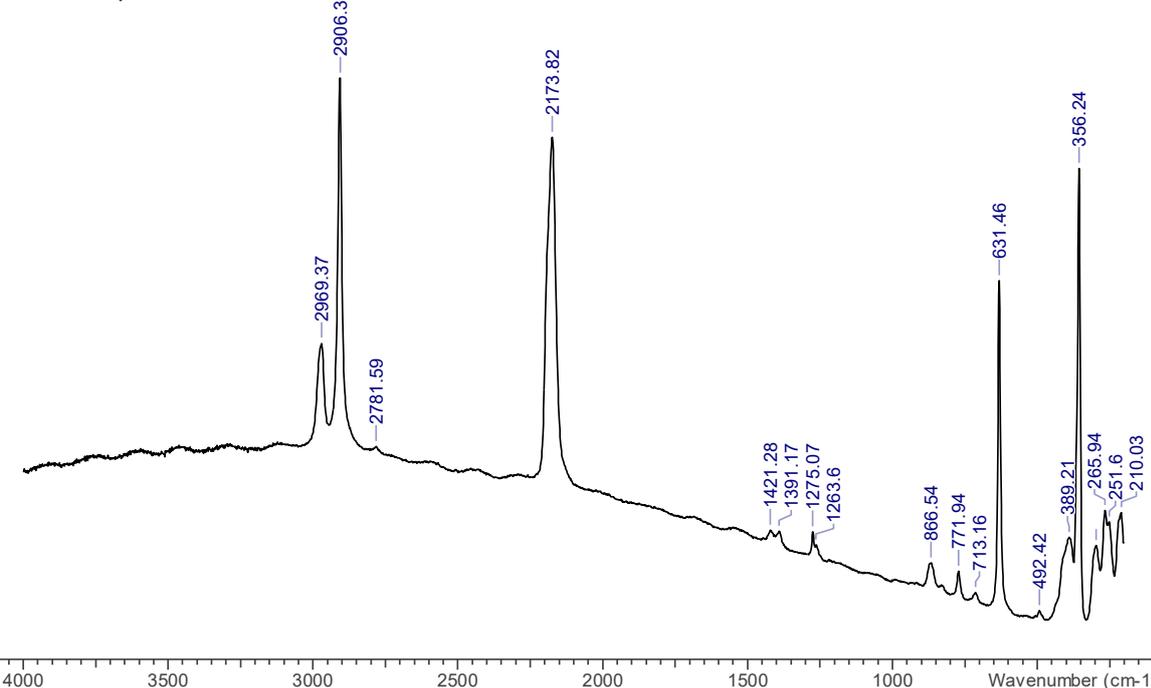
$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



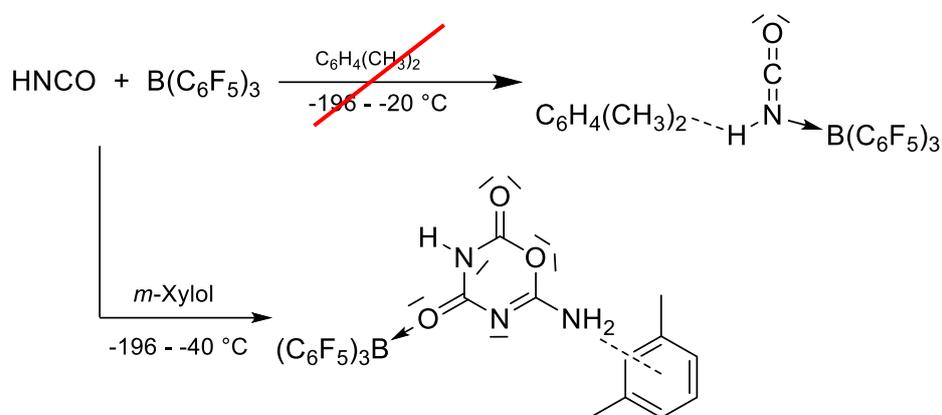
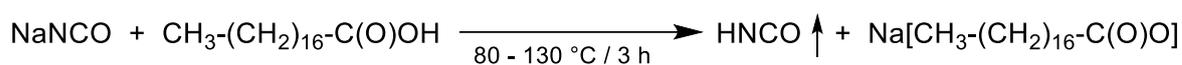
^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum



Raman-Spektrum



5.4.28 *m*-Xylol···(HNCO)₃–B(C₆F₅)₃ (11)



Tris(pentafluorophenyl)boran B(C₆F₅)₃ (250 mg, 0.49 mmol) wird in *m*-Xylol (1.5 mL) suspendiert und die Mischung entgast. HNCO wird wie in Abschnitt 5.3.6 beschrieben hinzugefügt (NaNCO 99 mg, 1.52 mmol; Stearinsäure 996 mg, 3.50 mmol). Nach der Zugabe von HNCO wird der Reaktionskolben entfernt und auf –40 °C aufgewärmt, wodurch die Bildung einer trüben Lösung beobachtet wird. Die Reaktionsmischung wird bei –40 °C gehalten, wodurch die Bildung von farblosen Kristallen beobachtet wird. Die Kristalle können durch die Zuhilfenahme einer Tieftemperaturvorrichtung selektiert und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalytik untersucht werden. Die Analyse ergab, dass es sich bei den Kristallen um das *m*-Xylol Solvat des unsymmetrisch trimerisiertes Cyanursäurederivat-Tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt handelt C₆H₄(CH₃)₂···(HNCO)₃–B(C₆F₅)₃. Da das Addukt sehr labil ist, wird selbst bei niedriger Temperatur bereits die Bildung eines weißen Polymers und eine Gasentwicklung beobachtet. Die Bestimmung der Ausbeute und die Aufnahme weiterer Analytik war daher nicht möglich.

5.4.29 [Na@15-Krone-5][OCN-B(C₆F₅)₃]

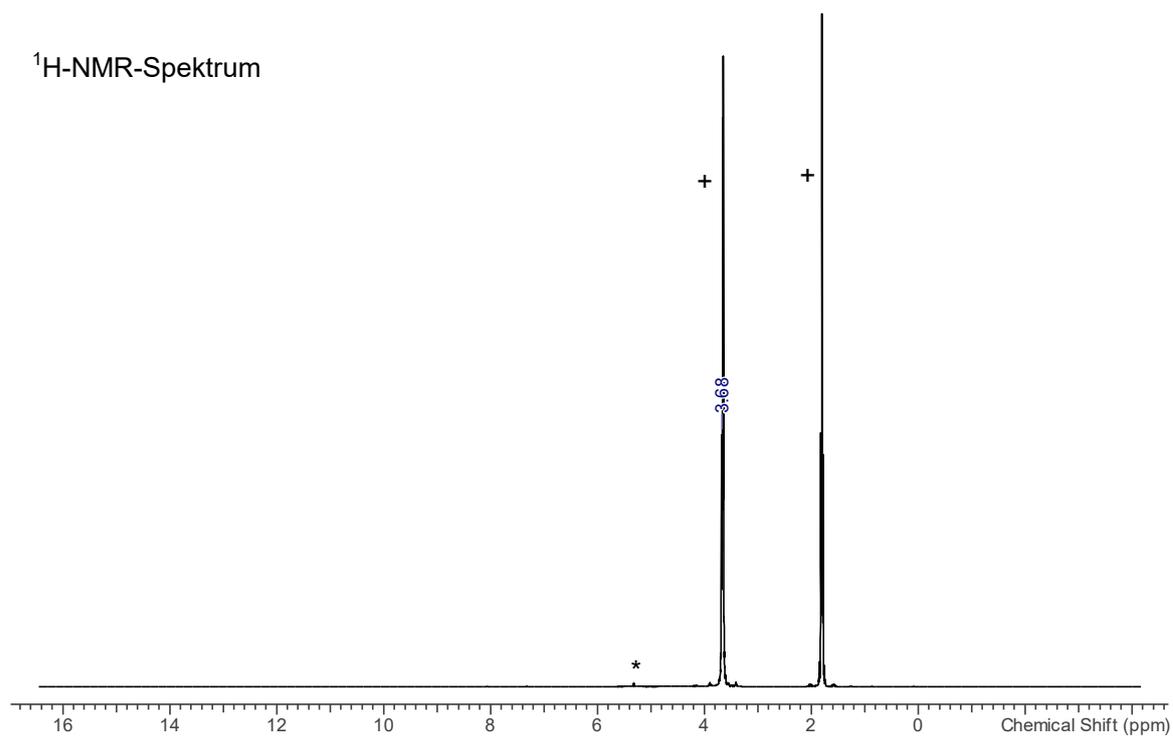


Tris(pentafluorphenyl)boran B(C₆F₅)₃ (403 mg, 0.78 mmol) und Natriumcyanat NaOCN (56 mg, 0.78 mmol) werden in THF (1.5 mL) suspendiert. Nach der Zugabe des 15-Krone-5-Ethers (176 mg, 0.78 mmol) mittels Spritze bei Raumtemperatur wird die Bildung einer klaren, leicht braunen Lösung beobachtet. Mittels NMR-spektroskopischer Methoden konnte die Bildung zweier vierbindiger Bor-Verbindungen nachgewiesen werden. Es ist naheliegend das es sich dabei um [Na@15-Krone-5][OCN-B(C₆F₅)₃] und [Na@15-Krone-5][NCO-B(C₆F₅)₃] handelt.

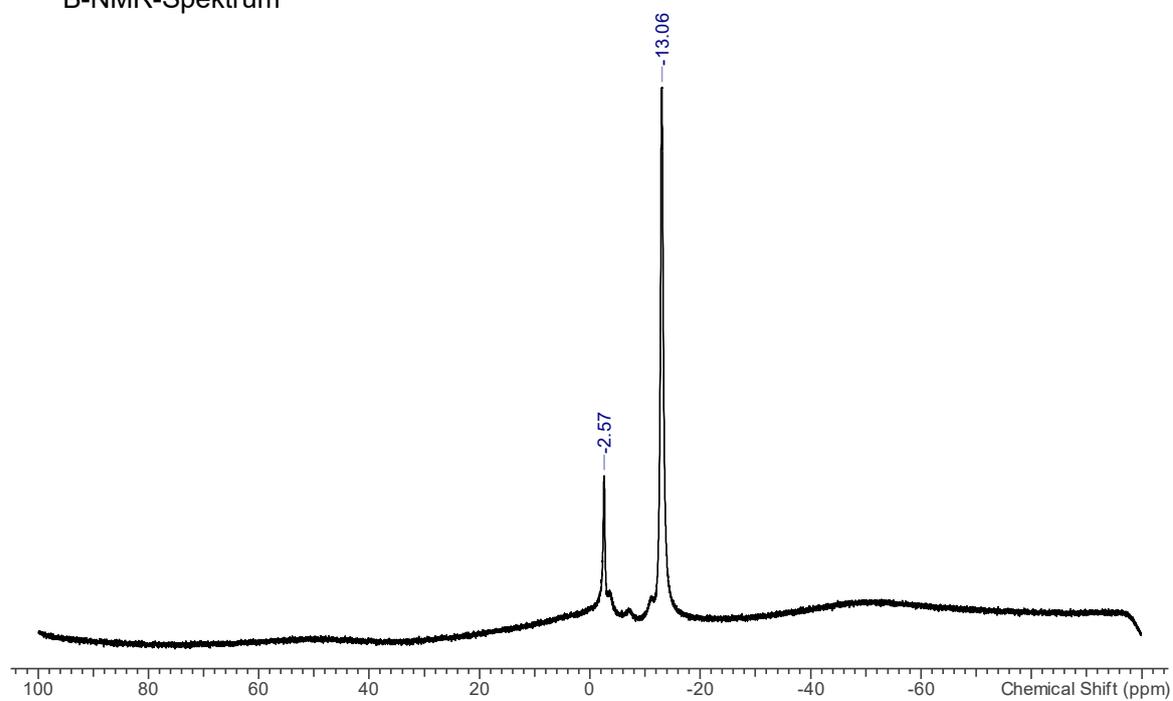
C₂₉H₂₀BF₁₅NNaO₆ (797.26 g·mol⁻¹): ¹H-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 3.68 (s, 20H, CH₂-O). ¹¹B-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 96.29 MHz): δ = -13.1 (br, OCN-B(C₆F₅)₃, Δν_{1/2} = 60 Hz), -2.6 (br, NCO-B(C₆F₅)₃, Δν_{1/2} = 40 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 75.47 MHz): δ = 69.4 (s, CH₂-O), 137.3 (dm, *m*-CF, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 246 Hz), 139.4 (dm, *p*-CF, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 247 Hz), 148.7 (dm, *o*-CF, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 240 Hz). ¹⁹F{¹H}-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 282.40 MHz): δ = δ = -166.9 (m, 6F, *m*-CF, ¹J(¹⁹F-¹³C) = 246 Hz), -162.5 (m, 3F, *p*-CF, ¹J(¹⁹F-¹³C) = 247 Hz), -135.2 (m, 6F, *o*-CF, ¹J(¹⁹F-¹³C) = 240 Hz).

Spektren A42: NMR-Spektrum von $[\text{Na}@15\text{-Krone-5}][\text{OCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ in CD_2Cl_2
(Lösungsmittelsignale sind mit einem Stern markiert, THF ist mit einem Plus markiert).

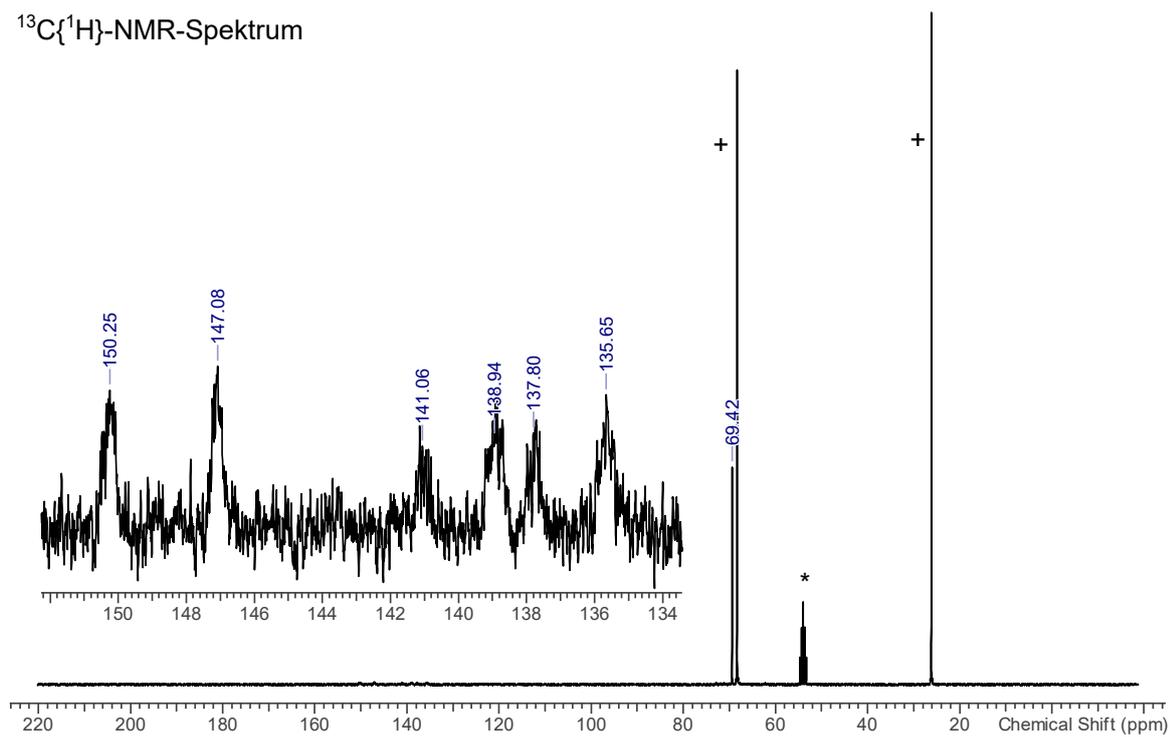
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$



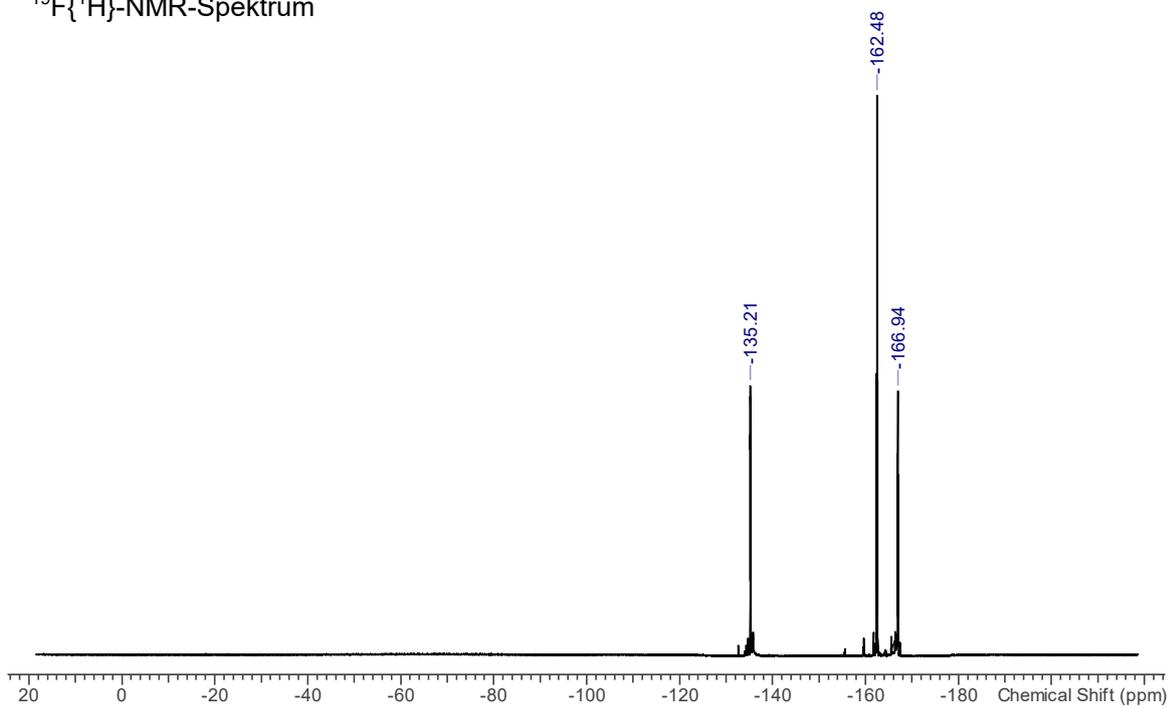
$^{11}\text{B-NMR-Spektrum}$



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum



5.5 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle A2: Kristallographische Daten von $\text{HCN}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot 0.44 \text{ HCN}$ (**2H·0.44HCN**).

HCN\cdotsHCN-B(C₆F₅)₃ · 0.44 HCN	
Chem. Formel	C _{20.44} H _{2.44} BF ₁₅ N _{2.44}
M [g·mol⁻¹]	578.01
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	22.905(2)
b [Å]	9.0253(4)
c [Å]	22.680(2)
α [°]	90
β [°]	112.672(2)
γ [°]	90
V [Å³]	4326.1(4)
Z	8
ρ [g·cm⁻³]	1.775
μ [mm⁻¹]	0.20
λ_{MoKα} [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	60685
Unabhängige Reflexe	5482
Reflexe mit I > 2σ(I)	3662
R_{int.}	0.104
F(000)	2258
R₁ (R[F² > 2σ(F²)])	0.054
wR₂ (F²)	0.109
Goof	1.08
Parameter	375
CCDC	1833448

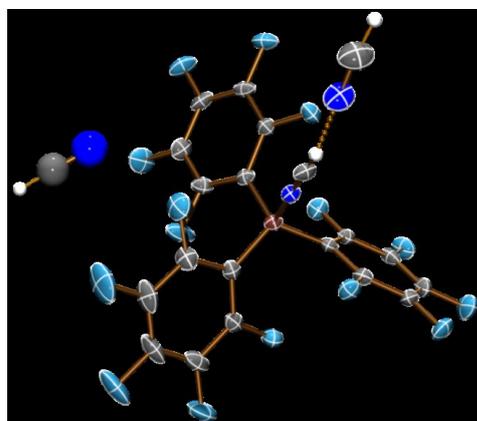


Abbildung A7: ORTEP-Darstellung von $\text{HCN}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot 0.44 \text{ HCN}$ (**2H·0.44HCN**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); HCN im Hohlraum nicht anisotrop verfeinert (Ball-and-Stick).

Tabelle A3: Kristallographische Daten von $\text{DCN}\cdots\text{DCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot 0.50 \text{ DCN}$ (**2D·0.5HCN**).

DCN\cdotsDCN-B(C₆F₅)₃ · 0.50 DCN	
Chem. Formel	C _{20.50} H _{2.50} BF ₁₅ N _{2.50}
M [g·mol⁻¹]	579.56
Farbe	farblos
Kristallsystem	monklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	22.899(2)
b [Å]	9.0312(5)
c [Å]	22.686(2)
α [°]	90
β [°]	112.694(3)
γ [°]	90
V [Å³]	4328.4(5)
Z	8
ρ [g·cm⁻³]	1.779
μ [mm⁻¹]	0.20
λ_{MoKα} [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	6171
Unabhängige Reflexe	6171
Reflexe mit I > 2σ(I)	4849
R_{int.}	0.056
F(000)	2264
R₁ (R[F² > 2σ(F²)])	0.059
wR₂ (F²)	0.127
Goof	1.19
Parameter	379
CCDC	1833449

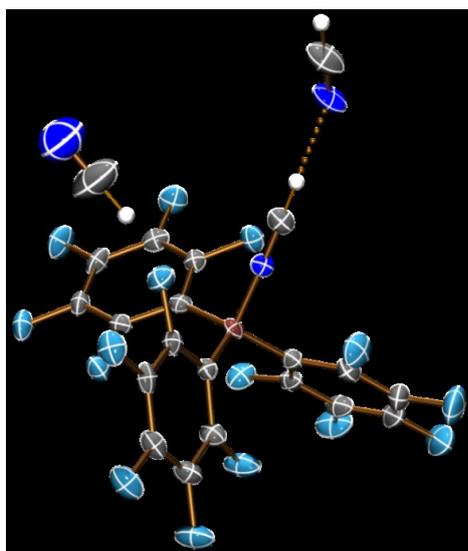


Abbildung A8: ORTEP-Darstellung von $\text{DCN}\cdots\text{DCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot 0.50 \text{ DCN}$ (**2D·0.5HCN**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A4: Kristallographische Daten von $\text{HCN}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot 2 \text{HCN}$ (**2H·2HCN**).

$\text{HCN}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot 2 \text{HCN}$	
Chem. Formel	$\text{C}_{22}\text{H}_4\text{BF}_{15}\text{N}_4$
M [g·mol⁻¹]	620.10
Farbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.1497(6)
b [Å]	10.5432(7)
c [Å]	12.6065(8)
α [°]	76.353(2)
β [°]	80.558(2)
γ [°]	78.751(2)
V [Å³]	1150.2(2)
Z	2
ρ [g·cm⁻³]	1.791
μ [mm⁻¹]	0.19
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	45055
Unabhängige Reflexe	5264
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3665
R_{int.}	0.065
F(000)	608
R₁ (R[F² > 2σ(F²)])	0.055
wR₂ (F²)	0.134
Goof	1.07
Parameter	364
CCDC	1833450

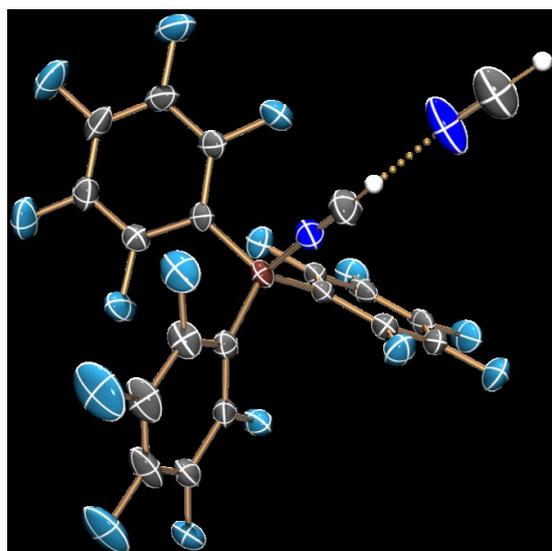


Abbildung A9: ORTEP-Darstellung von $\text{HCN}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot 2 \text{HCN}$ (**2H·2HCN**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A5: Kristallographische Daten von $C_6H_6 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$ (**1Benz**).

$C_6H_6 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$	
Chem. Formel	$C_{25}H_7BF_{15}N$
M [g·mol ⁻¹]	617.13
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
<i>a</i> [Å]	15.3609(6)
<i>b</i> [Å]	10.0570(4)
<i>c</i> [Å]	15.4938(6)
α [°]	90
β [°]	103.989(2)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	2322.6(2)
<i>Z</i>	4
ρ [g·cm ⁻³]	1.765
μ [mm ⁻¹]	0.19
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>T</i> [K]	123
Gesammelte Reflexe	47360
Unabhängige Reflexe	8406
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5124
<i>R</i> _{int.}	0.075
<i>F</i> (000)	1216
<i>R</i> ₁ ($R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.055
<i>wR</i> ₂ (F^2)	0.118
Goof	1.02
Parameter	383
CCDC	1833451

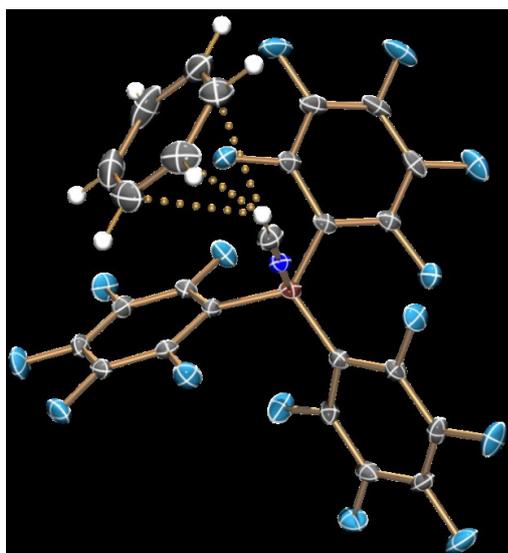


Abbildung A10: ORTEP-Darstellung von $C_6H_6 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$ (**1Benz**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A6: Kristallographische Daten von $C_6H_5CH_3 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$ (**1Tol**).

$C_6H_5CH_3 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$	
Chem. Formel	$C_{26}H_9BF_{15}N$
M [$g \cdot mol^{-1}$]	631.15
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
<i>a</i> [Å]	15.534(2)
<i>b</i> [Å]	10.163(1)
<i>c</i> [Å]	15.867(2)
α [°]	90
β [°]	104.147(2)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	2428.9(4)
<i>Z</i>	4
ρ [$g \cdot cm^{-3}$]	1.726
μ [mm^{-1}]	0.18
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>T</i> [K]	183
Gesammelte Reflexe	50886
Unabhängige Reflexe	4273
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2531
<i>R</i> _{int.}	0.144
<i>F</i> (000)	1248
<i>R</i> ₁ ($R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.052
<i>wR</i> ₂ (F^2)	0.138
Goof	1.04
Parameter	393
CCDC	1833452

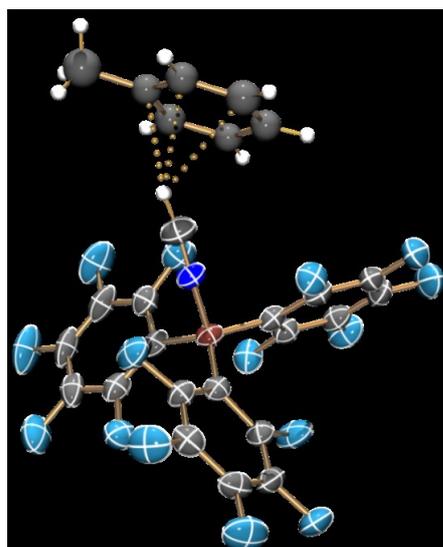


Abbildung A11: ORTEP-Darstellung von $C_6H_5CH_3 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$ (**1Tol**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); Toluol nicht anisotrop verfeinert (Ball-and-Stick).

Tabelle A7: Kristallographische Daten von $C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$ (**1Xyl**).

$C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$	
Chem. Formel	$C_{27}H_{11}BF_{15}N$
M [g·mol ⁻¹]	645.18
Farbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.9029(9)
<i>b</i> [Å]	10.9295(8)
<i>c</i> [Å]	11.1414(8)
α [°]	79.792(3)
β [°]	80.192(3)
γ [°]	84.221(2)
<i>V</i> [Å ³]	1284.2(2)
<i>Z</i>	2
ρ [g·cm ⁻³]	1.669
μ [mm ⁻¹]	0.17
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>T</i> [K]	123
Gesammelte Reflexe	68933
Unabhängige Reflexe	10464
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6768
<i>R</i> _{int.}	0.057
<i>F</i> (000)	640
<i>R</i> ₁ ($R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.048
<i>wR</i> ₂ (F^2)	0.122
Goof	1.02
Parameter	403

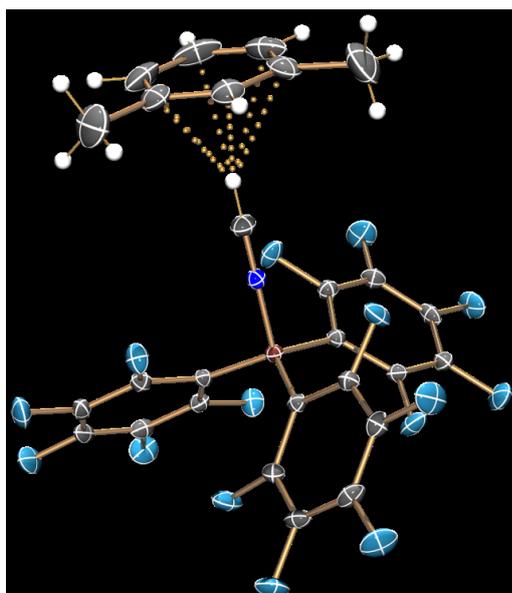


Abbildung A12: ORTEP-Darstellung von $C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$ (**1Xyl**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A8: Kristallographische Daten von $C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HN_3-B(C_6F_5)_3$ (1,1-Isomer) (**3H**).

$C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HN_3-B(C_6F_5)_3$ (1,1-Isomer)	
Chem. Formel	$C_{26}H_{11}BF_{15}N_3$
M [g·mol ⁻¹]	661.19
Farbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.9057(7)
b [Å]	10.7050(7)
c [Å]	12.6443(8)
α [°]	99.921(2)
β [°]	91.298(2)
γ [°]	100.779(2)
V [Å ³]	1295.4(2)
Z	2
ρ [g·cm ⁻³]	1.695
μ [mm ⁻¹]	0.18
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	8247
Unabhängige Reflexe	8247
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6545
R _{int.}	0.038
F(000)	656
R ₁ (R[F ² > 2σ(F ²)])	0.050
wR ₂ (F ²)	0.118
Goof	1.03
Parameter	412
CCDC	1886215

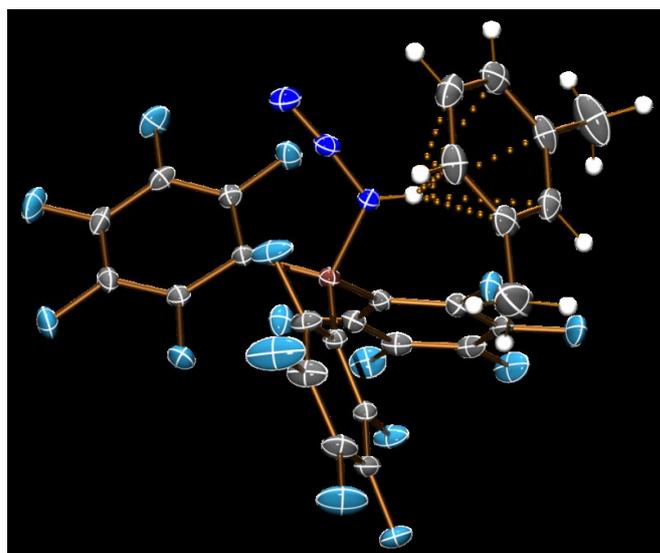


Abbildung A13: ORTEP-Darstellung von $C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HN_3-B(C_6F_5)_3$ (1,1-Isomer) (**3H**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A9: Kristallographische Daten von $\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,1-Isomer) (**3TMS**).

$\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,1-Isomer)	
Chem. Formel	$\text{C}_{21}\text{H}_9\text{BF}_{15}\text{N}_3\text{Si}$
M [g·mol⁻¹]	627.21
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	11.111(2)
b [Å]	14.266(2)
c [Å]	14.991(2)
α [°]	90
β [°]	100.113(3)
γ [°]	90
V [Å³]	2339.1
Z	4
ρ [g·cm⁻³]	1.781
μ [mm⁻¹]	0.24
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	106324
Unabhängige Reflexe	8458
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6699
R_{int.}	0.043
F(000)	1240
R₁ (R[F² > 2σ(F²)])	0.036
wR₂ (F²)	0.097
Goof	1.07
Parameter	373
CCDC	1886223

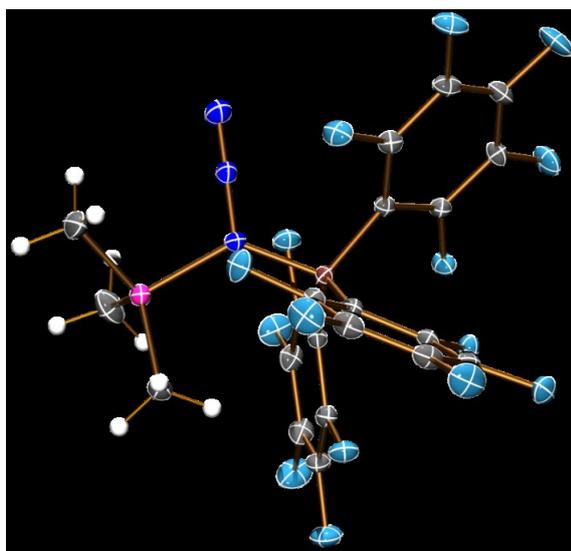


Abbildung A14: ORTEP-Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,1-Isomer) (**3TMS**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A10: Kristallographische Daten von $C_6H_5N_3-B(C_6F_5)_3$ (1,1-Isomer) (**3Ph**).

$C_6H_5N_3-B(C_6F_5)_3$ (1,1-Isomer)	
Chem. Formel	$C_{24}H_5BF_{15}N_3$
M [g·mol ⁻¹]	631.12
Farbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	8.7298(6)
b [Å]	10.6435(6)
c [Å]	14.0981(9)
α [°]	77.016(2)
β [°]	73.472(2)
γ [°]	65.838(2)
V [Å ³]	1137.0(2)
Z	2
ρ [g·cm ⁻³]	1.843
μ [mm ⁻¹]	0.20
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	59280
Unabhängige Reflexe	8222
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6194
R _{int.}	0.048
F(000)	620
R ₁ (R[F ² > 2σ(F ²)])	0.044
wR ₂ (F ²)	1.07
Goof	1.04
Parameter	388
CCDC	1886220

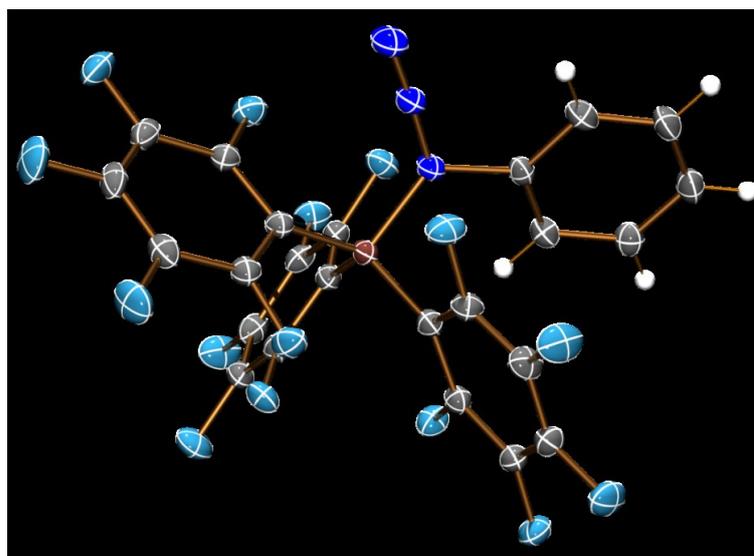


Abbildung A15: ORTEP-Darstellung von $C_6H_5N_3-B(C_6F_5)_3$ (1,1-Isomer) (**3Ph**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A11: Kristallographische Daten von $H(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$ (**4H**).

$H(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$	
Chem. Formel	$C_{18}HBF_{15}N$
M [g·mol⁻¹]	527.01
Farbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.2395(4)
b [Å]	10.4884(5)
c [Å]	10.6194(5)
α [°]	65.743(2)
β [°]	70.135(1)
γ [°]	86.347(2)
V [Å³]	878.95(7)
Z	2
ρ [g·cm⁻³]	1.991
μ [mm⁻¹]	0.23
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.7073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	46496
Unabhängige Reflexe	6325
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4693
R_{int.}	0.039
F(000)	512
R₁ (R[F² > 2σ(F²)])	0.043
wR₂ (F²)	0.121
Goof	1.06
Parameter	402
CCDC	1886214

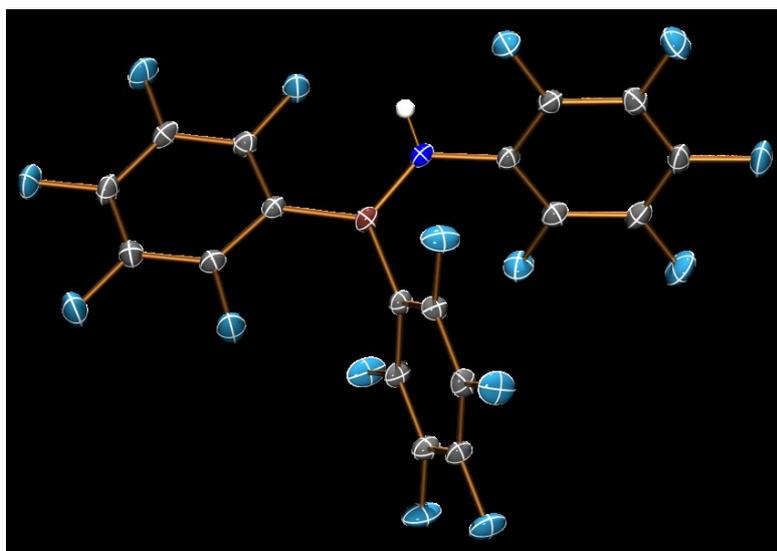


Abbildung A16: ORTEP-Darstellung von $H(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$ (**4H**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A12: Kristallographische Daten von $H(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2 \cdot C_7H_8$ (**4H·C₇H₈**).

$H(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2 \cdot C_7H_8$	
Chem. Formel	$C_{18}HBF_{15}N \cdot C_7H_8$
M [g·mol⁻¹]	619.14
Farbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	7.3195(5)
b [Å]	12.6524(8)
c [Å]	13.3458(8)
α [°]	73.227(2)
β [°]	80.293(2)
γ [°]	85.316(2)
V [Å³]	1165.7(2)
Z	2
ρ [g·cm⁻³]	1.764
μ [mm⁻¹]	0.19
λ_{MoKα} [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	8300
Unabhängige Reflexe	8300
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6112
R_{int.}	0.063
F(000)	612
R₁ (R[F² > 2σ(F²)])	0.065
wR₂ (F²)	0.136
Goof	1.06
Parameter	385
CCDC	1886217

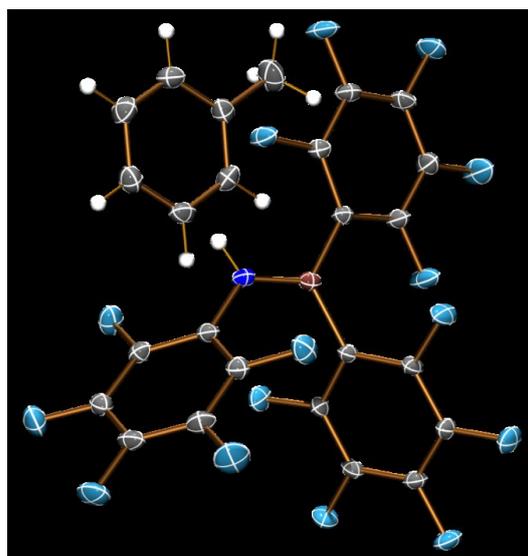


Abbildung A17: ORTEP-Darstellung von $H(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2 \cdot C_7H_8$ (**4H·C₇H₈**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A13: Kristallographische Daten von $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**4TMS**).

$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	
Chem. Formel	$\text{C}_{21}\text{H}_9\text{BF}_{15}\text{NSi}$
M [g·mol⁻¹]	599.19
Farbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	8.5782(5)
b [Å]	10.2265(6)
c [Å]	13.8837(8)
α [°]	73.043(2)
β [°]	75.345(2)
γ [°]	79.125(2)
V [Å³]	1118.4(2)
Z	2
ρ [g·cm⁻³]	1.779
μ [mm⁻¹]	0.24
λ_{MoKα} [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	64797
Unabhängige Reflexe	8084
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6163
R_{int.}	0.040
F(000)	592
R₁ (R[F² > 2σ(F²)])	0.046
wR₂ (F²)	0.124
Goof	1.05
Parameter	355
CCDC	1886216

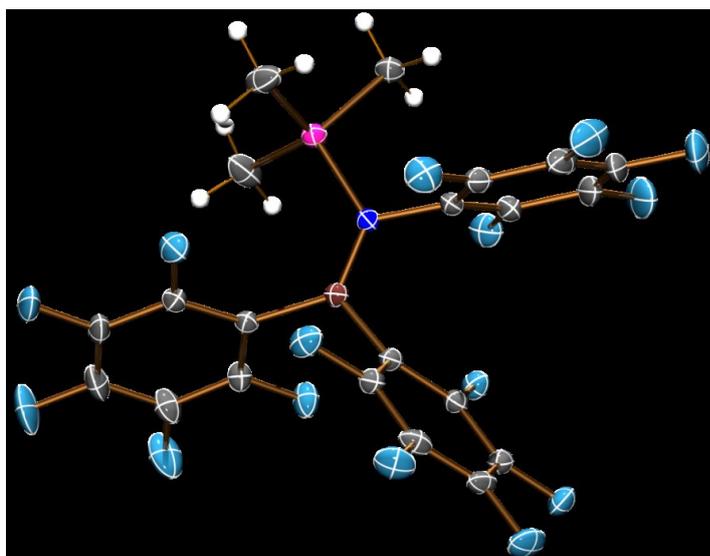


Abbildung A18: ORTEP-Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**4TMS**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A14: Kristallographische Daten von $(C_6H_5)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2 \cdot C_7H_8$ (**4Ph·C7H8**).

$(C_6H_5)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2 \cdot C_7H_8$	
Chem. Formel	$C_{24}H_5BF_{15}N \cdot C_7H_8$
M [g·mol⁻¹]	695.23
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	12.4866(5)
b [Å]	13.0353(5)
c [Å]	17.6860(7)
α [°]	90
β [°]	103.140(2)
γ [°]	90
V [Å³]	2803.3(2)
Z	4
ρ [g·cm⁻³]	1.647
μ [mm⁻¹]	0.17
λ_{MoKα} [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	36153
Unabhängige Reflexe	6338
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5121
R_{int.}	0.046
F(000)	1384
R₁ (R[F² > 2σ(F²)])	0.054
wR₂ (F²)	0.164
Goof	1.05
Parameter	451
CCDC	1886217

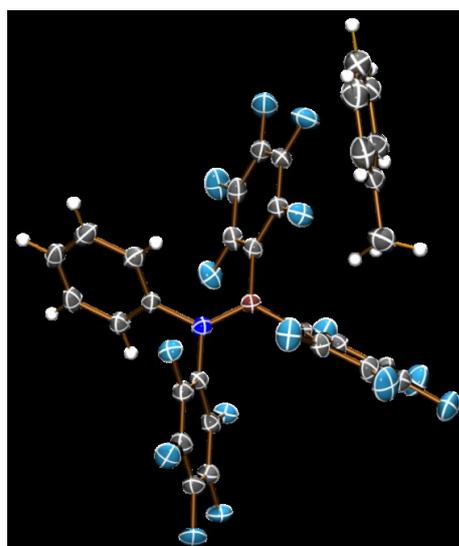


Abbildung A19: ORTEP-Darstellung von $(C_6H_5)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2 \cdot C_7H_8$ (**4Ph·C7H8**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A15: Kristallographische Daten von $((CF_3)_2C_6H_3)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$ (**4Btp**).

$((CF_3)_2C_6H_3)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$	
Chem. Formel	$C_{26}H_3BF_{21}N$
M [g·mol ⁻¹]	739.10
Farbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	6.0933(4)
b [Å]	11.0791(7)
c [Å]	19.623(2)
α [°]	87.702(3)
β [°]	81.139(2)
γ [°]	87.261(2)
V [Å ³]	1306.7(2)
Z	2
ρ [g·cm ⁻³]	1.879
μ [mm ⁻¹]	0.22
λ _{MoKα} [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	63944
Unabhängige Reflexe	6934
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5737
R _{int.}	0.037
F(000)	720
R ₁ (R[F ² > 2σ(F ²)])	0.047
wR ₂ (F ²)	0.106
Goof	1.10
Parameter	504
CCDC	1886218

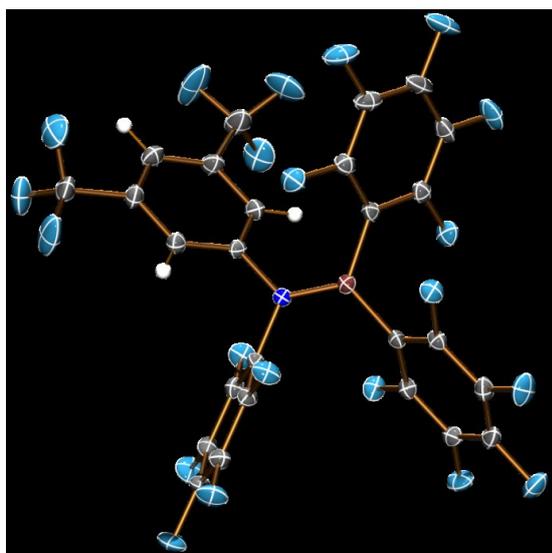


Abbildung A20: ORTEP-Darstellung von $((CF_3)_2C_6H_3)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$ (**4Btp**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A16: Kristallographische Daten von $C_6F_5NH_2$ (**5H**).^[302]

$C_6F_5NH_2$	
Chem. Formel	$C_6H_2F_5N$
M [g·mol⁻¹]	183.09
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>
a [Å]	7.5922(5)
b [Å]	13.3217(8)
c [Å]	6.4132(4)
α [°]	90
β [°]	110.785(2)
γ [°]	90
V [Å³]	606.42(7)
Z	4
ρ [g·cm⁻³]	2.005
μ [mm⁻¹]	0.23
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	10150
Unabhängige Reflexe	2177
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1806
R_{int.}	0.032
F(000)	360
R₁ (R[F² > 2σ(F²)])	0.035
wR₂ (F²)	0.085
Goof	1.06
Parameter	118
CCDC	1886219

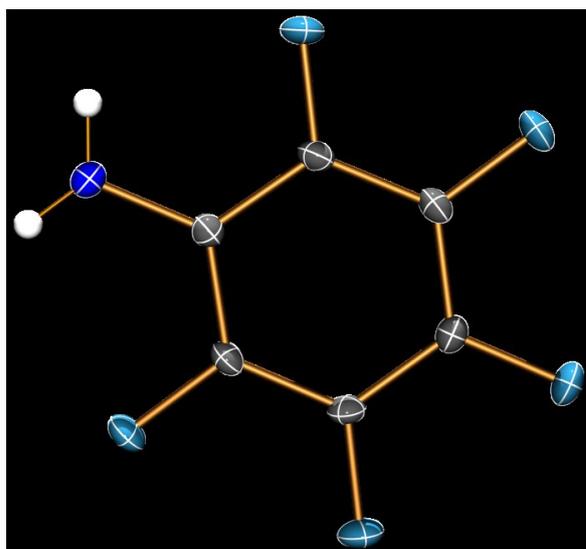


Abbildung A21: ORTEP-Darstellung von $C_6F_5NH_2$ (**5H**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A17: Kristallographische Daten von $[(C_6F_5)_2BO(H)B(C_6F_5)_2N(H)C(CH_3)O]_2 \cdot CH_3CN$ (**6**).^[303]

$[(C_6F_5)_2BO(H)B(C_6F_5)_2N(H)C(CH_3)O]_2 \cdot CH_3CN$	
Chem. Formel	$C_{27}H_{6.5}B_2F_{20}N_{1.5}O_2$
M [g·mol ⁻¹]	785.46
Farbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	11.0910(6)
b [Å]	13.9062(7)
c [Å]	18.936(2)
α [°]	92.950(2)
β [°]	99.019(2)
γ [°]	102.296(2)
V [Å ³]	2807.2(3)
Z	4
ρ [g·cm ⁻³]	1.858
μ [mm ⁻¹]	0.21
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	125198
Unabhängige Reflexe	16380
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	13593
R _{int.}	0.027
F(000)	1540
R ₁ (R[F ² > 2σ(F ²)])	0.041
wR ₂ (F ²)	0.112
Goof	1.03
Parameter	975
CCDC	1886222

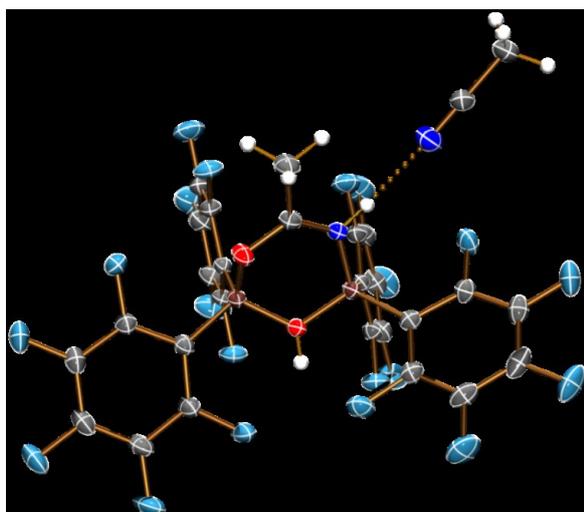


Abbildung A22: ORTEP-Darstellung von $[(C_6F_5)_2BO(H)B(C_6F_5)_2N(H)C(CH_3)O]_2 \cdot CH_3CN$ (**6**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A18: Kristallographische Daten von *m*-Xylol \cdots (HNCO) $_3$ -B(C $_6$ F $_5$) $_3$ (**11**).

<i>m</i> -Xylol \cdots (HNCO) $_3$ -B(C $_6$ F $_5$) $_3$	
Chem. Formel	C $_{21}$ H $_3$ BF $_{15}$ N $_3$ O $_3$ · 3.5(C $_8$ H $_{10}$)
M [g·mol$^{-1}$]	1012.63
Farbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	13.0247(6)
<i>b</i> [Å]	13.3475(7)
<i>c</i> [Å]	15.2553(7)
α [°]	71.039(2)
β [°]	66.974(2)
γ [°]	83.794(2)
<i>V</i> [Å3]	2307.8(2)
<i>Z</i>	2
ρ [g·cm$^{-3}$]	1.457
μ [mm$^{-1}$]	0.13
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>T</i> [K]	123
Gesammelte Reflexe	74910
Unabhängige Reflexe	11153
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7584
<i>R</i>_{int.}	0.080
<i>F</i>(000)	1034
<i>R</i>₁ (R[F2 > 2σ(F2)])	0.051
<i>wR</i>₂ (F2)	0.121
Goof	1.02
Parameter	683

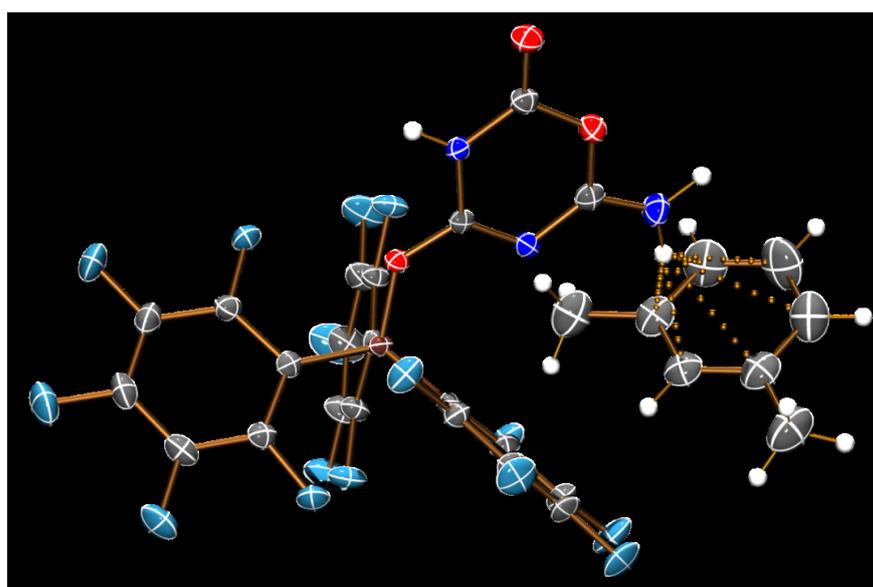


Abbildung A23: ORTEP-Darstellung von *m*-Xylol \cdots (HNCO) $_3$ -B(C $_6$ F $_5$) $_3$ (**11**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A19: Kristallographische Daten von $\text{Me}_3\text{SiNC-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**17B**).^[246]

$\text{Me}_3\text{SiNC-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	
Chem. Formel	$\text{C}_{22}\text{H}_9\text{BF}_{15}\text{NSi}$
M [g·mol⁻¹]	611.20
Farbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.4462(4)
b [Å]	10.7899(5)
c [Å]	12.2751(5)
α [°]	100.879(2)
β [°]	97.138(2)
γ [°]	107.033(2)
V [Å³]	1153.07(9)
Z	2
ρ [g·cm⁻³]	1.760
μ [mm⁻¹]	0.24
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	58384
Unabhängige Reflexe	8340
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6312
R_{int.}	0.041
F(000)	604
R₁ (R[F² > 2σ(F²)])	0.039
wR₂ (F²)	0.099
Goof	1.03
Parameter	364

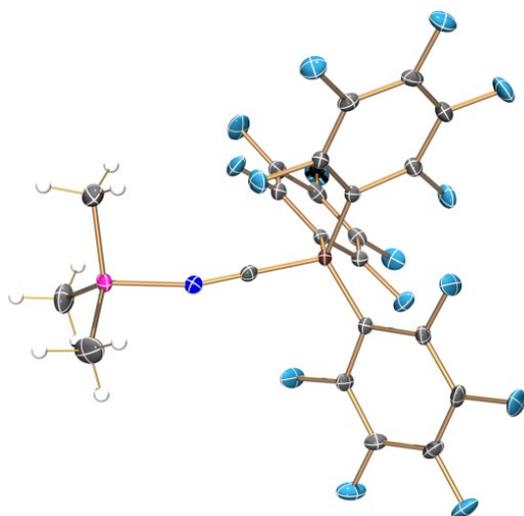


Abbildung A24: ORTEP-Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiNC-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**17B**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A20: Kristallographische Daten von $\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-GaCl}_3$ (1,1-Isomer) (**19Ga**).^[249]

$\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-GaCl}_3$ (1,1-Isomer)	
Chem. Formel	$\text{C}_3\text{H}_9\text{Cl}_3\text{GaN}_3\text{Si}$
M [g·mol⁻¹]	291.29
Farbe	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
a [Å]	15.8167(7)
b [Å]	9.9485(4)
c [Å]	7.3611(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å³]	1158.29(8)
Z	4
ρ [g·cm⁻³]	1.670
μ [mm⁻¹]	3.12
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	26637
Unabhängige Reflexe	2341
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2064
R_{int.}	0.032
F(000)	576
R₁ (R[F² > 2σ(F²)])	0.022
wR₂ (F²)	0.049
Goof	1.17
Parameter	64

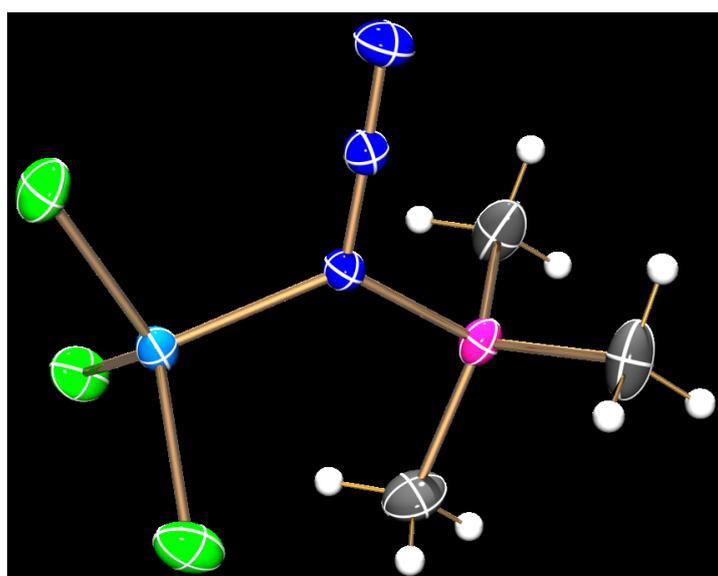


Abbildung A25: ORTEP-Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-GaCl}_3$ (1,1-Isomer) (**19Ga**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A21: Kristallographische Daten von $\text{Me}_3\text{SiNCO-GaCl}_3$ (1,1-Isomer) (**20Ga**).

$\text{Me}_3\text{SiNCO-GaCl}_3$ (1,1-Isomer)	
Chem. Formel	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{GaNOSi}$
M [g·mol⁻¹]	291.29
Farbe	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
a [Å]	9.9304(4)
b [Å]	15.5210(7)
c [Å]	22.3828(9)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å³]	3449.9(3)
Z	12
ρ [g·cm⁻³]	1.682
μ [mm⁻¹]	3.15
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	12788
Unabhängige Reflexe	12422
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10630
R_{int.}	0.019
F(000)	1728
R₁ (R[F² > 2σ(F²)])	0.039
wR₂ (F²)	0.061
Goof	1.07
Parameter	308

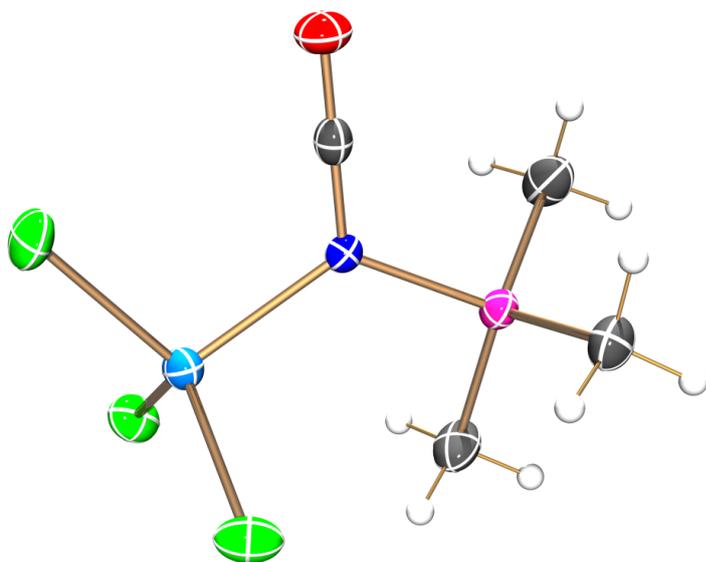


Abbildung A26: ORTEP-Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiNCO-GaCl}_3$ (1,1-Isomer) (**20Ga**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A22: Kristallographische Daten von $\text{Me}_3\text{SiSCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,3-Isomer) (**27B**).

$\text{Me}_3\text{SiSCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,3-Isomer)	
Chem. Formel	$\text{C}_{22}\text{H}_9\text{BF}_{15}\text{NSSi}$
M [g·mol⁻¹]	643.26
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	9.4385(3)
b [Å]	11.3106(3)
c [Å]	23.0776(8)
α [°]	90
β [°]	92.052(1)
γ [°]	90
V [Å³]	2462.1(2)
Z	4
ρ [g·cm⁻³]	1.735
μ [mm⁻¹]	0.31
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	79938
Unabhängige Reflexe	7864
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5913
R_{int.}	0.052
F(000)	1272
R₁ (R[F² > 2σ(F²)])	0.038
wR₂ (F²)	0.089
Goof	1.05
Parameter	373

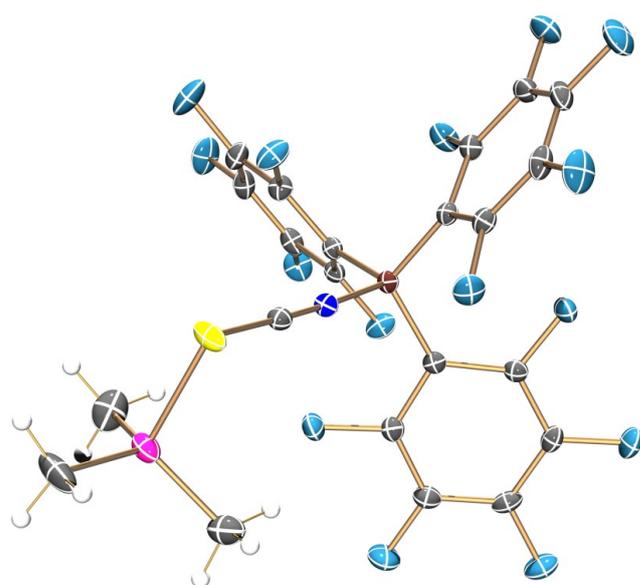


Abbildung A27: ORTEP-Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiSCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,3-Isomer) (**27B**); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

Tabelle A23: Kristallographische Daten von $\text{Me}_3\text{SiNCS-GaCl}_3$ (1,3-Isomer) (25Ga).

$\text{Me}_3\text{SiNCS-GaCl}_3$ (1,3-Isomer)	
Chem. Formel	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{GaNSSi}$
M [g·mol⁻¹]	307.36
Farbe	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pca2_1$
a [Å]	12.6272(4)
b [Å]	6.5263(2)
c [Å]	14.6717(4)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å³]	1209.08(6)
Z	4
ρ [g·cm⁻³]	1.688
μ [mm⁻¹]	3.16
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	45419
Unabhängige Reflexe	4335
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4146
R_{int.}	0.028
F(000)	608
R₁ (R[F² > 2σ(F²)])	0.014
wR₂ (F²)	0.028
Goof	1.07
Parameter	105

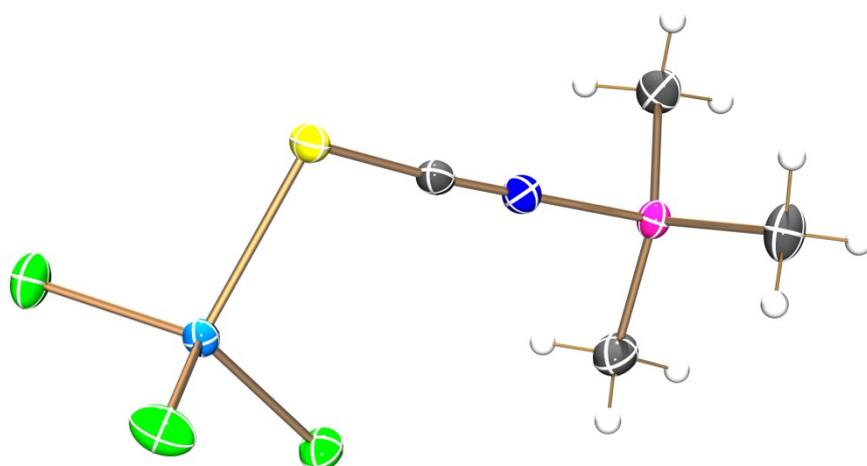


Abbildung A28: ORTEP-Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiNCS-GaCl}_3$ (1,3-Isomer) (25Ga) ; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).

5.6 Ausgewählte experimentelle Daten einiger Verbindungen

5.6.1 Raman-Spektroskopie

Tabelle A24: Ausgewählte experimentelle Raman-Daten verschiedener Verbindungen (in cm^{-1}).

Verbindung	$\nu_{\text{XC}}^{[\text{a}]}$	$\nu_{1,\text{CN}}^{[\text{b}]}$	$\nu_{2,\text{CN}}^{[\text{c}]}$	$\nu_{3,\text{CN}}^{[\text{d}]}$
HCN	3151	2097		
DCN	2557	1895		
HCN \cdots HCN-B(C ₆ F ₅) ₃ · 0.44 HCN	3275	2131	2121	2114
DCN \cdots DCN-B(C ₆ F ₅) ₃ · 0.50 DCN	2575	1938	1924	1910
HCN \cdots HCN-B(C ₆ F ₅) ₃ · 2 HCN	3272	2200 ^[e]	2172	2116
C ₆ H ₆ \cdots HCN-B(C ₆ F ₅) ₃		2181		
C ₆ H ₅ CH ₃ \cdots HCN-B(C ₆ F ₅) ₃		2180		
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ \cdots HCN-B(C ₆ F ₅) ₃		2178		

[a] ν_{XC} XC-Streckschwingung (X = H, D); [b] $\nu_{1,\text{CN}}$ CN-Streckschwingung gebunden zum B-Atom; [c] $\nu_{2,\text{CN}}$ CN-Streckschwingung vom XCN Molekül gebunden bei H-Brückenbindung zum XCN-B(C₆F₅)₃; [d] $\nu_{3,\text{CN}}$ CN-Streckschwingung des XCN Solvensmoleküls; X = H, D; [e] zwei weitere Banden bei 2202 und 2213 cm^{-1} wurden beobachtet, welche den beiden interagierenden HCN-Molekülen in den Hohlräumen zugeordnet werden.

5.6.2 NMR-Verschiebungen

Tabelle A25: Ausgewählte experimentelle NMR-Verschiebung verschiedener Verbindungen (in ppm).

Verbindung	¹ H	¹¹ B	¹³ C{ ¹ H}	¹⁴ N{ ¹ H}
HCN	4.00		110.1	-125.0
HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	6.19	-14.7 (br)	103.8	-188.8
HCN \cdots HCN-B(C ₆ F ₅) ₃ ^[a]	4.02 6.42	-10.9 (br)	106.9	-128.1 -192.2
C ₆ H ₆ \cdots HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	5.97	-7.8	104.7	-189.5
C ₆ H ₅ CH ₃ \cdots HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	5.97	-7.5	104.6	-189.9
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ \cdots HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	5.80	-7.2	104.8	-190.8

[a] ein sehr breites Signal wird im Spektrum beobachtet (siehe Spektren A20); ¹H-, ¹³C-, ¹⁴N-Signale vom HCN.

Tabelle A26: Ausgewählte experimentelle NMR-Verschiebungen verschiedener Verbindungen (in ppm).

Verbindung	¹ H	¹¹ B	¹⁴ N _α { ¹ H}	¹⁴ N _β { ¹ H}	¹⁴ N _γ { ¹ H}
B(C ₆ F ₅) ₃		59.8			
HN ₃	5.43		-322.4	-133.0	-170.3
Me ₃ SiN ₃	0.29		-321.5	-145.4	-209.3

C₆H₅N₃	6.71 6.78 6.92				
(CF₃)₂C₆H₃N₃	7.49 7.67				
C₆H₄(CH₃)₂···HN₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	5.07	-4.2			
H(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂	5.98	37.9	-275.3 ^[a,b]		
Me₃SiN₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	0.34	20.7	-323.3	-172.1	-143.5
(Me₃Si)(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂	0.18	42.9	-252.0 ^[a,b]		
(C₆H₅)(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂	7.16 7.27 7.28	39.9	-244.2 ^[a,b]		
((CF₃)₂C₆H₃)(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂	7.62 7.84	41.5	-248.0 ^[a,b]		
C₆F₅NH₂	4.45 ^[c]		-345.6 ^[a,b]		
(C₆H₅)(C₆F₅)NH	6.41 ^[c]		-319.5 ^[a,b]		
((CF₃)₂C₆H₃)(C₆F₅)NH	7.60 ^[c]		-316.9 ^[a,b]		

[a] Stickstoff im Aminoboran; [b] Signal dem ¹H,¹⁵N-HMBC-Spektrum entnommen; [c] Wasserstoff an Aminofunktion; [d] Stickstoff vom Amin.

5.6.3 Bindungslängen und Bindungswinkel

Tabelle A27: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °).

Verbindung	C _α -N _α	C _β -N _β	C _γ -N _γ	N _α -B	C _α ⋯N _β /C _{Ar}	C⋯Ar _{Ct}	N _α -C _α ⋯N _β /Ar _{Ct}	C _α -N _β -C _β	C-H⋯Ar _{Ct}
HCN ^β ⋯HCN ^α -B(C ₆ F ₅) ₃ · 0.44 HCN ^γ	1.126(3)	1.096(7)	1.062(7)	1.606(3)	3.04(3)		173.3(5)	153(1)	
DCN ^β ⋯DCN ^α -B(C ₆ F ₅) ₃ · 0.50 DCN ^γ	1.117(4)	1.10(2)	1.030(9)	1.607(4)	3.07(3)		173.2(6)	152(2)	
HCN ^β ⋯HCN ^α -B(C ₆ F ₅) ₃ · 2 HCN ^γ	1.118(3)	1.066(5)		1.609(3)	3.038(6)		178.4(2)	164.6(4)	
C ₆ H ₆ ⋯HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	1.125(2)			1.611(2)	3.336(2)	3.036	142.9(2)		127.3(1)
C ₆ H ₅ CH ₃ ⋯HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	1.109(5)			1.611(5)	3.242(5)	2.956	134.2(4)		110.7(1)
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ ⋯HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	1.125(2)			1.601(2)	3.391(2)	3.099	178.0(2)		177.8(1)

Ar = C₆H₆, C₆H₅CH₃, C₆H₄(CH₃)₂, Mittelwert C⋯C_{Ar}; Ar_{Ct} = Centroid des Aromaten

Tabelle A28: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen (in Å).

Verbindung	X-N _α	N _α -C	N _α -N _β	N _β -N _γ	N _α -B	B-C _{cis} ^[a]	B-C _{trans} ^[a]
HN ₃ ^[13]	0.82(2)		1.233(2)	1.121(2)			
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ ⋯HN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)	0.85(2)		1.271(2)	1.112(2)	1.664(2)	1.630(6) ^[b]	
H(C ₆ F ₅)N-B(C ₆ F ₅) ₂	0.89(2)	1.412(2)			1.394(2)	1.584(2)	1.577(2)
Me ₃ SiN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)	1.874(2)		1.259(1)	1.117(2)	1.648(2)		
(Me ₃ Si)(C ₆ F ₅)N-B(C ₆ F ₅) ₂	1.822(2)	1.435(2)			1.398(2)	1.588(2)	1.590(2)
C ₆ H ₅ N ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)	1.465(2)		1.266(2)	1.118(2)	1.678(2)		
(C ₆ H ₅)(C ₆ F ₅)N-B(C ₆ F ₅) ₂	1.464(3)	1.446(3)			1.395(3)	1.560(3)	1.560(3)
((CF ₃) ₂ C ₆ H ₃)(C ₆ F ₅)N-B(C ₆ F ₅) ₂	1.443(2)	1.434(2)			1.408(2)	1.575(2)	1.582(2)

X = H-, Me₃Si-, C₆H₅-, (CF₃)₂C₆H₃-; [a] *cis/trans* Position zu dem C₆F₅-Ring am Stickstoff; [b] Mittelwert aus B-C-Abständen.

Tabelle A29: Ausgewählte experimentelle Bindungswinkel (in °).

Verbindung	$N_{\alpha}-N_{\beta}-N_{\gamma}$	$B-N_{\alpha}-N_{\beta}$	$X-N_{\alpha}-B$	$C-N-B$	$N-B-C_{cis}^{(a)}$	$N-B-C_{trans}^{(a)}$
$C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HN_3-B(C_6F_5)_3$ (1,1-Isomer)	174.2(1)	120.2(1)	126.2(1)			
$H(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$			114.0(1)	126.4(1)	121.2(1)	119.9(1)
$Me_3SiN_3-B(C_6F_5)_3$ (1,1-Isomer)	179.6(1)	116.65(9)	129.20(7)			
$(Me_3Si)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$			128.4(1)	117.2(1)	121.4(1)	122.6(1)
$C_6H_5N_3-B(C_6F_5)_3$ (1,1-Isomer)	177.4(1)	117.0(1)	125.0(1)			
$(C_6H_5)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$			123.3(2)	121.2(2)	120.5(2)	120.9(2)
$((CF_3)_2C_6H_3)(C_6F_5)N-B(C_6F_5)_2$			123.3(1)	123.0(1)	121.3(2)	119.8(2)

X = H-, Me₃Si-, C₆H₅-, (CF₃)₂C₆H₃-; [a] *cis/trans* Position zu dem C₆F₅-Ring am Stickstoff.

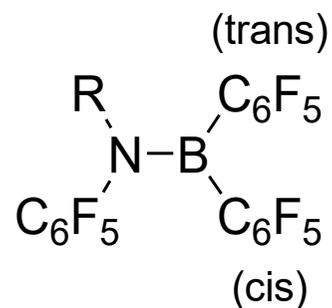


Tabelle A30: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °).

Verbindung	Si-X	X-Y	Y-Z	X/Z-LS	X-Y-Z	Si-X-Y	Y-X/Z-LS
Me₃SiNC-B(C₆F₅)₃ (25) ^[a]	1.822(2)	1.148(2)		1.617(2) ^[a]		165.9(2)	177.8(2)
Me₃SiN₃-GaCl₃ (1,1-Isomer) (29) ^[b]	1.854(2)	1.261(2)	1.116(2)	1.999(2)	178.6(2)	116.1(2)	115.2(2)
Me₃SiNCO-GaCl₃ (1,1-Isomer) (35) ^[c]	1.861(3)	1.229(4)	1.153(4)	2.019(2)	179.6(4)	119.6(2)	114.5(2)
Me₃SiSCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer) (42) ^[d]	2.253(1)	1.663(2)	1.144(2)	1.587(2)	177.8(2)	97.8(1)	176.5(2)
Me₃SiNCS-GaCl₃ (1,3-Isomer) (44) ^[a]	1.819(2)	1.149(2)	1.644(2)	2.371(1)	176.5(2)	179.1(2)	97.7(1)

[a] Si-X = Si-N (in Å), X-Y = N-C (in Å), X-LS = C-B (in Å), Si-X-Y = Si-N-C (in °), Y-X-LS = N-C-B (in °); [b] Si-X = Si-N_α (in Å), X-Y = N_α-N_β (in Å), Y-Z = N_β-N_γ (in Å), X-LS = N_α-Ga (in Å), Si-X-Y = Si-N_α-N_β (in °), X-Y-Z = N_α-N_β-N_γ (in °), Y-X-LS = N_α-N_β-Ga (in °); [c] Si-X = Si-N (in Å), X-Y = N-C (in Å), Y-Z = C-O (in Å), X-LS = N-Ga (in Å), Si-X-Y = Si-N-C (in °), X-Y-Z = N-C-O (in °), Y-X-LS = O-N-Ga (in °); [d] Si-X = Si-S (in Å), X-Y = S-C (in Å), Y-Z = C-N (in Å), X-LS = N-B (in Å), Si-X-Y = Si-S-C (in °), X-Y-Z = S-C-N (in °), Y-X-LS = C-N-B (in °); [e] Si-X = Si-N (in Å), X-Y = N-C (in Å), Y-Z = C-S (in Å), X-LS = S-Ga (in Å), Si-X-Y = Si-N-C (in °), X-Y-Z = N-C-S (in °), Y-X-LS = C-S-Ga (in °).

5.7 Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian09^[304] oder ORCA 4.1.1,^[305,306] sowie der eigenständigen Version von NBO 6.0,^[307-310] auf dem von der Universität Rostock zur Verfügung gestellten Computercluster durchgeführt. Alle Strukturen wurden vollständig optimiert und durch Frequenzanalysen als Minimum bestätigt. Die Kombinationen von Methode und Basissatz sind an den entsprechenden Tabellen und Berechnungen hervorgehoben.

Methode: Die Rechnungen wurden mit der DFT-Methode PBE0,^[311-313] unter Einbeziehung des Grimme-Dispersions-Modells D3BJ^[314] durchgeführt. Darüber hinaus wurde das M05- und M06-Hybridfunctional von Thular and Zhao zum Vergleich herangezogen.^[315,316] Zu einigen Verbindungen wurden zu den voroptimierten Strukturen Single-Point-Energien mittels der Methode DLPNO-CCSD(T) berechnet.^[317-319]

Basissatz: Um einen Benchmark für die untersuchten Strukturen vorzunehmen und konsistente Daten der jeweiligen Verbindungen zu erhalten, wurden eine Reihe an verschiedenen Basissätzen in Kombination mit verschiedenen Methoden getestet und verwendet: 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p),^[320-333] 6-311++G(3df),^[327,334-341] def2-TZVP, def2-TZVPP,^[342-345] AUG-cc-pVDZ, AUG-cc-pVTZ and AUG-cc-pVQZ.^[346-351]

NMR-Verschiebung: Chemische Verschiebungen wurden nach der GIAO-Methode mittels PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p). Die berechneten absoluten Verschiebungen (σ_{iso}) wurden bezogen auf die berechneten absoluten Verschiebungen von Me₄Si (¹H, $\delta_{\text{Ref}} = 31.5719$ ppm; ¹³C, $\delta_{\text{Ref}} = 196.9491$ ppm, ²⁹Si, $\delta_{\text{Ref}} = 410.1702$ ppm), BF₃·OEt₂ (¹¹B, $\delta_{\text{Ref}} = 110.3331$ ppm), CH₃NO₂ (¹⁴N/¹⁵N, $\delta_{\text{Ref}} = -108.2498$ ppm), H₂O (¹⁷O, $\delta_{\text{Ref}} = 336.9104$ ppm) und CFCl₃ (¹⁹F, $\delta_{\text{Ref}} = 186.9572$ ppm).

Populationsanalyse: Partialladungen, Störungsrechnung 2. Ordnung und die NRT-Rechnungen (natural resonance theory) wurden mit dem Programm NBO 6.0 mittels PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p) berechnet. Für die Darstellung des elektrostatischen Potentials auf der Elektronendichte des Moleküls wurde das Programm Avogadro verwendet.

pK_A-Werte: Um die Vergleichbarkeit der berechneten pK_A-Werte mit den theoretischen Daten zu gewährleisten,^[223] wurden die Säuren und konjugierte Basen (in der Gasphase) mit der von den Autoren verwendeten Methode und Basissatz (M05-2X/6-31+G(d,p)) berechnet.^[315] Die Strukturen der Säuren und konjugierten Basen wurden optimiert und mittels Frequenzanalyse als Minima bestätigt. Die Gasphasen-Gibbs-Energie der Dissoziation wird wie folgt berechnet:

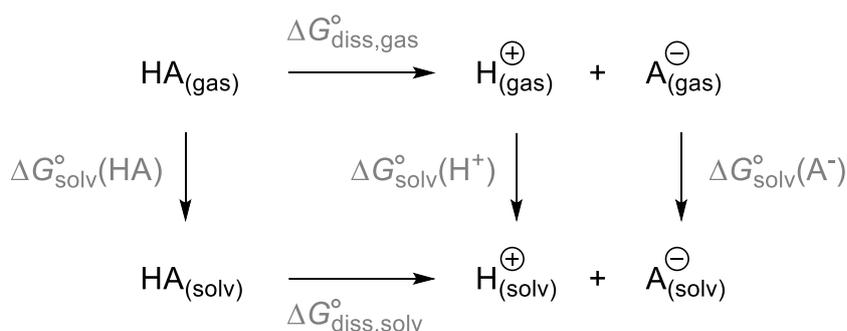
$$\Delta G^{\circ}_{\text{diss, gas}} = G^{\circ}(\text{H}^+) + G^{\circ}(\text{A}^-) - G^{\circ}(\text{HA})$$

mit der Gibbs-Energie des Protons $G^{\circ}(\text{H}^+) = -6.28 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[352] Die Gasphasen-pK_A-Werte wurden dann wie folgt abgeleitet:

$$\text{p}K_{\text{A}} = \Delta G^{\circ}_{\text{diss}} \cdot (RT)^{-1} \cdot \log e$$

Die Gibbs-Dissoziationsenergie in Lösung $\Delta G^{\circ}_{\text{diss, solv}}$ wurde unter Verwendung des in Schema A1 dargestellten Zyklus berechnet. Die Gibbs-Solvatationsenergie $\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$ wurde als der Unterschied zwischen den SCF-Energien der jeweiligen Spezies in der Gasphase und in Lösung, gemäß der Parametrisierung des SMD-Modells berechnet.^[352,353]

Schema A1: Zyklus zur Berechnung einer freien Energieänderung in Lösung.



Daher wird $\Delta G^{\circ}_{\text{diss, solv}}$ berechnet als

$$\Delta G^{\circ}_{\text{diss, solv}} = \Delta G^{\circ}_{\text{diss, gas}} + [\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}(\text{H}^+) + \Delta G^{\circ}_{\text{solv}}(\text{A}^-) - \Delta G^{\circ}_{\text{solv}}(\text{HA})] + RT \ln(24.5)$$

wobei der letzte Ausdruck aus der obigen Gleichung auf die Änderung des Normzustandes beim Übergang von der Gasphase ($p^{\circ} = 1 \text{ atm}$) zur Lösung ($c^{\circ} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

zurückzuführen ist. Die Gibbs-Solvatationsenergie des Protons $\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}(\text{H}^+)$ ist $-265.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Wasser) oder $-251.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (CH_3CN).^[354,355]

5.8 Ausgewählte berechnete Daten einiger Verbindungen

5.8.1 Absolute Energien (in a.u.)

Tabelle A31: Absolute Energie von HCN gerechnet mit verschiedenen Basisätzen (PBE0–D3BJ).

Basissatz	E_{tot}	E_0	E_{298}	H_{298}	G_{298}
6-31++G(d,p)	-93.3146	-93.2981	-93.2956	-93.2946	-93.3175
6-311++G(3df)	-93.3410	-93.3244	-93.3219	-93.3210	-93.3438
AUG-cc-pVTZ	-93.3435	-93.3271	-93.3246	-93.3236	-93.3465
AUG-cc-pVQZ	-93.3497	-93.3332	-93.3307	-93.3298	-93.3526

Tabelle A32: Absolute Energie vom HCN Dimer gerechnet mit verschiedenen Basisätzen (PBE0–D3BJ).

Basissatz	E_{tot}	E_0	E_{298}	H_{298}	G_{298}
6-31++G(d,p)	-186.6377	-186.6031	-186.5968	-186.5959	-186.6315
6-311++G(3df)	-186.6900	-186.6556	-186.6493	-186.6483	-186.6841
AUG-cc-pVTZ	-186.6946	-186.6604	-186.6540	-186.6531	-186.6887
AUG-cc-pVQZ	-186.7067	-186.6725	-186.6662	-186.6652	-186.7010

Tabelle A33: Absolute Energien (PBE0–D3BJ/6-31++G(d,p))

Verbindung	E_{tot}	H_{298}	G_{298}
HCN	-93.3146	-93.2946	-93.31749
HCN...HCN	-186.6377	-186.5959	-186.6315
HCN...HNC	-186.6168	-186.5752	-186.6106
HNC...HCN	-186.6232	-186.5785	-186.6130
HNC...HNC	-186.6001	-186.5584	-186.5926
C ₆ H ₆ ...HCN	-325.3139	-325.1858	-325.2311
HF...HF	-200.7159	-200.6889	-200.7184
H ₂ O...H ₂ O	-152.7100	-152.6563	-152.6887
H ₃ N...H ₃ N	-112.9992	-112.9197	-112.9553
BH ₃	-26.5606	-26.5305	-26.5519
BF ₃	-324.2587	-324.2419	-324.2708
B(CH ₃) ₃	-144.4338	-144.3125	-144.3526
B(CF ₃) ₃	-1036.8027	-1036.7419	-1036.7986
B(C ₆ F ₅) ₃	-2206.2199	-2206.0338	-2206.1240
C ₆ H ₆	-231.9907	-231.8841	-231.9146
C ₆ H ₅ CH ₃	-271.2655	-271.1297	-271.1674
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (<i>m</i> -Xylol)	-310.5403	-310.3752	-310.4185
HCN–BH ₃	-119.9163	-119.8628	-119.8923
HCN–BF ₃	-417.5835	-417.5454	-417.5833

HCN-B(CH₃)₃	-237.7579	-237.6138	-237.6551
HCN-B(CF₃)₃	-1130.1852	-1130.1019	-1130.1607
HCN-B(C₆F₅)₃	-2299.5569	-2299.3488	-2299.4448
HNC-B(C₆F₅)₃	-2299.5544	-2299.3463	-2299.4433
HCN···HCN-BH₃	-213.2428	-213.1673	-213.2085
HCN···HCN-BF₃	-510.9121	-510.8521	-510.9007
HCN···HCN-B(CH₃)₃	-331.0845	-330.9185	-330.9716
HCN···HCN-B(CF₃)₃	-1223.5173	-1223.4121	-1223.4818
HCN···HCN-B(C₆F₅)₃	-2392.8876	-2392.6575	-2392.7648
HCN···HNC-B(C₆F₅)₃	-2392.8669	-2392.6372	-2392.7444
HNC···HCN-B(C₆F₅)₃	-2392.8902	-2392.6600	-2392.7671
HNC···HNC-B(C₆F₅)₃	-2392.8704	-2392.6406	-2392.7475
<hr/>			
C₆H₆···HCN-B(C₆F₅)₃	-2531.5677	-2531.2510	-2531.3633
C₆H₆···HNC-B(C₆F₅)₃	-2531.5651	-2531.2485	-2531.3623
C₆H₅CH₃···HCN-B(C₆F₅)₃	-2570.8466	-2570.5006	-2570.6157
C₆H₅CH₃···HNC-B(C₆F₅)₃	-2570.8440	-2570.4982	-2570.6140
C₆H₄(CH₃)₂···HCN-B(C₆F₅)₃	-2610.1223	-2609.7470	-2609.8668
C₆H₄(CH₃)₂···HNC-B(C₆F₅)₃	-2610.1202	-2609.7451	-2609.8652

Tabelle A34: Absolute Energien (DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPP // PBE0-D3BJ/def2-TZVP).

Verbindung	E_{tot}	H_{298}	G_{298}
B(C₆F₅)₃	-2205.3845	-2205.1982	-2205.2817
GaCl₃	-3302.8150	-3302.8045	-3302.8430
<i>m</i>-Xylol	-310.2930	-310.1295	-310.1684
<hr/>			
N₂	-109.3761	-109.3671	-109.3888
N₃⁻	-163.9779	-163.9631	-163.9871
HN₃	-164.5402	-164.5142	-164.5413
HN₃-GaCl₃ (1,1-Isomer)	-3467.3900	-3467.3512	-3467.3997
HN₃-GaCl₃ (1,3-Isomer)	-3467.3721	-3467.3334	-3467.3820
<hr/>			
[N₃-B(C₆F₅)₃]⁻	-2369.4828	-2369.2805	-2369.3720
HN₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	-2369.9534	-2369.7386	-2369.8298
HN₃-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	-2369.9299	-2369.7157	-2369.8081
<i>m</i>-Xylol···HN₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	-2680.2698	-2679.8892	-2679.9978
[HN-B(C₆F₅)₃ · N₂][‡]	-2369.9168	-2369.7043	-2369.7954
H(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂	-2260.6976	-2260.4922	-2260.5797
[(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂]⁻	-2260.1655	-2259.9749	-2260.0628
C₆F₅NH₂	-782.7264	-782.6377	-782.6833
<hr/>			
Me₃SiN₃	-572.5945	-572.4586	-572.5047
Me₃SiN₃-GaCl₃ (1,1-Isomer)	-3875.4533	-3875.3047	-3875.3677
Me₃SiN₃-GaCl₃ (1,3-Isomer)	-3875.4366	-3875.2878	-3875.3519
Me₃SiN₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	-2778.0130	-2777.6886	-2777.7933

Verbindung	E_{tot}	H_{298}	G_{298}
$\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,3-Isomer)	-2777.9960	-2777.6717	-2777.7793
$[\text{Me}_3\text{Si-N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{N}_2]^\ddagger$	-2777.9511	-2777.6300	-2777.7353
$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	-2668.7416	-2668.4277	-2668.5294
$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NH}$	-1190.7711	-1190.5735	-1190.6362
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$	-395.1507	-395.0386	-395.0780
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,1-Isomer)	-2600.5658	-2600.2651	-2600.3645
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,3-Isomer)	-2600.5407	-2600.2403	-2600.3419
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{N}_2]^\ddagger$	-2600.5264	-2600.2291	-2600.3290
$(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	-2491.3094	-2491.0190	-2491.1161
$(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NH}$	-1013.3316	-1013.1574	-1013.2137
$(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3$	-1068.4986	-1068.3695	-1068.4265
$(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,1-Isomer)	-3273.9066	-3273.5921	-3273.7013
$(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,3-Isomer)	-3273.8833	-3273.5669	-3273.6821
$[(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{N}_2]^\ddagger$	-3273.8692	-3273.5550	-3273.6709
$((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	-3164.6560	-3164.3487	-3164.4609
$((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NH}$	-1686.6808	-1686.4895	-1686.5628
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3$	-512.8781	-512.6781	-512.7285
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,1-Isomer)	-2718.2953	-2717.9069	-2718.0169
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,3-Isomer) ^[a]	-2718.2737	-2717.8872	-2717.9941
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{N}_2]^\ddagger$	-2718.2545	-2717.8696	-2717.9788
$((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	-2609.0423	-2608.6639	-2608.7697
$((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NH}$	-1131.0605	-1130.7986	-1130.8655
HCN	-93.2765	-93.2566	-93.2794
HNC	-93.2531	-93.2335	-93.2568
$\text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-2298.6806	-2298.4724	-2298.5624
$\text{HNC-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-2298.6749	-2298.4666	-2298.5567
HCN-GaCl_3	-3396.1208	-3396.0885	-3396.1341
HNC-GaCl_3	-3396.1033	-3396.0710	-3396.1165
Me_3SiCN	-501.3199	-501.1900	-501.2338
Me_3SiNC	-501.3150	-501.1855	-501.2295
$\text{Me}_3\text{SiCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-2706.7395	-2706.4208	-2706.5279
$\text{Me}_3\text{SiNC-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-2706.7499	-2706.4312	-2706.5380
$\text{Me}_3\text{SiCN-GaCl}_3$	-3804.1752	-3804.0325	-3804.0961
$\text{Me}_3\text{SiNC-GaCl}_3$	-3804.1753	-3804.0327	-3804.0961
HNCO	-168.4364	-168.4107	-168.4378
HOCN	-168.3987	-168.3726	-168.4000
$\text{HNCO-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,1-Isomer)	-2373.8404	-2373.6258	-2373.7171
$\text{HNCO-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,3-Isomer)	-2373.8303	-2373.6163	-2373.7113
$\text{HOCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,1-Isomer)	-2373.7912	-2373.5776	-2373.6711

Verbindung	E_{tot}	H_{298}	G_{298}
HOCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	-2373.8083	-2373.5935	-2373.6865
HNCO-GaCl₃ (1,1-Isomer)	-3471.2804	-3471.2416	-3471.2898
HNCO-GaCl₃ (1,3-Isomer)	-3471.2703	-3471.2322	-3471.2811
HOCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	-3471.2250	-3471.1865	-3471.2365
HOCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	-3471.2487	-3471.2098	-3471.2593
Me₃SiNCO	-576.4978	-576.3616	-576.4086
Me₃SiOCN	-576.4680	-576.3326	-576.3787
Me₃SiNCO-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	-2781.9018	-2781.5773	-2781.6820
Me₃SiNCO-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	-2781.8968	-2781.5723	-2781.6825
Me₃SiOCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	-2781.8659	-2781.5420	-2781.6523
Me₃SiOCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	-2781.8919	-2781.5676	-2781.6758
Me₃SiNCO-GaCl₃ (1,1-Isomer)	-3879.3473	-3879.1985	-3879.2615
Me₃SiNCO-GaCl₃ (1,3-Isomer)	-3879.3419	-3879.1932	-3879.2583
Me₃SiOCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	-3879.3036	-3879.1557	-3879.2195
Me₃SiOCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	-3879.3295	-3879.1811	-3879.2455
HNCS	-491.0218	-490.9984	-491.0268
HSCN	-491.0105	-490.9889	-491.0182
HNCS-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	-2696.4288	-2696.2164	-2696.3085
HNCS-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	-2696.4173	-2696.2057	-2696.3023
HSCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	-2696.4059	-2696.1959	-2696.2920
HSCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	-2696.4217	-2696.2114	-2696.3057
HNCS-GaCl₃ (1,1-Isomer)	-3793.8664	-3793.8299	-3793.8794
HNCS-GaCl₃ (1,3-Isomer)	-3793.8580	-3793.8222	-3793.8718
HSCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	-3793.8376	-3793.8033	-3793.8534
HSCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	-3793.8592	-3793.8248	-3793.8753
Me₃SiNCS	-899.0879	-898.9539	-899.0013
Me₃SiSCN	-899.0644	-898.9310	-898.9784
Me₃SiNCS-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	-3104.4896	-3104.1674	-3104.2728
Me₃SiNCS-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	-3104.4888	-3104.1664	-3104.2769
Me₃SiSCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	-3104.4545	-3104.1331	-3104.2411
Me₃SiSCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	-3104.4875	-3104.1653	-3104.2739
Me₃SiNCS-GaCl₃ (1,1-Isomer)	-4201.9335	-4201.7870	-4201.8511
Me₃SiNCS-GaCl₃ (1,3-Isomer)	-4201.9347	-4201.7881	-4201.8538
Me₃SiSCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	-4201.9025	-4201.7566	-4201.8219
Me₃SiSCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	-4201.9234	-4201.7772	-4201.8428

[a] Näherungswerte; die Frequenzanalyse der optimierten Struktur ergab niedrige Imaginärefrequenzen aufgrund von numerischen Ungenauigkeiten bei der Integration der Elektronendichte.

Tabelle A35: Freie Gibbs-Energie (M05-2X/6-31+G(d,p)/scrf(H₂O,CH₃CN)).

Verbindung	G ₂₉₈	G _{298,H₂O}	G _{298,CH₃CN}
[HO] ⁻	-75.7885	-75.94341	-75.90792
H ₂ O	-76.4130	-76.42807	-76.42246
[HO-B(C ₆ F ₅) ₃] ⁻	-2284.0676	-2284.11038	-2284.12122
H ₂ O-B(C ₆ F ₅) ₃	-2284.5229	-2284.53254	-2284.54520
[CN] ⁻	-92.8663	-92.9674	-92.9706
HCN	-93.4178	-93.4219	-93.4256
[CN-B(C ₆ F ₅) ₃] ⁻	-2301.0702	-2301.1025	-2301.1236
HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	-2301.5207	-2301.5264	-2301.5464
[CN-GaCl ₃] ⁻	-3396.5606	-3396.6193	-3396.6290
HCN-GaCl ₃	-3397.0196	-3397.0402	-3397.0492
[N ₃] ⁻	-164.2217	-164.3253	-164.3166
HN ₃	-164.7620	-164.7708	-164.7651
[N ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃] ⁻	-2372.4225	-2372.4592	-2372.4712
HN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)	-2372.8710	-2372.8745	-2372.8879
[N ₃ -GaCl ₃] ⁻	-3467.9152	-3467.9825	-3467.9815
HN ₃ -GaCl ₃ (1,1-Isomer)	-3468.3725	-3468.3943	-3468.3933
[(C ₆ F ₅)N-B(C ₆ F ₅) ₂] ⁻	-2262.9732	-2263.0107	-2263.0268
H(C ₆ F ₅ N-B(C ₆ F ₅) ₂)	-2263.4779	-2263.4757	-2263.4938
[NCO] ⁻	-168.1226	-168.2239	-168.2196
HNCO	-168.6631	-168.6664	-168.6702
[OCN-B(C ₆ F ₅) ₃] ⁻	-2376.3308	-2376.3638	-2376.3820
HNCO-B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)	-2376.7610	-2376.7626	-2376.7825
[OCN-GaCl ₃] ⁻	-3471.8237	-3471.8840	-3471.8910
HNCO-GaCl ₃ (1,1-Isomer)	-3472.2641	-3472.2820	-3472.2905
[NCS] ⁻	-491.0938	-491.1792	-491.1810
HNCS	-491.6030	-491.6068	-491.6107
[SCN-B(C ₆ F ₅) ₃] ⁻	-2699.2783	-2699.3110	-2699.3304
HNCS-B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)	-2699.7018	-2699.7023	-2699.7213
[SCN-GaCl ₃] ⁻	-3794.7715	-3794.8293	-3794.8374
HNCS-GaCl ₃ (1,1-Isomer)	-3795.2047	-3795.2214	-3795.2298

5.8.2 Reaktionsenergien

Tabelle A36: Dissoziationsenergie der Reaktion ($\text{HCN}\cdots\text{HCN} \rightarrow 2 \text{HCN}$) mit verschiedenen theoretischen Ebenen gerechnet (PBE0-D3BJ, in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Basissatz	E_{tot}	E_0	E_{298}	H_{298}	G_{298}
6-31++G(d,p)	5.30	4.30	3.54	4.13	-2.21
6-311++G(3df)	5.08	4.23	3.43	4.02	-2.18
AUG-cc-pVTZ	4.75	3.86	3.08	3.67	-2.63
AUG-cc-pVQZ	4.63	3.78	2.98	3.57	-2.61

Tabelle A37: Reaktionsenergie (ΔE^{tot} , in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) auf verschiedenen theoretischen Ebenen.

Methode/Basissatz	PBE0/ 6-31++G(d,p)	PBE0/ 6-311++G(3df)	PBE0/ AUG-cc-pVTZ	PBE0/ AUG-cc-pVQZ	M06/ AUG-cc-pVDZ	M06/ AUG-cc-pVTZ
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HCN} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{HCN}$	-5.40				-5.41	-4.99
$2 \text{HCN} \rightarrow \text{HCN}\cdots\text{HCN}$	-5.30	-5.08	-4.75	-4.63	-4.93	-4.71
$\text{HCN} + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{HCN}\cdots\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-14.05				-13.87	-12.15
$\text{HCN} + \text{HCN}\cdots\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{HCN}\cdots\text{HCN}\cdots\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-10.09				-9.40	-9.03
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HCN}\cdots\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{HCN}\cdots\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-12.66				-13.50	-12.12

Tabelle A38: Reaktionsenergie (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p), in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Reaktion	ΔE^{tot}	$\Delta_R H^\circ$	$\Delta_R G^\circ$
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HCN} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{HCN}$	-5.40	-4.43	0.64
$2 \text{HCN} \rightarrow \text{HCN}\cdots\text{HCN}$	-5.30	-4.13	2.21
$2 \text{HCN} \rightarrow \text{HNC}\cdots\text{HCN}$	-9.46	-6.27	0.96
$2 \text{HCN} \rightarrow \text{HCN}\cdots\text{HNC}$	-5.42	-4.20	2.50
$2 \text{HCN} \rightarrow \text{HNC}\cdots\text{HNC}$	-8.17	-6.69	1.00
$\text{HCN} + \text{BH}_3 \rightarrow \text{HCN}\cdots\text{BH}_3$	-25.79	-23.62	-14.36

$\text{HCN} + \text{BF}_3 \rightarrow \text{HCN-BF}_3$	-6.36	-5.57	3.15
$\text{HCN} + \text{B}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{HCN-B}(\text{CH}_3)_3$	-5.93	-4.16	9.43
$\text{HCN} + \text{B}(\text{CF}_3)_3 \rightarrow \text{HCN-B}(\text{CF}_3)_3$	-42.61	-40.98	-28.01
$\text{HCN} + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-14.05	-12.78	-1.46
$\text{HCN} + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{HNC-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-12.47	-11.22	-0.52
$\text{HCN} + \text{HCN-BH}_3 \rightarrow \text{HCN}\cdots\text{HCN-BH}_3$	-7.48	-6.19	0.79
$\text{HCN} + \text{HCN-BF}_3 \rightarrow \text{HCN}\cdots\text{HCN-BF}_3$	-8.83	-7.56	0.05
$\text{HCN} + \text{HCN-B}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{HCN}\cdots\text{HCN-B}(\text{CH}_3)_3$	-7.52	-6.32	0.63
$\text{HCN} + \text{HCN-B}(\text{CF}_3)_3 \rightarrow \text{HCN}\cdots\text{HCN-B}(\text{CF}_3)_3$	-11.02	-9.79	-2.25
$\text{HCN} + \text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{HCN}\cdots\text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-10.09	-8.87	-1.62
$\text{HCN} + \text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{HNC}\cdots\text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-11.73	-10.45	-3.02
$\text{HCN} + \text{HNC-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{HCN}\cdots\text{HNC-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	1.32	2.35	10.31
$\text{HCN} + \text{HNC-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{HNC}\cdots\text{HNC-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	0.90	0.22	-8.37
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-12.66	-11.39	-3.07
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\cdots\text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-15.17	-13.90	-2.18
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\cdots\text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-15.73	-14.45	-2.13

Tabelle A39: Reaktionsenergien (DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPP // PBE0-D3BJ/def2-TZVP, in kcal·mol⁻¹).

Reaktion	ΔE^{tot}	ΔH_{298}^{\ominus}	ΔG_{298}^{\ominus}
$\text{HN}_3 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{HN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,1-Isomer)	-18.0	-16.5	-4.3
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{HN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\cdots\text{HN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-14.7	-13.2	-0.6
$\text{HN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow [\text{HN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{N}_2]^{\ddagger}$	23.0	21.6 ^[a]	21.6 ^[b]
$\text{HN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{H}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 + \text{N}_2$	-75.5	-75.7	-87.1
$\text{HN}_3 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{H}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 + \text{N}_2$	-93.4	-92.2	-91.3
$\text{Me}_3\text{SiN}_3 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,1-Isomer)	-21.3	-20.0	-4.4
$\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow [\text{Me}_3\text{Si-N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{N}_2]^{\ddagger}$	38.9	36.8 ^[a]	36.4 ^[b]

$\text{Me}_3\text{SiN}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 + \text{N}_2$	-65.7	-66.6	-78.4
$\text{Me}_3\text{SiN}_3 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 + \text{N}_2$	-87.0	-86.6	-82.7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,1-Isomer)	-19.2	-17.8	-3.0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{N}_2]^\ddagger$	24.7	22.6 ^[a]	22.2 ^[b]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 + \text{N}_2$	-75.1	-75.9	-88.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 + \text{N}_2$	-94.3	-93.7	-91.2
$(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow (\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,1-Isomer) ^[c]	-14.7	-15.3	4.3
$(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow [(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{N}_2]^\ddagger$	23.4	23.3 ^[a]	19.1 ^[b]
$(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow ((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 + \text{N}_2$	-78.8	-77.6	-93.1
$(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow ((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 + \text{N}_2$	-93.5	-92.9	-88.8
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,1-Isomer)	-20.5	-19.2	-4.2
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{N}_2]^\ddagger$	25.6	23.4 ^[a]	23.9 ^[b]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow ((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 + \text{N}_2$	-77.2	-77.9	-88.8
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 + \text{N}_2$	-97.7	-97.1	-93.1

[a] ΔH_{298}^\ddagger ; [b] ΔG_{298}^\ddagger ; [c] Die Fequenzanalyse der optimierten Azid-Boran-Addukt Struktur ergab zwei niedrige imaginäre Fequenzen, aufgrund der numerischen Ungenauigkeit bei der Integration der Elektronendichte. Daher sind die Adduktbildungs- und TS-Energien (kursiv dargestellt) weniger präzise.

Tabelle A40: Reaktionsenergien (DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPP // PBE0-D3BJ/def2-TZVP, in kcal·mol⁻¹).

Reaktion	ΔE^{tot}	$\Delta_R H^\circ$	$\Delta_R G^\circ$
$\text{HCN} + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-12.28	-11.08	-0.82
$\text{HCN} + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{HNC-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-8.66	-7.42	2.71
$\text{HCN} + \text{GaCl}_3 \rightarrow \text{HCN-GaCl}_3$	-18.40	-17.25	-7.35
$\text{HCN} + \text{GaCl}_3 \rightarrow \text{HNC-GaCl}_3$	-7.37	-6.24	3.68

Me₃SiCN + B(C₆F₅)₃ → Me₃SiCN-B(C₆F₅)₃	-22.02	-20.50	-7.86
Me₃SiCN + B(C₆F₅)₃ → Me₃SiNC-B(C₆F₅)₃	-28.57	-27.00	-14.16
Me₃SiCN + GaCl₃ → Me₃SiCN-GaCl₃	-25.32	-23.88	-12.13
Me₃SiCN + GaCl₃ → Me₃SiNC-GaCl₃	-25.36	-23.96	-12.17
HN₃ + B(C₆F₅)₃ → HN₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)			
HN₃ + B(C₆F₅)₃ → HN₃-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	-3.25	-2.06	9.34
HN₃ + GaCl₃ → HN₃-GaCl₃ (1,1-Isomer)	-21.86	-20.38	-9.67
HN₃ + GaCl₃ → HN₃-GaCl₃ (1,3-Isomer)	-10.59	-9.24	1.46
Me₃SiN₃ + B(C₆F₅)₃ → Me₃SiN₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)			
Me₃SiN₃ + B(C₆F₅)₃ → Me₃SiN₃-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	-10.63	-9.34	4.44
Me₃SiN₃ + GaCl₃ → Me₃SiN₃-GaCl₃ (1,1-Isomer)	-27.73	-26.11	-12.56
Me₃SiN₃ + GaCl₃ → Me₃SiN₃-GaCl₃ (1,3-Isomer)	-16.95	-15.50	-2.65
HNCO + B(C₆F₅)₃ → HNCO-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)			
HNCO + B(C₆F₅)₃ → HNCO-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)^[a]	-5.84	-4.64	5.10
HNCO + B(C₆F₅)₃ → HOCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)^[a]	18.71	19.62	30.34
HNCO + B(C₆F₅)₃ → HOCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	7.97	9.64	20.66
HNCO + GaCl₃ → HNCO-GaCl₃ (1,1-Isomer)	-18.15	-16.56	-5.62
HNCO + GaCl₃ → HNCO-GaCl₃ (1,3-Isomer)	-11.80	-10.65	-0.18
HNCO + GaCl₃ → HOCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	16.62	18.01	27.79
HNCO + GaCl₃ → HOCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	1.73	3.38	13.47
Me₃SiNCO + B(C₆F₅)₃ → Me₃SiNCO-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)			
Me₃SiNCO + B(C₆F₅)₃ → Me₃SiNCO-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)^[a]	-9.07	-7.85	4.88
Me₃SiNCO + B(C₆F₅)₃ → Me₃SiOCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)^[a]	10.35	11.16	23.82
Me₃SiNCO + B(C₆F₅)₃ → Me₃SiOCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	-5.96	-4.89	9.07

Me₃SiNCO + GaCl₃ → Me₃SiNCO–GaCl₃ (1,1-Isomer)	-21.59	-20.33	-6.21
Me₃SiNCO + GaCl₃ → Me₃SiNCO–GaCl₃ (1,3-Isomer)	-18.21	-16.99	-4.18
Me₃SiNCO + GaCl₃ → Me₃SiOCN–GaCl₃ (1,1-Isomer)	5.81	6.53	20.16
Me₃SiNCO + GaCl₃ → Me₃SiOCN–GaCl₃ (1,3-Isomer)	-10.46	-9.41	3.85
HNCS + B(C₆F₅)₃ → HNCS–B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)			
HNCS + B(C₆F₅)₃ → HNCS–B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)^[a]	-6.91	-5.72	3.89
HNCS + B(C₆F₅)₃ → HSCN–B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)^[a]	0.28	0.42	10.31
HNCS + B(C₆F₅)₃ → HSCN–B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	-9.63	-9.29	1.73
HNCS + GaCl₃ → HNCS–GaCl₃ (1,1-Isomer)	-18.61	-16.97	-5.98
HNCS + GaCl₃ → HNCS–GaCl₃ (1,3-Isomer)	-13.34	-12.12	-1.22
HNCS + GaCl₃ → HSCN–GaCl₃ (1,1-Isomer)	-0.49	-0.27	10.31
HNCS + GaCl₃ → HSCN–GaCl₃ (1,3-Isomer)	-14.06	-13.76	-3.45
Me₃SiNCS + B(C₆F₅)₃ → Me₃SiNCS–B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)			
Me₃SiNCS + B(C₆F₅)₃ → Me₃SiNCS–B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)^[a]	-10.22	-9.02	3.85
Me₃SiNCS + B(C₆F₅)₃ → Me₃SiSCN–B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	11.30	11.92	26.28
Me₃SiNCS + B(C₆F₅)₃ → Me₃SiSCN–B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	-9.41	-8.30	5.72
Me₃SiNCS + GaCl₃ → Me₃SiNCS–GaCl₃ (1,1-Isomer)	-19.15	-17.95	-4.23
Me₃SiNCS + GaCl₃ → Me₃SiNCS–GaCl₃ (1,3-Isomer)	-19.90	-18.66	-5.95
Me₃SiNCS + GaCl₃ → Me₃SiSCN–GaCl₃ (1,1-Isomer)	0.31	1.14	14.08
Me₃SiNCS + GaCl₃ → Me₃SiSCN–GaCl₃ (1,3-Isomer)	-12.81	-11.79	0.94

[a] kein Addukt (Lewis-Säure-Lewis-Base-Abstand Größer als Summe der Van-der-Waals-Radien).

5.8.3 NBO-Analyse

Tabelle A41: Zusammenfassung des berechneten Ladungstransfers; (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p)).

Verbindung	$Q^{CT}_{X \rightarrow HY}$	$Q^{CT}_{RY \rightarrow LS}$	Q_{LS}^{tot}
HF...HF	0.018 ^[a]		
H ₂ O...H ₂ O	0.022 ^[b]		
NH ₃ ...NH ₃	0.017 ^[c]		
HCN...HCN	0.018 ^[d]		
HCN-BH ₃		0.268 ^[i]	-0.268
HCN-BF ₃		0.196 ^[i]	-0.196
HCN-B(CH ₃) ₃		0.283 ^[i]	-0.283
HCN-B(CF ₃) ₃		0.391 ^[i]	-0.391
HCN-B(C ₆ F ₅) ₃		0.377 ^[i]	-0.377
HNC-B(C ₆ F ₅) ₃		0.549 ^[i]	-0.549
HCN-GaCl ₃		0.146 ^[i]	-0.146
HNC-GaCl ₃		0.252 ^[i]	-0.252
HCN...HCN-BH ₃	0.028 ^[d]	0.262 ^[i]	-0.300
HCN...HCN-BF ₃	0.034 ^[d]	0.205 ^[i]	-0.239
HCN...HCN-B(CH ₃) ₃	0.028 ^[d]	0.277 ^[i]	-0.305
HCN...HCN-B(CF ₃) ₃	0.047 ^[d]	0.365 ^[i]	-0.412
HCN...HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	0.041 ^[d]	0.357 ^[i]	-0.398
C ₆ H ₆ ...HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	0.035 ^[e]	0.360 ^[i]	-0.395
C ₆ H ₅ CH ₃ ...HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	0.040 ^[f]	0.357 ^[i]	-0.397
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ ...HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	0.046 ^[g]	0.354 ^[i]	-0.400
HN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)		0.366 ^[i]	-0.366
HN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,3-Isomer)		0.331 ^[i]	-0.331
HN ₃ -GaCl ₃ (1,1-Isomer)		0.159 ^[i]	-0.159
HN ₃ -GaCl ₃ (1,3-Isomer)		0.153 ^[i]	-0.153
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ ...HN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)	0.017 ^[h]	0.366 ^[i]	-0.383
Me ₃ SiN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)		0.379 ^[k]	-0.379
Me ₃ SiN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,3-Isomer)		0.396 ^[k]	-0.396
Me ₃ SiN ₃ -GaCl ₃ (1,1-Isomer)		0.170 ^[k]	-0.170
Me ₃ SiN ₃ -GaCl ₃ (1,3-Isomer)		0.168 ^[k]	-0.168
C ₆ H ₅ N ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)		0.355 ^[i]	-0.355
(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ N ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)		0.346 ^[m]	-0.346
(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ N ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)		0.360 ^[n]	-0.360

LS steht für die jeweilige Lewis-Säure; [a] X/Y = F. [b] X/Y = O. [c] X/Y = N. [d] X/Y = CN. [e] X = C₆H₆, Y = CN. [f] X = C₆H₅CH₃, Y = CN. [g] X = C₆H₄(CH₃)₂, Y = CN. [h] X = C₆H₄(CH₃)₂, Y = N₃. [i] RY = HCN. [j] RY = HN₃. [k] R = Me₃Si, Y = N₃. [l] R = C₆H₅, Y = N₃. [m] R = (CF₃)₂C₆H₃, Y = N₃. [n] R = (CH₃)₃C₆H₂, Y = N₃. Q_B^{tot} ist der summierter Elektronentransfer zum Boran. Q angegeben in e.

Tabelle A42: Berechneten Ladungstransfers auf die Lewis-Säure (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p)).

Verbindung	$Q_{RY \rightarrow LS}^{CT}$
Me₃SiCN-B(C₆F₅)₃	0.413
Me₃SiNC-B(C₆F₅)₃	0.583
Me₃SiCN-GaCl₃	0.177
Me₃SiNC-GaCl₃	0.288
<hr/>	
HNCO-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	0.337
HNCO-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)^[a]	0.019
HOCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)^[a]	0.025
HOCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	0.402
HNCO-GaCl₃ (1,1-Isomer)	0.142
HNCO-GaCl₃ (1,3-Isomer)	0.112
HOCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	0.073
HOCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	0.164
<hr/>	
Me₃SiNCO-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	0.359
Me₃SiNCO-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)^[a]	0.034
Me₃SiOCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)^[a]	0.001
Me₃SiOCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	0.430
Me₃SiNCO-GaCl₃ (1,1-Isomer)	0.150
Me₃SiNCO-GaCl₃ (1,3-Isomer)	0.134
Me₃SiOCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	0.094
Me₃SiOCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	0.190
<hr/>	
HNCS-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	0.345
HNCS-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)^[a]	0.033
HSCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)^[a]	0.024
HSCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	0.391
HNCS-GaCl₃ (1,1-Isomer)	0.154
HNCS-GaCl₃ (1,3-Isomer)	0.253
HSCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	0.183
HSCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	0.161
<hr/>	
Me₃SiNCS-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	0.357
Me₃SiNCS-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)^[a]	0.349
Me₃SiSCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	0.039
Me₃SiSCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	0.411
Me₃SiNCS-GaCl₃ (1,1-Isomer)	0.152
Me₃SiNCS-GaCl₃ (1,3-Isomer)	0.303
Me₃SiSCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	0.237
Me₃SiSCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	0.303

LS steht für die jeweilige Lewis-Säure; R = H/Me₃Si; Y = entsprechendes Pseudohalogen; [a] kein Addukt (zu geringer Ladungsübertrag von Lewis-Base auf Lewis-Säure).

5.8.4 NRT-Analyse

Tabelle A43: Relative Gewichtung der wesentlichen Resonanzstrukturen. Die Berechnung erfolgt mittels NRT-Rechnungen; (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p)).

Verbindung	W(I)	W(II)
HF...HF	99.04	0.51
H ₂ O...H ₂ O	98.79	0.66
NH ₃ ...NH ₃	99.04	0.50
HCN...HCN	98.86	0.42
HCN-BH ₃	89.23	0.33
HCN-BF ₃	89.20	0.31
HCN-B(CH ₃) ₃	89.44	0.35
HCN-B(CF ₃) ₃	90.10	0.29
HCN...HCN-BH ₃	87.74	0.88
HCN...HCN-BF ₃	87.06	1.03
HCN...HCN-B(CH ₃) ₃	82.98	0.91
HCN...HCN-B(CF ₃) ₃	86.82	1.37

w(I) ist die H-X...H-A und w(II) die [H-X-H]⁺A⁻ Lewis-Darstellung.

5.8.5 Ladungsübertrag aus der natürlichen Populations Analyse

Tabelle A44: Wechselwirkungsenergie zwischen dem freien Elektronenpaar am β -Molekül und dem antibindenden H-X-Orbitals des α -Moleküls. Berechnet mittels einer Störungsrechnung 2. Ordnung; (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p)).

Verbindung	E(kcal·mol ⁻¹)
HF ^{β} ...HF ^{α}	11.30
H ₂ O ^{β} ...H ₂ O ^{α}	13.34
NH ₃ ^{β} ...NH ₃ ^{α}	9.31
HCN ^{β} ...HCN ^{α}	8.45
HCN ^{β} ...HCN ^{α} -BH ₃	13.31
HCN ^{β} ...HCN ^{α} -BF ₃	15.61
HCN ^{β} ...HC ^{α} N-B(CH ₃) ₃	13.00
HCN ^{β} ...HCN ^{α} -B(CF ₃) ₃	21.27
HCN ^{β} ...HCN ^{α} -B(C ₆ F ₅) ₃	18.90

5.8.6 Energieprofile

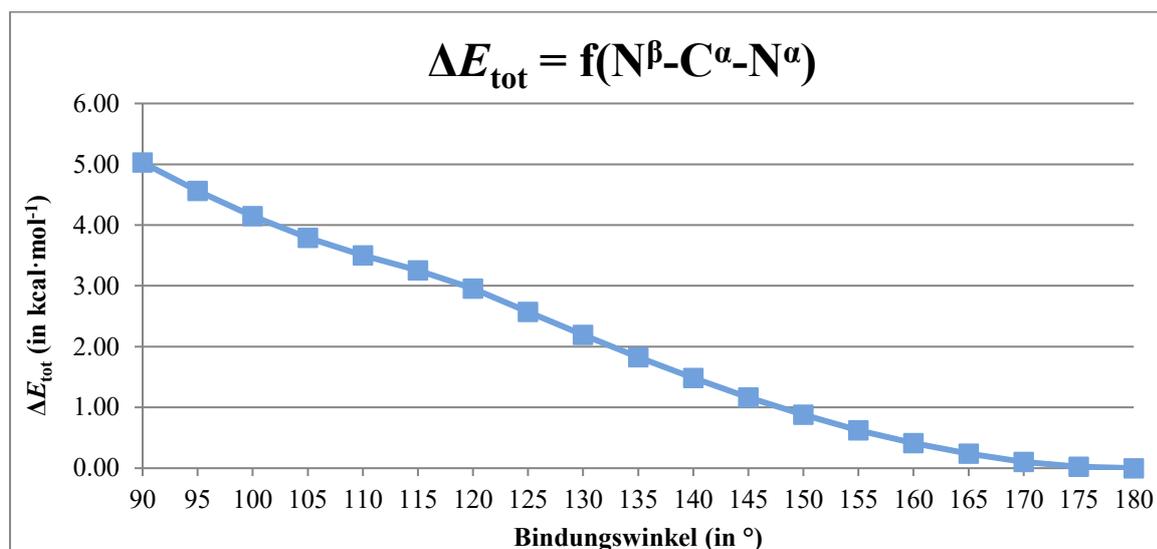


Abbildung A29: Energieprofil für die Variation des $\text{N}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N}^\alpha$ Bindungswinkels im HCN-Dimer.

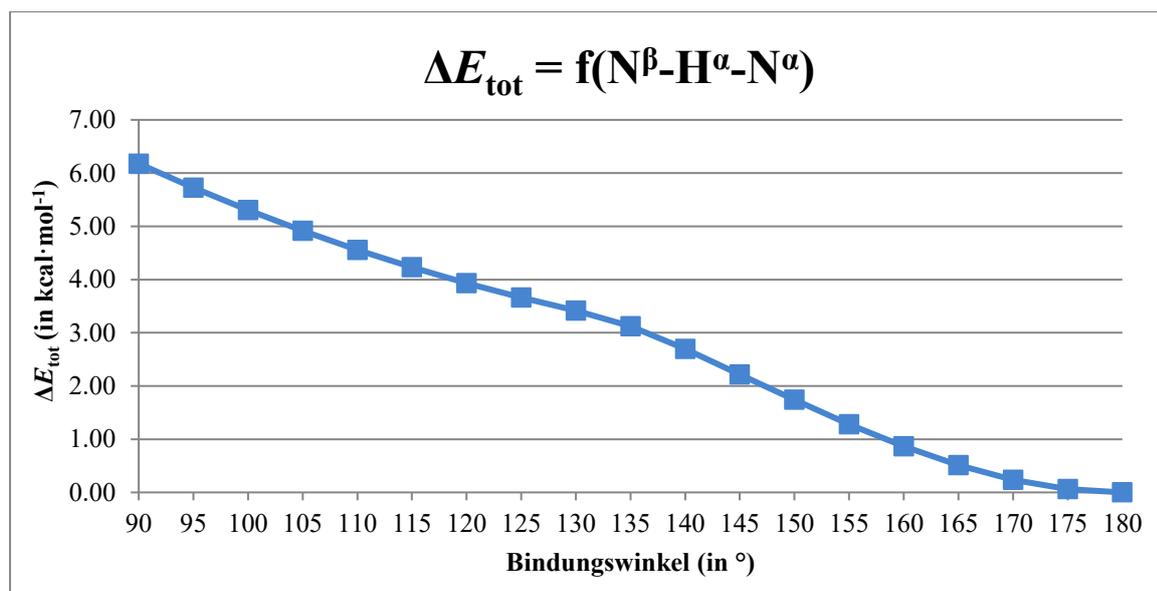


Abbildung A30: Energieprofil für die Variation des $\text{N}^\beta\text{-H}^\alpha\text{-N}^\alpha$ Bindungswinkels im HCN-Dimer.

5.8.7 NMR-Verschiebungen

Tabelle A45: Berechnete NMR-Verschiebungen einiger Verbindungen (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p), in ppm).

Verbindung	¹ H	¹¹ B	¹³ C	¹⁴ N	¹⁷ O	¹⁹ F _o	¹⁹ F _m	¹⁹ F _p	²⁹ Si
B(C₆F₅)₃		52.9							
HCN	2.83		101.8	-102.7					
HNC	3.94		162.6	-225.5					
HCN^β...HCN^α	3.79 ^α 2.98 ^β		106.8 ^α 159.3 ^β	-108.8 ^α -116.1 ^β					
HCN-GaCl₃	4.07		100.4	-160.1					
HNC-GaCl₃	4.86		127.5	-230.7					
HCN-B(C₆F₅)₃	4.70	-11.6	100.6	-173.8		-136.4	-165.2	-155.4	
HNC-B(C₆F₅)₃	5.44	-23.4	129.8	-235.3		-135.5	-164.7	-155.1	
HCN^β...HCN^α-B(C₆F₅)₃	7.09 ^α 3.24 ^β	-12.7	106.1 ^α 101.4 ^β	-180.3 ^α -126.8 ^β		-136.3	-166.2	-157.0	
C₆H₆^β...HCN^α-B(C₆F₅)₃	1.10 ^α 7.69 ^β	-12.9	103.5 ^α 127.4 ^β	-182.0		-135.7	-166.0	-156.8	
C₆H₆^β...HNC^α-B(C₆F₅)₃	3.90 ^α 7.73 ^β	-24.0	128.0 ^α 127.4 ^β	-225.5		-135.0	-165.7	-156.5	
C₆H₅CH₃...HCN-B(C₆F₅)₃	1.15	-13.2	105.5	-182.4		-136.0	-165.9	-157.0	
C₆H₅CH₃...HNC-B(C₆F₅)₃	4.07	-24.0	126.7	-223.7		-135.1	-165.5	-156.7	
C₆H₄(CH₃)₂...HCN-B(C₆F₅)₃	0.83	-13.5	106.5	-182.4		-136.4	-166.3	-157.3	
C₆H₄(CH₃)₂...HNC-B(C₆F₅)₃	4.36	-23.9	126.7	-222.3		-135.2	-165.8	-156.7	
Me₃SiCN	0.24		123.1	-60.2					-17.57
Me₃SiNC	0.27		146.8	-181.3					1.52
Me₃SiCN-B(C₆F₅)₃	0.48	-13.7	122.0	-151.8		-136.5	-166.5	-157.6	-0.85
Me₃SiNC-B(C₆F₅)₃	0.50	-23.9	147.7	-192.9		-135.6	-165.8	-157.0	21.11

Verbindung	¹ H	¹¹ B	¹³ C	¹⁴ N	¹⁷ O	¹⁹ F _o	¹⁹ F _m	¹⁹ F _p	²⁹ Si
Me₃SiCN-GaCl₃	0.43		123.1	-136.5					-5.4
Me₃SiNC-GaCl₃	0.48		146.8	-186.1					24.1
HN₃	3.58			-316.9 ^α -129.7 ^β -158.5 ^γ					
HN₃-GaCl₃ (1,1-Isomer)	4.67			-305.0 ^α -144.5 ^β -119.4 ^γ					
HN₃-GaCl₃ (1,3-Isomer)	5.62			-289.5 ^α -117.3 ^β -186.6 ^γ					
HN₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	7.27	-3.8		-297.5 ^α -144.0 ^β -101.3 ^γ		-137.8	-164.0	-154.0	
HN₃-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	6.04	7.4		-275.6 ^α -116.9 ^β -186.5 ^γ		-136.2	-164.3	-152.7	
<i>m</i>-Xylol...HN₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	5.07	-5.4		-279.2 ^α -141.9 ^β -101.7 ^γ		-136.0	-165.1	-155.6	
H(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂	6.74	33.2		-263.0		-150.8 -133.3 ^{cis} -134.8 ^{trans}	-164.8 -163.4 ^{cis} -163.6 ^{trans}	-158.7 -146.7 ^{cis} -150.9 ^{trans}	
C₆F₅NH₂	3.49			-335.7		-170.6	-168.2	-178.3	
Me₃SiN₃	0.19			-308.7 ^α -139.2 ^β -194.7 ^γ					18.5
Me₃SiN₃-GaCl₃ (1,1-Isomer)	0.58			-293.7 ^α -142.6 ^β -146.8 ^γ					43.2
Me₃SiN₃-GaCl₃ (1,3-Isomer)	0.41			-297.1 ^α -152.7 ^β					37.1

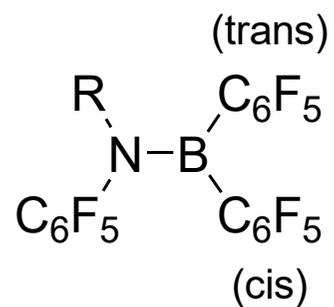
Verbindung	¹ H	¹¹ B	¹³ C	¹⁴ N	¹⁷ O	¹⁹ F _o	¹⁹ F _m	¹⁹ F _p	²⁹ Si
				-244.9 ^γ					
Me₃SiN₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	0.25	-5.1		-288.3 ^α -139.7 ^β -130.9 ^γ		-134.1	-165.5	-156.3	51.2
Me₃SiN₃-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	0.26	-1.1		-262.6 ^α -131.7 ^β -236.8 ^γ		-135.9	-166.0	-156.2	44.0
(Me₃Si)(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂	0.21	39.3		-236.5		-147.1 -128.4 ^{cis} -132.1 ^{trans}	-165.0 -163.5 ^{cis} -164.0 ^{trans}	-159.0 -152.4 ^{cis} -151.7 ^{trans}	31.1
(Me₃Si)(C₆F₅)NH	3.54 ^[a]			-317.2		-168.4	-169.4	-180.6	12.7
C₆H₅N₃				-281.2 ^α -134.5 ^β -130.6 ^γ					
C₆H₅N₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)		-2.3		-264.6 ^α -139.8 ^β -90.8 ^γ		-135.1	-165.2	-155.3	
C₆H₅N₃-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)		-3.0		-171.4 ^α -122.7 ^β -254.0 ^γ		-136.4	-165.5	-155.8	
(C₆H₅)(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂		36.2		-228.0		-147.1 -132.0 ^{cis} -132.5 ^{trans}	-164.5 -164.4 ^{cis} -163.6 ^{trans}	-156.3 -151.4 ^{cis} -149.8 ^{trans}	
(C₆H₅)(C₆F₅)NH	5.35 ^[a]			-299.4		-154.0	-166.5	-169.6	
(CF₃)₂C₆H₃N₃				-227.1 ^α -137.8 ^β -126.9 ^γ					
(CF₃)₂C₆H₃N₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)		-1.8		-269.3 ^α -137.3 ^β -106.7 ^γ		-136.4	-164.1	-152.7	
(CF₃)₂C₆H₃N₃-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)		-1.2		-169.9 ^α -127.6 ^β		-137.0	-164.5	-154.3	

Verbindung	¹ H	¹¹ B	¹³ C	¹⁴ N	¹⁷ O	¹⁹ F _o	¹⁹ F _m	¹⁹ F _p	²⁹ Si
				-256.1 ^Y					
((CF₃)₂C₆H₃)(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂		37.8		-232.3		-147.4 -132.6 ^{cis} -132.0 ^{trans}	-162.5 -162.55 ^{cis} -162.6 ^{trans}	-153.0 -147.7 ^{cis} -147.5 ^{trans}	
((CF₃)₂C₆H₃)(C₆F₅)NH	5.50 ^[a]			-298.9		-151.3	-164.1	-163.6	
(CH₃)₃C₆H₂N₃				-284.3 ^α -135.6 ^β -150.5 ^γ					
(CH₃)₃C₆H₂N₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)		-1.3		-272.8 ^α -137.5 ^β -109.1 ^γ		-132.0	-165.6	-158.6	
(CH₃)₃C₆H₂N₃-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)		-2.3		-254.1 ^α -117.5 ^β -179.7 ^γ		-136.5	-166.0	-156.6	
((CH₃)₃C₆H₂)(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂		36.1		-234.8		-146.2 -131.7 ^{cis} -132.5 ^{trans}	-165.2 -164.8 ^{cis} -163.6 ^{trans}	-154.9 -151.5 ^{cis} -150.4 ^{trans}	
((CH₃)₃C₆H₂)(C₆F₅)NH	4.89 ^[a]			-305.2		-168.5	-168.4	-178.3	
HNCO	2.83		125.4	-348.9	142.9				
HOCN	3.70		104.3	-206.1	39.2				
HNCO-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	7.26	-2.7	139.5	-325.3	235.8	-137.1	-163.9	-153.9	
HNCO-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)^[b]	2.94	50.9	125.7	-344.0	145.3	-128.6	-164.2	-144.5	
HOCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)^[b]	4.56	49.0	108.7	-206.3	46.2	-128.3	-164.6	-144.8	
HOCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	5.27	-11.9	101.5	-248.2	42.1	-138.0	-165.6	-156.5	
HNCO-GaCl₃ (1,1-Isomer)	3.94		134.4	-330.2	219.0				
HNCO-GaCl₃ (1,3-Isomer)	4.35		116.9	-327.6	129.1				
HOCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	4.98		97.4	-186.5	73.0				
HOCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	4.88		102.0	-242.2	40.6				

Verbindung	¹ H	¹¹ B	¹³ C	¹⁴ N	¹⁷ O	¹⁹ F _o	¹⁹ F _m	¹⁹ F _p	²⁹ Si
Me₃SiNCO	0.19		117.1	-335.4	116.1				1.0
Me₃SiOCN	0.37		105.7	-218.7	63.2				51.0
Me₃SiNCO-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	0.26	-5.2	135.5	-310.0	208.6	-133.8	-165.3	-156.2	47.5
Me₃SiNCO-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)^[b]	0.04	49.3	118.2	-323.2	123.0	-127.9	-164.6	-146.2	9.4
Me₃SiOCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)^[b]	0.16	51.3	105.6	-216.2	66.1	-127.2	-163.9	-143.8	55.5
Me₃SiOCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	0.57	-13.3	103.9	-268.1	73.3	-137.1	-167.0	-158.5	79.7
Me₃SiNCO-GaCl₃ (1,1-Isomer)	0.66		131.7	-311.9	192.8				40.7
Me₃SiNCO-GaCl₃ (1,3-Isomer)	0.45		118.2	-300.7	118.1				22.9
Me₃SiOCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	0.79		100.0	-188.3	89.5				87.3
Me₃SiOCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	0.70		108.2	-259.4	76.0				80.9
HNCS	4.26		148.7	-282.7					
HSCN	3.45		102.1	-81.7					
HNCS-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	8.56	-2.8	177.7	-271.6		-136.3	-164.7	-155.0	
HNCS-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)^[b]	4.53	49.9	149.8	-275.9		-126.9	-164.5	-144.5	
HSCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)^[b]	3.45	50.7	103.4	-81.3		-126.7	-162.9	-142.6	
HSCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	4.15	-12.1	107.1	-162.8		-137.5	-165.6	-156.4	
HNCS-GaCl₃ (1,1-Isomer)	5.27		169.2	-274.9					
HNCS-GaCl₃ (1,3-Isomer)	5.67		139.8	-256.7					
HSCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	4.58		94.8	-68.8					
HSCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	3.90		108.8	-147.8					
Me₃SiNCS	0.22		139.2	-263.4					3.8
Me₃SiSCN	0.44		108.0	-98.3					41.8
Me₃SiNCS-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	0.25	-3.8	174.4	-250.1		-132.4	-165.8	-157.0	49.6
Me₃SiNCS-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	0.17	19.8	140.4	-221.1		-129.6	-166.1	-153.3	18.4
Me₃SiSCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)^[b]	0.24	48.2	107.3	-93.6		-126.7	-163.7	-144.2	39.4

Verbindung	¹ H	¹¹ B	¹³ C	¹⁴ N	¹⁷ O	¹⁹ F _o	¹⁹ F _m	¹⁹ F _p	²⁹ Si
Me₃SiSCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	0.48	-13.1	114.0	-184.3		-136.0	-166.6	-158.0	59.1
Me₃SiNCS-GaCl₃ (1,1-Isomer)	0.60		168.0	-251.2					41.3
Me₃SiNCS-GaCl₃ (1,3-Isomer)	0.52		137.4	-221.0					26.9
Me₃SiSCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	0.77		100.0	-79.9					59.8
Me₃SiSCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	0.52		137.4	-221.0					26.9

α, β, γ entspricht der Reihenfolge der Stickstoffatome im Azid, beginnend mit dem Stickstoff welcher direkt an den Rest gebundenen ist; [a] ¹H-NMR-Verschiebung des Protons am Stickstoff; [b] kein Addukt.



5.8.8 Bindungslängen und Bindungswinkel

Tabelle A46: Berechnete Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) verschiedener HCN-Addukte (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p)).

Verbindung	B-N ^α	N ^α -C ^α	C ^α -H ^α	C ^α -N ^β	H ^α -N ^β	N ^β -C ^β	N ^α -C ^α -N ^β	C ^α -N ^β -C ^β
HCN		1.156	1.071					
HNC		1.174	0.999					
HCN ^β ...HCN ^α		1.156	1.079	3.242	2.163	1.154	180.0	180.0
HCN-GaCl ₃ ^[a]	2.073	1.147	1.073					
HNC-GaCl ₃ ^[a]	2.089	1.155	1.001					
HCN-BH ₃	1.529	1.149	1.070					
HCN-BF ₃	1.811	1.146	1.073					
HCN-B(CH ₃) ₃	1.584	1.149	1.070					
HCN-B(CF ₃) ₃	1.538	1.143	1.074					
HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	1.593	1.143	1.073					
HNC-B(C ₆ F ₅) ₃	1.612	1.154	1.000					
HCN ^β ...HCN ^α -BH ₃	1.532	1.149	1.082	3.130	2.048	1.153	180.0	179.9
HCN ^β ...HCN ^α -BF ₃	1.728	1.146	1.088	3.080	1.992	1.153	180.0	180.0
HCN ^β ...HCN ^α -B(CH ₃) ₃	1.586	1.149	1.083	3.127	2.044	1.153	179.7	179.2
HCN ^β ...HCN ^α -B(CF ₃) ₃	1.535	1.144	1.095	3.002	1.907	1.152	179.9	179.9
HCN ^β ...HCN ^α -B(C ₆ F ₅) ₃	1.583	1.144	1.091	3.033	1.942	1.152	180.0	180.0

Die Atome sind wie folgt benannt: H^βC^βN^β...H^αC^αN^α-BR₃. [a] B-N^α entspricht dem Abstand zur Lewis-Säure GaCl₃ und C-H entspricht N-H-Abstand.

Tabelle A47: Berechnete Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) verschiedener Aromat...HCN-Boran-Addukte (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p)).

Verbindung	B-N	N-C	C-H	C-Ar	H-Ar	N-C-Ar	C-H-Ar
$C_6H_6 \cdots HCN-B(CH_3)_3$	1.582	1.144	1.081	2.918	2.301	133.1	114.4
$C_6H_6 \cdots HNC-B(CH_3)_3$	1.609	1.153	1.018	2.940	2.245	127.6	124.2
$C_6H_5CH_3 \cdots HCN-B(CF_3)_3$	1.580	1.144	1.083	2.892	2.220	137.0	118.0
$C_6H_5CH_3 \cdots HNC-B(CF_3)_3$	1.609	1.152	1.020	2.909	2.192	130.8	125.7
$C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$	1.578	1.144	1.085	2.878	2.143	141.9	122.7
$C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HNC-B(C_6F_5)_3$	1.609	1.152	1.024	2.897	2.163	131.2	127.0

Die Verbindungen sind wie folgend beschriftet: Ar...HCN-BR₃. Es sind die Abstände zum Centroid der Aromaten angegeben.

Tabelle A48: Berechnete Bindungslängen zwischen dem Proton der Säure zu aromatischen C-Atomen verschiedener Aromat...HCN-Boran-Addukte (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p)).

Verbindung	H-C ¹	H-C ²	H-C ³	H-C ⁴	H-C ⁵	H-C ⁶	H-centroid
$C_6H_6 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$	2.934	2.847	2.590	2.415	2.527	2.787	2.301
$C_6H_6 \cdots HNC-B(CH_3)_3$	3.016	2.869	2.474	2.209	2.407	2.809	2.245
$C_6H_5CH_3 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$	2.899	2.697	2.416	2.330	2.539	2.808	2.220
$C_6H_5CH_3 \cdots HNC-B(CF_3)_3$	2.977	2.857	2.479	2.173	2.315	2.715	2.192
$C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HCN-B(C_6F_5)_3$	2.759	2.518	2.306	2.356	2.615	2.775	2.143
$C_6H_4(CH_3)_2 \cdots HNC-B(C_6F_5)_3$	2.964	2.733	2.335	2.113	2.393	2.803	2.163

Tabelle A49: Berechnete Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) verschiedener Me₃SiCN-Boran-Addukte (PBE0-D3BJ/def2-TZVP).

Verbindung	Si-X	C-N	Y-LS	Si-X-Y	X-Y-LS
Me ₃ SiCN	1.868	1.152		179.9	
Me ₃ SiNC	1.760	1.170		180.0	
Me ₃ SiCN-B(C ₆ F ₅) ₃	1.894	1.142	1.573	175.6	176.8
Me ₃ SiNC-B(C ₆ F ₅) ₃	1.791	1.151	1.591	176.9	172.0
Me ₃ SiCN-GaCl ₃	1.898	1.146	2.053	179.2	179.7
Me ₃ SiNC-GaCl ₃	1.801	1.153	2.102	174.1	175.5

X bzw. Y entspricht dem jeweiligen Bindungspartner im Molekül; LS steht für das Zentralatom der jeweiligen Lewis-Säure.

Tabelle A50: Berechnete Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) verschiedene Azid-Addukte und Aminoboran (PBE0-D3BJ/def2-TZVP).

Verbindung	R-N ^α	N ^α -N ^β	N ^β -N ^γ	N ^{α/γ} -LS	N-C	B-C _{cis} ^[a]	B-C _{trans} ^[a]	R-N ^α -N ^β	N ^α -N ^β -N ^γ	N ^β -N ^{α/γ} -LS	R-N-B
B(C ₆ F ₅) ₃						1.560 ^[b]					
HN ₃	1.017	1.228	1.123					110.4	172.3		
HN ₃ -GaCl ₃ (1,1-Isomer)	1.016	1.242	1.112	2.117				112.9	173.5	122.3	
HN ₃ -GaCl ₃ (1,3-Isomer)	1.020	1.202	1.131	2.234				112.5	172.8	123.0	
HN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)	1.016	1.239	1.112	1.684		1.620 ^[b]		114.5	174.5	124.2	
HN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,3-Isomer)	1.021	1.200	1.131	1.765		1.609 ^[b]		112.0	172.3	132.5	
<i>m</i> -Xylol...HN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)	1.029	1.239	1.112	1.651		1.626 ^[b]		112.3	175.9	122.7	
H(C ₆ F ₅)N-B(C ₆ F ₅) ₂	1.009			1.402	1.400	1.572	1.570				118.7
C ₆ F ₅ NH ₂	1.006										
Me ₃ SiN ₃	1.765	1.210	1.127					125.1	176.0		
Me ₃ SiN ₃ -GaCl ₃ (1,1-Isomer)	1.838	1.233	1.115	2.090				118.2	178.4	116.3	
Me ₃ SiN ₃ -GaCl ₃ (1,3-Isomer)	1.818	1.176	1.143	2.114				127.7	176.3	124.2	

Me₃SiN₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	1.859	1.237	1.114	1.669		1.629 ^[b]		113.3	179.8	117.3
Me₃SiN₃-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	1.817	1.174	1.140	1.684		1.618 ^[b]		130.0	175.6	133.5
(Me₃Si)(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂	1.814			1.404	1.413	1.580	1.580			124.5
(Me₃Si)(C₆F₅)NH	1.763									
C₆H₅N₃	1.410	1.222	1.125					118.0	173.8	
C₆H₅N₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	1.439	1.244	1.113	1.684		1.626 ^[b]		115.1	177.7	117.9
C₆H₅N₃-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	1.419	1.192	1.135	1.647		1.621 ^[b]		121.1	173.0	145.8
(C₆H₅)(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂	1.433			1.402	1.413	1.573	1.571			123.2
(C₆H₅)(C₆F₅)NH	1.402									
(CF₃)₂C₆H₃N₃	1.403	1.226	1.122					117.8	173.5	
(CF₃)₂C₆H₃N₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	1.443	1.246	1.111	1.713		1.626 ^[b]		113.7	176.5	118.5
(CF₃)₂C₆H₃N₃-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	1.413	1.198	1.132	1.661		1.618 ^[b]		122.3	170.2	146.2
((CF₃)₂C₆H₃)(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂	1.425			1.413	1.413	1.568	1.569			122.5
((CF₃)₂C₆H₃)(C₆F₅)NH	1.391									
(CH₃)₃C₆H₂N₃	1.420	1.220	1.126					120.1	172.9	
(CH₃)₃C₆H₂N₃-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	1.465	1.248	1.112	1.718		1.631 ^[b]		111.1	179.1	120.2
(CH₃)₃C₆H₂N₃-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	1.410	1.187	1.142	1.659		1.621 ^[b]		128.8	169.6	136.8
((CH₃)₃C₆H₂)(C₆F₅)N-B(C₆F₅)₂	1.439			1.409	1.414	1.576	1.570			123.4
((CH₃)₃C₆H₂)(C₆F₅)NH	1.410									

R = Rest am Stickstoff vom Edukt; [a] cis/trans-Position zum C₆F₅-Ring am Stickstoff; [b] Mittelwert.

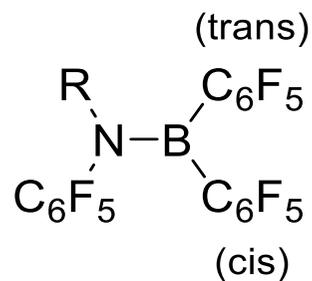


Tabelle A51: Berechnete Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) verschiedener Pseudohalogen-Boran-Addukte (PBE0-D3BJ/def2-TZVP).

Verbindung	R-X	X-Y	Y-Z	X/Z-LS	R-X-Y	X-Y-Z	Y-X/Z-LS
HNCO	1.004	1.208	1.161		125.2	173.1	
HOCN	0.966	1.290	1.153		110.6	176.9	
HNCO-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	1.017	1.235	1.141	1.703	120.0	177.2	124.0
HNCO-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)^[a]	1.005	1.206	1.162	3.061	125.4	173.0	106.6
HOCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)^[a]	0.971	1.288	1.153	3.977	109.5	178.0	94.8
HOCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	0.971	1.266	1.139	1.588	111.8	177.2	176.9
HNCO-GaCl₃ (1,1-Isomer)	1.012	1.232	1.143	2.143	119.9	175.6	122.2
HNCO-GaCl₃ (1,3-Isomer)	1.003	1.184	1.180	2.183	134.2	172.8	122.7
HOCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	0.971	1.299	1.150	2.331	112.8	177.3	131.5
HOCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	0.970	1.268	1.145	2.076	112.2	176.4	172.3
<hr/>							
Me₃SiNCO	1.729	1.190	1.168		165.7	178.5	
Me₃SiOCN	1.724	1.272	1.156		122.6	179.0	
Me₃SiNCO-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	1.859	1.231	1.146	1.689	115.2	178.7	117.5
Me₃SiNCO-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)^[a]	1.744	1.192	1.170	3.005	149.3	177.6	113.0
Me₃SiOCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)^[a]	1.732	1.271	1.156	3.548	121.9	178.5	95.3
Me₃SiOCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	1.781	1.241	1.145	1.571	122.2	179.9	172.0
Me₃SiNCO-GaCl₃ (1,1-Isomer)	1.835	1.227	1.149	2.110	121.6	179.7	114.8
Me₃SiNCO-GaCl₃ (1,3-Isomer)	1.776	1.172	1.196	2.103	153.4	178.6	116.2
Me₃SiOCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	1.806	1.291	1.153	2.213	114.6	177.9	118.0
Me₃SiOCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	1.789	1.238	1.155	2.014	121.6	179.5	145.5
<hr/>							
HNCS	1.004	1.198	1.563		132.2	174.4	
HSCN	1.345	1.684	1.154		94.7	176.6	
HNCS-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	1.020	1.235	1.528	1.689	119.7	176.9	126.8
HNCS-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)^[a]	1.004	1.196	1.565	3.559	133.0	174.2	93.6

HSCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)^[a]	1.345	1.683	1.154	2.641	94.6	176.3	91.1
HSCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	1.349	1.667	1.143	1.579	93.2	177.3	178.4
HNCS-GaCl₃ (1,1-Isomer)	1.014	1.230	1.531	2.128	122.0	175.0	123.0
HNCS-GaCl₃ (1,3-Isomer)	1.002	1.174	1.593	2.558	143.5	175.4	91.3
HSCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	1.349	1.691	1.152	2.674	95.3	176.5	94.9
HSCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	1.349	1.672	1.148	2.081	93.3	177.2	175.2
Me₃SiNCS	1.736	1.184	1.574		179.8	180.0	
Me₃SiSCN	2.205	1.679	1.156		95.7	179.8	
Me₃SiNCS-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)	1.868	1.229	1.537	1.692	114.5	179.0	119.6
Me₃SiNCS-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	1.746	1.182	1.579	3.341	168.1	179.0	94.4
Me₃SiSCN-B(C₆F₅)₃ (1,1-Isomer)^[a]	2.265	1.684	1.154	2.192	96.9	175.3	106.4
Me₃SiSCN-B(C₆F₅)₃ (1,3-Isomer)	2.254	1.651	1.148	1.570	96.1	178.0	174.0
Me₃SiNCS-GaCl₃ (1,1-Isomer)	1.837	1.223	1.541	2.124	123.3	179.0	114.5
Me₃SiNCS-GaCl₃ (1,3-Isomer)	1.784	1.166	1.612	2.485	165.2	179.2	91.1
Me₃SiSCN-GaCl₃ (1,1-Isomer)	2.272	1.684	1.154	2.529	97.8	178.0	106.4
Me₃SiSCN-GaCl₃ (1,3-Isomer)	2.259	1.652	1.153	2.022	93.3	177.7	160.7

X, Y, Z entsprechen den jeweiligen Atomen in den Verbindungen; Abhängig von der Konnektivität (1,1- oder 1,3-Isomer) wechselwirkt mal das X- oder Z-Atom mit der Lewis-Säure; [a] kein Addukt.

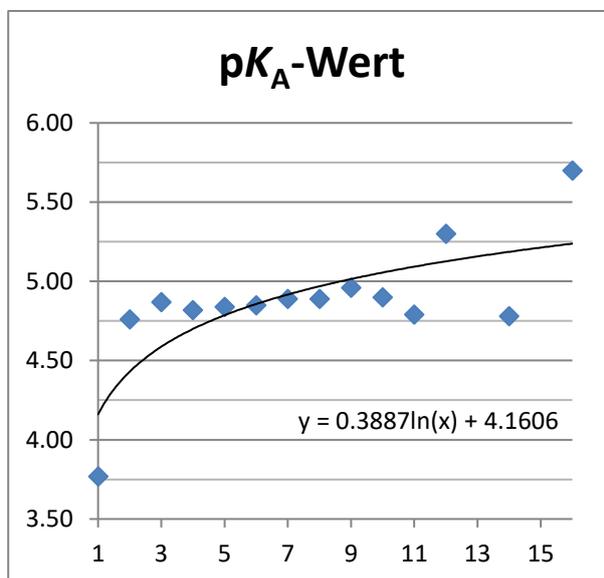
5.8.9 pK_A -Werte

Tabelle A52: Berechnete (experimentelle) pK_A -Werte
(M05-2X/6-31+G(d,p)/scrf(H₂O,CH₃CN)).

Säure	Gasphase	pK_A	
		MeCN	H ₂ O
HCl	235.7 (237.4) ^[356]	7.2 (10.3) ^[357]	-3.9 (-7) ^[358]
H ₂ O	282.8 (279.5) ^[356]	48.7	24.6 (15.7) ^[359]
H ₂ O-B(C ₆ F ₅) ₃	204.9	5.8	-4.5
HCN	249.1 (251.2) ^[356]	21.4	10.9 (9.2) ^[360]
HCN-B(C ₆ F ₅) ₃	202.6	6.9	-3.2
HCN-GaCl ₃	206.6	5.4	-4.5
HN ₃	244.1 (246.1) ^[356]	18.5	6.8 (4.8) ^[360]
HN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)	201.8	3.8	-7.1
HN ₃ -GaCl ₃ (1,1-Isomer)	205.8	1.6	-8.7
H(C ₆ F ₅)N-B(C ₆ F ₅) ₂	227.6	26.9	15.8
HNCO	244.1 (245.5) ^[356]	19.4	5.4 (3.9) ^[360]
HNCO-B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)	193.4	-3.7	-14.7
HNCO-GaCl ₃ (1,1-Isomer)	198.1	-4.1	-15.1
HNCS	229.7 (233.0) ^[356]	-1.4	9.8 (-1.3) ^[360]
HNCS-B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer)	190.3	-18.1	-8.1
HNCS-GaCl ₃ (1,1-Isomer)	194.7	-17.8	-7.4

Tabelle A53: Bestimmung des theoretischen pK_A -Werts von Stearinsäure.

	Anzahl C- Atome	pK_A -Wert
COOH	1	3.77
CH ₃ COOH	2	4.76
CH ₃ CH ₂ COOH	3	4.87
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	4	4.82
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	5	4.84
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	6	4.85
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	7	4.89
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	8	4.89
CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	9	4.96
CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	10	4.90
CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH	11	4.79
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	12	5.30
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	14	4.78
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	16	5.70
CH₃(CH₂)₁₅COOH	18	5.28



6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Löslichkeit verschiedener Silber-Halogen/Pseudohalogen-Salze ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).	3
Abbildung 2:	Festkörperstruktur von HCN nach Dulmage und Lipscomb (1951).....	6
Abbildung 3:	Festkörperstruktur von HNCO nach Dohlen (1955).	9
Abbildung 4:	Apparatur zur Herstellung von reiner HCN mittels H_2SO_4	18
Abbildung 5:	Apparatur zur Herstellung von reiner HCN/DCN mittels Stearinsäure.	18
Abbildung 6:	Raman-Spektren von HCN(blau) und DCN(rot) bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$	19
Abbildung 7:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 1Benz und 1Tol (Toluol nicht anisotrop verfeinert) im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$).	21
Abbildung 8:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 1Xyl und 2H·2HCN im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$).	22
Abbildung 9:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 2H·0.44HCN und 2D·0.5DCN im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$).	23
Abbildung 10:	^{11}B -NMR-Spektren von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, 1Benz , 1Tol , 1Xyl und 2H	25
Abbildung 11:	^{14}N -NMR-Spektren von HCN(schwarz) und 2H (rot).	27
Abbildung 12:	Raman-Spektren im Bereich von $1800 - 2400\text{ cm}^{-1}$ von HCN, 1Benz und 2H·0.44HCN	28
Abbildung 13:	Energieprofil für die Variation des $\text{N}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N}^\alpha$ Bindungswinkels im HCN...HCN-Dimer.	29
Abbildung 14:	Berechnete Ladungsdichte geplottet als Isofläche für 1Benz und 2 . Die Isofläche ist entsprechend dem elektrostatischen Potential (ESP) gefärbt (rot: stark negative Bereiche; blau: stark positive Bereiche).	31
Abbildung 15:	ORETP-Darstellung der Molekülstruktur von 3H·Xyl im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$); Berechnete Ladungsdichte geplottet als Isofläche für 3H·Xyl ; die Isofläche ist entsprechend dem elektrostatischen Potential (ESP) gefärbt (rot: stark negative Bereiche; blau: stark positive Bereiche).	36

Abbildung 16:	Raman-Spektrum von 3H·Xyl	38
Abbildung 17:	¹¹ B-NMR-Spektren von B(C ₆ F ₅) ₃ (blau) und Reaktionslösung von 3H·Xyl (grün).	39
Abbildung 18:	Temperaturabhängige ¹ H-NMR-Spektren von 3H ; mit einem Stern ist das Lsm. markiert; blau: freies HN ₃ , grün 3H , gelb: 4H	40
Abbildung 19:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 4H im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °).....	41
Abbildung 20:	Reaktionsmechanismus zur Bildung von Aminoboranen (4R) aus Azidverbindungen und Boranen sowie anschließende Hydrolyse zu sekundären Aminen (5R).	42
Abbildung 21:	Energieprofil für die Bildung von 3H und anschließende Zersetzung zu 4H . .	42
Abbildung 22:	Reaktionsmechanismus zur Bildung von primären Aminen nach Staudinger.	44
Abbildung 23:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 3TMS und 3Ph im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °).....	46
Abbildung 24:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 4TMS und 4Ph im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °).....	48
Abbildung 25:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 4Btp im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °).....	49
Abbildung 26:	¹⁹ F{ ¹ H}-NMR-Spektrum von der Hydrolyse von 3H welche zur Bildung von 4H führt; die Signale für 4H sind markiert, die nicht markierten Signale gehören zu C ₆ F ₅ H.....	51
Abbildung 27:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 6 im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °):.....	52
Abbildung 28:	Ball-and-Stick-Darstellung der berechneten Molekülstrukturen der HNCO-B(C ₆ F ₅) ₃ -Addukte 7O (1,1) und 8O (1,3); Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °).....	57

Abbildung 29:	Ball-and-Stick-Darstellung der berechneten Molekülstrukturen der HOCN-B(C ₆ F ₅) ₃ -Addukte 90 (1,1) und 100 (1,3); Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °).	58
Abbildung 30:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 11 im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °).	60
Abbildung 31:	¹¹ B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus NaNCO, B(C ₆ F ₅) ₃ und [15]Krone-5.	62
Abbildung 32:	Ball-and-Stick-Darstellung der berechneten Molekülstrukturen der HNCO-GaCl ₃ -Addukte 120 (1,1) und 130 (1,3); Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °).	64
Abbildung 33:	Ball-and-Stick-Darstellung der berechneten Molekülstrukturen der HOCN-GaCl ₃ -Addukte 140 (1,1) und 150 (1,3); Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °).	65
Abbildung 34:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 17B und 17Ga im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °).	71
Abbildung 35:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 3TMS und 19Ga im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °).	72
Abbildung 36:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 20Ga im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °).	76
Abbildung 37:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 27B im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °).	78
Abbildung 38:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur 25Ga im Kristall; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °).	79
Abbildung 39:	Raman-Spektren von TMSNCS, 27B (TMSSCN-B(C ₆ F ₅) ₃) und 25Ga (TMSNCS-GaCl ₃), 800 - 2400 cm ⁻¹	81
Abbildung 40:	Verbindung 27B und 25Ga im NBO-Bild. Jeweilige Darstellung des freien Elektronenpaares am Schwefel.	82

Abbildung 42:	Verbindung 23B und 21Ga im NBO-Bild. Jeweilige Darstellung des freien Elektronenpaares am Sauerstoff.....	83
Abbildung A1:	Apparatur zur Herstellung von reiner HCN.	102
Abbildung A2:	Apparatur zur Herstellung von reiner HCN mittels Stearinsäure.	104
Abbildung A3:	Apparatur zur Herstellung von reiner DCN mittels [D ₁]-Stearinsäure.	107
Abbildung A4:	Apparatur zur Herstellung von reiner HN ₃ mittels Stearinsäure.....	110
Abbildung A5:	Apparatur zur Herstellung von reiner HNCO mittels Stearinsäure.	121
Abbildung A6:	Apparatur zur Herstellung von reiner HNCS mittels KHSO ₄	128
Abbildung A7:	ORTEP-Darstellung von HCN···HCN-B(C ₆ F ₅) ₃ · 0.44 HCN (2H·0.44HCN); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); HCN im Hohlraum nicht anisotrop verfeinert (Ball-and-Stick).....	231
Abbildung A8:	ORTEP-Darstellung von DCN···DCN-B(C ₆ F ₅) ₃ · 0.50 DCN (2D·0.5HCN) ; Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	232
Abbildung A9:	ORTEP-Darstellung von HCN···HCN-B(C ₆ F ₅) ₃ · 2 HCN (2H·2HCN); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).	233
Abbildung A10:	ORTEP-Darstellung von C ₆ H ₆ ···HCN-B(C ₆ F ₅) ₃ (1Benz); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	234
Abbildung A11:	ORTEP-Darstellung von C ₆ H ₅ CH ₃ ···HCN-B(C ₆ F ₅) ₃ (1Tol); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K); Toluol nicht anisotrop verfeinert (Ball-and-Stick).	235
Abbildung A12:	ORTEP-Darstellung von C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ ···HCN-B(C ₆ F ₅) ₃ (1Xyl); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).	236
Abbildung A13:	ORTEP-Darstellung von C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ ···HN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer) (3H); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	237
Abbildung A14:	ORTEP-Darstellung von Me ₃ SiN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer) (3TMS); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).	238
Abbildung A15:	ORTEP-Darstellung von C ₆ H ₅ N ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer) (3Ph); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).	239
Abbildung A16:	ORTEP-Darstellung von H(C ₆ F ₅)N-B(C ₆ F ₅) ₂ (4H); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	240

Abbildung A17:	ORTEP-Darstellung von $\text{H}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (4H·C₇H₈); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	241
Abbildung A18:	ORTEP-Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (4TMS); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	242
Abbildung A19:	ORTEP-Darstellung von $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (4Ph·C₇H₈); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	243
Abbildung A20:	ORTEP-Darstellung von $((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (4Btp); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	244
Abbildung A21:	ORTEP-Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ (5H); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	245
Abbildung A22:	ORTEP-Darstellung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BO}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (6); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	246
Abbildung A23:	ORTEP-Darstellung von $m\text{-Xylol} \cdots (\text{HNCO})_3-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (11); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	247
Abbildung A24:	ORTEP-Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiNC}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (17B); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	248
Abbildung A25:	ORTEP-Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiN}_3-\text{GaCl}_3$ (1,1-Isomer) (19Ga); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	249
Abbildung A26:	ORTEP-Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiNCO}-\text{GaCl}_3$ (1,1-Isomer) (20Ga); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	250
Abbildung A27:	ORTEP-Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiSCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,3-Isomer) (27B); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	251
Abbildung A28:	ORTEP-Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiNCS}-\text{GaCl}_3$ (1,3-Isomer) (25Ga); Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (123 K).....	252
Abbildung A29:	Energieprofil für die Variation des $\text{N}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-N}^\alpha$ Bindungswinkels im HCN-Dimer.	274
Abbildung A30:	Energieprofil für die Variation des $\text{N}^\beta\text{-H}^\alpha\text{-N}^\alpha$ Bindungswinkels im HCN-Dimer.	274

7 Schemaverzeichnis

Schema 1:	Zersetzungsspannung von Kaliumhalogeniden und -pseudohalogeniden (in V). 2
Schema 2:	Säure-Base-Gleichgewicht nach Brønsted und Lowry; HA = Brønsted-Säure, B = Brønsted-Base..... 5
Schema 3:	Erste Synthese von HN_3 nach Curtius 1890..... 7
Schema 4:	1. 1H-Triazinstruktur, 2. azyklische HN_3 -Struktur, 3. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von HN_3 8
Schema 5:	Thermodynamische Stabilität von HNCO -Isomeren in der Gasphase. 9
Schema 6:	Thermodynamische Stabilität von HNCS -Isomeren in der Gasphase..... 10
Schema 7:	Neutralisations- und analoge Silyl-Metathese-Reaktion..... 12
Schema 8:	Reaktionsgleichung zur Herstellung von Metallhydriden bzw. -trimethylsilaniden. 12
Schema 9:	Benzenium-Ion und Trimethylsilylbenzenium-Ion [R = org. Rest]..... 12
Schema 10:	Erstes isoliertes Halonium-Ion. 13
Schema 11:	Bekannte bissilylierte Halonium- und Pseudohalonium-Kationen. 13
Schema 12:	Säure-Base-Gleichgewicht nach Lewis; LS = Lewis-Säure (Elektronenpaarakzeptor); LB = Lewis-Base (Elektronenpaardonor). 14
Schema 13:	Autoprotolyse und Protolyse durch Adduktbildung; HA = Brønsted-Säure, B = Brønsted-Base, LS = Lewis-Säure..... 14
Schema 14:	Super-saures System aus Essigsäure und Schwefelsäure. 15
Schema 15:	(1) Darstellung von HCN in Wasser mit H_2SO_4 ; (2) wasserfreie Synthese von HCN mit Stearinsäure. 17
Schema 16:	(1) Bildung eines $\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Monoadduktes, (2) Bildung eines $\text{HCN}\cdots\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Diadduktes 2H , (3) Bildung eines solvensstabilisierten Monoadduktes 1Ar , Ar = Benzol, Toluol, <i>m</i> -Xylol..... 20
Schema 17:	Donor-Akzeptor-Stabilisierung im HCN -Dimer ($n \rightarrow \sigma^*$). 32
Schema 18:	Resonanzformeln zum Ladungsübertrag im HCN -Dimer. 32
Schema 19:	Synthese von Stickstoffwasserstoffsäure. 35
Schema 20:	Synthese von <i>m</i> -Xylol $\cdots\text{HN}_3-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (3H). 36

Schema 21: Synthese von <i>m</i> -Xylol·HN ₃ -B(C ₆ F ₅) ₃ 3H und Folgereaktion zur Bildung von 4H .	40
Schema 22: Reaktionsschema zur versuchten Deprotonierung von 4H und anschließende Substitutionsreaktion mit Halogenorganen; M = Li, K; X = Halogen; R = organischer Rest.	45
Schema 23: Reaktionsschema zur Bildung von Azid-Boran-Addukten 3R und Folgereaktion zu Aminoboranen 4R .	46
Schema 24: Gleichgewichtsreaktion zur Bildung von Cyamelid und Cyanursäure/Isocyanursäure aus Isocyanursäure.	53
Schema 25: Synthese von Isocyanursäure mittels Stearinsäure.	53
Schema 26: Versuchte Synthese von Isothiocyanursäure mittels Stearinsäure.	54
Schema 27: Synthese von Isothiocyanursäure mittels Kaliumhydrogensulfat.	55
Schema 28: Reaktionsschema zur Bildung von HNCX-B(C ₆ F ₅) ₃ -Addukten X = O, S.	56
Schema 29: Darstellung und Stabilisierung eines unsymmetrisch trimerisierten Cyanursäure-Derivates (11).	59
Schema 30: Isomerisierung von Cyanursäure und Verbindung 11 .	61
Schema 31: Reaktion von NaNCO und B(C ₆ F ₅) ₃ in THF in Anwesenheit von [15]Krone-5.	62
Schema 32: Reaktionsschema zur Bildung von HNCX-GaCl ₃ -Addukten X = O; S.	63
Schema 33: Darstellung von Trimethylsilylpseudohalogenen.	69
Schema 34: Versuchte Synthese zur Bildung eines TMSNCO-B(C ₆ F ₅) ₃ -Adduktes (20B).	74
Schema 35: Reaktionsschema zur Bildung eines 1,1-TMSNCO-GaCl ₃ -Adduktes (20Ga).	75
Schema 36: Reaktionsschema zur Bildung eines TMSNCS-B(C ₆ F ₅) ₃ -Adduktes (27B).	78
Schema 37: Reaktionsschema zur Bildung eines TMSNCS-GaCl ₃ -Adduktes (25Ga).	79
Schema A1: Zyklus zur Berechnung einer freien Energieänderung in Lösung.	259

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Berechnung der Zugehörigkeit von Molekülen zu den Pseudohalogenen nach Birckenbach.	3
Tabelle 2:	Vergleich der Schmelz- und Siedepunkte von HX und Me ₃ SiX (X = CN, N ₃ , NCO, NCS).	11
Tabelle 3:	Raman-Valenzschwingungen von HCN und DCN bei -40 °C (X = H, D).	19
Tabelle 4:	Zersetzungspunkte von HCN-B(C ₆ F ₅) ₃ -Addukten.....	20
Tabelle 5:	Ausgewählte Strukturdaten von HCN-B(C ₆ F ₅) ₃ -Addukten (Bindungslängen in Å, -winkel in °).....	24
Tabelle 6:	Ausgewählte experimentelle NMR-spektroskopische Daten von B(C ₆ F ₅) ₃ , HCN, HCN-B(C ₆ F ₅) ₃ , 1Ar und 2H (ppm) in CD ₂ Cl ₂ bei 298 K.	26
Tabelle 7:	Ausgewählte experimentelle Raman-Daten von 1Benz und 2H (Wellenlänge in cm ⁻¹).....	28
Tabelle 8:	Reaktionsenergie für die Bildung von HCN-Verbindungen (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p), in kcal·mol ⁻¹).....	30
Tabelle 9:	Theoretische Parameter für H-Brücken: n → σ* Stabilisierungsenergie ΔE ⁽²⁾ (kcal·mol ⁻¹), relatives Gewicht (w _{II}) für [H-X-H] ⁺ Lewis-Darstellung und Ladungstransfer Q (in e).	33
Tabelle 10:	Vergleich der theoretischen und experimentellen Strukturdaten von 3H·Xyl	37
Tabelle 11:	Ladungstransfer Q in 1Xyl , 2H und 3H·Xyl (in e).	38
Tabelle 12:	Vergleich experimenteller Strukturdaten von 3R (R = H, TMS, Ph; in Å).	47
Tabelle 13:	Zusammenfassung berechneter Daten zu HNCX-B(C ₆ F ₅) ₃ -Addukten (X = O, S).	56
Tabelle 14:	Zusammenfassung berechneter Daten zu HNCX-GaCl ₃ -Addukten (X = O, S).	63
Tabelle 15:	Berechnete (Literatur) pK _A -Werte (M05-2X/6-31+G(d,p)/scrf(H ₂ O, MeCN)).	67
Tabelle 16:	Zusammenfassung berechneter Daten zu TMSX-LS-Addukten (X = CN, N ₃ ; LS = B(C ₆ F ₅) ₃ , GaCl ₃).	70
Tabelle 17:	Zusammenfassung berechneter Daten zu TMSNCO-LS-Addukten (LS = B(C ₆ F ₅) ₃ , GaCl ₃).....	74

Tabelle 18:	Zusammenfassung berechneter Daten zu TMSNCS–LS-Addukten (LS = B(C ₆ F ₅) ₃ , GaCl ₃)	77
Tabelle 19:	Ausgewählte experimentelle (berechnete) Bindungslängen, -winkel und Streckschwingungen von TMSNCS, TMSSCN, 27B und 25Ga	81
Tabelle A1:	Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.....	88
Tabelle A2:	Kristallographische Daten von HCN···HCN–B(C ₆ F ₅) ₃ · 0.44 HCN (2H·0.44HCN).	231
Tabelle A3:	Kristallographische Daten von DCN···DCN–B(C ₆ F ₅) ₃ · 0.50 DCN (2D·0.5HCN)..	232
Tabelle A4:	Kristallographische Daten von HCN···HCN–B(C ₆ F ₅) ₃ · 2 HCN (2H·2HCN).....	233
Tabelle A5:	Kristallographische Daten von C ₆ H ₆ ···HCN–B(C ₆ F ₅) ₃ (1Benz).....	234
Tabelle A6:	Kristallographische Daten von C ₆ H ₅ CH ₃ ···HCN–B(C ₆ F ₅) ₃ (1Tol).....	235
Tabelle A7:	Kristallographische Daten von C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ ···HCN–B(C ₆ F ₅) ₃ (1Xyl).....	236
Tabelle A8:	Kristallographische Daten von C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ ···HN ₃ –B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer) (3H).	237
Tabelle A9:	Kristallographische Daten von Me ₃ SiN ₃ –B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer) (3TMS).....	238
Tabelle A10:	Kristallographische Daten von C ₆ H ₅ N ₃ –B(C ₆ F ₅) ₃ (1,1-Isomer) (3Ph).	239
Tabelle A11:	Kristallographische Daten von H(C ₆ F ₅)N–B(C ₆ F ₅) ₂ (4H).	240
Tabelle A12:	Kristallographische Daten von H(C ₆ F ₅)N–B(C ₆ F ₅) ₂ · C ₇ H ₈ (4H·C₇H₈).	241
Tabelle A13:	Kristallographische Daten von (Me ₃ Si)(C ₆ F ₅)N–B(C ₆ F ₅) ₂ (4TMS).....	242
Tabelle A14:	Kristallographische Daten von (C ₆ H ₅)(C ₆ F ₅)N–B(C ₆ F ₅) ₂ · C ₇ H ₈ (4Ph·C₇H₈).....	243
Tabelle A15:	Kristallographische Daten von ((CF ₃) ₂ C ₆ H ₃)(C ₆ F ₅)N–B(C ₆ F ₅) ₂ (4Btp).	244
Tabelle A16:	Kristallographische Daten von C ₆ F ₅ NH ₂ (5H).....	245
Tabelle A17:	Kristallographische Daten von [(C ₆ F ₅) ₂ BO(H)B(C ₆ F ₅) ₂ N(H)C(CH ₃)O] ₂ · CH ₃ CN (6).	246
Tabelle A18:	Kristallographische Daten von <i>m</i> -Xylol···(HNCO) ₃ –B(C ₆ F ₅) ₃ (11).....	247
Tabelle A19:	Kristallographische Daten von Me ₃ SiNC–B(C ₆ F ₅) ₃ (17B).....	248
Tabelle A20:	Kristallographische Daten von Me ₃ SiN ₃ –GaCl ₃ (1,1-Isomer) (19Ga).	249

Tabelle A21: Kristallographische Daten von $\text{Me}_3\text{SiNCO-GaCl}_3$ (1,1-Isomer) (20Ga).....	250
Tabelle A22: Kristallographische Daten von $\text{Me}_3\text{SiSCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1,3-Isomer) (27B).	251
Tabelle A23: Kristallographische Daten von $\text{Me}_3\text{SiNCS-GaCl}_3$ (1,3-Isomer) (25Ga).	252
Tabelle A24: Ausgewählte experimentelle Raman-Daten verschiedener Verbindungen (in cm^{-1}).	253
Tabelle A25: Ausgewählte experimentelle NMR-Verschiebung verschiedener Verbindungen (in ppm).	253
Tabelle A26: Ausgewählte experimentelle NMR-Verschiebungen verschiedener Verbindungen (in ppm).	253
Tabelle A27: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °). .	255
Tabelle A28: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen (in Å).	255
Tabelle A29: Ausgewählte experimentelle Bindungswinkel (in °).	256
Tabelle A30: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °). .	257
Tabelle A31: Absolute Energie von HCN gerechnet mit verschiedenen Basisätzen (PBE0-D3BJ).	261
Tabelle A32: Absolute Energie vom HCN Dimer gerechnet mit verschiedenen Basisätzen (PBE0-D3BJ).....	261
Tabelle A33: Absolute Energien (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p))	261
Tabelle A34: Absolute Energien (DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPP // PBE0-D3BJ/def2-TZVP).	262
Tabelle A35: Freie Gibbs-Energie (M05-2X/6-31+G(d,p)/scrf(H_2O , CH_3CN)).....	265
Tabelle A36: Dissoziationsenergie der Reaktion ($\text{HCN}\cdots\text{HCN} \rightarrow 2 \text{HCN}$) mit verschiedenen theoretischen Ebenen gerechnet (PBE0-D3BJ, in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).	266
Tabelle A37: Reaktionsenergie (ΔE^{tot} , in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) auf verschiedenen theoretischen Ebenen.	266
Tabelle A38: Reaktionsenergie (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p), in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).....	266
Tabelle A39: Reaktionsenergien (DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPP // PBE0-D3BJ/def2-TZVP, in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).	267

Tabelle A40: Reaktionsenergien (DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPP // PBE0-D3BJ/def2-TZVP, in kcal·mol ⁻¹).....	268
Tabelle A41: Zusammenfassung des berechneten Ladungstransfers; (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p)).	271
Tabelle A42: Berechneten Ladungstransfers auf die Lewis-Säure (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p)).	272
Tabelle A43: Relative Gewichtung der wesentlichen Resonanzstrukturen. Die Berechnung erfolgt mittels NRT-Rechnungen; (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p)).....	273
Tabelle A44: Wechselwirkungsenergie zwischen dem freien Elektronenpaar am β -Molekül und dem antibindenden H-X-Orbitals des α -Moleküls. Berechnet mittels einer Störungsrechnung 2. Ordnung; (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p)).....	273
Tabelle A45: Berechnete NMR-Verschiebungen einiger Verbindungen (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p), in ppm).....	275
Tabelle A46: Berechnete Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) verschiedener HCN-Addukte (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p)).	281
Tabelle A47: Berechnete Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) verschiedener Aromat··HCN-Boran-Addukte (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p)).....	282
Tabelle A48: Berechnete Bindungslängen zwischen dem Proton der Säure zu aromatischen C-Atomen verschiedener Aromat··HCN-Boran-Addukte (PBE0-D3BJ/6-31++G(d,p)).	282
Tabelle A49: Berechnete Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) verschiedener Me ₃ SiCN-Boran-Addukte (PBE0-D3BJ/def2-TZVP).....	283
Tabelle A50: Berechnete Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) verschiedene Azid-Addukte und Aminoboran (PBE0-D3BJ/def2-TZVP).....	283
Tabelle A51: Berechnete Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) verschiedener Pseudohalogen-Boran-Addukte (PBE0-D3BJ/def2-TZVP).	285
Tabelle A52: Berechnete (experimentelle) pK _A -Werte (M05-2X/6-31+G(d,p)/scrf(H ₂ O,CH ₃ CN)).	287
Tabelle A53: Bestimmung des theoretischen pK _A -Werts von Stearinsäure.....	288

9 Literaturverzeichnis

- [1] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 48, 786–794.
- [2] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 2377–2386.
- [3] L. Birckenbach, K. Huttner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62, 153–163.
- [4] L. Birckenbach, M. Linhard, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62, 2261–2277.
- [5] L. Birckenbach, K. Huttner, *Z. anorg. allg. Chem.* **1930**, 190, 1–26.
- [6] L. Birckenbach, K. Huttner, *Z. anorg. allg. Chem.* **1930**, 190, 38–47.
- [7] L. Birckenbach, J. Goubeau, *Angew. Chem.* **1930**, 43, 701–702.
- [8] L. Birckenbach, J. Goubeau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, 64, 218–227.
- [9] L. Birckenbach, K. Sennewald, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1931**, 489, 7–30.
- [10] L. Birckenbach, H. Kolb, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, 66, 1571–1577.
- [11] L. Birckenbach, H. Kolb, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, 68, 895–912.
- [12] J. Goubeau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, 68, 912–919.
- [13] L. Birckenbach, E. Büchner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, 73, 1153–1168.
- [14] L. Birckenbach, E. Büchner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, 73, 1168–1171.
- [15] L. Birckenbach, E. Büchner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1942**, 75, 1771–1777.
- [16] J. L. Gay-Lussac, *Ann. Phys.* **1816**, 53, 138–183.
- [17] I. M. Kolthoff, J. T. Stock, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2081–2085.
- [18] A. C. Taylor, L. F. Nims, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 262–264.
- [19] J. L. Gay-Lussac, *Ann. Chim.* **1814**, 39, 48–53.

-
- [20] H. Moissan, *Ann. Chim. Phys.* **1891**, 24, 257.
- [21] M. Berthollet, *Ann. Chim. Phys.* **1789**, 1, 35.
- [22] J. L. Gay-Lussac, L. J. Thénard, *Ann. Phys.* **1809**, 32, 1–15.
- [23] M. Chaigneau, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1954**, 239, 1220–1222.
- [24] B. Zemva, K. Lutar, A. Jesih, W. J. Casteel, N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 346–347.
- [25] A. Rosenheim, R. Cohn, *Z. anorg. allg. Chem.* **1901**, 27, 280–303.
- [26] N. Wiberg, *Holleman, Wiberg; Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [27] A. Hinz, R. Labbow, C. Rennick, A. Schulz, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 3911–3915.
- [28] R. Labbow, D. Michalik, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 7680–7684.
- [29] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, A. Molnár, J. Sommer, *Superacid Chemistry 2nd*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [30] J. N. Brønsted, *Rec. Trav. Chim.* **1923**, 42, 718–728.
- [31] T. M. Lowry, *Chem. and Ind.* **1923**, 42, 43–47.
- [32] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 9170–9175.
- [33] A. Kraft, *Bull. Hist. Chem.* **2011**, 36, 3–9.
- [34] *Misc. Berolinensia ad incrementum Sci.* **1710**, 1, 377–378.
- [35] J. L. Gay-Lussac, *Ann. Chim. Phys.* **1815**, 45, 136–199.
- [36] L. Andrussow, *Angew. Chem.* **1935**, 48, 593–595.
- [37] F. Endter, *Chemie-Ing.-Techn.* **1958**, 30, 305–310.
- [38] R. M. Kliss, C. N. Matthews, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1962**, 48, 1300–1306.

-
- [39] J. P. Ferris, W. J. Hagan, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1093–1120.
- [40] D. A. Jones, *Phytochemistry* **1998**, *47*, 155–162.
- [41] P. H. Abelson, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **1966**, *55*, 1365.
- [42] G. H. Loew, *J. Theor. Biol.* **1971**, *33*, 121–130.
- [43] I. W. M. Smith, D. Talbi, E. Herbst, *Astron. Astrophys.* **2001**, *369*, 611–615.
- [44] L. E. Snyder, D. Buhl, *Astrophys. J.* **1971**, *163*, L47.
- [45] N. G. Holm, Ed. , *Marine Hydrothermal Systems and the Origin of Life*, Kluwer, **1992**.
- [46] A. Al-Azmi, A. Z. A. Elassar, B. L. Booth, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2749–2763.
- [47] J. P. Ferris, D. B. Donner, W. Lotz, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6968–6974.
- [48] W. A. Ramos, M N; Taft, C. A.; Tostes, J. G. R.; Lester, *J. Mol. Struc.* **1988**, *175*, 303–306.
- [49] I. J. Kurnig, H. Lischka, A. Karpfen, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 2469–2477.
- [50] K. W. Jucks, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2196–2204.
- [51] B. F. King, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 333–347.
- [52] A. Johansson, P. Kollman, S. Rothenberg, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *16*, 123–127.
- [53] J. Pacansky, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 2240–2243.
- [54] A. Karpfen, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13474–13486.
- [55] J. B. Moffat, K. F. Tang, *J. Theor. Biol.* **1976**, *58*, 83–95.
- [56] W. F. Giauque, R. A. Ruehrwein, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2626–2633.
- [57] R. D. Brown, P. D. Godfrey, D. A. Winkler, *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, *89*, 352–355.
- [58] H. S. Gutowsky, T. C. Germann, J. D. Augspurger, C. E. Dykstra, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 5808–5816.
- [59] A. C. Legon, D. J. Millen, P. J. Mjöberg, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *47*, 589–591.

-
- [60] E. Knözinger, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 4881–4889.
- [61] O. Schrems, M. Huth, H. Kollhoff, R. Wittenbeck, E. Knözinger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1261–1266.
- [62] D. S. Anex, E. R. Davidson, C. Douketis, G. E. Ewing, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2913–2925.
- [63] M. Meot-Ner, C. V. Speller, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3663–3666.
- [64] P. W. Fowler, A. C. Legon, S. A. Peebles, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *226*, 501–508.
- [65] T. Völker, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 379–384.
- [66] P. Beichert, D. Pfeiler, E. Knözinger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1469–1478.
- [67] K. Nauta, R. E. Miller, *Science* **1999**, *283*, 1895–1897.
- [68] J. M. Merritt, J. Küpper, R. E. Miller, *Chem. Phys.* **2007**, *9*, 401–416.
- [69] W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 330–334.
- [70] K. Tyuzyo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1957**, *30*, 782–789.
- [71] Sinosaki, And, Hara, *Tech. Rep. Tohoku Univ.* **1929**, *8*.
- [72] W. A. Felsing, G. W. Drake, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1714–1717.
- [73] L. W. Buxton, E. J. Campbell, W. H. Flygare, *Chem. Phys.* **1981**, *56*, 399–406.
- [74] R. S. Ruoff, T. Emilsson, T. D. Klots, C. Chuang, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 138–148.
- [75] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, R. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6540–6544.
- [76] P. Griess, *Proc. R. Soc. London* **1859**, *9*, 594–597.
- [77] P. Griess, *Proc. R. Soc. London* **1864**, *13*, 375–384.
- [78] T. Curtius, *Chem. Ber.* **1890**, *23*, 3023–3033.

-
- [79] T. Curtius, *Chem. Ber.* **1891**, *24*, 3341–3349.
- [80] T. Curtius, R. Radenhausen, *J. für Prakt. Chemie* **1891**, *43*, 207–208.
- [81] T. Curtius, *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 1263.
- [82] T. Curtius, *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 1263–1271.
- [83] T. Curtius, J. Rissom, *J. für Prakt. Chemie* **1898**, *58*, 261–309.
- [84] T. Curtius, F. Schmidt, *J. für Prakt. Chemie* **1923**, *105*, 177–198.
- [85] W. Engler, K. W. F. Kohlrausch, *Z. Phys. Chem.* **1936**, *34*, 214–224.
- [86] V. Schomaker, R. Spurr, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1184–1187.
- [87] J. J. Evers, M. Göbel, B. Krumm, F. Martin, S. Medvedyev, G. Oehlinger, F. X. Steemann, I. Troyan, T. M. Klapötke, M. I. Eremets, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12100–12105.
- [88] Z. Dori, R. F. Ziolo, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 247–254.
- [89] E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297–368.
- [90] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 511–520.
- [91] J. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *235*, 105–119.
- [92] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188–5240.
- [93] S. Lang, J. A. Murphy, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 146–156.
- [94] W. P. Fehlhammer, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1053–1082.
- [95] P. Portius, M. Davis, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1011–1025.
- [96] W. P. Fehlhammer, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1599–1678.
- [97] L.-N. Vauquelin, *Ann. Phys.* **1819**, *25*, 50–87.
- [98] J. v. Liebig, F. Wöhler, *Ann. Phys.* **1830**, *20*, 369–400.

-
- [99] J. v. Liebig, F. Wöhler, *Ann. Pharm.* **1838**, 26, 241–336.
- [100] C. Weltzin, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 107, 219–223.
- [101] D. Poppinger, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7806–7816.
- [102] A. Rauk, P. F. Alewood, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 1489–1510.
- [103] A. D. McLean, G. H. Loew, D. S. Berkowitz, *J. Mol. Spectrosc.* **1977**, 64, 184–198.
- [104] G. D. Zeiss, D. P. Chong, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1980**, 18, 279–294.
- [105] V. E. Bondybey, J. H. English, C. W. Mathews, R. J. Contolini, *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, 92, 431–442.
- [106] E. H. Eyster, R. H. Gillette, L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 3236–3243.
- [107] E. H. Eyster, R. H. Gillette, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 369–377.
- [108] G. Herzberg, C. Reid, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 92–99.
- [109] L. H. Jones, J. N. Shoolery, R. G. Shulman, D. M. Yost, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 990–991.
- [110] W. C. Dohlen, G. B. Carpenter, *Acta Cryst.* **1955**, 8, 646–651.
- [111] J. Evers, B. Krumm, Q. J. Axthammer, J. Martens, R. Blaha, F. X. Steemann, T. Reith, P. Mayer, T. M. Klapötke, *J. Phys. Chem.* **2018**, 122, 3287–3292.
- [112] N. Basco, *Proc. R. Soc. Lond.* **1965**, 283, 302–311.
- [113] L. E. Snyder, D. Buhl, *Astrophys. J.* **1972**, 177, 619–623.
- [114] S. S. Prasad, W. T. Huntress, *Mon. Not. R. astr. Soc.* **1978**, 185, 741–744.
- [115] R. L. Brown, *Astrophys. J.* **1981**, 248, L119–L122.
- [116] J. M. Jackson, J. T. Armstrong, A. H. Barrett, *Astrophys. J.* **1984**, 280, 608–614.
- [117] S. E. Cummins, R. A. Linke, P. Thaddeus, *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **1986**, 60, 819–878.

-
- [118] E. Churchwell, D. Wood, P. C. Myers, R. V. Myers, *Astrophys. J.* **1986**, *305*, 405–416.
- [119] B. E. Turner, *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **1991**, *76*, 617–686.
- [120] Y.-J. Kuan, L. E. Snyder, *Astrophys. J.* **1996**, *470*, 981–1000.
- [121] B. E. Turner, R. Terzieva, E. Herbst, *Astrophys. J.* **1999**, *518*, 699–732.
- [122] I. Zinchenko, C. Henkel, R. Q. Mao, *Astron. Astrophys.* **2000**, *361*, 1079–1094.
- [123] N. Kaifu, M. Ohishi, K. Kawaguchi, S. Saito, S. Yamamoto, T. Miyaji, K. Miyazawa, S.-I. Ishikawa, C. Noumaru, S. Harasawa, M. Okuda, H. Suzuki, *Publ. Astron. Soc. Japan* **2004**, *56*, 69–173.
- [124] D. S. Meier, J. L. Turner, *Astrophys. J.* **2005**, *618*, 259–280.
- [125] S. Martín, R. Mauersberger, J. Martín-Pintado, C. Henkel, S. García-Burillo, *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **2006**, *164*, 450–476.
- [126] N. Marcelino, J. Cernichard, B. Tercero, E. Roueff, *Astrophys. J.* **2009**, *690*, L27–L30.
- [127] N. Marcelino, M. Agúndez, J. Cernicharo, E. Roueff, M. Tafalla, *Astron. Astrophys.* **2018**, *612*, L10.
- [128] W. Kesting, *J. Prakt. Chem.* **1922**, *105*, 242–250.
- [129] R. Porrett, *Ann. Phys.* **1808**, *17*, 258–301.
- [130] T. v. Grotthuss, *Ann. Phys.* **1818**, *20*, 225–271.
- [131] J. J. Berzelius, *Ann. Chim. Phys.* **1820**, *15*, 225–264.
- [132] C. Meitzendorff, *Ann. Phys.* **1842**, *132*, 63–95.
- [133] J. v. Liebig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1845**, *53*, 330–348.
- [134] F. Wöhler, *Ann. Phys.* **1821**, *69*, 271–282.
- [135] J. v. Liebig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1834**, *10*, 1–47.
- [136] O. Hermes, *J. Prakt. Chem.* **1866**, *97*, 465–482.

-
- [137] A. Joannis, *Ann. Chim. Phys.* **1882**, 52, 539–548.
- [138] P. Kalson, *J. Prakt. Chem.* **1887**, 35, 400–413.
- [139] P. Kalson, *J. Prakt. Chem.* **1887**, 36, 57–64.
- [140] J. H. Mathews, *J. Phys. Chem.* **1905**, 9, 641–681.
- [141] A. Rosenheim, R. Levy, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2166–2169.
- [142] U. Rück, H. Steinmetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1912**, 77, 51–89.
- [143] A. Langseth, J. R. Nielsen, J. Sorensen, *Z. physik. Chem.* **1934**, 27, 100–110.
- [144] H. W. Thompson, J. W. Linnett, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1396–1399.
- [145] H. W. Thompson, J. W. Linnett, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1399–1403.
- [146] J. Goubeau, O. Gott, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, 73, 127–133.
- [147] M. Wierzejewska, J. Moc, *J. Phys. Chem.* **2003**, 107, 11209–11216.
- [148] J. R. Durig, C. Zheng, H. Deeb, *J. Mol. Struct.* **2006**, 784, 78–92.
- [149] M. Gronowski, R. Kołos, *Astrophys. J.* **2014**, 792, 89–91.
- [150] C. I. Beard, B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 1437–1441.
- [151] R. Kewley, K. V. L. N. Sastry, M. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, 10, 418–441.
- [152] R. Kewley, K. V. L. N. Sastry, M. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **1964**, 12, 387–401.
- [153] J. R. Durig, D. W. Wertz, *J. Chem. Phys.* **1967**, 16, 3069–3077.
- [154] G. R. Draper, R. L. Werner, *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, 50, 369–402.
- [155] K. Yamada, M. Winnewisser, G. Winnewisser, L. B. Szalanski, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, 78, 189–202.
- [156] K. Yamada, M. Winnewisser, G. Winnewisser, L. B. Szalanski, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, 79, 295–313.

-
- [157] M. Rodler, S. Jans-Bürli, A. Bauder, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *142*, 10–14.
- [158] M. Niedenhoff, K. M. T. Yamada, G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **1997**, *183*, 176–199.
- [159] M. Wierzejewska, Z. Mielke, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *349*, 227–234.
- [160] M. Wierzejewska, A. Olbert-Majkut, *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 1928–1934.
- [161] J. Krupa, I. Kosendiak, M. Wierzejewska, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 22431–22347.
- [162] M. A. Frerking, R. A. Linke, P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **1979**, *234*, L143–L145.
- [163] S. Brünken, Z. Yu, C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **2009**, *706*, 1588–1593.
- [164] D. T. Halfen, L. M. Ziurys, S. Brünken, C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **2009**, *702*, L124–L127.
- [165] T. Pasinszki, M. Krebsz, G. Bazsó, G. Tarczay, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6100.
- [166] G. R. Adande, D. T. Halfen, L. M. Ziurys, D. Quan, E. Herbst, *Astrophys. J.* **2010**, *725*, 561–570.
- [167] M. Gronowski, R. Kolos, *Astrophys. J.* **2014**, *792*, 1–9.
- [168] S. Kodama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1983**, *56*, 2348–2354.
- [169] G. Schönnenbeck, H. Biehl, F. Stuhl, U. Meier, V. Staemmler, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2210–2219.
- [170] S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, J. D. Murdoch, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1972**, *68*, 86–100.
- [171] B. Lakatos, Á. Hesz, Z. Vetéssy, G. Horváth, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1969**, *60*, 309–331.
- [172] C. Musikas, C. Cullerier, J. Livet, A. Forchioni, C. Chachaty, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2513–2518.

-
- [173] B. R. Foy, M. P. Casassa, J. C. Stephenson, D. S. King, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 2782–2789.
- [174] J. Bendtsen, G. Guelachvili, *J. Mol. Spectrosc.* **1994**, *165*, 159–167.
- [175] H. Bürger, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 1710–1715.
- [176] F. Weller, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, 237–244.
- [177] H.-J. Himmel, M. Junker, H. Schnöckel, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 3321–3326.
- [178] R. F. Ferrante, *J. Chem. Phys.* **1990**, *94*, 3502–3508.
- [179] T. Pasinszki, N. Kishimoto, K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **1999**, *103*, 6746–6756.
- [180] M. C. L. Gerry, N. Heineking, H. Mäder, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44*, 1079–1086.
- [181] M. J. Barrow, *Acta Cryst.* **1982**, *38*, 150–154.
- [182] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785.
- [183] P. D. Lickiss, R. Lucas, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 25–28.
- [184] D. E. Seitz, L. Ferreira, *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 451–456.
- [185] R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, C19–C21.
- [186] P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2049–2051.
- [187] D. Liu, K. Lin, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9121–9129.
- [188] C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796–1804.
- [189] J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 383–384.
- [190] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430–244.
- [191] C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402–404.
- [192] M. F. Ibad, P. Langer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 21016–21027.

-
- [193] D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 391-392.
- [194] M. Solimannejad, A. Boutalib, *J. Chem. Phys.* **2004**, *108*, 4769-4772.
- [195] K. N. Rankin, W. D. Chandler, K. E. Johnson, *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 1599-1607.
- [196] V. N. Solkan, V. B. Kazanskii, *Kinet. Catal.* **2002**, *43*, 210-213.
- [197] P. M. W. Gill, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4931-4941.
- [198] G. A. Olah, G. Rasul, M. Hachoumy, A. Burrichter, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2737-2741.
- [199] M. N. Glukhovtsev, A. Pross, M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 1878-1885.
- [200] M. Couzi, J.-C. Cornut, P. V. Huong, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 426-431.
- [201] S. Saito, S. Yamamoto, K. Kawaguchi, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2281-2283.
- [202] S. K. Lee, T. Amano, K. Kawaguchi, M. Oldani, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *130*, 1-19.
- [203] A. E. Belikov, M. A. Smith, *J. Chem. Phys.* **2004**, *108*, 3447-3456.
- [204] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2009**, *21*, 7444-7447.
- [205] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 7276-7281.
- [206] P. Botschwina, Ä. Heyl, M. Horn, J. Flügge, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *163*, 127-137.
- [207] C. E. C. A. Hop, J. L. Holmes, P. J. A. Ruttink, G. Schaftenaar, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 251-255.
- [208] P. C. Burgers, J. L. Holmes, J. K. Terlouw, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2762-2764.
- [209] I. S. O. Pimienta, S. Elzey, J. A. Boatz, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 691-703.

-
- [210] K. O. Christe, W. W. Wilson, D. A. Dixon, S. I. Khan, R. Bau, T. Metzenthin, R. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1836–1842.
- [211] G. H. Lewis, *Trans. Faraday Soc.* **1923**, *19*, 452–458.
- [212] C. Friedel, J. M. Crafts, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1877**, *84*, 1392–1395.
- [213] M. Rueping, B. J. Nachtsheim, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 1–24.
- [214] N. F. Hall, J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3047–3061.
- [215] N. F. Hall, J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3062–3070.
- [216] G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McIntyre, I. J. Bastien, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1360–1373.
- [217] G. A. Olah, *Science* **1970**, *168*, 1298–1311.
- [218] G. A. Olah, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 173–212.
- [219] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Non-Aqueous Solvent Systems*, T. C. Waddington, Ed., Academic Press Inc., New York, **1965**.
- [220] R. J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 202–209.
- [221] R. J. Gillespie, T. E. Peel, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1971**, *9*, 1–24.
- [222] A. A. Danopoulos, J. R. Galsworthy, M. L. H. Green, S. Cafferkey, L. H. Doerrer, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **1998**, 2529–2260.
- [223] R. Kather, E. Rychagova, P. S. Camacho, S. E. Ashbrook, J. D. Woollins, L. Robben, E. Lork, A. Ketkov, J. Beckmann, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10992–10995.
- [224] M. Wilson, M. B. Coolidge, A. J. Mains, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4851–4859.
- [225] W. D. Chandler, K. E. Johnson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2050–2056.
- [226] S. R. Spencer, M. Zhang, C. R. F. Lund, *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 10335–10345.
- [227] C. Sikorska, A. Smuczynska, P. Skurski, I. Anusiewicz, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7348–7354.

-
- [228] C. Sikorska, S. Freza, P. Skurski, *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 2235–2239.
- [229] R. F. Weinland, H. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1905**, *44*, 37–64.
- [230] G. Scholz, *J. Mol. Spectrosc.* **1994**, *309*, 227–234.
- [231] D. Kim, M. L. Klein, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *308*, 235–241.
- [232] J. A. Phillips, M. Canagaratna, H. Goodfrien, A. Grushow, J. Almlöf, K.R. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12549–12556.
- [233] K. Nauta, R. E. Miller, G. T. Fraser, W. J. Lafferty, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 401–406.
- [234] C. Chavant, G. Constant, Y. Jeannin, R. Morancho, *Acta Cryst.* **1975**, *31*, 1823–1827.
- [235] S. W. Reeve, W. A. Burns, F. J. Lovas, R. D. Suenram, K. R. Leopold, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10630–10637.
- [236] W. A. Burns, K. R. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11622–11623.
- [237] E. I. Davydova, T. N. Sevastianova, A. V. Suvorov, A. Y. Timoshkin, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2031–2077.
- [238] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10712–10722.
- [239] A. K. Holliday, F. J. Marsden, A. G. Massey, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3348–3352.
- [240] D. L. Fiacco, S. W. Hunt, K. R. Leopold, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8323–8327.
- [241] A. Y. Timoshkin, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9998–10011.
- [242] G. Schatte, H. Willner, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 483–489.
- [243] E. C. Evers, W. O. Freitag, W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid, S. Sujishi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *13*, 239–243.
- [244] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7735–7741.

-
- [245] A. V. G. Chizmeshya, C. J. Ritter, T. L. Groy, J. B. Tice, J. Kouvetakis, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5890–5901.
- [246] I. C. Vei, S. I. Pascu, M. L. H. Green, J. C. Green, R. E. Schilling, G. D. W. Anderson, L. H. Rees, *Dalton Trans.* **2003**, 2550–2557.
- [247] C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5214–5225.
- [248] J. Kouvetakis, J. McMurran, P. Matsunaga, M. O’Keeffe, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1792–1797.
- [249] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11798–11806.
- [250] J. McMurran, D. Dai, K. Balasubramanian, C. Steffek, J. Kouvetakis, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6638–6644.
- [251] J. S. Thayer, R. West, *Inorg. Chem.* **1964**, *4*, 114–115.
- [252] https://www.gasmesstechnik.de/product/honeywell-gasflasche-58-l-cyanwasserstoff-blausaeure-10-ppm-hcn-in-n2.6848597.html?p=16&gclid=EAIaIQobChMIpfTuzfKS4QIVE-h3Ch3gpgfiEAQYASABEgIDvPD_BwE [Stand: 21.03.2019, 10:17]
- [253] A. Schulz, T. M. Klapötke, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 179–183.
- [254] K. Rosenstengel, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6110–6126.
- [255] J. Bresien, C. Hering-Junghans, P. Kumm, A. Schulz, M. Thomas, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 647–651.
- [256] I. Mamajanov, J. Herzfeld, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 1–6.
- [257] M. Ruiz-Bermejo, J. L. de la Fuente, C. Rogero, C. Menor-Salván, S. Osuna-Esteban, J. A. Martín-Gago, *Chem. Biodiversity* **2012**, *9*, 25–40.
- [258] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [259] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2015**, *71*, 9–18.
- [260] P. Pyykkö, *J. Phys. Chem.* **2015**, *119*, 2326–2337.

-
- [261] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735.
- [262] H. S. Gutowsky, E. Arunan, T. Emilsson, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 463–496.
- [263] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958–8970.
- [264] M. Becker, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 128–134.
- [265] J. Bendtsen, H. G. M. Edwards, *J. Raman Spectrosc.* **1974**, *2*, 407–421
- [266] M. Pézolet, R. Savoie, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 3041–3048.
- [267] K. N. Choi, E. F. Barker, *Phys. Rev.* **1932**, *42*, 777–785.
- [268] P. F. Provasi, G. A. Aucar, M. Sanchez, I. Alkorta, J. Elguero, S. P. A. Sauer, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6555–6564.
- [269] H. D. Mettee, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1762–1764.
- [270] F. Weinhold, R. A. Klein, *Mol. Phys.* **2012**, *110*, 565–579.
- [271] H. C. Brown, A. Suzui, S. Sonao, M. Itoh, M. M. Midland, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4329–4330.
- [272] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635–646.
- [273] Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437–472.
- [274] Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353–1406.
- [275] J. E. Leffler, R. D. Temple, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5235–5246.
- [276] F. L. Lin, H. M. Hoyt, H. Van Halbeek, R. G. Bergman, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2686–2695.
- [277] W. Q. Tian, Y. A. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4299–4308.
- [278] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11800–11811.
- [279] R. C. Neu, C. Jiang, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 726–736.

-
- [280] W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345–354.
- [281] N. Metzler, M. Denk, *Chem. Commun.* **1996**, 2657–2658.
- [282] H. C. Brown, M. M. Midland, A. B. Levy, H. C. Brown, R. B. Wetherill, A. Suzuki, S. Sono, M. Itoh, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4079–4088.
- [283] K. Niedenzu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 86–92.
- [284] G. Fischer, J. Geith, T. M. Klapötke, B. Krumm, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57*, 19–24.
- [285] <http://www.periodensystem-online.de/index.php?sel=wertdesc&prop=pKs-Werte&show=list&id=acid> [Stand: 01.04.2019, 13:25].
- [286] J. R. During, C. M. Player, J. Bragin, W. C. Harris, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1971**, *13*, 97–113.
- [287] F. Effenberge, R. Niess, M. Schick, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1926–1942.
- [288] E. H. Wiebenga, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6156–6157.
- [289] <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row4/ga.html> [Stand: 28.03.2019, 09:26].
- [290] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [291] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, W. D. Habicher, P. Metz, *Organikum - Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim – New York – Chichester – Brisbane – Singapore – Toronto, **2001**, *21*.
- [292] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779–5784.
- [293] G. M. Sheldrick, *SHELXS-2014: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **2014**.
- [294] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2014: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **2014**.
- [295] G. M. Sheldrick, *SADABS Version 2014*, University of Göttingen, Germany, **2014**.

-
- [296] G. M. Sheldrick, *TWINABS Version 2012*, University of Göttingen, Germany, **2012**.
- [297] R. K. Harris, B. J. Kimber, *J. Magn. Reson.* **1975**, *17*, 174–188.
- [298] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, P. Granger, R. E. Hoffman, K. W. Zilm, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 59–84.
- [299] → [255]
- [300] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2330–2336.
- [301] K. Barral, A. D. Moorhouse, J. E. Moses, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1809–1811.
- [302] M. Gdaniec, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o2954.
- [303] G. J. P. Britovsek, J. Ugolotti, P. Hunt, A. J. P. White, *Chem. Commun.* **2006**, 1295–1298.
- [304] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Peterson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Know, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [305] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [306] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.

-
- [307] E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**.
- [308] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct.* **1988**, *169*, 41–62.
- [309] F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, **1988**.
- [310] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005**.
- [311] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [312] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [313] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [314] S. Grimme, S. Ehrlich, J. Goerigk, *J. Comp. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [315] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382.
- [316] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [317] C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 034106-1–034106-17.
- [318] D. G. Liakos, M. Sparta, M. K. Kesharwani, J. M. L. Martin, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1525–1539.
- [319] C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 024109.
- [320] R. Ditchfeld, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728.
- [321] W. J. Hehre, R. Ditchfeld, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [322] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theo. Chem. Acc.* **1973**, *28*, 213–222.
- [323] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209–214.
- [324] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163–168.

-
- [325] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- [326] R. C. Binning Jr., L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 1206–1216.
- [327] J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016–5021.
- [328] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223–1229.
- [329] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 976–984.
- [330] G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, J. Mantzairs, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193–2218.
- [331] G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081–6090.
- [332] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [333] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- [334] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033–1036.
- [335] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377–4384.
- [336] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [337] K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [338] K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062–1065.
- [339] → [326]
- [340] M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 511–516.
- [341] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning Jr., L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104–6113.

-
- [342] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [343] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [344] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [345] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [346] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [347] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr. R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [348] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371.
- [349] K. A. Peterson, D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7410–7415.
- [350] A. K. Wilson, T. v. Mourik, T. H. Dunning Jr., *J. Mol. Struct.* **1996**, *388*, 339–349.
- [351] E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 514–518.
- [352] J. Ho, A. Klamt, M. L. Coote, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13442–13444.
- [353] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B.* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [354] K. S. Alongi, G. C. Shields, *Annu. Rep. Comput. Chem.* **2010**, *6*, 113–138.
- [355] E. Raamat, K. Kaupmees, G. Ovsjannikov, A. Trummal, A. Kütt, J. Saame, I. Koppel, I. Kaljurand, L. Lipping, T. Rodima, V. Pihl, I. A. Koppel, I. Leito, *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 162–170.
- [356] <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/> [Stand: 26.04.2019; 16:35].
- [357] → [355]
- [358] D. D. Perrin, *Dissociation Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution*, Pergamon, Toronto, 1982.
- [359] T. P. Silverstein, S. T. Heller, *J. Chem. Educ.* **2017**, *94*, 690–695.

[360] <http://www.periodensystem-online.de/index.php?show=list&sel=abc&selector=all&element=N&kat=1&ntr=1&an=1&prop=pKs-Werte> [Stand: 18.05.2019; 10:52].