

Entwicklung borhaltiger Lewis-Säuren und schwach koordinierender Anionen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Hannes Vitze
aus Mainz

Frankfurt am Main, 2008
(D30)

Vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der
Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Dieter Steinhilber

Gutachter: (1) Prof. Dr. Matthias Wagner
(2) Prof. Dr. Max C. Holthausen

Datum der Disputation: 24.06.2009

Meiner Familie.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2005 bis November 2008 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Wagner am Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Goethe-Universität Frankfurt am Main angefertigt.

Mein herzlichster Dank gilt meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Matthias Wagner, für die beständige Förderung sowie das Vertrauen in meine Fähigkeiten. Seine engagierte Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft, als auch die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit waren der Grundstein zum Gelingen dieser Arbeit.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Hans-Wolfram Lerner für zahlreiche Diskussionen und Denkanstöße, ebenso für die großzügige Ausstattung mit Laborbedarf und seine ständige Hilfsbereitschaft.

Der Chemetall GmbH danke ich für die großzügige finanzielle Unterstützung und der Bereitstellung von Chemikalien. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Ulrich Wietelmann, Herrn Dr. Peter Rittmeyer, Herren Dr. Jens Röder und Herren Dr. Alexander Murso für die Förderung und Betreuung dieses Projekts.

Mein besonderer Dank gilt Andeas Lorbach und Tonia Kretz für die allgegenwärtige gute Atmosphäre in Labor 503, ebenso wie für zahlreichen Diskussionen und Gespräche auch abseits der Chemie.

Den restlichen Mitgliedern und Ehemaligen des Arbeitskreises David Eckensberger, Sebastian Scheuermann, Kerstin Kunz, Linda Kaufmann, Thorsten Morawitz, Daniel Franz, Alejandro Sanchez Perucha, Anna Schnurr, Bao Songsong, Elena Mutsenek, Frauke Schödel, Inge Sänger, Birgitt Dissinger, Martina Nuhn, Monika Machner, Gabi Otto, Franz Dornhaus, Monika Haberecht, Julia Heilmann, Susanne Bieller, Kai Ruth und Theresa Kückmann danke ich für die vielfältige Unterstützung und netten Gespräche.

Mein Dank gilt Herrn Dr. Michael Bolte für das Lösen und Diskutieren der Kristallstrukturen und seine stete Hilfsbereitschaft.

Bei Herrn Prof. Dr. William Geiger an der University of Vermont und seinen Mitarbeitern Derek Laws, Michael Steward und Daesung Chong bedanke ich mich für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die lehrreichen Monate und die exzellente Zusammenarbeit im Bereich der elektrochemischen Analytik. Für die herzliche Gastfreundschaft und die unvergessliche Zeit in Burlington danke ich Cristian Draghici.

Für die unterstützenden DFT-Rechnungen danke ich dem Arbeitskreis Holthausen insbesondere Julia Borowka und Sandor Tüllmann.

Herrn Dr. Zimmermann und Herrn Olbrich sei für die stets geduldige Einführung in die Kunst des NMR-Messens gedankt. Frau Christof möchte ich für die Anfertigung der Elementaranalysen und Frau Pries für die Messung von Massenspektren danken.

Mein Dank gilt Herrn Michael Röder und Frau Corinna Banditt für die schnelle Reparatur der und Anfertigung von Glasgeräten.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern Uta und Wolfgang, die mir durch ihre Unterstützung dieses Studium ermöglichten.

Meiner Freundin Birte Lassen danke ich von ganzem Herzen für ihre unendliche Geduld, ihr Verständnis und die Ablenkung in der Welt neben der Chemie während der Erstellung dieser Arbeit.

Zudem danke ich der Kaffee-beim-Alfred-Group, die mich die letzten drei Jahre begleitete und mich hoffentlich auch in Zukunft begleiten wird.

Inhaltsverzeichnis

A Einleitung	1
A.1 Schwach koordinierende Anionen.....	1
A.1.1 Metallocen katalysierte Polymerisation	2
A.1.2 Elektrochemie.....	3
A.2 Skorpionate.....	4
B Zielsetzung.....	5
C <i>ortho</i> -Silylierte Catecholborate	6
C.1 Catecholborate	6
C.2 Synthesestrategie	12
C.3 Nomenklatur und schematische Bezeichnung.....	13
C.4 Synthese und Charakterisierung von <i>ortho</i> -silylierten Catecholen	15
C.4.1 <i>ortho</i> -Silylierung	15
C.4.1.1 Charakterisierung von 1-Trimethylsilyl-2,3-dimethoxybenzol (C2a)	16
C.4.1.2 Charakterisierung von 1-Triisopropylsilyl-2,3-dimethoxybenzol (C2b)	16
C.4.1.3 Charakterisierung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dimethoxybenzol (C3a)... ..	19
C.4.1.4 Charakterisierung von 1,4-Bis(triisopropylsilyl)-2,3-dimethoxy- benzol (C3b)	20
C.4.2 Abspaltung der Schutzgruppen.....	23
C.4.2.1 Charakterisierung von 1-Triisopropylsilyl-2,3-dihydroxybenzol (C4b).....	25
C.4.2.2 Charakterisierung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dihydroxybenzol (C5a) ...	27
C.4.2.3 Charakterisierung von 1,4-Bis(triisopropylsilyl)-2,3-dihydroxy- benzol (C5b)	29
C.5 Synthese der <i>ortho</i> -silylierten Catecholborate	31
C.5.1 Charakterisierung der <i>ortho</i> -silylierten Catecholborate	33
C.5.1.1 Charakterisierung von Triethylammonium{bis[1-triisopropylsilyl-2,3- benzodiolato-O,O`]borat} (HNEt₃[C6b]).....	33
C.5.1.2 Charakterisierung von Triethylammonium{bis[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3- benzodiolato-O,O`]borat} (HNEt₃[C7a]).....	36
C.5.1.3 Charakterisierung von Kalium{bis[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato- O,O`]borat} (K[C7a]).....	39
C.5.1.4 Charakterisierung von Triethylammonium{bis[1,4-bis(triisopropylsilyl)-2,3- benzodiolato-O,O`]borat} (HNEt₃[C7b]).....	39

C.5.1.5 Charakterisierung von Triethylammonium{[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`][1-(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borat} (HNEt₃[C8a]) ..	42
C.5.2 Stabilität des Bis[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borats ([C7a])..	45
C.6 Alternative Startverbindungen und Synthesestrategien.....	48
C.6.1 Charakterisierung alternativer Startverbindungen.....	52
C.6.1.1 Charakterisierung von 1,4-Diod-2,3-dimethoxybenzol (C3c)	52
C.6.1.2 Charakterisierung von 1,4-Diod-2,3-dihydroxybenzol (C5c)	54
C.6.1.3 Charakterisierung von Kalium[bis(1,4-diod-2,3-benzodiolato-O,O`)-borat] (K[C7c])	56
C.6.1.4 Charakterisierung von Triethylammonium[bis(1,4-diod-2,3-benzodiolato-O,O`)borat] (HNEt₃[C7c]).....	58
C.6.1.5 Charakterisierung von 1,2-Diallyloxybenzol (C1d).....	60
C.6.1.6 Charakterisierung von 3,6-Diallyl-1,2-dihydroxybenzol (C5d).....	60
C.6.1.7 Charakterisierung von Triethylammonium[bis(3,6-diallyl-1,2-benzodiolato-O,O`)borat] (HNEt₃[C7d])	61
C.7 Graphischer Anhang	63
C.7.1 Übersicht der schematischen Bezeichnungen der hergestellten Verbindungen	63
C.7.2 Übersicht über die ¹³ C NMR-Verschiebungen der <i>ortho</i> -silylierten Verbindungen	64
C.7.2.1 TMS-Derivate (CXa)	64
C.7.2.2 TIPS-Derivate (CXb)	65
D Tetrakis(trialkylsilylethynyl)borate.....	66
D.1 Tetraethynylborate	66
D.2 Synthesestrategie	69
D.3 Nomenklatur und schematische Bezeichnung.....	70
D.4 Synthese und Charakterisierung von Lithiumtetrakis(trialkylsilylethynyl)boraten	71
D.4.1 Charakterisierung von Lithium[tetrakis(trimethylsilylethynyl)borat] (Li[D3a]) ...	73
D.4.2 Charakterisierung von Lithium[tetrakis(triisopropylsilylethynyl)borat] (Li[D3b])	75
D.4.3 Charakterisierung von Lithium[tetrakis(tertbutylsilylethynyl)borat] (Li[D3c]) .	81
D.5 Metathesereaktionen und Charakterisierung der Produkte	85
D.5.1 Charakterisierung von Tetrabutylammonium[tetrakis(triisopropylsilylethynyl)-borat] (Bu₄N[D3b]).....	86
D.5.2 Charakterisierung von Triethylammonium[tetrakis(triisopropylsilylethynyl)-borat] (HNEt₃[D3b]).....	89

D.5.3 Charakterisierung von Tetradecylammonium[tetrakis(trisopropylsilylethynyl)-borat] ((C ₁₀ H ₂₁) ₄ N[D3b]).....	92
D.6 Reaktivität von Tetrakis(trialkylsilylethynyl)boraten	93
D.6.1 Reaktion mit kleinen Elektrophilen.....	93
D.6.2 Reaktion mit I ₂	95
D.7 Elektrochemische Anwendungen	96
D.7.1 Zugänglicher Messbereich und Peakseparation ΔE	96
D.7.2 Cyclovoltammetrie von Li[Fc ₂ BPh ₂]	99
D.7.3 Cyclovoltammetrische Experimente in Kohlenwasserstoffen	100
D.7.4 Zusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungen.....	101
D.8 Graphischer Anhang.....	103
D.8.1 Übersicht der schematischen Bezeichnungen der hergestellten Verbindungen... ..	103
E Tris(pyrazol-1-yl)borate - Einfluss des Substituenten R	104
E.1 Skorpionate	104
E.2 Nomenklatur und schematische Bezeichnung	107
E.3 Synthese und Charakterisierung der Liganden und deren Vorstufen	107
E.3.1 Charakterisierung der Liganden und deren Vorstufen.....	108
E.3.1.1 Charakterisierung von Bis(dimethylamino)(trimethylsilylethynyl)-boran (E2c).....	109
E.3.1.2 Charakterisierung von Kalium[(trimethylsilylethynyl)-tris(pyrazol-1-yl)-borat] (K[E3c])	109
E.3.1.3 Charakterisierung von Bis(trimethylsilylethynyl)(dimethylamino)-boran (E5c).....	111
E.3.1.4 Charakterisierung von Kalium[bis(trimethylsilylethynyl)-bis(pyrazol-1-yl)borat] (K[E6c])	111
E.4 Metathesereaktionen und Charakterisierung der Komplexe.....	115
E.4.1 Charakterisierung der Komplexe	116
E.4.1.1 Charakterisierung von Bis[(trimethylsilylethynyl)-tris(pyrazol-1-yl)borat]-eisen(II) (E7c)	116
E.4.1.2 Charakterisierung von Bis[pentafluorphenyl-tris(pyrazol-1-yl)borat]-kupfer(II) (E8a).....	118
E.4.1.3 Charakterisierung von Bis[phenyl-tris(pyrazol-1-yl)borat]kupfer(II) (E8b)	119
E.4.1.4 Charakterisierung von [Pentafluorphenyl-tris(pyrazol-1-yl)borat]-mangan(I)tri-carbonyl (E9a)	121

E.4.1.5 Charakterisierung von [Phenyl-tris(pyrazol-1-yl)borat]mangan(I)-tricarbonyl (E9b).....	123
E.5 Vergleich der Donorstärke der Liganden [E3a]⁻ und [E3b]⁻	125
E.5.1 Elektrochemische Untersuchungen an den Komplexen E7a/b , E8a/b , E9a/b , [E10a/b]K und E11a/b	125
E.5.2 IR-spektroskopische Untersuchungen an den Komplexen E9a/b , [E10a/b]K und E11a/b	129
E.6 Einfluss des Substituenten R.....	131
F Experimenteller Teil	132
F.1 Allgemeine Arbeitstechniken.....	132
F.2 Charakterisierung und Analytik der Verbindungen	132
F.2.1 NMR-Spektroskopie	132
F.2.2 Massenspektrometrie	133
F.2.3 Elementaranalysen	133
F.2.4 Röntgenstrukturanalysen.....	133
F.2.5 IR-Spektroskopie	133
F.2.6 Elektrochemische Untersuchungen.....	133
F.3 Arbeitsvorschriften und analytische Daten - Catecholborate	134
F.3.1 Synthese von <i>ortho</i> -substituierten Catecholderivaten.....	134
F.3.1.1 1,2-Diallyloxybenzol (C1d).....	134
F.3.1.2 1-TMS-2,3-dimethoxybenzol (C2a)	134
F.3.1.3 1-TIPS-2,3-dimethoxybenzol (C2b).....	135
F.3.1.4 1,4-Bis(TMS)-2,3-dimethoxybenzol (C3a)	135
F.3.1.5 1,4-Bis(TIPS)-2,3-dimethoxybenzol (C3b).....	136
F.3.1.6 1,4-Diod-2,3-dimethoxybenzol (C3c)	136
F.3.1.7 1,4-Bis(TMS)-2,3-dihydroxybenzol (C5a).....	136
F.3.1.8 1,4-Bis(TIPS)-2,3-dihydroxybenzol (C5b).....	137
F.3.1.9 1,4-Diod-2,3-dihydroxybenzol (C5c)	137
F.3.1.10 3,6-Diallyl-1,2-dihydroxybenzol (C5d).....	138
F.3.2 Synthese von <i>ortho</i> -substituierten Catecholboraten	138
F.3.2.1 HNEt ₃ [Bis[1-TIPS-2,3-benzodiolato-O,O`]borat] (HNEt₃[C6b]).....	138
F.3.2.2 HNEt ₃ [Bis(1,4-bis(TMS)-2,3-benzodiolato-O,O`)borat] (HNEt₃[C7a]).....	138
F.3.2.3 K[Bis(1,4-bis(TMS)-2,3-benzodiolato-O,O`)borat] (K[C7a]).....	139
F.3.2.4 HNEt ₃ [Bis(1,4-bis(TIPS)-2,3-benzodiolato-O,O`)borat] (HNEt₃[C7b]).....	139

F.3.2.5 HNEt ₃ [Bis(1,4-diiod-2,3-benzodiolato-O,O`) <i>borat</i>] (HNEt₃[C7c])	140
F.3.2.6 K[Bis(1,4-diiod-2,3-benzodiolato-O,O`) <i>borat</i>] (K[C7c])	140
F.3.2.7 HNEt ₃ [Bis(3,6-diallyl-1,2-benzodiolato-O,O`) <i>borat</i>] (HNEt₃[C7d])	140
F.4.1 Synthese von <i>Triter</i> tbutylsilylacetylen (D1c)	141
F.4.2 Synthese von Li[B(C≡C-SiR ₃) ₄] (Li[D3x])	141
F.4.2.1 Li[B(C≡C-TMS) ₄] (Li[D3a])	142
F.4.2.2 Li[B(C≡C-TIPS) ₄] (Li[D3b])	142
F.4.2.3 Li[B(C≡C-TTBS) ₄] (Li[D3c])	142
F.4.3 Metathesereaktionen mit Li[D3b]	143
F.4.3.1 Synthese von Bu ₄ N[B(C≡C-TIPS) ₄] (Bu₄N[D3b])	143
F.4.3.2 Synthese von HNEt ₃ [B(C≡C-TIPS) ₄] (HNEt₃[D3b])	143
F.4.3.3 Synthese von (C ₁₀ H ₂₁) ₄ N[B(C≡C-TIPS) ₄] ((C₁₀H₂₁)₄N[D3b])	143
F.5 Arbeitsvorschriften und analytische Daten - Skorpionate	144
F.5.1 Synthese der Skorpionat-Liganden	144
F.5.1.1 (C ₆ F ₅)B(NMe ₂) ₂ (E2a)	144
F.5.1.2 (C ₆ H ₅)B(NMe ₂) ₂ (E2b)	144
F.5.1.3 (TMS-C≡C)B(NMe ₂) ₂ (E2c)	145
F.5.1.4 K[(C ₆ F ₅)Bpz ₃] (K[E3a])	145
F.5.1.5 K[(C ₆ H ₅)Bpz ₃] (K[E3b])	145
F.5.1.6 K[(TMS-C≡C)Bpz ₃] (K[E3c])	146
F.5.1.7 Cl ₂ B(NMe ₂) (E4)	146
F.5.1.8 (TMS-C≡C) ₂ B(NMe ₂) (E5c)	146
F.5.1.9 K[(TMS-C≡C) ₂ Bpz ₂] (K[E6c])	147
F.5.2 Synthese der Skorpionat-Komplexe	147
F.5.2.1 [(C ₆ F ₅)Bpz ₃] ₂ Fe (E7a)	147
F.5.2.2 [(C ₆ H ₅)Bpz ₃] ₂ Fe (E7b)	147
F.5.2.3 [(TMS-C≡C)Bpz ₃] ₂ Fe (E7c)	148
F.5.2.4 [(C ₆ F ₅)Bpz ₃] ₂ Cu (E8a)	148
F.5.2.5 [(C ₆ H ₅)Bpz ₃] ₂ Cu (E8b)	148
F.5.2.6 [(C ₆ F ₅)Bpz ₃]Mn(CO) ₃ (E9a)	148
F.5.2.7 [(C ₆ H ₅)Bpz ₃]Mn(CO) ₃ (E9b)	149
F.5.2.8 {[(C ₆ F ₅)Bpz ₃]Mo(CO) ₃ }K ([E10a]K)	149
F.5.2.9 {[(C ₆ H ₅)Bpz ₃]Mo(CO) ₃ }K ([E10b]K)	149

Inhaltsverzeichnis

F.5.2.10 [(C ₆ F ₅)Bpz ₃]Mo(CO) ₂ -2-methylallyl (E11a).....	150
F.5.2.11 [(C ₆ H ₅)Bpz ₃]Mo(CO) ₂ -2-methylallyl (E11b).....	150
G Zusammenfassung	151
H Literatur	157
I Anhang	164
I.1.1 Kristallographische Daten in Bezug auf Kapitel C.....	164
I.1.2 Kristallographische Daten in Bezug auf Kapitel D.....	173
I.1.3 Kristallographische Daten in Bezug auf Kapitel E	177
I.2 Publikationsliste	183
I.2.1 Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Journalen	183
I.2.2 Patente	184
I.2.3 Vorträge	184
I.3 Lebenslauf.....	185
I.4 Eidesstattliche Versicherung.....	186

Verwendete Abkürzungen

A	Ampere
Å	Angström
Abb.	Abbildung
Bn	Benzyl
br	stark verbreitert
Bu	Butyl
BuLi	Butyllithium
C_D	Kapazität der elektrischen Doppelschicht an einer Elektrodenoberfläche [F]
cod	Cyclooctadien
COG	center of gravity, Schwerpunkt
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung [ppm]
ΔE	Peakseparation [mV]
ε	Dielektrizitätskonstante
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential [V]
EA	Elementaranalyse
EE	Essigsäureethylester
E_p	Peakpotential [V]
E_{pa}, E_{pc}	anodisches bzw. kathodisches Peakpotential [V]
eq	Äquivalent
ESI	Electrospray Ionisation
Et	Ethyl
F	Farad [A·s/V]
fc	1,1'-Ferrocenyl
FcH	Ferrocen
FcH*	Decamethylferrocen
g	Gramm
h	Stunde
η	Haptizität
$h_{1/2}$	Halbhöhenbreite
H ₂ cat	Catechol

Verwendete Abkürzungen

HOAc	Essigsäure
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
Hpz	Pyrazol
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
i	Strom [A]
i_p	Peakstrom [A]
i_{pa}, i_{pc}	anodischer bzw. kathodischer Peakstrom [A]
i -Pr	<i>Isopropyl</i>
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante [Hz]
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Molarität
M	Masse
m	Multipllett
min	Minute
ml	Milliliter
mM	Millimol
MS	Massenspektrometrie
mV	Millivolt
v	Vorschubgeschwindigkeit im CV-Experiment [V/s]
$\tilde{\nu}$	Frequenz einer Streckschwingung [cm^{-1}]
n.a.	nicht aufgelöst
n.b.	nicht beobachtet
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernresonanzspektroskopie
Ø	Durchschnitt
Ω	Ohm [V/A]
Ph	Phenyl
q	Quartett
qp	quadratisch planar
R	unspezifischer Rest
R	Widerstand [Ω]
RT	Raumtemperatur

R_u	unkompensierter Widerstand [Ω]
s	Sekunde oder Singulett
σ	Standardabweichung
sept	Septett
Skorpionat	Tris(pyrazol-1-yl)borat
t	Triplett
Tab.	Tabelle
<i>t</i> -Butyl	<i>Tert</i> butyl
TEB	Tetraethinylborat
tet	tetraedrisch
Tf	Triflat
TFAB	$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Tri <i>is</i> opropylsilyl
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
TTBS	Tri <i>tert</i> butylsilyl
V	Volt
vqp	verzerrt quadratisch planar
vs.	versus
WCA	Weakly Coordinating Anion
z	Ladung

A Einleitung

Als Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems bietet Bor in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad variable Einsatzmöglichkeiten. Aufgrund des Elektronenmangels dreifach substituiertes Borspezies (Borane) stellt das Borzentrum eine Lewis-Säure dar, deren Stärke über die Wahl der anhängenden Gruppen eingestellt werden kann. Durch Koordination einer vierten negativ geladenen Gruppe erhält man Borat-Anionen, die in Abhängigkeit von den verwendeten Substituenten entweder schwach koordinierende oder im Gegensatz dazu auch koordinierende Eigenschaften aufweisen können. Die Verbindung zwischen den verschiedenen Substanzklassen ist eine ähnliche Chemie, die zum Aufbau dieser Strukturen verwendet wird.

A.1 Schwach koordinierende Anionen

Schwach koordinierende Anionen (*Weakly Coordinating Anions*, WCAs) sind durch zahlreiche Einsatzmöglichkeiten (Metallocen-katalysierte Polymerisation, Elektrochemie, Lithium-Ionen-Batterien, ionische Flüssigkeiten) in den Fokus intensiver Forschung getreten. Geeignete Vertreter zeichnen sich durch eine extrem geringe Nukleophilie und große chemische Robustheit aus, die von Nöten ist, um hochreaktive kationische Spezies zu stabilisieren. Bei der Konzeption von WCAs ist zu beachten, dass die zugänglichste nukleophile Stelle im Molekül die Koordinationsfähigkeit bestimmt und meist einen Angriffspunkt für die Zersetzung der Anionen darstellt.^[1] Um die Nukleophilie von Anionen herabzusetzen bestehen zwei Möglichkeiten: (i) Die negative Ladung wird über eine möglichst große nicht nukleophile Oberfläche delokalisiert, so dass nur noch geringste Teilladungen der Umgebung präsentiert werden. (ii) Durch sperrige Substituenten wird das anionische Zentrum maskiert, da die sterische Abschirmung eine Annäherung von Anion und Kation bzw. Lewis-Säure verhindert. Nur durch die Kombination aus elektronischen und sterischen Effekten kann ein wirklich schwach koordinierendes Anion erzeugt werden.^[1]

Etablierte Vertreter dieser Verbindungsklasse sind meist perfluorierte Verbindungen, die in der Herstellung teuer und angesichts ihrer Persistenz in der Umwelt ökologisch bedenklich^[2-5] sind. Durch ihre Teflon-artigen Oberflächen besitzen sie jedoch den Vorteil großer chemischer Robustheit und exzellenter Stabilität gegenüber Oxidation.

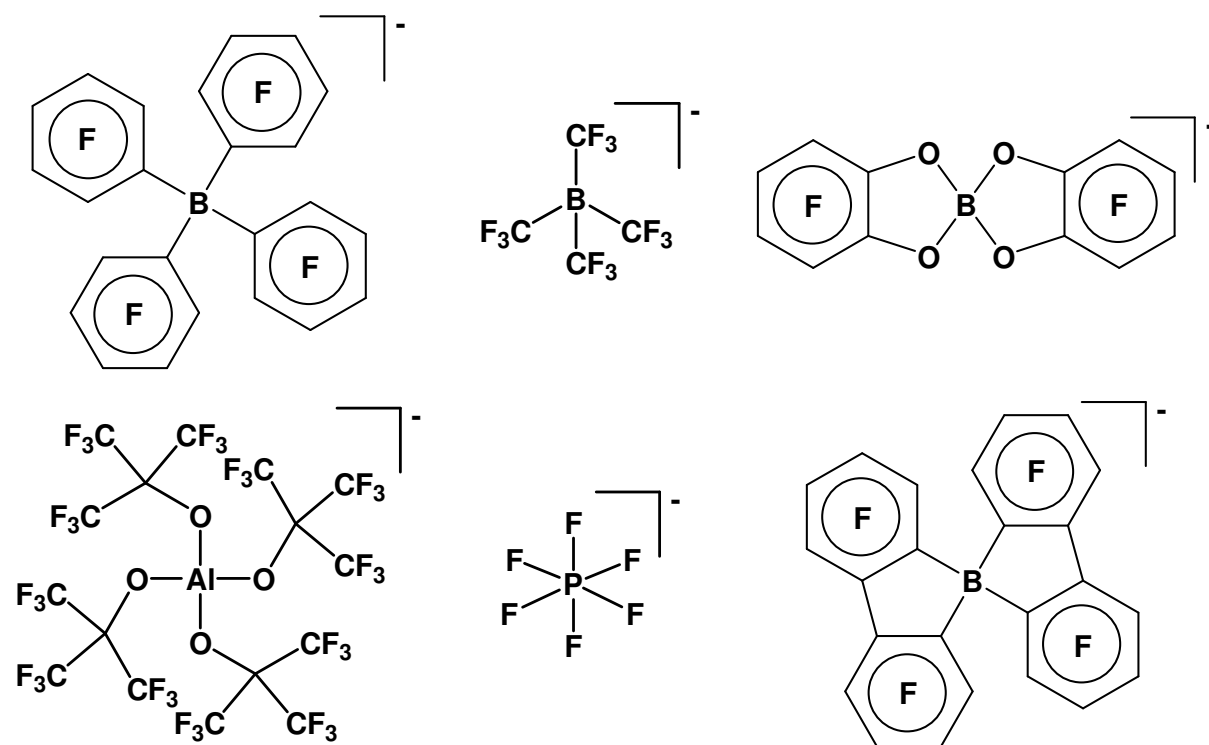
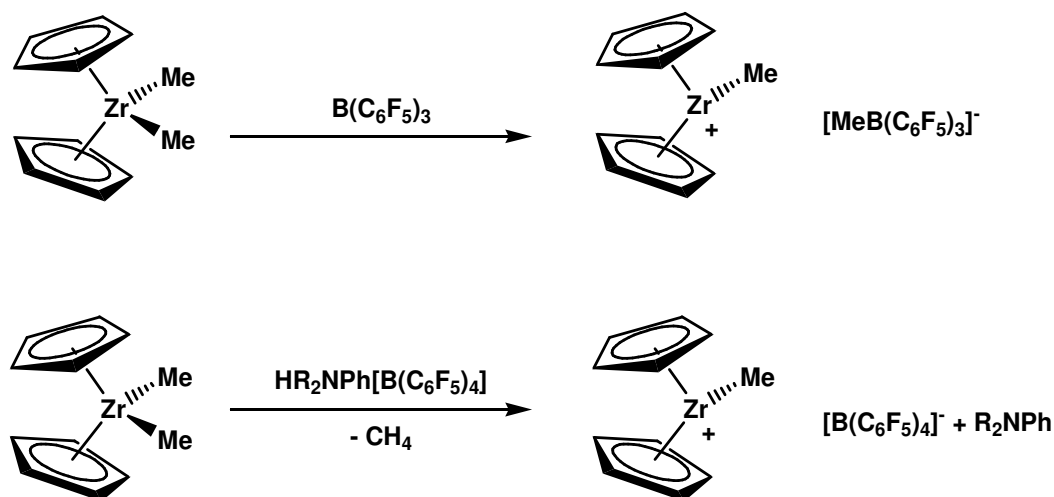


Abb. 1: Beispiele für etablierte schwach koordinierende Anionen (F = perfluoriert): $[B(C_6F_5)_4]^{-[6]}$, $[B(CF_3)_4]^{-[7]}$, $[B(C_6F_4O_2)_2]^{-[8]}$, $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^{-[9]}$, $[PF_6]^{-[10]}$, $[B(C_{12}F_8)_2]^{-[11]}$.

A.1.1 Metallocen katalysierte Polymerisation

Sowohl Borane als auch Salze schwach koordinierender Borate kommen als Cokatalysatoren in der homogenen Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation zum Einsatz und bieten eine vielversprechende Alternative zu dem heute meist verwendeten Methylalumoxan (MAO), das in großen Überschüssen (Zr:Al = 1:200 bis 1:10000) zugegeben wird.^[11-14] Die Bor-basierten Cokatalysatoren hingegen werden nur noch in äquimolaren Verhältnissen benötigt. So erzeugten Yang et al. aktive Katalysatorkomplexe der Art $[Cp_2ZrMe]^+$, die eine vergleichbare Aktivität zu den durch MAO aktivierten Katalysatoren aufweisen.^[15] Rieger et al. konnten zeigen, dass Hafnocen-Katalysatoren, die durch das Borat-Salz $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ aktiviert wurden, bei der Polymerisierung von Propylen bessere Ergebnisse lieferten als die vergleichbaren Hafnocen/MAO-Systeme.^[16] Die Hafnocen-Borat-Katalysatoren zeigten eine deutliche höhere Aktivität und produzierten Polypropylen mit sehr hohen Molekulargewichten von 700000 bis 5000000 g/mol.^[16]

Die katalytisch aktive Spezies wird durch Abstraktion einer Alkylgruppe vom Metallocen durch eine starke Lewis- oder Brønstedt-Säure erzeugt, was exemplarisch am klassischen Katalysator Cp_2ZrMe_2 in Schema 1 gezeigt ist.^[11, 13]



Schema 1: Aktivierung des Katalysators Cp_2ZrMe_2 durch die Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ oder die Brønstedt-Säure $\text{HR}_2\text{NPh}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

In beiden Fällen bleibt ein kationischer Katalysatorkomplex zurück, der durch ein WCA stabilisiert wird.^[11] Wegen der geringen Koordinationsneigung des Gegenions lässt es sich leicht durch das Substrat (Olefin) von der freien Koordinationsstelle des Katalysators verdrängen. Je schwächer das WCA an das kationische Fragment bindet, desto größer ist dessen katalytische Aktivität.

Die Aktivität von Metallocen-Katalysatoren konnte durch Immobilisierung eines Boran-Cokatalysators mittels Einbau in ein Polymer weiter gesteigert werden, was auf eine Erhöhung der Konzentration der aktiven Katalysatorspezies zurückgeführt wird.^[17]

A.1.2 Elektrochemie

Eine breite Anwendung finden WCAs in der Elektrochemie. Hier werden häufig Leitsalze der Art $\text{R}_4\text{N}[\text{X}]$ ($\text{R} = \text{Me, Et, Pr, Bu}$; $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) verwendet.^[1] Diese klassischen Leitsalze ermöglichen cyclovoltammetrische Messungen in Medien mit niedriger Dielektrizitätskonstante wie Dichlormethan, bilden aber bei Oxidation der zu untersuchenden Substrate häufig schwerlösliche Salze oder neigen bei der elektrochemischen Erzeugung reaktiver Teilchen zur Zersetzung.^[1] CH_2Cl_2 -Lösungen von Salzen noch schwächer koordinierender Anionen wie $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ oder $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$ zeichnen sich durch eine höhere Leitfähigkeit und Oxidationsstabilität aus und eignen sich demnach besser für derartige Messungen.^[18]

Ebenfalls sind WCAs Bestandteil nicht-wässriger Elektrolyte von Lithium-Ionen-Batterien oder Superkondensatoren. Die größte Verbreitung haben Elektrolytkompositionen aus $\text{Li}[\text{PF}_6]$ und Ethylen- oder Propylencarbonaten als Lösungsmittel.^[1] Um höhere Zellspannungen zu erreichen, werden neue stabilere Leitsalze benötigt, die ebenfalls gute Leitfähigkeiten in den

gängigen Lösungsmitteln ermöglichen. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten ist abhängig von der Konzentration des Leitsalzes und dem Dissoziationsgrad. Ein hoher Dissoziationsgrad wird durch die geringe Koordinationsneigung der WCAs gewährleistet.

A.2 Skorpionate

Die Stammverbindung der Ligandenklasse der Tris(pyrazol-1-yl)borate ($[\text{HBpz}_3]^-$) wurde 1966 durch Trofimenko in die Literatur eingeführt.^[19] Seitdem gab es eine rasante Entwicklung auf diesem Feld, die Skorpionate zu einer etablierten Ligandenklasse in der Übergangsmetallchemie machte.^[20] Aufgrund der traditionellen Syntheseroute^[21] ausgehend von KBH_4 und drei Äquivalenten Pyrazol, die in einer Schmelze zur Reaktion gebracht werden, tragen viele Tris(pyrazol-1-yl)borate als vierten Substituenten ein Wasserstoffatom. Dies kann nicht nur zu Komplikationen aufgrund der Reaktivität des BH-Fragments führen, sondern brachte auch mit sich, dass man sich bislang auf den Einfluss von Substituenten an den Pyrazolyringen auf die Ligandeneigenschaften konzentrierte. Der vierte (nicht-Pyrazolyl) Substituent am Boratom blieb hinsichtlich möglicher Effekte auf das Ligandenfeld der Tris(pyrazol-1-yl)borate meist unberücksichtigt.

Durch neuere Syntheserouten^[22] ist es jedoch mittlerweile möglich, andere organische Gruppen anstelle des Wasserstoffatoms in Skorpionatsysteme einzuführen und deren Einfluss zu untersuchen. Weiterhin eröffnet sich die Möglichkeit, neuartige Skorpionatliganden darzustellen, die weitere funktionelle Gruppen tragen, um so die Vielfalt der Ligandenklasse weiter zu erhöhen.

B Zielsetzung

Vor dem beschriebenen Hintergrund sollen neuartige Bor-basierte schwach koordinierende Anionen entwickelt werden, die keine Fluorsubstituenten tragen. Anhand der aufgeführten Prinzipien zur Konzeption von WCAs ist zu erwarten, dass ein möglichst kugelförmiger Molekülbau und eine nicht-nukleophile Oberfläche die Koordinationsneigung der Anionen herabsetzen. Um die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation zu minimieren, muss das anionische Zentrum sterisch ausreichend stark abgeschirmt werden. Die bislang nicht bekannten Struktur motive der Bis[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borate und Tetrakis(trialkylsilyl)ethynyl)borate weisen die geforderten Charakteristika auf.

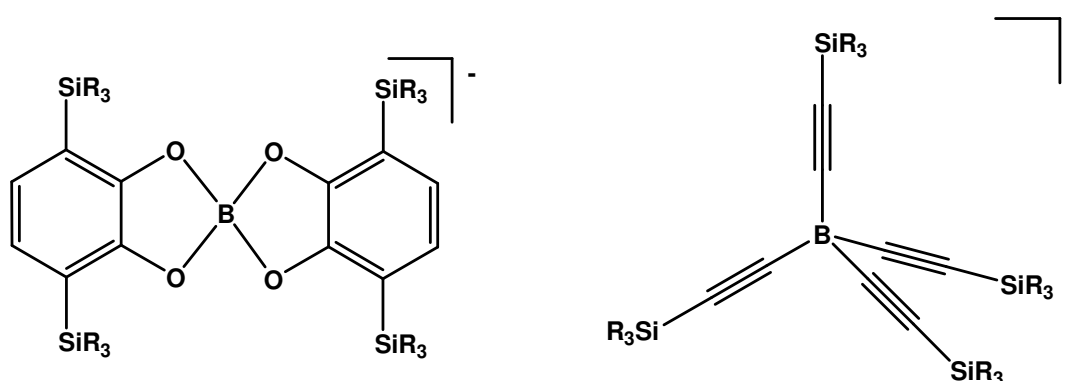


Abb. 2: Die Zielstrukturen Bis[1,4-bis(trialkylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borat und Tetrakis(trialkylsilyl)ethynyl)borat.

Durch den Einsatz geeigneter Trialkylsilyl-Gruppen kann der sterische Anspruch in Abhängigkeit vom Rest R variabel gestaltet werden. Zudem erzeugen die Trialkylsilyl-Substituenten eine lipophile Oberfläche, so dass gute Löslichkeitseigenschaften in unpolaren organischen Medien zu erwarten sind. Es gilt, Synthesewege für die ausgewählten Struktur motive zu entwickeln, die Verbindungen zu charakterisieren und mögliche Anwendungsfelder zu erschließen.

Ebenfalls soll der elektronische Einfluss des Substituenten R^* auf die Ligandeneigenschaften von Tris(pyrazol-1-yl)boraten $[R^*Bpz_3]^-$ evaluiert werden. Zu diesem Zweck müssen entsprechende Derivate mit unterschiedlichen Substituenten ($R^* = C_6F_5, C_6H_5$) synthetisiert und charakterisiert werden. Ausgewählte Übergangsmetallkomplexe der dargestellten Tris(pyrazol-1-yl)borate ermöglichen eine Analytik mittels elektrochemischen und spektroskopischen Methoden, die eine Abschätzung des Effekts von R^* auf den Liganden erlauben.

C ortho-Silylierte Catecholborate

C.1 Catecholborate

Catecholborate [Bcat₂]⁻ wurden erstmals 1917 durch Böeseken^[23] dargestellt, der jedoch seine Ergebnisse fehlinterpretierte und die Zusammensetzung der Verbindungen falsch vorhersagte. Eine richtige Vorhersage der Struktur gelang erstmals Rosenheim^[24] und Hermans^[25] in den zwanziger Jahren, woraufhin sich Williams und Neal die Darstellung von Salzen der Catecholborate 1935 patentieren ließen.^[26] Bis 1942 gab es keine weiteren Neuerungen zu diesem Thema, als Schäfer das Gleichgewicht zwischen Borsäure, Borationen und Catecholboraten untersuchte und weitere Salze der Catecholborate darstellte.^[27, 28]

Die erste von mittlerweile 42 in der Cambridge Structural Database hinterlegten Festkörperstrukturen mit dem Strukturelement [Bcat₂]⁻ publizierten Mohr et al. erst 1990, was möglicherweise auf den hohen Patentanteil in der Literatur zu diesem Thema zurückzuführen ist, so dass entsprechende Ergebnisse nicht veröffentlicht wurden. Verdeutlicht wird dies in Abb. 3, die den chronologischen Verlauf von Publikationen (Veröffentlichungen/Jahr), welche in irgendeiner Weise das Motiv [Bcat₂]⁻ behandeln, seit 1949 zeigt.^[29] Zusätzlich erfolgt eine Unterteilung zwischen wissenschaftlichen Artikeln (schwarz) und Patentliteratur (rot), sowie anderen Quellen (gelb). Bei insgesamt 284 Einträgen überwiegt die Patentliteratur mit 51 %, was das große Anwendungspotential der Verbindungsklasse unterstreicht.

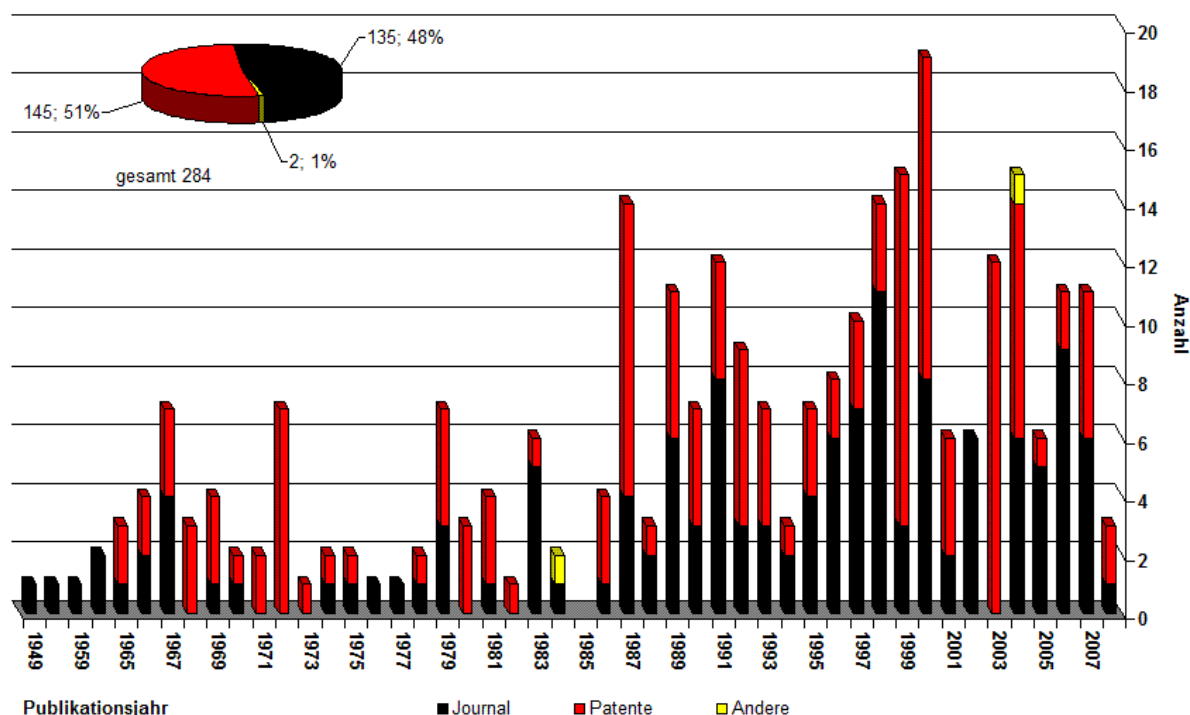


Abb. 3: Publikationsverlauf der Veröffentlichungen mit dem Strukturmotiv [Bcat₂]⁻ seit 1949 unterteilt in wissenschaftliche Artikel, Patentliteratur und andere Quellen.^[29]

Häufig werden Catecholborate als Additive in der Polymerchemie verwendet. Kunststoffe wie Epoxidharze, Polyurethane oder Polyester erhalten durch den Zusatz der Borate flammhemmende Eigenschaften,^[30] ebenso finden sie als Vulkanisierungsreagenzien/-katalysatoren in der Gummiherstellung Verwendung.^[31] Der Hauptteil der Patentliteratur beinhaltet jedoch elektrochemische Anwendungen der Catecholborat-Salze. Sie eignen sich beispielsweise als anionische Bestandteile von ionischen Flüssigkeiten^[32, 33] oder als Leitsalze/Additive in Elektrolytkompositionen für sekundäre Lithium-Ionen-Batterien^[34, 35].

Auch in der wissenschaftlichen Literatur werden Catecholborate als Materialien für die genannten Anwendungen diskutiert. Die Lithium-Salze von $[\text{Bcat}_2]^-$ und Bis[2,3-naphthodiolato-(O,O')]borat sind als Leitsalze in sekundären Lithium-Ionen-Batterien getestet und mit etablierten Leitsalzen wie $\text{Li}[\text{PF}_6]$ verglichen worden. Die $[\text{Bcat}_2]^-$ -Elektrolyte weisen eine deutlich geringere spezifische Leitfähigkeit auf, zeigen aber eine vergleichbare Effizienz bei Ent- und Beladungszyklen.^[36] Die Löslichkeit und Leitfähigkeit der Lithium-Salze von Bis[1,2-benzodiolato-(O,O')]borat ($\text{Li}[\text{Bcat}_2]$) ist stark von den verwendeten Lösungsmittelgemischen abhängig.^[37] Die oxidative Stabilität beträgt 3.6 V vs. Li/Li^+ und kann durch sukzessive Fluorierung der aromatischen Ringe um bis zu 0.4 V auf 4.0 V vs. Li/Li^+ gesteigert werden.^[8]

Im Zuge von Untersuchungen zur Polymerisation von Butadien gelang Taube et al. die Darstellung diverser Ni(II)-Catecholborat-Salze der Art $[\eta^3-(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NiL}_2][\text{Bcat}_2]$ (L = neutraler Ligand), die eine katalytische Aktivität aufwiesen.^[38-40] Mittels ^{13}C NMR-Spektroskopie und Leitfähigkeitsmessungen konnte die Wechselwirkung des Anions und der damit verbundene Einfluss auf die Aktivität des Katalysators aufgeklärt werden. Durch Koordination des $[\text{Bcat}_2]^-$ -Anions über je ein Sauerstoffatom der beiden Catecholeinheiten an den aktiven monokationischen Katalysator wird die Aktivität im Vergleich zu schwächer koordinierenden Anionen wie $[\text{PF}_6]^-$ deutlich herabgesetzt.^[38, 39]

He et al. erhielten Kristalle eines deaktivierten Titanocen-Katalysators aus der Reaktionslösung eines Hydroborierungsexperiments mit Catecholboran (HBcat). Durch Koordination des Catecholborats, welches sich als Nebenprodukt während der Hydroborierung bildete, an das inaktive Katalysatorfragment $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$ kristallisierte die Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}][\text{Bcat}_2]$ (Abb. 4a).^[41] Das Anion koordiniert über je ein Sauerstoffatom beider Catecholeinheiten an das Ti(III)-Zentrum. Dies stützt die Aussage von Taube et al., die eine derartige Koordination für die zuvor beschriebenen Ni(II)-Komplexe postulierten.

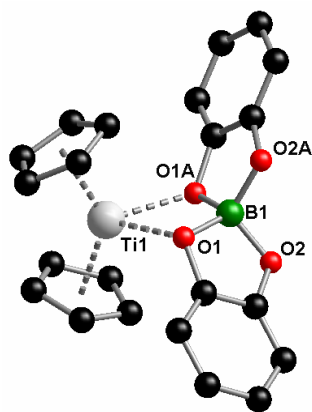


Abb. 4a: $[\text{Cp}_2\text{Ti}][\text{Bcat}_2]$ ^[41]

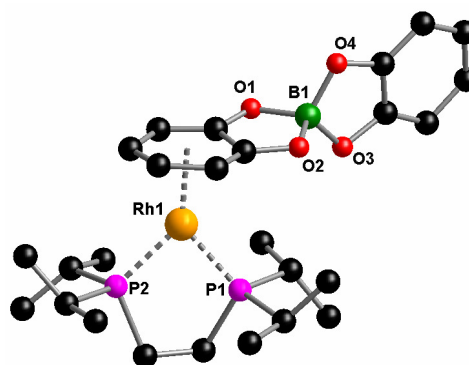


Abb. 4b: $[(i\text{-Pr}_2\text{PCH}_2)_2\text{Rh}][(\eta^6\text{-cat})\text{Bcat}]$ ^[42]

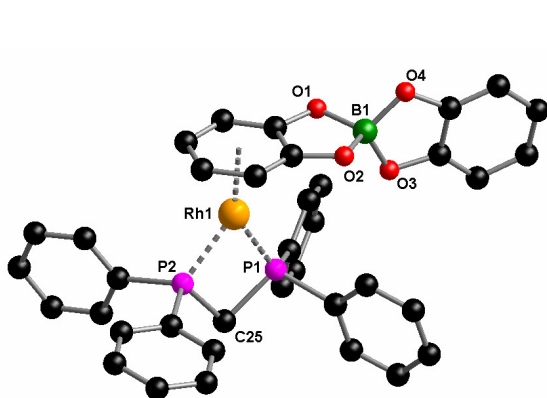


Abb. 4c: $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2\text{Rh}][(\eta^6\text{-cat})\text{Bcat}]$ ^[43]

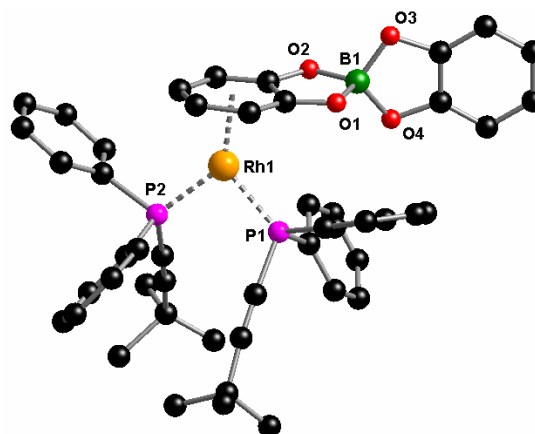
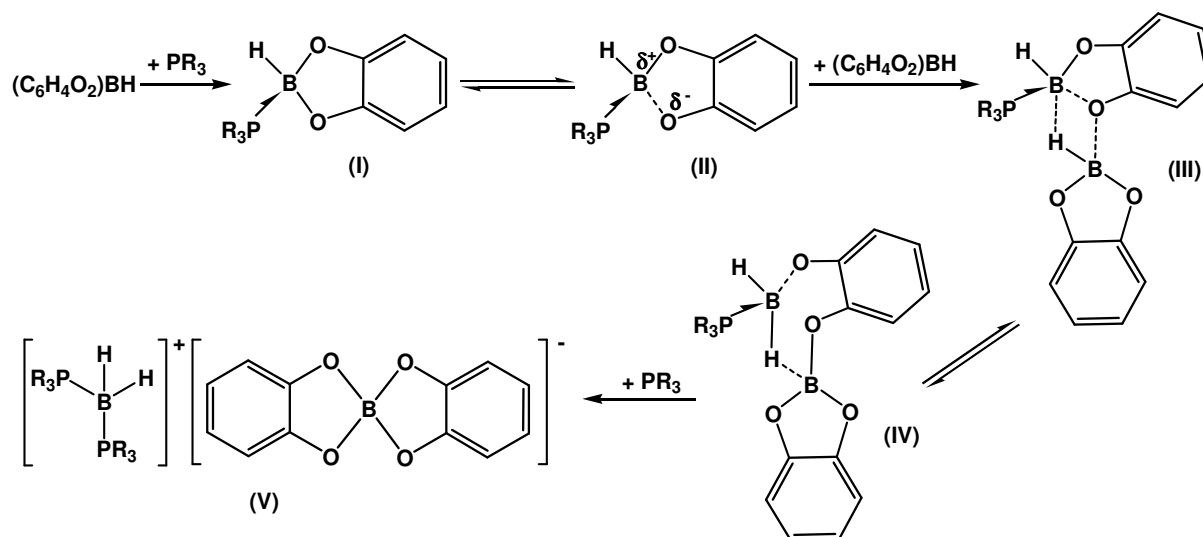


Abb. 4d: $[(\text{Ph}_2(t\text{-BuC}\equiv\text{C})\text{P})_2\text{Rh}][(\eta^6\text{-cat})\text{Bcat}]$ ^[44]

Bei Versuchen zur Rh-katalysierten Hydroborierung von Alkenen mit HBcat wurden eine Reihe von $[(\text{P})_2\text{Rh}][\text{Bcat}_2]$ -Salzen isoliert und strukturell charakterisiert. Generell koordiniert das kationische $[(\text{P})_2\text{Rh}]^+$ -Fragment nicht an die Sauerstoffatome des $[\text{Bcat}_2]^-$ -Anions, sondern wird durch eine η^6 -Koordination an das aromatische System eines Catecholsubstituenten des Gegenions stabilisiert. Dieses Strukturmotiv findet sich sowohl in Rh-Komplexen (Abb. 4b, c, d) mit chelatisierenden bidentaten Phosphanliganden (C_2 -^[42] oder C_1 -verbrückt^[43]), als auch in solchen mit zwei monodentaten Liganden^[44]. Diese zwitterionischen Verbindungen $[(\text{P})_2\text{Rh}][(\eta^6\text{-cat})\text{Bcat}]$ zeigen eine hohe katalytische Aktivität und in manchen Fällen eine exzellente Regioselektivität bei der Hydroborierung von Styrolderivaten.^[43, 45-47] Aufgrund dieser Beobachtungen werden Verbindungen der Art $[(\text{P})_2\text{Rh}][(\eta^6\text{-cat})\text{Bcat}]$ als „*catalyst resting state*“ diskutiert.^[47]

In mehreren Arbeiten wurde die Reaktion zur Bildung des Catecholborats näher untersucht. Der von Westcott et al. postulierte Mechanismus ist in Schema 2 abgebildet. Durch die Bildung eines Lewis Säure-Base-Addukts (I) mit einem Nukleophil wie PR_3 kommt es zu einer stärkeren Polarisierung einer B-O Bindung (II), was den elektrophilen Angriff eines weiteren Äquivalents Catecholboran an diesem Sauerstoffatom des LSB-Addukts ermöglicht

(III). Es folgt eine Umlagerung, bei der das B-ständige Wasserstoffatom des zweiten Äquivalents Catecholboran auf das Boratom des ersten Äquivalents Catecholboran übertragen wird (IV). Ein weiteres Äquivalent PR_3 führt zur Spaltung des Aggregats in ein Boronium-Kation und das anionische $[\text{Bcat}_2]^-$ (V).^[48]



Schema 2: Postulierter Mechanismus zum nukleophilen Abbau von HBcat.^[48]

Miyazaki et al. machten sich die von Westcott et al. beschriebene Reaktion zunutze, um Dihydroboronium-Kationen ausgehend von (*S,S*)-1,2-Bis(*t*-butylmethylphosphino)ethan zu synthetisieren. Hierzu werden zwei Äquivalente Catecholboran mit dem chiralen Phosphanliganden umgesetzt und man erhält ein chirales Dihydroboronium-Kation mit Catecholborat als Gegenion (Abb. 5a). Das Salz dient zur Übertragung des chiralen Phosphanliganden auf einen Katalysatorkomplex, der zur enantioselektiven Hydrierung von Olefinen eingesetzt werden kann.^[49]

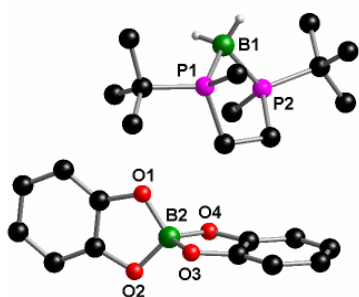


Abb. 5a:

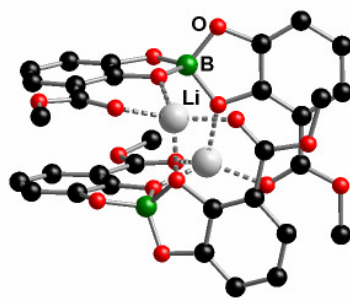
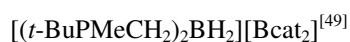


Abb. 5b:

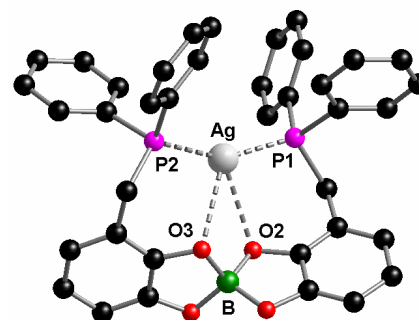
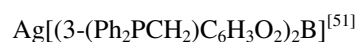


Abb. 5c:

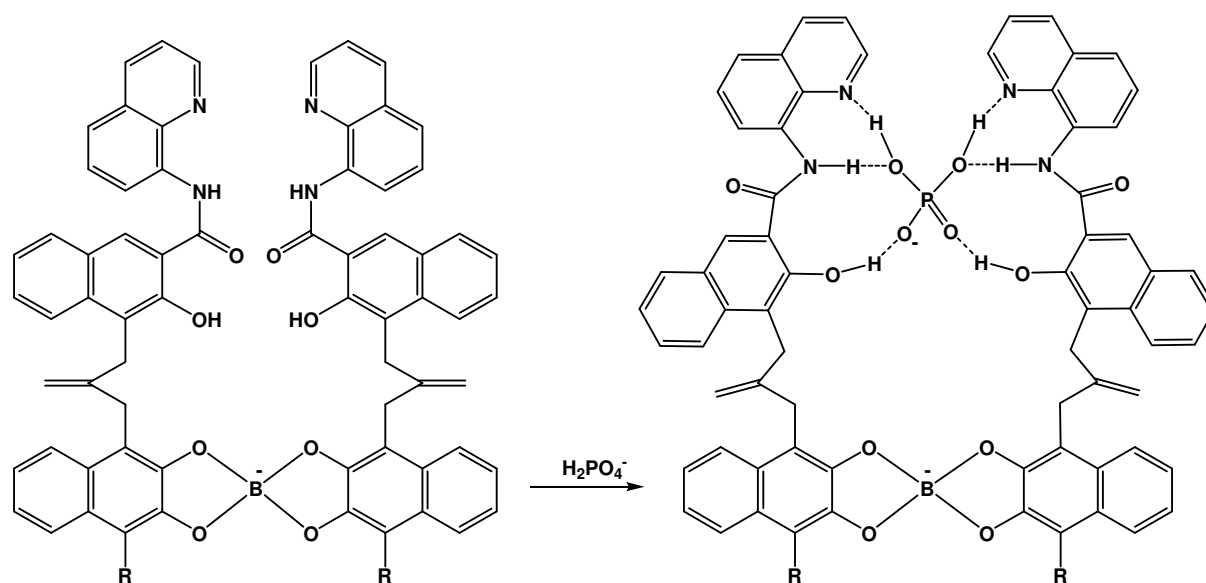


Modifiziert man Catecholborate durch Einführung von Donor-Substituenten, gelangt man zu weiteren interessanten anionischen Verbindungen mit unterschiedlichen koordinativen Eigenschaften. Albrecht et al. beschreiben die Darstellung eines Catecholborats ausgehend

von 2,3-Dihydroxybenzoesäuremethylester (cat^*) und $\text{B}(\text{OMe})_3$ in Gegenwart von Li_2CO_3 . Sie erhielten einen dimeren $\text{Li}_2[\text{Bcat}^*_2]_2$ -Komplex (Abb. 5b), der in einer Chloroformlösung blaue Fluoreszenz aufweist.^[50]

Chikkali et al. gelang es, ein Catecholborat mit zusätzlichen Phosphan-Donorsubstituenten aus 1,2-Dihydroxy-3-(diphenylphosphinyl)methyl-benzol und $\text{B}(\text{OH})_3$ in Gegenwart von NEt_3 zu synthetisieren. Die anschließende Metathesereaktion mit AgTf ergab den in Abb. 5c dargestellten Silberkomplex. Die zu erwartende lineare Anordnung der P-Ag-P Achse wird deutlich durch die Coulomb-Attraktion des anionischen Borzentrums gestört, so dass der P-Ag-P Winkel $154.4(1)^\circ$ annimmt.^[51]

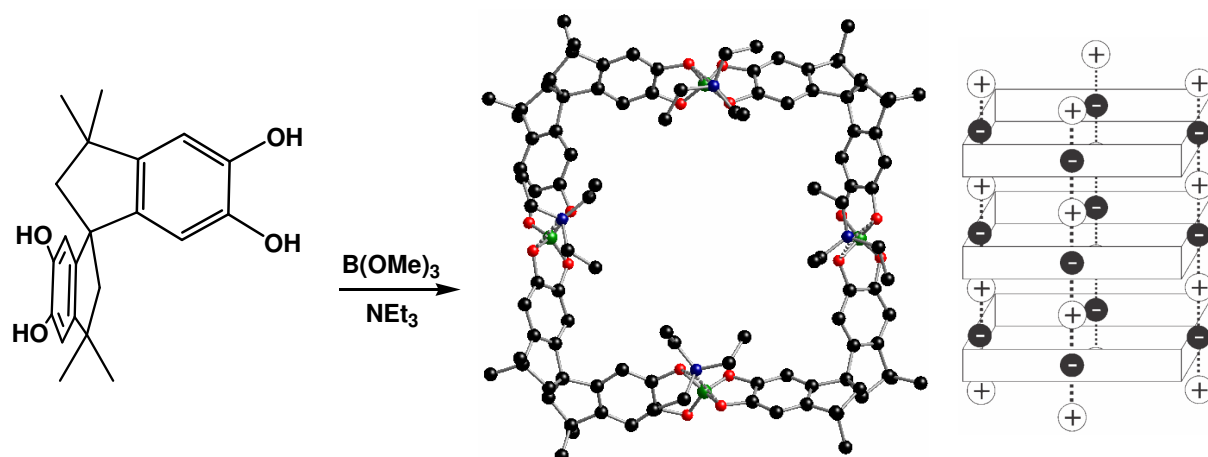
Ein weiteres Catecholborat-Derivat mit mehreren Bindungsstellen in der Peripherie entwickelten Kameta et al., die 1,4-disubstituiertes 2,3-Dihydroxynaphthalin mit $\text{B}(\text{OH})_3$ in Gegenwart von NEt_3 umsetzten. Die Substituenten in den Positionen 1 und 4 des Catecholborats tragen jeweils eine Hydroxynaphthylgruppe, die über eine Amid-Bindung mit einem Chinolinrest verknüpft ist. Somit enthalten die Substituenten sowohl Protonenakzeptor ($\text{C}=\text{O}$, $=\text{N}-$) als auch -donor-Gruppen ($-\text{NH}$, $-\text{OH}$), was eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu Gastmolekülen ermöglicht (Schema 3). Bei Zugabe verschiedener Anionen ($[\text{H}_3\text{CCOO}]^-$, $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$, $[\text{F}]^-$, $[\text{Cl}]^-$, $[\text{Br}]^-$, $[\text{I}]^-$) zeigt das Borat nur in Anwesenheit von Phosphat-Ionen chromophore Eigenschaften, so dass es als molekularer Phosphat-Ionen-Sensor genutzt werden kann.^[52]



Schema 3: Selektive Koordination von $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ durch die Substituenten des Catecholborats bewirkt eine Farbreaktion, die analytisch genutzt werden kann.^[52] R = 3-Hydroxy-4-(2-methylallyl)-N-(chinolin-8-yl)-2-naphthamid.

Auch aus materialwissenschaftlicher Sicht sind Catecholborat-Verbindungen von Interesse. Abrahams et al. brachten 3,3,3',3'-Tetramethyl-1,1'-spirobisindan-5,5',6,6'-tetrol und

$B(OMe)_3$ in Gegenwart von Aminbasen zur Reaktion (Schema 4). Es bildeten sich vierfach negativ geladene Makrozyklen, die sich durch elektrostatische Anziehung der anionischen Zentren und der Ammonium-Kationen zu nanotubularen Anordnungen mit einem Durchmesser von 13.22 \AA stapeln. In den Röhren lagern sich Lösungsmittelmoleküle ein, die durch Erhitzen des Materials auf bis zu $270 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Stickstoffstrom aus der Struktur entweichen. Die tubulare Struktur wird dabei nicht beeinflusst, so dass dieses Material als Speichermedium für Gase in Betracht gezogen wird.^[53]



Schema 4: Darstellung von Nanoröhren basierend auf dem Strukturmotiv der Catecholborate.^[53]

In den aufgeführten Beispielen zeigt das $[Bcat_2]^-$ -Anion variable Koordinationsweisen, die sowohl auf elektrostatischer Attraktion als auch auf π -Wechselwirkungen basieren können. In der Katalyse und der Elektrochemie ist es jedoch meist von Vorteil, eine zu starke Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen zu verhindern.

In vielen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen trägt die aktive Katalysatorspezies eine positive Ladung. Das zum Ladungsausgleich benötigte Anion steht in Konkurrenz mit dem Substrat um freie Koordinationsstellen am Katalysator. Ist die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Anion und Kation groß, bilden sich stabile zwitterionische Komplexe und das Substrat kann das Anion nur schwer oder gar nicht mehr von der freien Koordinationsstelle verdrängen. Das hat zur Folge, dass die katalytische Aktivität stark herabgesetzt wird oder die Katalyse völlig zum Erliegen kommt.

Die Leitfähigkeit von Elektrolytkompositionen hängt von der Anzahl der frei beweglichen Ionen in der verwendeten Matrix ab. Bilden sich aufgrund der Coulomb-Attraktion stabile (Kontakt-)Ionenpaare, erhält man nach außen hin Neutralteilchen mit dem Ergebnis, dass die Leitfähigkeit des Elektrolyten abnimmt.

In beiden Anwendungsbereichen ist demzufolge eine schwache Interaktion zwischen den Ionen erstrebenswert. Damit das Anion eine möglichst geringe Nukleophilie bzw. Lewis-

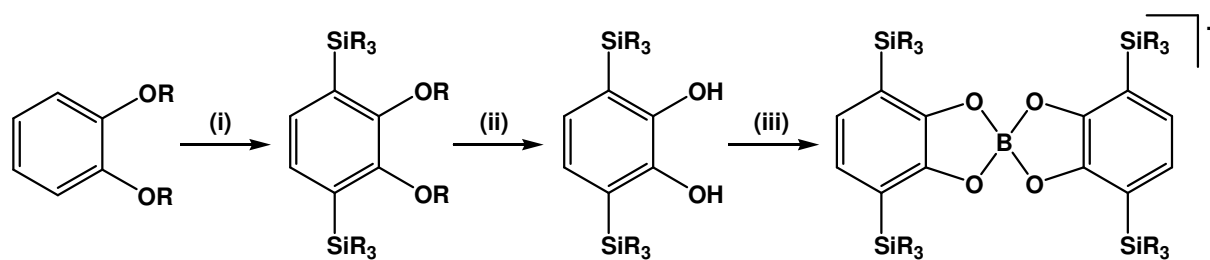
Basizität nach außen hin präsentiert, kann die negative Ladung über eine große Oberfläche delokalisiert werden, was man beispielsweise durch Fluorierung der Verbindung erreichen kann. Ebenso besteht die Möglichkeit, eine negative Ladung durch sterische Abschirmung zu maskieren, da die elektrostatische Anziehung durch den Raum sehr stark mit der Entfernung der Ladungen voneinander abnimmt ($1/r^2$, Coulomb-Gesetz).

Die basischste Stelle in einem Catecholborat stellt das anionische BO_4^- -Fragment mit den freien Valenzelektronenpaaren der Sauerstoffatome dar. Führt man in *ortho*-Stellung zu den Sauerstoff-substituierten Positionen am Aromaten Silylgruppen ein, wird bei entsprechendem sterischen Anspruch das nukleophile Zentrum nach außen hin abgeschirmt und es entsteht eine hydrophobe Oberfläche. Hierdurch ist zu erwarten, dass sich die Lösungseigenschaften des Anions in unpolaren organischen Solvenzien verbessern und die Koordinationsfähigkeit abnimmt. Man erzeugt durch die Substitution folglich ein besser lösliches und schwächer koordinierendes Anion.

C.2 Synthesestrategie

Die geplante Synthese der *ortho*-silylierten Catecholborate lässt sich in drei Abschnitte einteilen (Schema 5), die aus präparativen Gründen mehrere Synthesestufen beinhalten.

(i) Ausgehend von einem geschützten Catechol soll als erstes die Silylierung in *ortho*-Position zu den Sauerstoffsubstituenten erfolgen. Hierzu bedient man sich des dirigierenden Effekts der Sauerstoff-Funktionalitäten zur gerichteten *ortho*-Metallierung, um im Anschluss das erzeugte Nukleophil mit einem elektrophilen Silylhalogenid umzusetzen.^[54]



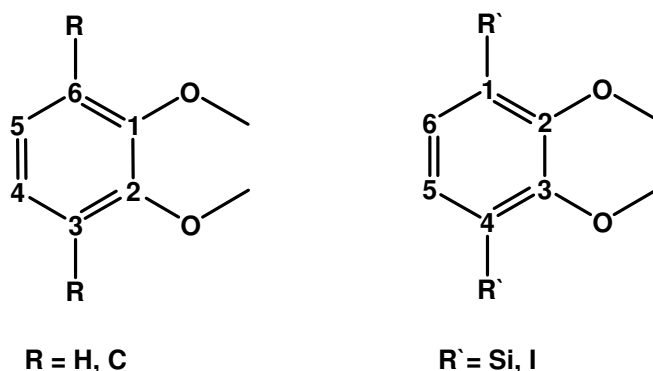
Schema 5: Synthesepfad zur Darstellung *ortho*-silylierter Catecholborate; (i) *ortho*-Silylierung, (ii) Abspaltung der Schutzgruppen, (iii) Kondensation von *ortho*-silyliertem Catechol und B(OH)_3 .

(ii) Nach erfolgreicher Substitution müssen die Schutzgruppen von den Hydroxygruppen abgespalten werden, um *ortho*-silyliertes Catechol zu erzeugen, welches (iii) in einer Kondensationsreaktion mit B(OH)_3 das entsprechende Catecholborat bildet.

Die hier aufgezählten Abschnitte werden in den folgenden Kapiteln genauer beschrieben und diskutiert.

C.3 Nomenklatur und schematische Bezeichnung

Folgende Schemata liegen der Nomenklatur der Verbindungen dieses Abschnittes zu Grunde:



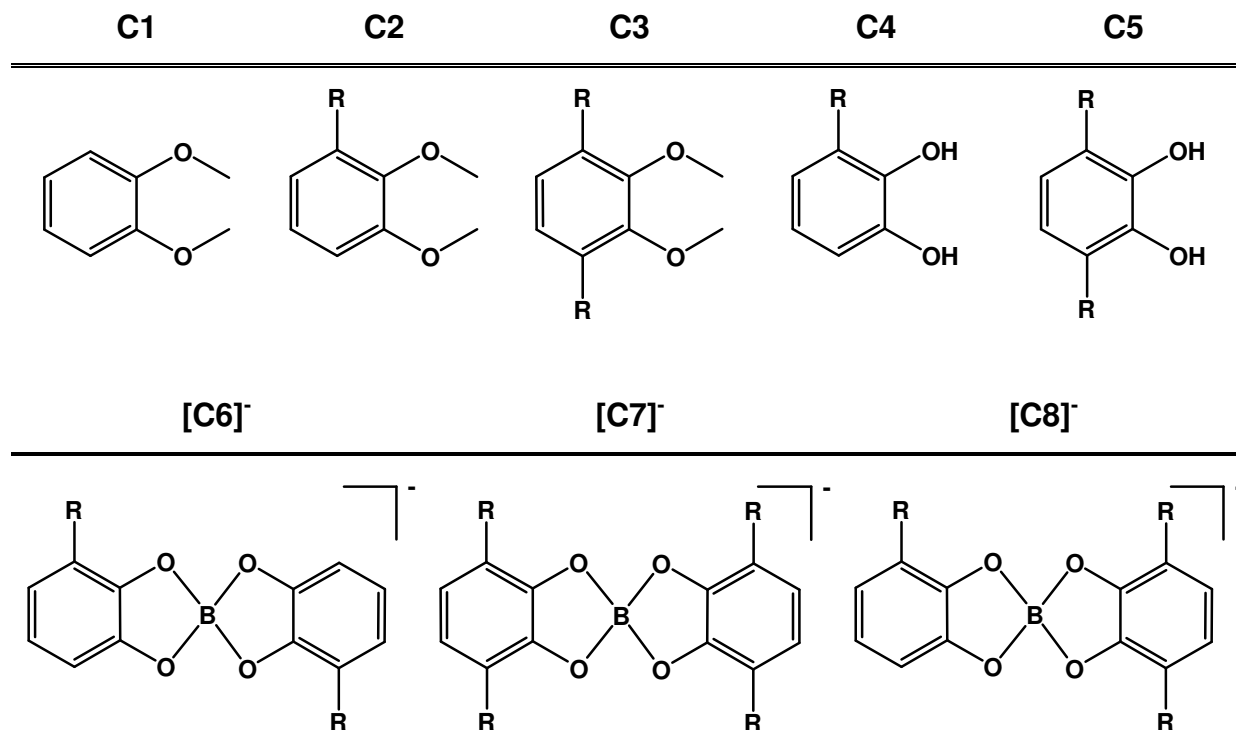
Schema 6: Nummerierung der Positionen des aromatischen Systems von substituierten Catecholderivaten.

Es ist darauf zu achten, dass sich durch Substituenten mit einer Ordnungszahl > 8 (z. B. SiR_3) die Nummerierung der Positionen im aromatischen Ring ändert.

Die verwendeten schematischen Bezeichnungen setzen sich aus drei Teilen zusammen:

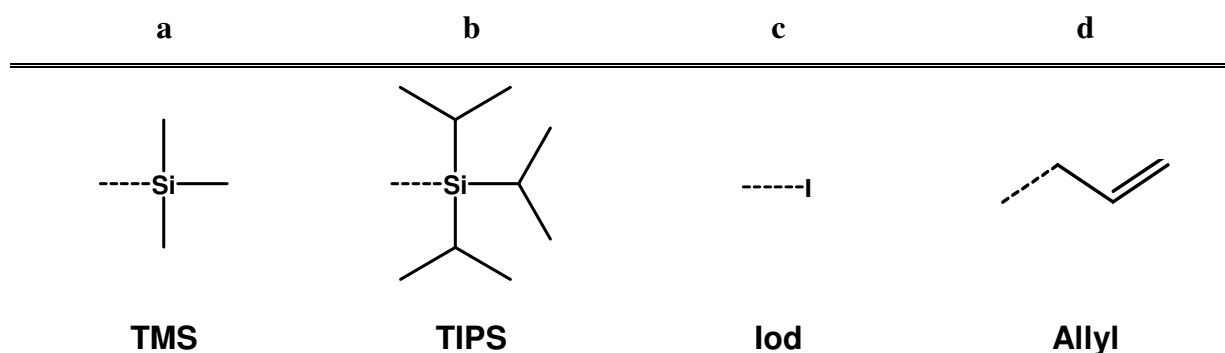
Kapitel - Reaktionsstufe - Substituent

Reaktionsstufen:



Schema 7: Verwendete schematische Bezeichnung der Reaktionsstufen.

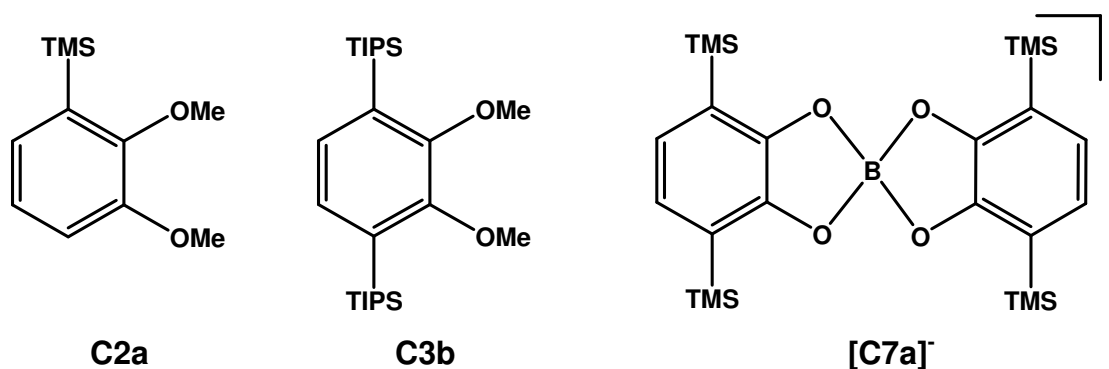
Substituenten:



Schema 8: Verwendete schematische Bezeichnung der eingesetzten Substituenten (TMS = Trimethylsilyl, TIPS = *Triisopropylsilyl*).

Beispiele:

- **C2a:** Kapitel C, Stufe 2 in der Reaktionsabfolge, **a** entspricht dem TMS-Substituent.
- **C3b:** Kapitel C, Stufe 3 in der Reaktionsabfolge, **b** entspricht dem TIPS-Substituent.
- **[C7a]:** Kapitel C, Stufe 7 in der Reaktionsabfolge, **a** entspricht dem TMS-Substituent.



Schema 9: Beispiele für die schematische Bezeichnung der synthetisierten Verbindungen. **C2a:** 1-Trimethylsilyl-2,3-dimethoxybenzol, **C3b:** 1,4-Bis(*triisopropylsilyl*)-2,3-dimethoxybenzol, **[C7a]⁻:** Bis[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O']borat.

Eine tabellarische Übersicht der synthetisierten Verbindungen und ihrer schematischen Bezeichnungen befindet sich im graphischen Anhang (Kapitel C.7.1, Abb. 35) dieses Kapitels. Verbindungen, die sich nicht in diesem Schema wiederfinden, werden mit der Kapitelbezeichnung C und einer fortlaufenden römischen Ziffer benannt (**CI**, **CII**, **CIII**,...).

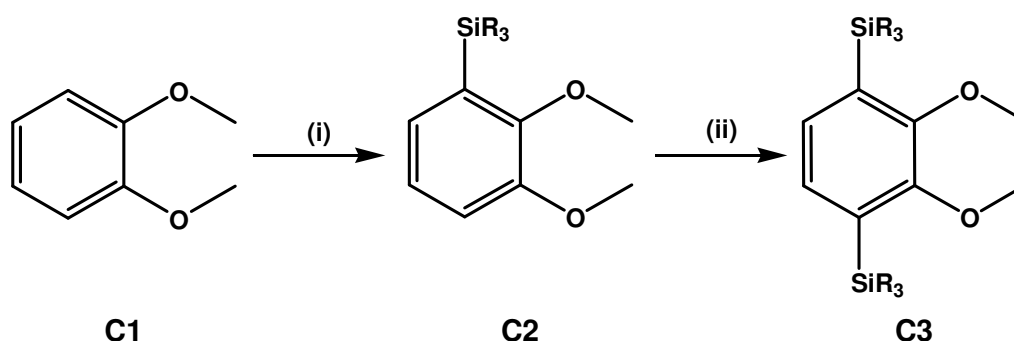
C.4 Synthese und Charakterisierung von *ortho*-silylierten Catecholen

In den folgenden Abschnitten wird die Synthese und Charakterisierung der *ortho*-silylierten Catechole beschrieben. Die aufgeführten NMR-Daten beziehen sich auf das Lösungsmittel CDCl_3 . Zum besseren Verständnis empfiehlt es sich, insbesondere bei der Diskussion der ^{13}C NMR-Daten, die Schemata aus dem graphischen Anhang dieses Kapitels C.7.2.1 und C.7.2.2 hinzuzuziehen.

C.4.1 *ortho*-Silylierung

Es wurde eine Syntheseroute zu 1,4-Bis(trialkylsilyl)-2,3-dihydroxybenzolen entwickelt, die auf der literaturbekannten Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dimethoxybenzol (**C3a**)^[55] basiert. Aufgrund des *ortho*-dirigierenden Effekts von Alkoxygruppen kann selektiv in *ortho*-Position deprotoniert werden.^[54] Die Verwendung alternativer Schutzgruppen hat einen drastischen Ausbeuteverlust zur Folge (siehe Kapitel C.6).

1,2-Dimethoxybenzol (**C1**) wird zunächst mit *n*-BuLi bei RT in *ortho*-Position lithiiert und dann mit einem Trialkylsilylhalogenid umgesetzt.



Schema 10: Darstellung *ortho*-silylierter Catecholderivate; (i) 1.1 eq *n*-BuLi/TMEDA, 1.1 eq R_3SiCl in Hexan; (ii) 1.05 eq *n*-BuLi/TMEDA, 1.05 eq R_3SiCl in Hexan.

Bei Verwendung von sterisch anspruchslosen Silylgruppen wie Trimethylsilyl (TMS) findet die Substitution bereits bei Temperaturen zwischen $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und $20\text{ }^\circ\text{C}$ nahezu quantitativ statt, während beim Einsatz raumerfüllender Silylgruppen wie Triisopropylsilyl (TIPS) die Substitution erst bei höheren Temperaturen von ca. $60 - 70\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Ausbeute von 60 % erfolgt. Zur Einführung der zweiten Silylgruppe wird das Reaktionsschema wiederholt. Auch hier erfolgt die Reaktion mit TMS-Cl fast quantitativ, die Reaktion mit TIPS-Cl hingegen ergibt lediglich eine Ausbeute von ca. 30 %. Die Reinigung von **C3a** erfolgt destillativ (Siedebereich $80 - 90\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ mm Hg}$). Man erhält zunächst eine farblose viskose Flüssigkeit, die beim Setzen eines Kristallisationsreizes innerhalb von Minuten in Form farbloser Nadeln kristallisiert.

Bei der chromatographischen Reinigung von 1,4-Bis(*triisopropylsilyl*)-2,3-dimethoxybenzol (**C3b**) konnte als Nebenprodukt 1,5-Bis(*triisopropylsilyl*)-2,3-dimethoxybenzol isoliert und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Unter den härteren Bedingungen dieser Reaktion verliert der *ortho*-dirigierende Effekt offensichtlich an Bedeutung, so dass auch eine Lithiierung in *meta*-Position möglich ist.

NMR-spektroskopische Untersuchungen weisen bereits nach der ersten Silylierung einen kleinen Anteil der disilylierten Verbindung in den Spektren der Rohprodukte nach. Der Versuch einer direkten Synthese des disubstituierten methoxygeschützten Catechols durch zweifache Lithiierung des Startmaterials führte jedoch zu signifikant schlechteren Ausbeuten. Diese Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen von Crowther et al., die den Ausbeuteverlust auf einen langsamen zweiten Lithiierungsschritt zurückführen. Die monolithiierte Spezies ist schlecht löslich und bildet einen Niederschlag, so dass die zweite Metallierung unter heterogenen Bedingungen stattfindet. Dies verlängert die Reaktionszeit, so dass es vermehrt zu unerwünschten Nebenreaktionen mit Solvensmolekülen oder den Methoxygruppen kommen kann.^[56]

C.4.1.1 Charakterisierung von 1-Trimethylsilyl-2,3-dimethoxybenzol (**C2a**)

1-Trimethylsilyl-2,3-dimethoxybenzol (**C2a**) ist bereits in der Literatur beschrieben.^[55] Durch Abgleich der ¹H und ¹³C NMR-Daten erfolgte die zweifelsfreie Identifizierung. Die gemessenen Werte sind im experimentellen Teil dieser Arbeit aufgeführt.

C.4.1.2 Charakterisierung von 1-Triisopropylsilyl-2,3-dimethoxybenzol (**C2b**)

Die Charakterisierung von 1-Triisopropylsilyl-2,3-dimethoxybenzol (**C2b**) erfolgte NMR-spektroskopisch anhand der Kerne ¹H und ¹³C.

Die Resonanzen der Triisopropylsilylgruppe ergeben zwei charakteristische Multipletts bei einer Verschiebung von $\delta = 1.10$ (d, 18 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz) für die Protonen der Methylgruppen und $\delta = 1.46$ (sept, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz) für die Protonen der sekundären Kohlenstoffatome. Des Weiteren zeigt das Spektrum zwei Singulets mit einem Integral von je 3 H bei $\delta = 3.86$ und 3.88 , die den Methoxygruppen zuzuordnen sind. Die aromatischen Protonen H(4) und H(6) ergeben je ein Dublett eines Dubletts, sowie H(5) ein Pseudotriplett, die teilweise überlagern und starke Dacheffekte aufweisen. Durch Simulation^[57] des Spektrums (Abb. 6) wurden die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der aromatischen Protonen ermittelt. Die Simulation ergibt folgende Werte: $\delta = 6.95$ ($^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$

Hz), 7.00 (${}^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, ${}^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz) und 7.03 (${}^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz). H(5) koppelt über zwei ${}^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen mit seinen benachbarten Protonen. Folglich kann H(5) die Resonanz bei $\delta = 7.03$ eindeutig zugewiesen werden. H(4) ($\delta = 6.95$) und H(6) ($\delta = 7.00$) lassen sich erst unter Einbeziehung der ${}^{13}\text{C}$ NMR-Daten und eines HSQC NMR-Experiments (Abb. 7) zuordnen.

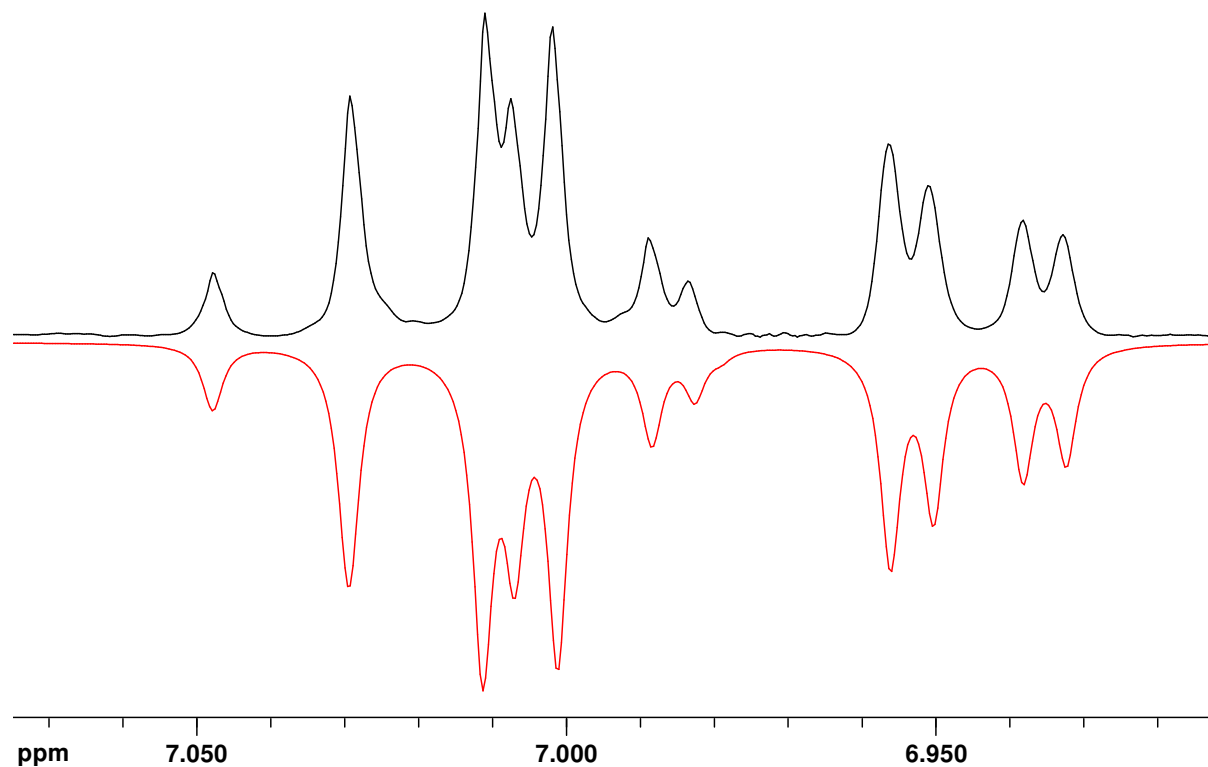


Abb. 6: Aromatischer Bereich des ${}^1\text{H}$ NMR-Spektrums (CDCl_3 , 400.13 MHz) von **C2b** (schwarz), sowie die Simulation^[57] (rot).

Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Triisopropylsilylgruppe im ${}^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum betragen $\delta = 12.0$ für das sekundäre Kohlenstoffatom, sowie $\delta = 19.1$ für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen des Silylrests. Durch den Vergleich mit den ${}^{13}\text{C}$ NMR-Daten von 1,2-Dimethoxybenzol ($\delta = 55.8$ (OCH_3), 111.5 (C(3,6)), 120.9 (C(4,5)), 149.2 (C(1,2)))^[58] kann eine Zuordnung der Signale des aromatischen Systems von **C2b** unter der Annahme getroffen werden, dass die Einführung der Silylgruppe sich am stärksten auf die direkt benachbarten Kohlenstoffatome auswirkt. Während die Hälfte der sechs Signale von **C2b** im aromatischen Bereich im Vergleich zu 1,2-Dimethoxybenzol lediglich eine Verschiebung im Intervall von $\Delta\delta = -0.4$ bis 2.5 zeigt, weist die andere Hälfte deutlichere Veränderungen zwischen $\Delta\delta = 4.3$ und 16.6 zu tieferem Feld auf. Diese drei Signale werden infolgedessen C(1), C(2) und C(6) zugeschrieben.

Des Weiteren lassen sich die sechs Signale (Abb. 8) durch ihre Intensitäten in zwei Gruppen einteilen. Drei der Signale besitzen etwa die doppelte Intensität der anderen drei Signale und

sind daher den Wasserstoff-tragenden Kohlenstoffatomen C(4), C(5) und C(6) zuzuordnen, was durch ein HSQC NMR-Experiment (Abb. 7) bestätigt wird.

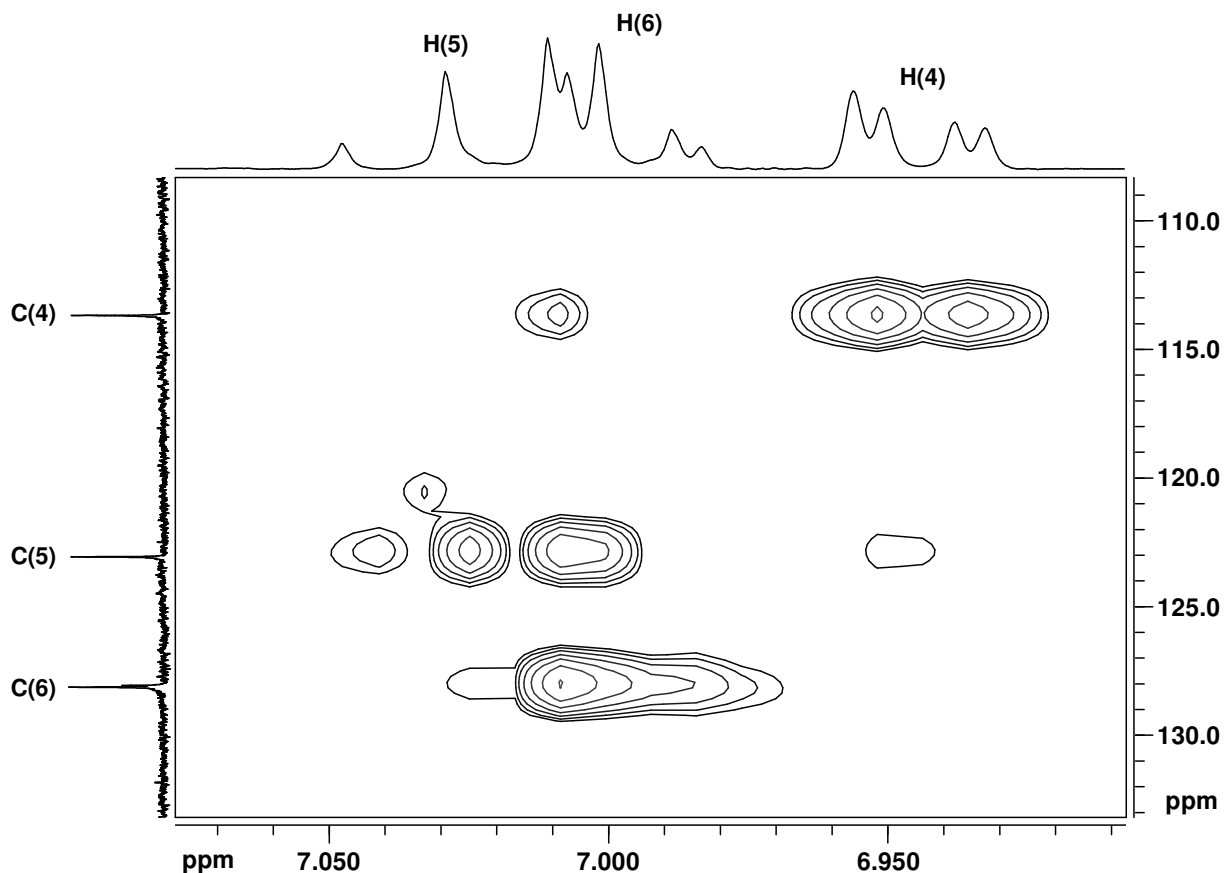


Abb. 7: Ausschnitt des HSQC NMR-Spektrums (CDCl_3 , 400.13/100.62 MHz) von **C2b**.

Vor diesem Hintergrund ergibt sich nun folgende Zuordnung im aromatischen Bereich: C(1) ($\delta = 128.1$, $\Delta\delta = 16.6$), C(2) ($\delta = 154.2$, $\Delta\delta = 5.0$), C(3) ($\delta = 151.7$, $\Delta\delta = 2.5$), C(4) ($\delta = 113.7$, $\Delta\delta = 2.2$), C(5) ($\delta = 123.1$, $\Delta\delta = 2.2$), C(6) ($\delta = 128.2$, $\Delta\delta = 7.3$). Auch die Resonanzen der Methoxygruppen lassen sich auf diese Weise unterscheiden: C(2)OCH₃ ($\delta = 60.1$, $\Delta\delta = 4.3$) und C(3)OCH₃ ($\delta = 55.4$, $\Delta\delta = -0.4$). Die beschriebenen Beobachtungen stehen im Einklang mit den ¹³C NMR-Daten von Verbindung **C2a** (vgl. Abb. 36, Kapitel C.7.2.1).

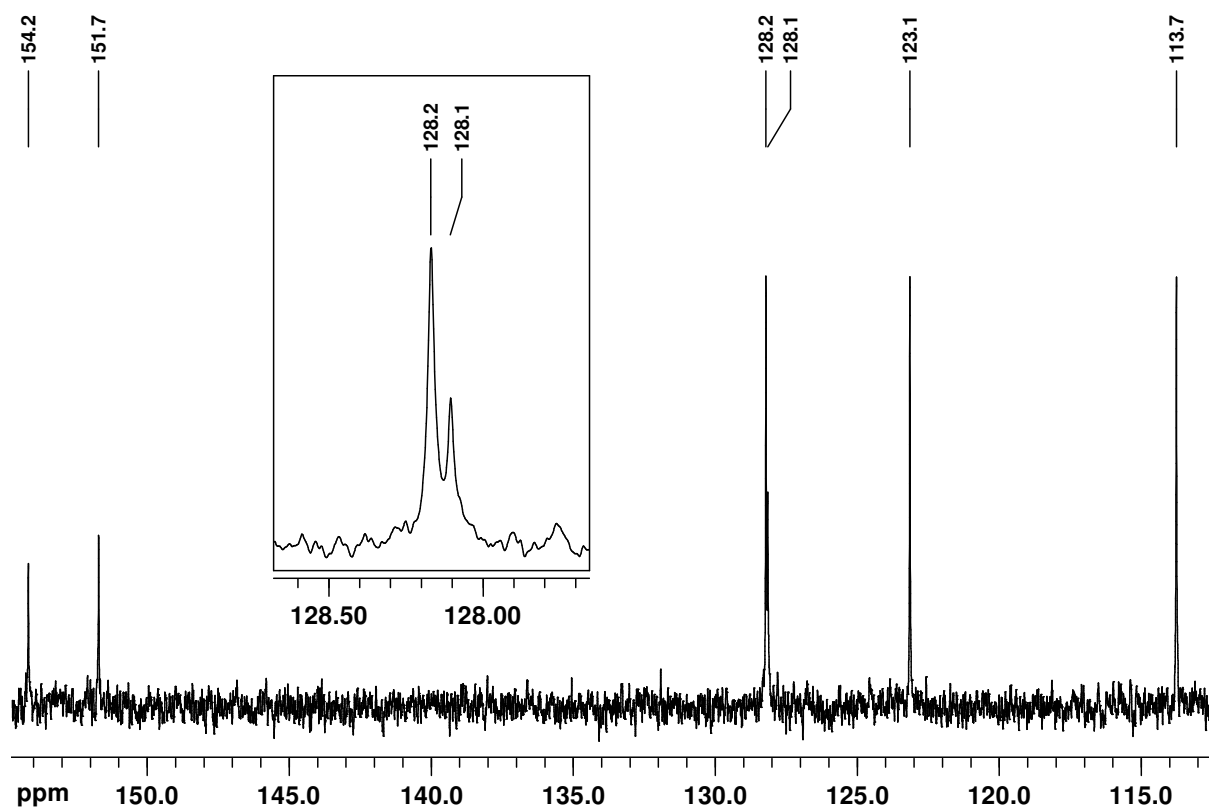


Abb. 8: Ausschnitt des ^{13}C NMR-Spektrums (CDCl_3 , 100.62 MHz) von **C2b**.

C.4.1.3 Charakterisierung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dimethoxybenzol (**C3a**)

1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dimethoxybenzol (**C3a**) ist bereits in der Literatur beschrieben.^[55] Durch Abgleich der ^1H und ^{13}C NMR-Daten mit den Literaturwerten und den Daten der verwandten Verbindung **C3b** erfolgte die zweifelsfreie Identifizierung. Die gemessenen Daten sind im experimentellen Teil dieser Arbeit aufgeführt. Zusätzlich gelang es, Einkristalle zu erhalten, die eine ausreichende Qualität für eine Röntgenstrukturuntersuchung aufwiesen.

C3a kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ aus dem nach Destillation erhaltenen viskosen Öl durch Zugabe von Impfkristallen oder Kratzen an der Gefäßwand. Im Tabellenanhang finden sich Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten. Die asymmetrische Einheit entspricht einem Molekül **C3a** (Abb. 9), die Elementarzelle umfasst zwei Moleküle. Die Methylsubstituenten der Silylreste Si(1) und Si(2) nehmen eine ekliptische Konformation zueinander ein. Die Methylgruppen C(1') und C(2') der Methoxysubstituenten ragen aus der Ringebene heraus und sind *trans*-

ständig zueinander angeordnet. Alle Bindungslängen und -winkel liegen in üblichen Bereichen, ausgewählte Strukturdaten sind in Tab. 1 aufgeführt.

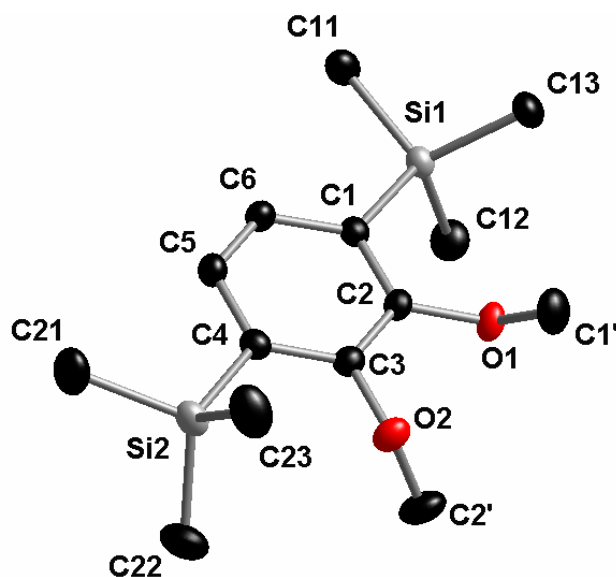


Abb. 9: Festkörperstruktur von **C3a**, asymmetrische Einheit; die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
Si(1)-C(1)	1.8927(13)	C(2)-O(1)-C(1')	114.63(11)
Si(2)-C(4)	1.8955(13)	C(3)-O(2)-C(2')	114.12(11)
O(1)-C(2)	1.3976(15)		
O(1)-C(1')	1.4458(17)	C(1')-O(1)-C(2)-C(3)	64.88(16)
O(2)-C(3)	1.3926(15)	C(2')-O(2)-C(3)-C(2)	65.14(16)
O(2)-C(2')	1.4409(18)		

Tab. 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von Verbindung **C3a** im Festkörper.

C.4.1.4 Charakterisierung von 1,4-Bis(triisopropylsilyl)-2,3-dimethoxybenzol (**C3b**)

Mittels ^1H und ^{13}C NMR-Spektroskopie erfolgte die Charakterisierung von 1,4-Bis(triisopropylsilyl)-2,3-dimethoxybenzol (**C3b**). Die Kristalle dieser Verbindung eigneten sich darüber hinaus für eine Röntgenstrukturuntersuchung. Die Befunde wurden durch eine Elementaranalyse abgesichert.

Durch die höhere Molekülsymmetrie vereinfachen sich die NMR-Spektren im Vergleich zu **C2b**. Im ^1H NMR-Spektrum von **C3b** erhält man für die Protonen der TIPS-Gruppen zwei Multipletts: $\delta = 1.09$ (d, 36 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), sowie $\delta = 1.43$ (sept, 6 H, $^3J_{\text{HH}} =$

7.5 Hz, SiCH(CH₃)₂). Des Weiteren ergeben die Methoxyprotonen bei $\delta = 3.73$ (6 H) und die Protonen des Aromaten H(5,6) bei $\delta = 7.06$ (2 H) je ein Singulett.

Im ¹³C NMR-Spektrum sind sechs Signale zu erkennen. Zwei sind den Kohlenstoffatomen der TIPS-Gruppe zuzuordnen: $\delta = 12.0$ (SiCH(CH₃)₂) und 19.1 (SiCH(CH₃)₂). Die Methoxygruppen ergeben ein Signal bei $\delta = 58.7$. Die Resonanzen im aromatischen Bereich weisen erneut unterschiedliche Intensitäten auf (vgl. C.4.1.2), so dass die Signale bei $\delta = 130.1$ (C(1,4), geringe Intensität) und 130.4 (C(5,6), höhere Intensität) leicht zu unterscheiden sind. Ein HSQC NMR-Experiment bestätigt die getroffene Zuordnung. Die Resonanz von C(2,3) erscheint im erwarteten Bereich bei $\delta = 157.0$. Vergleicht man diese Werte mit den Daten von Verbindung **C2b**, erkennt man, dass nun auch die Signale von C(3) ($\Delta\delta = 5.3$), C(4) ($\Delta\delta = 16.7$) und C(5) ($\Delta\delta = 7.0$) durch die Einführung der Silylgruppe an C(4) eine entsprechende Verschiebung zu tieferem Feld erfahren, wie sie bei C(1), C(2) und C(3) von Verbindung **C2b** im Vergleich zu 1,2-Dimethoxybenzol zu beobachten waren (siehe Kapitel C.7.2.2, Abb. 37).

Verbindung **C3b** kristallisiert aus einer Hexan-Lösung durch langsames Einengen des Lösungsmittels. Im Tabellenanhang finden sich Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten. Abb. 10 zeigt die asymmetrische Einheit von **C3b**, die einem Molekül entspricht. Die Elementarzelle (monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*) enthält vier Moleküle. Ebenso wie bei Verbindung **C3a** ragen die Methylgruppen C(7) und C(8) der Methoxysubstituenten aus der Ringebene heraus und stehen in Bezug auf den zentralen Sechsring *trans* zueinander. Bindungslängen und -winkel liegen in erwarteten Bereichen, ausgewählte Strukturdaten sind in Tab. 2 zusammengefasst. Die Isopropylgruppen an Si(2) sind fehlgeordnet; nur eine der beiden Konformationen ist in Abb. 10 dargestellt.

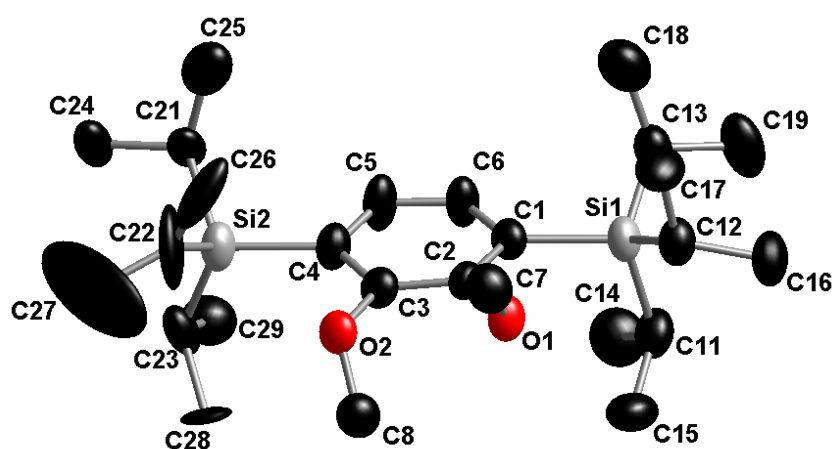


Abb. 10: Festkörperstruktur von **C3b**, asymmetrische Einheit; die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

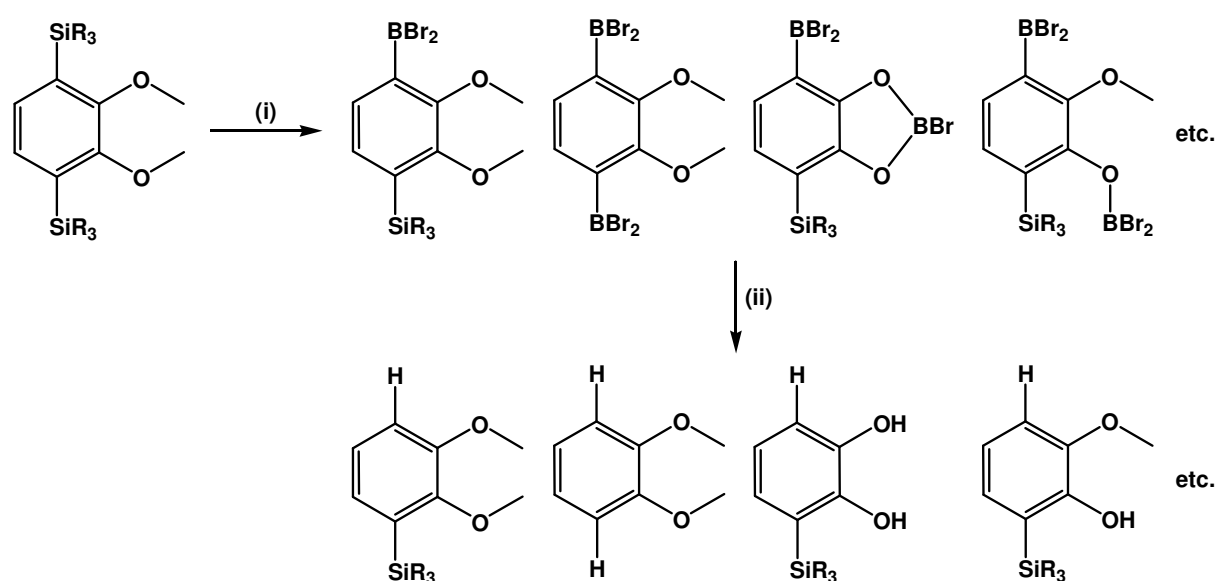
Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
Si(1)-C(1)	1.899(6)	C(2)-O(1)-C(7)	115.8(5)
Si(2)-C(4)	1.893(6)	C(3)-O(2)-C(8)	115.4(4)
O(1)-C(2)	1.378(6)		
O(1)-C(7)	1.439(7)	C(7)-O(1)-C(2)-C(3)	-64.3(7)
O(2)-C(3)	1.389(6)	C(8)-O(2)-C(3)-C(2)	-61.5(7)
O(2)-C(8)	1.414(7)		

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von Verbindung **C3b** im Festkörper.

C.4.2 Abspaltung der Schutzgruppen

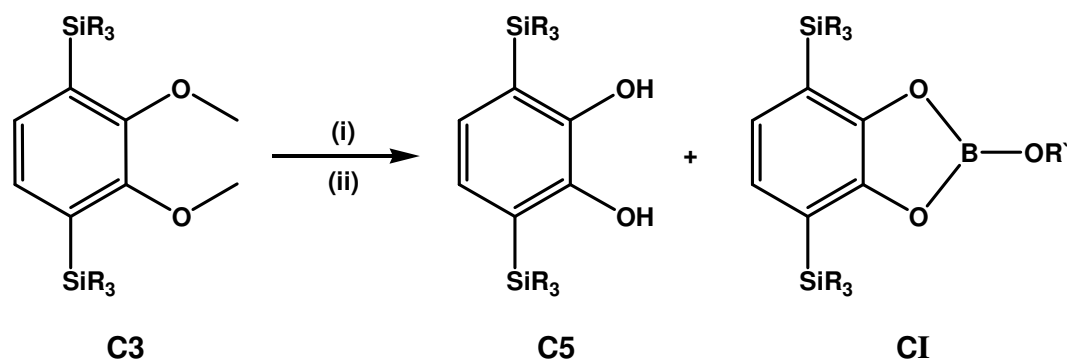
Die Abspaltung der Etherschutzgruppen erfolgte in Anlehnung an Arbeiten von Vickery et al.,^[59] die 1,2-Dimethoxybenzol bei 0 °C mit 3.3 Äquivalenten BBr₃ umgesetzt haben. Die Reaktion läuft innerhalb von 30 min quantitativ ab. Ein möglicher alternativer Reaktionspfad eröffnet sich für die Silyl-substituierten Derivate. Unter den beschriebenen Bedingungen kann ein Silizium-Bor-Austausch stattfinden, der speziell bei TMS-substituierten Arenen favorisiert ist und vielfältig zur Borylierung von Aromaten genutzt wird.^[60, 61]

Es stellte sich heraus, dass auch das sterisch anspruchsvollere **C3b** zum Silizium-Bor-Austausch neigt, was, wie in Schema 11 dargestellt, zu einer Vielzahl an möglichen Produkten führt.



Schema 11: Mögliche Nebenprodukte der Etherspaltung durch Silizium-Bor-Austausch; (i) BBr₃, CH₂Cl₂, 0 °C; (ii) H₂O, 0 °C.

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen ergab, dass man mittels kinetischer Kontrolle die Etherspaltung als bevorzugte Reaktion ablaufen lassen kann (Schema 12). Bei -78 °C ist es daher möglich, **C3a** mit drei Äquivalenten BBr₃ innerhalb von 30 min zu entschützen. Diese Reaktionsbedingungen lassen sich jedoch nicht auf das TIPS-Derivat **C3b** übertragen, da die TIPS-Gruppen die Methoxysubstituenten sterisch abschirmen. Um in diesem Fall eine Etherspaltung zu erreichen, muss die Reaktionstemperatur auf -35 °C bis -25 °C erhöht und die Reaktionszeit auf 45 min verlängert werden. Der Einsatz geringerer Mengen BBr₃ (< 3 eq) führt zu signifikanten Ausbeuteverlusten; bei Verwendung der milderen Lewis-Säure BCl₃ findet keine Etherspaltung statt.



Schema 12: Abspaltung der Etherschutzgruppen; (i) 3.0 eq BBr₃, CH₂Cl₂, R = Me (-78 °C, 30 min), *i*-Pr (-30 °C, 45 min); (ii) Acetat-Pufferlösung, 0 °C, 30 min.

Bei der Aufarbeitung ist zu beachten, dass beim Quenchen mit H₂O die überschüssigen BBr-Funktionen hydrolysieren, dabei HBr entsteht und das Reaktionsgemisch einen pH-Wert ≤ 1 annimmt. In diesem sauren Milieu werden die Silylgruppen vom Aromaten abgespalten. Hier hat sich der Einsatz von HOAc/NaOAc-Puffern oder gesättigter NaHCO₃-Lösung bewährt. Bei einem pH-Wert von 4.75 – 5.00 erweisen sich die Ar-Si Bindungen als hinreichend stabil für eine erfolgreiche Aufarbeitung. Unter den geschilderten Bedingungen erhält man reproduzierbar eine Ausbeute an Etherspaltungsprodukten von mehr als 80 %. Als Nebenprodukte wurden NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch Catechol-Borsäureester (**CI**) nachgewiesen (Schema 12, R' = H, Me), die durch unvollständige Hydrolyse entstehen.

Auch die Reinigung der entschützten Catechole bereitet Probleme. Eine fraktionierte Destillation erwies sich als nicht praktikabel, ebenso wie eine Extraktion oder selektive Kristallisation. Der einzige Weg, auf dem elementaranalysenreines Produkt erhalten wurde, ist die chromatographische Trennung. Diese Methode birgt jedoch einen gravierenden Nachteil, der zu erheblichen Ausbeuteverlusten führt. Catechole bilden mit dem Säulenmaterial (Kieselgel) Chelatkomplexe^[62-64] und ein Großteil des Produkts bleibt auf der Säule zurück. Dies wird dadurch offensichtlich, dass sich die eingesetzten Säulen nach einiger Zeit abschnittsweise blau/grün färben, was auf Oxidation der adsorbierten Catechole hinweist. Weiterhin wurde die Beobachtung gemacht, dass polarere Fraktionen bei Verwendung unpolarer Laufmittelmischungen (Hexan:Essigsäureethylester) zuerst eluiert werden. Setzt man diesen Mischungen polare Bestandteile wie Methanol oder Ethanol hinzu, erhält man in den ersten Fraktionen das unpolarste Produkt. Mit einer Laufmittelzusammensetzung von Hexan:Essigsäureethylester:Ethanol (8:1:1) erhält man reines Produkt in einer Ausbeute von ca. 10 %. Der Einsatz von alternativen Säulenmaterialien wie Aluminiumoxid bzw. der Versuch einer HPLC-Trennung mit einer *Reversed-Phase*-Säule brachte kein besseres Ergebnis.

C.4.2.1 Charakterisierung von 1-Triisopropylsilyl-2,3-dihydroxybenzol (C4b)

1-Triisopropylsilyl-2,3-dihydroxybenzol (**C4b**) wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von **C5b** erhalten und mittels ^1H NMR-Spektroskopie sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Die Protonen der TIPS-Gruppe ergeben im ^1H NMR-Spektrum zwei charakteristische Multipletts bei $\delta = 1.10$ (d, 18 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz) und 1.49 (sept, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz). Die Signale der Protonen der Hydroxygruppen erscheinen bei $\delta = 4.74$ und 5.48 als scharfe Singulets mit einem Integral von je 1 H. Abb. 11 zeigt den aromatischen Bereich des ^1H NMR-Spektrums (schwarz) sowie die Simulation^[57] (rot) des entsprechenden Bereichs; ein Dacheffekt zwischen den Signalen ist deutlich zu erkennen. H(4) und H(6) ($\delta = 6.96$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz und $\delta = 6.84$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz) bilden je ein Dublett von Dubletts mit einer $^3J_{\text{HH}}$ - und einer $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung. Eine Zuweisung der Signale kann anhand des Spektrums nicht erfolgen. H(5) kann eindeutig die Resonanz bei $\delta = 6.78$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz) zugeordnet werden, da H(5) aufgrund seiner Position am Aromaten zwei $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen aufweisen muss.

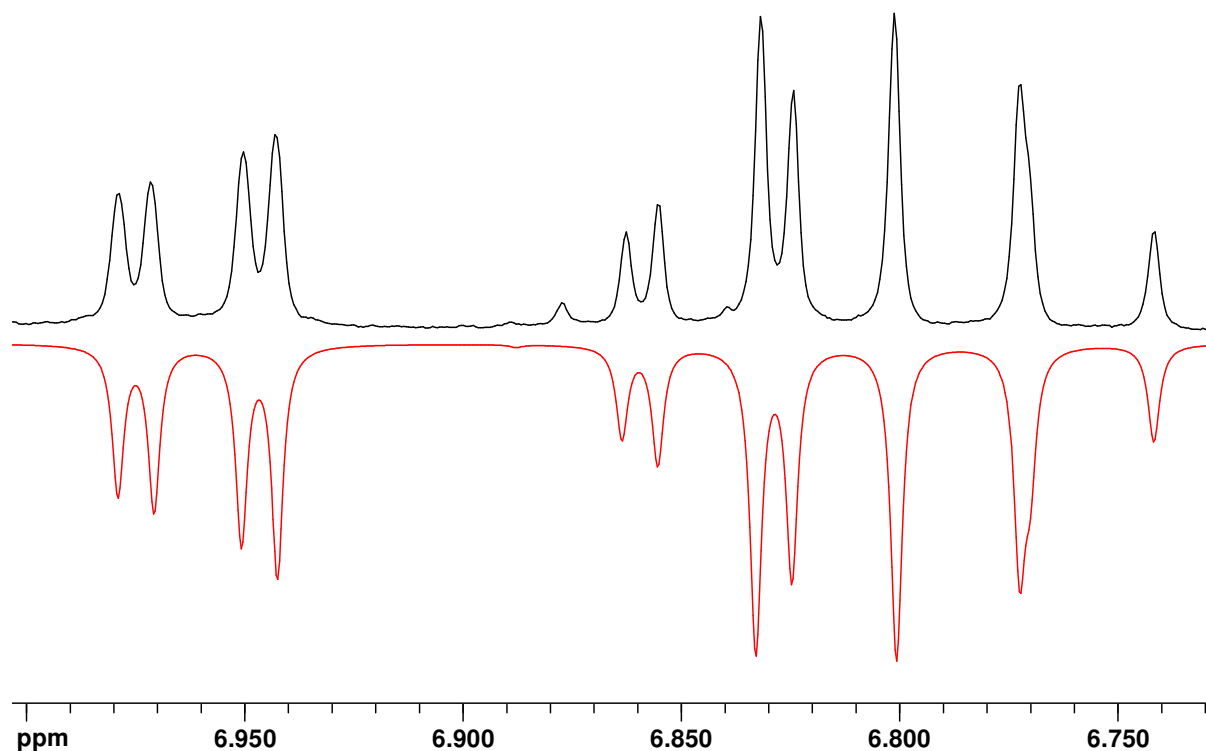


Abb. 11: Aromatischer Bereich des ^1H NMR-Spektrums (CDCl_3 , 250.13 MHz) von **C4b** (schwarz), sowie die Simulation^[57] (rot).

Durch Einengen des Lösungsmittelgemisches Hexan:Essigsäureethylester:Ethanol (8:1:1) lässt sich **C4b** zur Kristallisation bringen (triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$). Einzelheiten zur

Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten finden sich im Tabellenanhang. Die asymmetrische Einheit wird von zwei Molekülen ((**C4b**) und (**C4b**)_A)[†] gebildet (in Abb. 12 hervorgehoben dargestellt), zwei dieser Einheiten formen die Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3 aufgeführt. Die aromatischen Ringe der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit sind um ca. 82° gegeneinander verkippt und bilden eine T-förmige Anordnung. Aus dieser Orientierung resultieren Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen H(3A)/H(4A) und dem π-System des benachbarten Aromaten C(1-6).

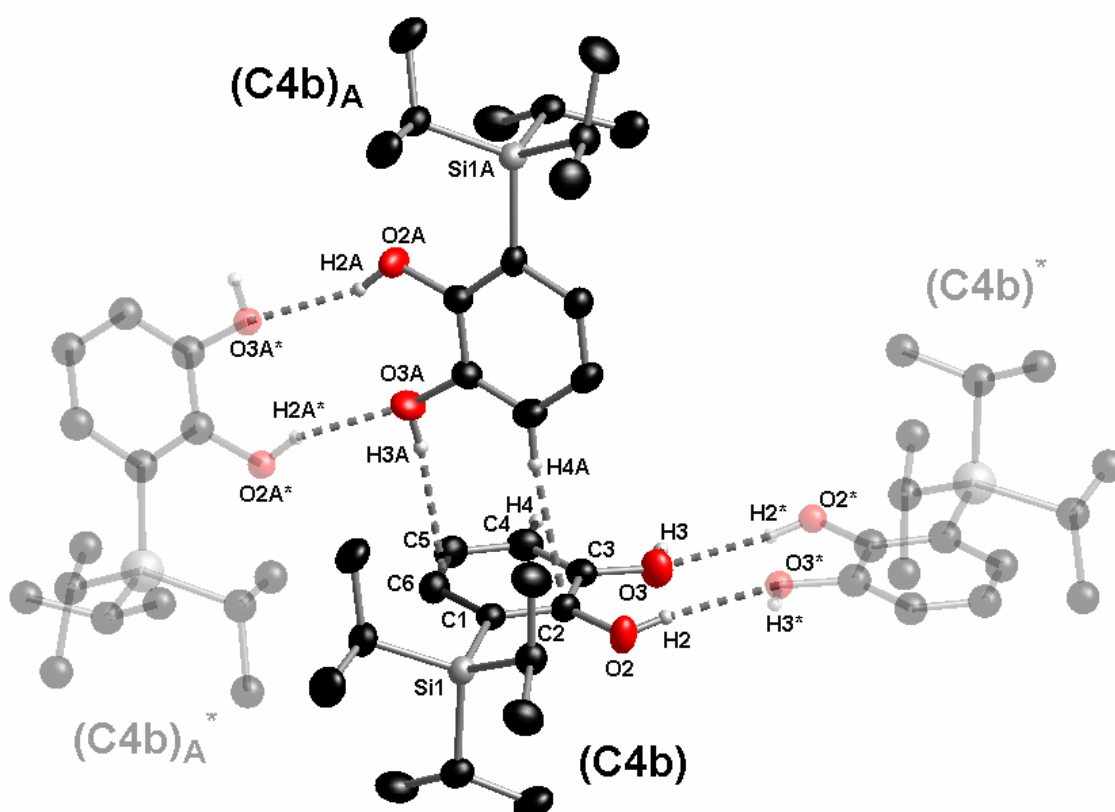


Abb. 12: Festkörperstruktur von **C4b**, asymmetrische Einheit hervorgehoben; nur ausgewählte Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperationen: (**C4b**)^{*} = (-x, 2 - y, 1 - z); (**C4b**)_A^{*} = (1 - x, 1 - y, 1 - z).

Die symmetrieäquivalenten Moleküle (**C4b**) und (**C4b**)^{*} sowie (**C4b**)_A und (**C4b**)_A^{*} weisen mit ihren Hydroxylgruppen aufeinander zu und bilden Wasserstoffbrücken aus. Die intermolekularen Wechselwirkungen sind in Tab. 4 zusammengefasst und liegen in den üblichen Bereichen für derartige Kontakte.

[†] Bei der Diskussion diskreter Moleküle im Festkörper werden die Bezeichnungen zum besseren Verständnis in () gesetzt, zur Unterscheidung dienen weitere Indizes.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Si(1)-C(1)	1.913(3)	C(2)-O(2)-H(2)	113(3)
Si(1A)-C(1A)	1.910(3)	C(3)-O(3)-H(3)	109.5 ^a
C(2)-O(2)	1.377(4)	C(2A)-O(2A)-H(2A)	116(4)
C(3)-O(3)	1.390(4)	C(3A)-O(3A)-H(3A)	109.5 ^a
C(2A)-O(2A)	1.378(4)		
C(3A)-O(3A)	1.395(4)		

Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **C4b** im Festkörper; ^adie Wasserstoffatome wurden mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(2)...O(3) [*]	0.848(10)	2.14(2)	2.932(3)	156(4)
O(2A)-H(2A)...O(3A) [*]	0.843(10)	2.11(2)	2.892(3)	155(5)
O(3A)-H(3A)...COG(C(5,6))	0.840 ^a	2.404	3.241	170.9
C(4A)-H(4A)...C(2)	0.950 ^a	2.818	3.759	173.8
O(3)-H(3)...COG(C(5A,6A) [*])	0.840 ^a	2.402	3.232	169.4
C(4)-H(4)...C(2A) [*]	0.950 ^a	2.813	3.754	170.7

Tab. 4: Abstände [Å] und Winkel [°] der intermolekularen Wechselwirkungen in der Elementarzelle von Verbindung **C4b**; ^adie Wasserstoffatome wurden mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Symmetrieeoperationen: (**C4b**)^{*} = (-x, 2 - y, 1 - z); (**C4b**)_A^{*} = (1 - x, 1 - y, 1 - z).

C.4.2.2 Charakterisierung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dihydroxybenzol (**C5a**)

Zur Charakterisierung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dihydroxybenzol (**C5a**) wurden ¹H und ¹³C NMR-Spektren angefertigt und eine Elementaranalyse durchgeführt. Kristalle von **C5a** eigneten sich für eine Röntgenstrukturuntersuchung.

Im ¹H NMR-Spektrum sind drei Singulets zu beobachten. Bei $\delta = 0.34$ erhält man die Resonanz der Protonen der TMS-Substituenten mit einem Integral von 18 H. Die Protonen der Hydroxyfunktionen erscheinen mit einer Intensität von 2 H bei $\delta = 5.15$. Im aromatischen Bereich kommen H(5,6) bei $\delta = 6.92$ mit einem Integral von 2 H zur Resonanz.

Die Kohlenstoffatome der TMS-Gruppen ergeben im ¹³C NMR-Spektrum eine Resonanz bei $\delta = -0.8$. Im aromatischen Bereich des Spektrums sind drei Signale zu erkennen, die sich in ihren Intensitäten deutlich unterscheiden (siehe Kapitel C.7.2.1, Abb. 36). Das Signalmuster

ist identisch mit dem der Methyl-geschützten Verbindung **C3a**. Das intensivitätsstärkste Signal bei $\delta = 126.3$ ist C(5,6) zuzuordnen. Die silylierten Kohlenstoffatome C(1,4) ergeben ein Signal bei $\delta = 126.8$. Bei $\delta = 147.6$ erscheint die Resonanz von C(2,3).

Durch langsames Einengen kristallisiert **C5a** aus dem Lösungsmittelgemisch Hexan/Essigsäureethylester/Ethanol (8:1:1). Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten finden sich im Tabellenanhang. Die asymmetrische Einheit (Abb. 13) von Verbindung **C5a** besteht aus zwei Molekülen (**C5a**) und (**C5a**)_A. In der triklinen Elementarzelle (Raumgruppe $P\bar{1}$) befinden sich zwei dieser Einheiten. Die Moleküle der asymmetrischen Einheit weisen mit ihren Hydroxygruppen aufeinander zu, so dass es zur Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken (O(1)–H(1)···O(1A), O(2A)–H(2A)···O(2)) innerhalb der asymmetrischen Einheit kommt. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 5 aufgeführt, die ermittelten Donor-Akzeptor-Abstände liegen im üblichen Bereich für Wasserstoffbrücken.

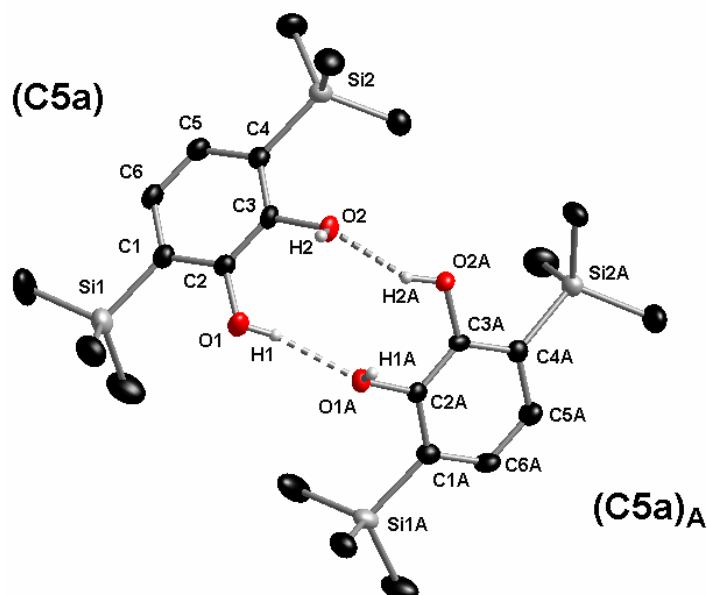


Abb. 13: Festkörperstruktur von **C5a**, asymmetrische Einheit; die meisten Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
O(1)–H(1)···O(1A)	0.831(10)	2.054(13)	2.852(2)	161(2)
O(1A)–H(1A)···O(2A) [#]	0.840(10)	1.954(12)	2.779(2)	167(3)
O(2A)–H(2A)···O(2)	0.835(10)	2.028(15)	2.797(2)	153(3)
O(2)–H(2)···COG _A [#]	0.836(10)	2.669	2.667	135

Tab. 5: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrücken in der Elementarzelle von Verbindung **C5a**, die mit # gekennzeichneten Atome werden durch die Symmetrieeoperation (-x + 1, -y + 1, -z + 1) generiert.

Weitere Wechselwirkungen gibt es zwischen zwei asymmetrischen Einheiten, die versetzt übereinander geschichtet sind (Abb. 14). Die mit # gekennzeichneten Moleküle werden durch die Symmetrieoperation $(-x + 1, -y + 1, -z + 1)$ generiert. Zwei Wasserstoffbrücken bestehen zwischen $O(1A)-H(1A)\cdots O(2A)^{\#}$ bzw. $O(1A)^{\#}-H(1A)^{\#}\cdots O(2A)$. Ebenso werden zwei Brücken $(O(2)-H(2))\cdots COG_A^{\#}$ bzw. $O(2)^{\#}-H(2)^{\#}\cdots COG_A$, $COG = center\ of\ gravity$) zu den π -Systemen der aromatischen Ringe von $(C5a)_A$ und $(C5a)_A^{\#}$ gebildet.

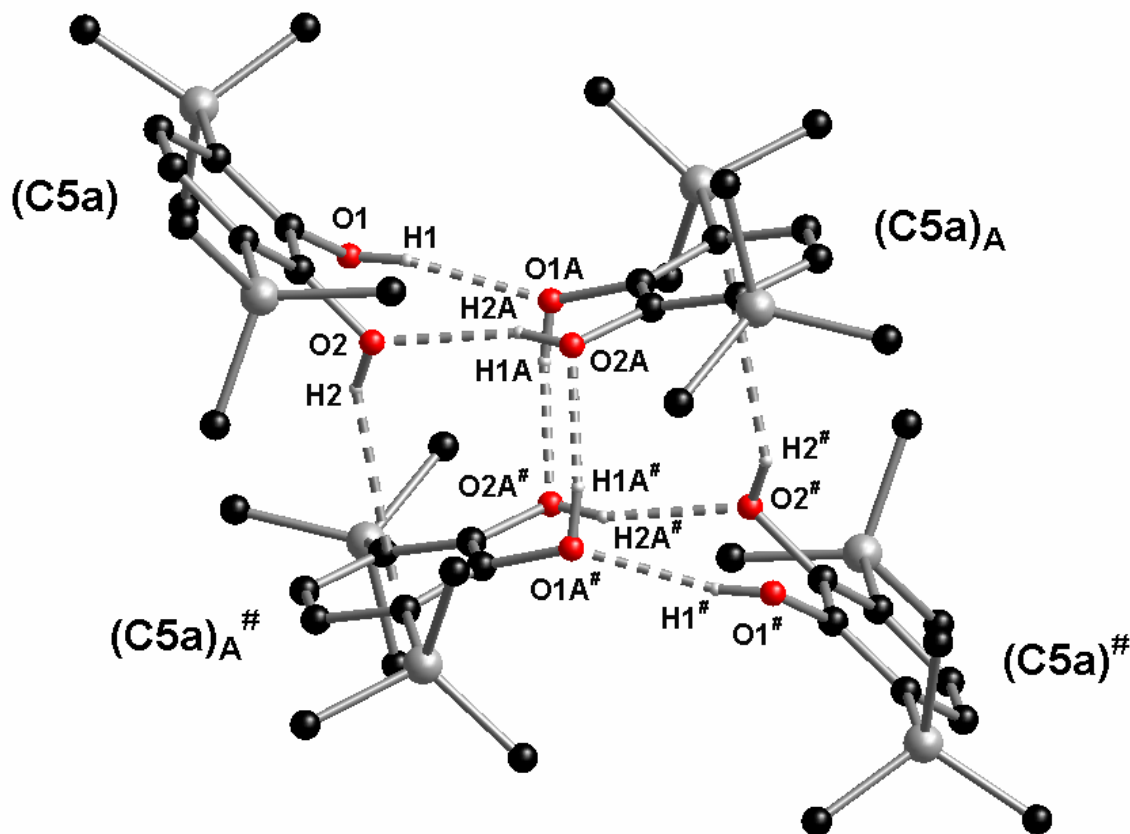


Abb. 14: Wasserstoffbrückennetzwerk in der Elementarzelle von C5a.

C.4.2.3 Charakterisierung von 1,4-Bis(triisopropylsilyl)-2,3-dihydroxybenzol (C5b)

1,4-Bis(triisopropylsilyl)-2,3-dihydroxybenzol (C5b) wurde mittels 1H und ^{13}C NMR-Spektroskopie charakterisiert.

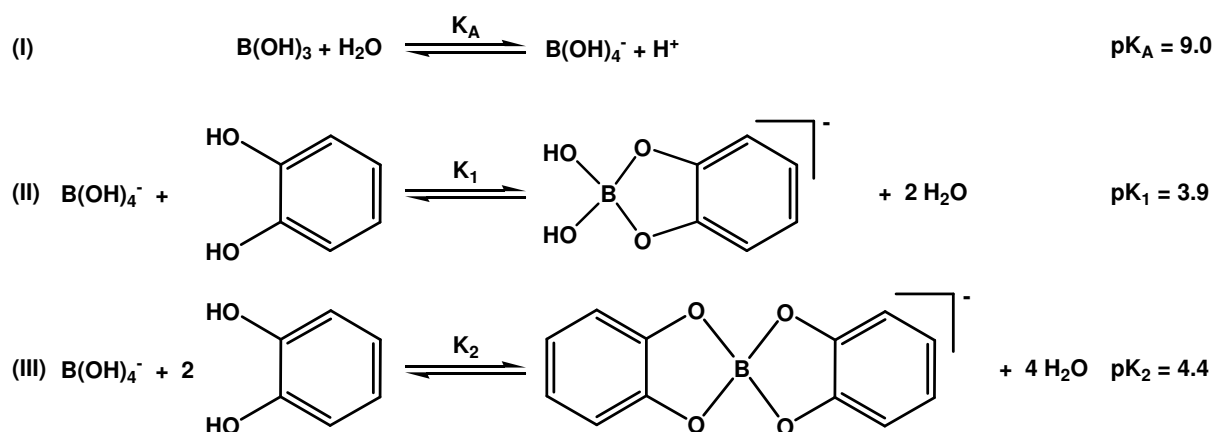
Die Protonen der TIPS-Gruppe ergeben im 1H NMR-Spektrum ein Dublett ($\delta = 1.11$, 36 H, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz) und ein Septett ($\delta = 1.46$, 6 H, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz), die einen leichten Dacheffekt aufweisen. Weiterhin zeigt das Spektrum zwei Singulets mit einem Integral von 2 H. Sie sind den Protonen der Hydroxy-Gruppen ($\delta = 5.21$) und des aromatischen Systems ($\delta = 6.87$) zuzuordnen.

Die Signale der TIPS-Substituenten im ^{13}C NMR-Spektrum bei $\delta = 11.9$ ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$) und 18.8 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$) besitzen die üblichen chemischen Verschiebungen. Im aromatischen Bereich zeigen die Signale eine ähnliche Intensitätsverteilung wie im ^{13}C NMR-Spektrum des Methyl-geschützten Derivats **C3b**, erfahren aber eine deutliche Verlagerung zu höherem Feld (vgl. Kapitel C.7.2.2, Abb. 37). Eine Verschiebung von $\Delta\delta = -8.8$ ist bei den Signalen von C(1,4) ($\delta = 121.3$) und C(2,3) ($\delta = 148.2$) zu beobachten. Die Auswirkungen auf C(5,6) sind geringer ausgeprägt, so dass es lediglich zu einer Verschiebung von $\Delta\delta = -2.7$ auf $\delta = 127.7$ kommt.

C.5 Synthese der *ortho*-silylierten Catecholborate

Im allgemeinen erfolgt die Synthese von $[\text{Bcat}_2]^-$ in einer stöchiometrischen Reaktion von Catechol mit Borsäure (Verhältnis 2:1) bei Anwesenheit eines Äquivalents Base in wässriger Lösung.^[65] Als Basen können die Alkalihydroxide LiOH, NaOH oder KOH dienen. Auch der Einsatz organischer Basen wie aliphatischer Amine^[66, 67], Pyridine^[68, 69], Phosphane^[69] oder Aniline^[28] ist möglich.

In wässrigen Lösungen von B(OH)_3 und Catechol stellen sich pH- und konzentrationsabhängige Gleichgewichte zwischen Monoborat $[\text{B(OH)}_4]^-$, Mono(catechol)-borat $[\text{B(OH)}_2\text{cat}]^-$ und Bis(catechol)borat $[\text{Bcat}_2]^-$ ein, die sich mittels ^{11}B NMR-Spektroskopie verfolgen lassen.^[70, 71] Ebenso wird über die Bildung von Polyborat-Anionen bei hoher B(OH)_3 Konzentration berichtet (Startkonzentration: $c = 0.5 \text{ M}$).^[70, 71] Die relevanten Gleichgewichte sowie die ermittelten pK-Werte sind in Schema 13 aufgeführt.



Schema 13: Gleichgewichte verschiedener Borat-Anionen in wässriger Lösung; Gleichgewicht (I) – (III): pH = 6.5, Verhältnis B(OH)_3 :Catechol = 1:1, $c = 0.25 \text{ M}$.^[71]

Die pK-Werte der Reaktionen (I) bis (III) wurden bei einem pH-Wert von 6.5 und einem Catechol: B(OH)_3 -Verhältnis von 1:1 ($c = 0.25 \text{ M}$) bestimmt. Alle Gleichgewichte liegen deutlich auf der Seite der Edukte. Durch Zugabe von Catechol und Erhöhung des pH-Werts kann man die Gleichgewichte auf die Seite der Produkte verschieben.^[71]

In Tab. 6 sind die einzelnen Borsäurederivate mit ihren ^{11}B NMR-Verschiebungen aufgelistet, die in dieser Arbeit als Referenz dienen. Anhand der gemessenen ^{11}B NMR-Spektren der *ortho*-silylierten Catecholborate wurden keine Hinweise auf die beschriebenen Gleichgewichte gefunden. Auch die Bildung von Polyborat-Anionen kann anhand von massenspektrometrischen Untersuchungen ausgeschlossen werden.

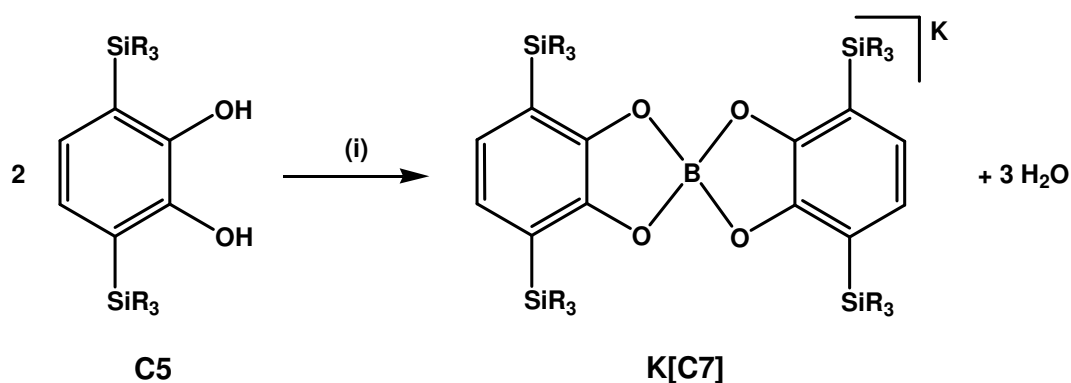
Das Verhältnis von *ortho*-silyliertem Catechol zu B(OH)_3 von 2:1, sowie das eingesetzte Äquivalent Base führten gezielt zur Bildung von Bis(1,4-trialkylsilyl-2,3-benzodiolato-O,O`)-borat (Schema 14). Aufgrund der schlechten Löslichkeit der silylierten Catechole in H_2O

wurde auf polare organische Lösungsmittel wie Aceton oder THF zurückgegriffen, da sich $B(OH)_3$ in diesen Medien hinreichend löst. Zudem begünstigen diese nicht-wässrigen Lösungsmittel die gewünschte Kondensationsreaktion. Nach Zugabe von einem Äquivalent Base war die Reaktion in der Regel nach 30 min abgeschlossen.

gemessen in D_2O/H_2O ^[70-73]	¹¹ B-NMR (δ +/- 0.5 ppm)
$B(OH)_3$	21 ppm
$[B(OH)_4]^-$	3 ppm
$(C_6H_4O_2)B(OH)$	23 ppm
$[(C_6H_4O_2)B(OH)_2]^-$	9 ppm
$[(C_6H_4O_2)_2B]^-$	14 ppm
Polyborat-Anionen	13 ppm

Tab. 6: ¹¹B NMR-Verschiebungen verschiedener Borsäurederivate.

Bei der Synthese ist auf den konsequenten Ausschluss von Sauerstoff zu achten, da Catechole, sobald sie im deprotonierten Zustand vorliegen, äußerst oxidationsempfindlich sind. Kommt es zu Luftkontakt, nimmt die Reaktionslösung umgehend eine blaugrüne Farbe an, die durch Semichinonradikale erzeugt wird. Hingegen sind $[Bcat_2]^-$ -Anionen in der Literatur als oxidationsbeständig beschrieben, was durch Rechnungen und elektrochemische Experimente belegt ist.^[8, 37, 74, 75]



Schema 14: Kondensationsreaktion von *ortho*-silylierten Catecholen mit $B(OH)_3$; R = Me, *i*-Pr; (i) 1.0 eq $B(OH)_3$, 1.0 eq KOH, THF.

Um die Reaktionsbedingungen auszuarbeiten, wurden zunächst zwei Äquivalente **C4b** mit einem Äquivalent $B(OH)_3$ und einem Äquivalent NEt_3 in Aceton umgesetzt. In einer quantitativen Reaktion bildete sich Triethylammonium{bis[1-(triisopropylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borat} ($HNEt_3[C6b]$). Unter den gleichen Reaktionsbedingungen erfolgte daher auch die Synthese der vierfach substituierten Catecholborate aus den Ausgangsverbindungen **C5a** und **C5b**. Die erhaltenen Produkte wurden NMR-

spektroskopisch sowie massenspektrometrisch (ESI MS) untersucht und die Anionen Bis[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O']borat ([C7a]) und Bis[1,4-bis(triisopropylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O']borat ([C7b]) zweifelsfrei identifiziert.

C.5.1 Charakterisierung der *ortho*-silylierten Catecholborate

Im folgenden Abschnitt werden die dargestellten *ortho*-silylierten Catecholborate charakterisiert. Die aufgeführten NMR-Daten beziehen sich, soweit nicht anders erwähnt, auf das Lösungsmittel CDCl₃. Zum besseren Verständnis empfiehlt es sich insbesondere bei der Diskussion der ¹³C NMR-Daten, die Schemata aus dem graphischen Anhang dieses Kapitels (C.7.2.1, Abb. 36 und C.7.2.2, Abb. 37) hinzuzuziehen.

C.5.1.1 Charakterisierung von Triethylammonium{bis[1-triisopropylsilyl-2,3-benzodiolato-O,O']borat} (HNEt₃[C6b])

Triethylammonium{bis[1-triisopropylsilyl-2,3-benzodiolato-O,O']borat} (HNEt₃[C6b]) wurde NMR-spektroskopisch anhand der Kerne ¹H, ¹¹B und ¹³C charakterisiert. Kristalle von HNEt₃[C6b] eigneten sich für eine Röntgenstrukturanalyse.

Im ¹H NMR-Spektrum sind aufgrund der Symmetrie des Borat-Anions fünf Signale unterschiedlicher Multiplizität zu erwarten. Die Methylprotonen der TIPS-Gruppen ergeben ein sehr breites Signal zwischen $\delta = 1.04$ und 1.09 mit einem Integral von ca. 36 H. Das zu erwartende Dublett ist nicht aufgelöst, was für eine Rotationshinderung der TIPS-Gruppen spricht. Die Protonen an den sekundären Kohlenstoffatomen der TIPS-Substituenten ergeben ein Septett bei $\delta = 1.49$ ($^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) mit einem Integral von 6 H. Die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen der Protonen des aromatischen Systems konnten nur durch eine Simulation^[57] ermittelt werden, da zwei Resonanzen überlagern (Abb. 15). Die Zuordnung der Signale im aromatischen Bereich erfolgte unter Einbeziehung der ¹³C NMR-Daten und deren Korrelation durch ein HSQC NMR-Experiment (Abb. 16). H(4) formt ein Dublett eines Dubletts (in Abb. 15 nicht aufgelöst) bei $\delta = 6.58$ mit Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz und $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz. Das Signal überlagert mit dem Pseudotriplett von H(5) bei $\delta = 6.60$ ($^3J_{\text{HH}} = 7.1, 7.5$ Hz), das Gesamtintegral beider Multipletts entspricht 4 H. Die am weitesten zu tiefem Feld verschobene Resonanz ($\delta = 6.78$, dd, 2 H) wird durch H(6) hervorgerufen. Die Protonen der Ethylgruppen des HNEt₃⁺-Kations kommen bei $\delta = 1.17$ (t, 9 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz) und $\delta = 3.06$ (n. a., 6 H) zur Resonanz. Das N-ständige Proton hat eine chemische Verschiebung von $\delta = 9.62$ (br, ≈ 1 H).

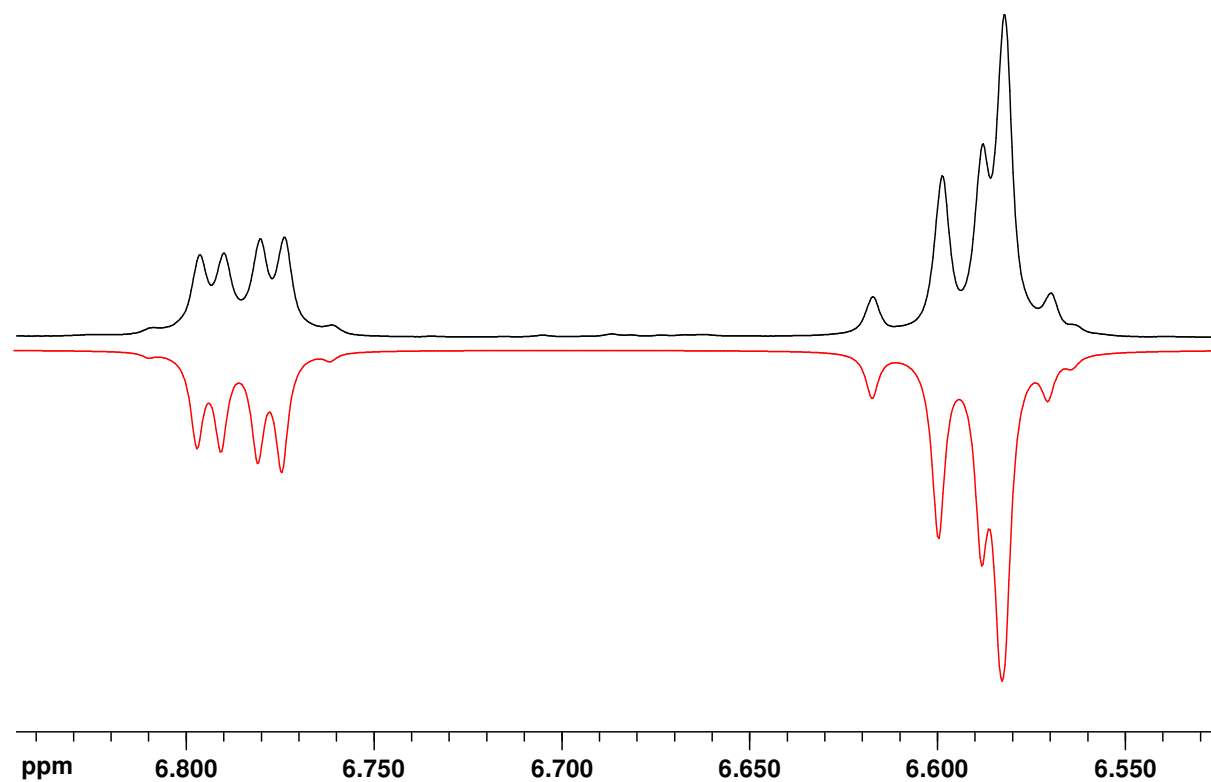


Abb. 15: Aromatischer Bereich des ^1H NMR-Spektrums (CDCl_3 , 400.13 MHz) von $\text{HNEt}_3[\text{C6b}]$ (schwarz), sowie die Simulation^[57] (rot).

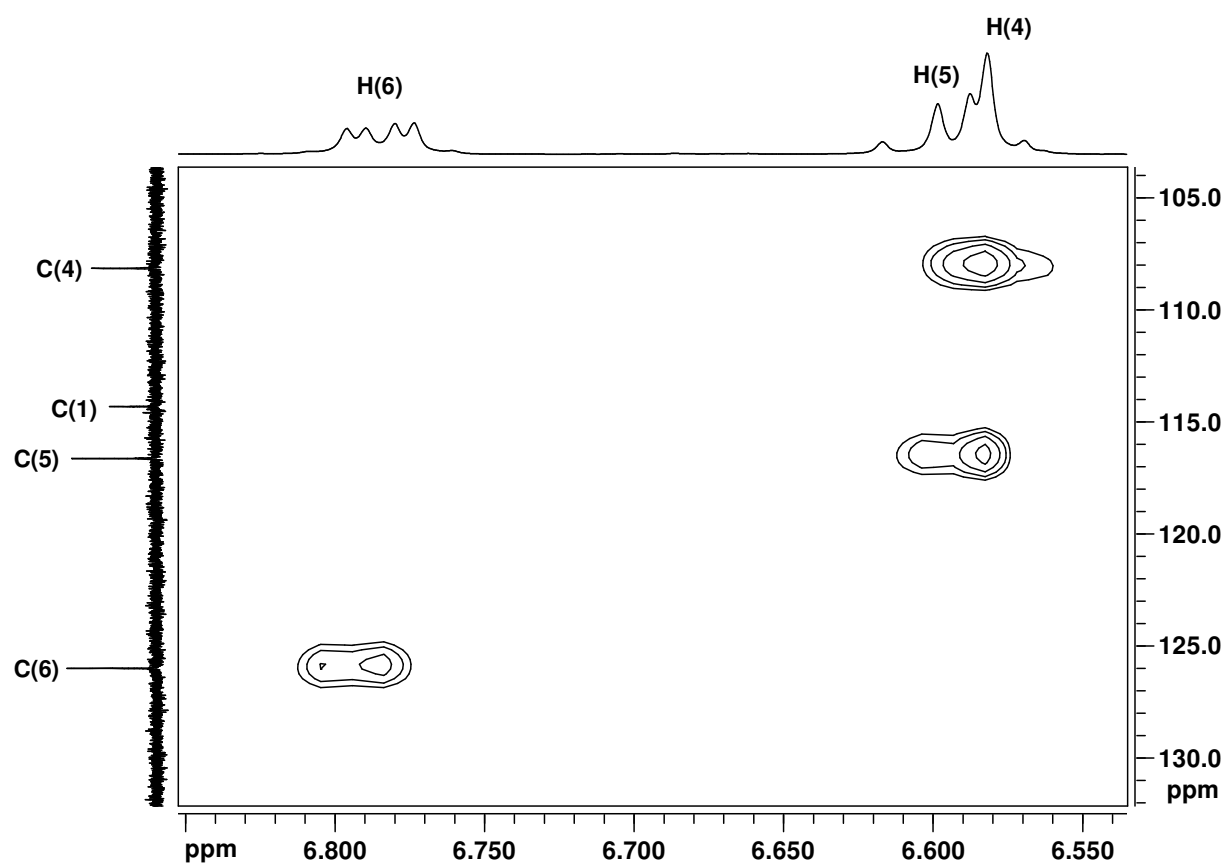


Abb. 16: Ausschnitt des HSQC NMR-Spektrums (CDCl_3 , 400.13/100.62 MHz) von $\text{HNEt}_3[\text{C6b}]$.

Im ^{11}B NMR-Spektrum erhält man ein scharfes Signal bei $\delta = 13.8$ mit einer Halbhöhenbreite von $h_{1/2} = 60$ Hz, was mit den Literaturdaten verwandter Verbindungen^[70] in Einklang steht. Die Kohlenstoffatome der TIPS-Gruppen ergeben im ^{13}C NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = 11.4$ ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$) und 18.9 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$). Im aromatischen Bereich sind sechs Resonanzen zu erkennen, deren Zuordnung durch ein HSQC NMR-Experiment (Abb. 16) sowie den Vergleich mit den ^{13}C NMR-Daten von Verbindung **C2b** erfolgt. Generell erfahren die ^{13}C -Kerne von **HNEt₃[C6b]** gegenüber **C2b** eine Verschiebung zu hohem Feld, die mit $\Delta\delta = -13.8$ am stärksten bei C(1) ($\delta = 114.3$) ausgeprägt ist. Lediglich C(2) zeigt mit $\Delta\delta = 3.4$ eine Verschiebung zu tieferem Feld auf $\delta = 157.6$. Ansonsten bleibt die Abfolge der Signale gleich: $\delta = 108.2$ (C(4), $\Delta\delta = -5.5$), 116.7 (C(5), $\Delta\delta = -6.4$), 126.0 (C(6), $\Delta\delta = -2.2$), 148.7 (C(3), $\Delta\delta = -3.0$). Hinzu kommen die Resonanzen der Kohlenstoffatome des HNEt_3^+ -Kations bei $\delta = 8.3$ und 46.0 , die im erwarteten Bereich liegen.

HNEt₃[C6b] kristallisiert durch langsames Einengen einer Aceton-Lösung in Form farbloser Blöcke. Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten finden sich im Tabellenanhang. Die asymmetrische Einheit ist in Abb. 17 dargestellt und umfasst ein Borat-Anion sowie ein Ammonium-Kation. Zwei dieser Einheiten bilden die Elementarzelle (triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$). Die über das zentrale Boratom B(1) verbrückten aromatischen Ringe C(1-6) und C(11-16) bilden einen Diederwinkel von 89.0° und stehen damit nahezu orthogonal zueinander.

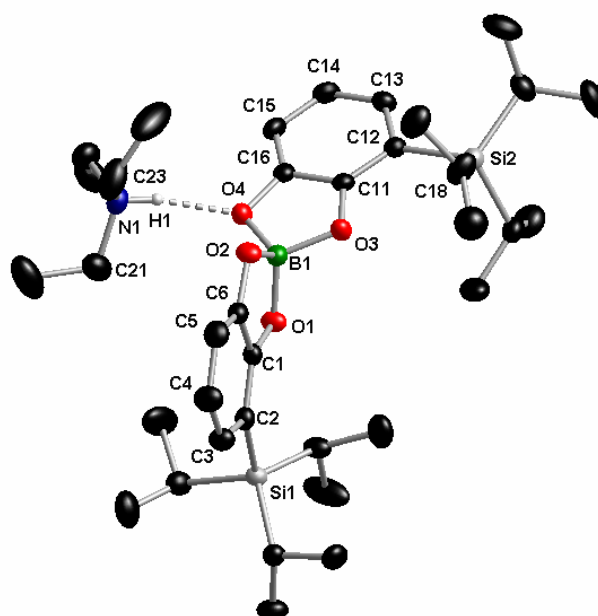


Abb. 17: Festkörperstruktur von **HNEt₃[C6b]**, asymmetrische Einheit; die meisten Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Isopropylgruppe C(18) weist eine Fehlordnung auf, nur eine Konformation ist abgebildet.

Die Winkel O(1)-B(1)-O(2) ($105.3(2)^\circ$) und O(3)-B(1)-O(4) ($103.8(2)^\circ$) sind aufgrund der Einbettung in fünfgliedrige Ringe kleiner als der Tetraederwinkel von 109.5° . Die übrigen O-B-O-Winkel sind dementsprechend größer und liegen in einem Bereich von $110.9(2)^\circ$ bis $113.3(2)^\circ$. Die Achse COG[C(1-6)]-B(1)-COG[C(11-16)] bildet einen Winkel von 175.9° , der geringfügig von einer ideal linearen Anordnung abweicht. Diese Störung der Geometrie ist nicht auf Wechselwirkungen zwischen den raumerfüllenden TIPS-Gruppen zurückzuführen, da dies zu einer deutlicheren Abweichung der Orthogonalität der aromatischen Ringe führen würde. Der Grund für die Krümmung der Achse besteht vielmehr in der Orientierung des HNEt_3^+ -Kations, das eine Position nahe des anionischen Borzentrums einnimmt. Das N-ständige Proton H(1) bildet eine Wasserstoffbrücke zu O(4) mit einer Länge von $1.89(4) \text{ \AA}$ und einem Bindungswinkel N(1)-H(1)···O(4) von $168(3)^\circ$. Die Ethylgruppen C(21) und C(23) ragen über die Ebene des Rings C(1-6) und führen so zu einer Repulsion, die einer Biegung der oben erwähnten Achse von 4.1° hervorruft.

C.5.1.2 Charakterisierung von Triethylammonium{bis[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borat} ($\text{HNEt}_3[\text{C7a}]$)

Triethylammonium{bis[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borat} ($\text{HNEt}_3[\text{C7a}]$) wurde mittels NMR-Spektroskopie der Kerne ^1H , ^{11}B und ^{13}C charakterisiert. Alle NMR-Spektren wurden in CDCl_3 als Lösungsmittel vermessen. Das Borat-Anion konnte mittels Massenspektrometrie (ESI MS) nachgewiesen werden.

Das Borat-Anion ergibt im ^1H NMR-Spektrum zwei Signale. Die Protonen der TMS-Gruppe erzeugen ein Singulett bei $\delta = 0.26$ mit einem Integral von 36 H. Im aromatischen Bereich ist bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.72$ ein Singulett mit einem Integral von 4 H zu erkennen, welches den Protonen H(5) und H(6) zuzuordnen ist. Die Ethylgruppen des HNEt_3^+ -Kations kommen bei $\delta = 1.11$ (t, 9 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$) und $\delta = 2.90$ (n. a., 6 H) zur Resonanz. Das Signal des N-ständigen Protons ist nicht zu beobachten.

Bei einer zu erwartenden Verschiebung von $\delta = 14.0$ ist im ^{11}B NMR-Spektrum ein Signal mit einer Halbhöhenbreite von $h_{1/2} = 50 \text{ Hz}$ zu erkennen.

Die Interpretation des ^{13}C NMR-Spektrums bereitete Probleme, da sich durch die längere Messzeit bereits ein Anteil des Anions $[\text{C7a}]^-$ zu [1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`][1-(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borat ($[\text{C8a}]^-$) zersetzt hatte. Durch den Vergleich mit den ^{13}C NMR-Daten von $\text{HNEt}_3[\text{C8a}]$ konnten die störenden Signale identifiziert und die Resonanzen von $\text{HNEt}_3[\text{C7a}]$ ermittelt werden. Aufgrund der Symmetrie

des Moleküls sind vier Signale für $[\mathbf{C7a}]^-$ zu erwarten. Bei $\delta = -0.8$ kommen die Kohlenstoffatome der TMS-Gruppen zur Resonanz. Durch Abgleich mit den Daten von $\mathbf{K}[\mathbf{C7a}]$ (siehe C.5.1.3) konnte eine Zuordnung der Signale im aromatischen Bereich getroffen werden: $\delta = 118.8$ (C(1,4)), 122.7 (C(5,6)) und 155.6 (C(2,3)). Die Signale des HNEt_3^+ -Kations liegen bei $\delta = 8.6$ und 46.3.

Abb. 19 zeigt ein ESIMS-Spektrum von Verbindung $\text{HNEt}_3[\mathbf{C7a}]$. Bei $M/z = 515.4$ (100 %) ist das Massensignal zu erkennen, welches dem Anion $[\mathbf{C7a}]^-$ entspricht. Aufgrund des Isotopenmusters kann man ausschließen, dass es durch ein Dianion mit doppelter Masse erzeugt wird. Weiterhin sind Peaks bei $M/z = 533.4$ ($M([\mathbf{C7a}]^- + 18 \text{ u})$, 3.2 %) und 547.4 ($M([\mathbf{C7a}]^- + 32 \text{ u})$, 20.0 %) zu beobachten, welche mit den Massen der H_2O - und MeOH -Addukte übereinstimmen. Diese Beobachtung erscheint plausibel, da dem verwendeten Lösungsmittel des Massenspektrometers sowohl H_2O als auch MeOH beigemischt waren.

Eine Aussage über die Art der Bindung der Solvens-Moleküle an das Anion lässt sich nicht treffen, jedoch sind neben der Anlagerung über Wasserstoffbrücken weitere Möglichkeiten denkbar, die in Abb. 18 dargestellt sind.

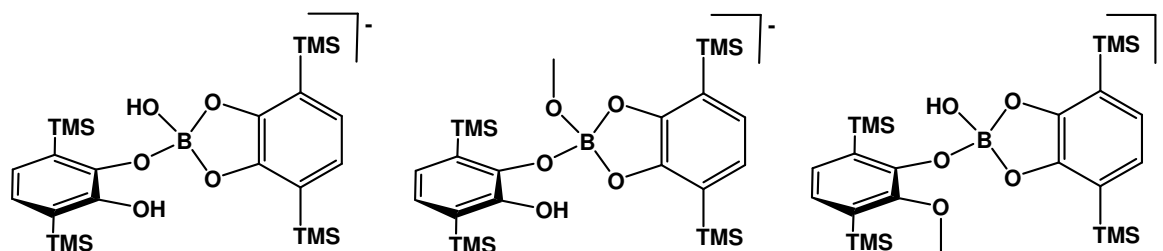


Abb. 18: Mögliche Strukturen der Anionen mit den Massen $M([\mathbf{C7a}]^- + \text{H}_2\text{O})$ und $M([\mathbf{C7a}]^- + \text{MeOH})$.

Auch die dreifach TMS-substituierte Verbindung $[\mathbf{C8a}]^-$ ist im Spektrum durch einen Peak bei $M/z = 443.3$ (12.1 %) nachzuweisen. Ebenfalls sind hier die beschriebenen Addukte mit zusätzlichen 18 u ($M/z = 461.3$, $M([\mathbf{C8a}]^- + \text{H}_2\text{O})$, $\approx 1\%$) und 32 u ($M/z = 475.3$, $M([\mathbf{C8a}]^- + \text{MeOH})$, 8.3 %) Masse zu beobachten. Ferner ergibt das Fragment ($\mathbf{C5a} - \text{H}^+$) bei $M/z = 253.0$ (94.9 %) ein deutliches Signal im Spektrum.

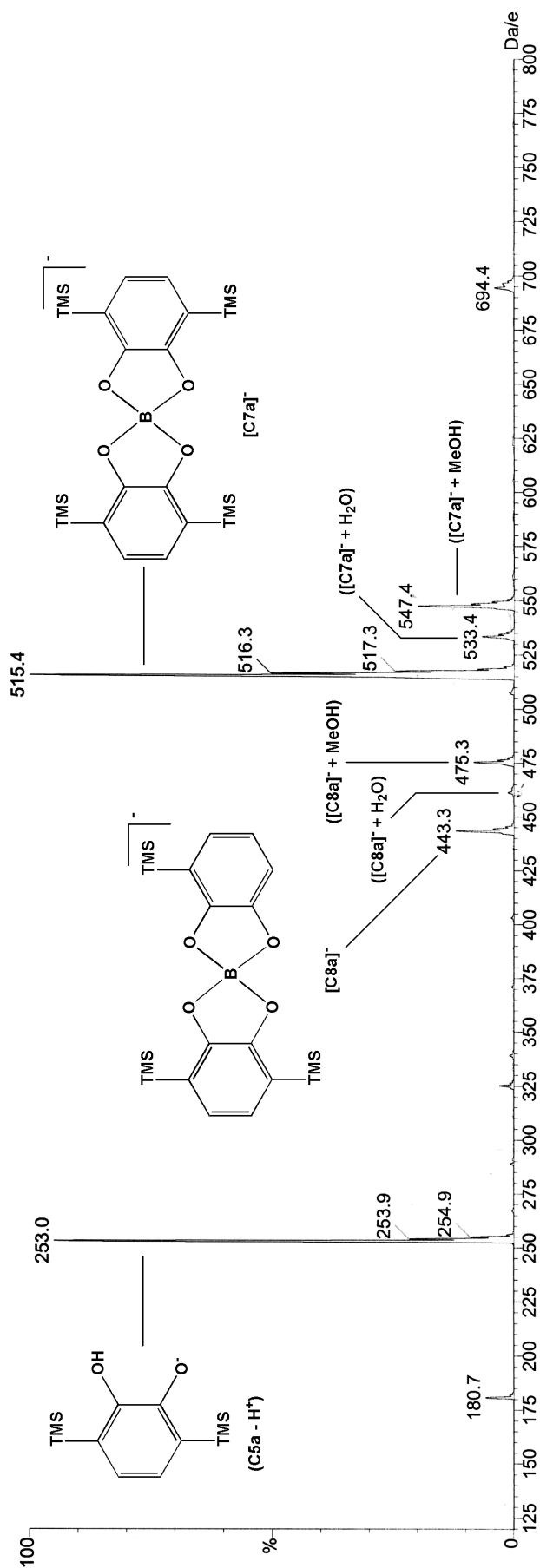


Abb. 19: ESI MS-Spektrum von HNEt₃[C7a].

C.5.1.3 Charakterisierung von Kalium{bis[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borat} (K[C7a])

Die Verbindung Kalium{bis[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borat} (K[C7a]) konnte mittels ^1H , ^{11}B und ^{13}C NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

Im ^1H NMR-Spektrum, gemessen in THF- d_8 , sind zwei Singulets zu beobachten. Die Protonen der TMS-Substituenten ergeben ein Signal mit einem Integral von 36 H bei $\delta = 0.25$, während die aromatischen Protonen eine Verschiebung von $\delta = 6.59$ und ein Integral von 4 H aufweisen.

Das Signal des vierfach Sauerstoff-koordinierten Boratoms erscheint im erwarteten Bereich bei $\delta = 15.9$ mit einer Halbhöhenbreite von $h_{1/2} = 40$ Hz.

Im ^{13}C NMR-Spektrum sind vier Signale zu erkennen. Die Resonanz bei $\delta = -0.5$ ist den Kohlenstoffatomen der TMS-Gruppen zuzuordnen. Die Silyl-substituierten Kohlenstoffatome C(1,4) ergeben das am weitesten zu hohem Feld verschobene Signal im aromatischen Bereich bei $\delta = 118.3$. Die unsubstituierten Kohlenstoffatome C(5,6) bilden die intensivitätsstärkste Resonanz in diesem Abschnitt bei $\delta = 123.0$. Die Sauerstoff-substituierten ^{13}C Kerne erzeugen ein Signal im erwarteten Bereich bei $\delta = 156.8$.

C.5.1.4 Charakterisierung von Triethylammonium{bis[1,4-bis(triisopropylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borat} (HNEt₃[C7b])

Triethylammonium{bis[1,4-bis(triisopropylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borat} (HNEt₃[C7b]) konnte NMR-spektroskopisch anhand der Kerne ^1H , ^{11}B und ^{13}C identifiziert werden. Massenspektrometrische Untersuchungen (ESI MS) stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur.

Das Anion [C7b]⁻ führt im ^1H NMR Spektrum zu drei Signalen. Die Protonen der TIPS-Gruppen ergeben die charakteristische Kombination aus Dublett ($\delta = 1.08$) und Septett ($\delta = 1.54$) mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz. Die aromatischen Protonen bilden ein Singulett bei $\delta = 7.01$. Das Integralverhältnis der beschriebenen Signale entspricht 72:12:4. Die Protonen des HNEt₃⁺-Kations liefern ein Triplett ($\delta = 1.19$) und ein Quartett ($\delta = 3.03$) mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz und einem Integralverhältnis von $\approx 9:6$. Das N-ständige Proton ergibt ein sehr breites Signal bei $\delta = 10.2$.

Die Resonanz bei $\delta = 13.7$ ($h_{1/2} = 85$ Hz) im ^{11}B NMR-Spektrum liegt im erwarteten Bereich für ein vierfach Sauerstoff-koordiniertes Boratom.

Die TIPS-Gruppen ergeben zwei Signale im ^{13}C NMR-Spektrum bei $\delta = 11.3$ ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$) und 18.7 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$). Die Zuordnung der Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe erfolgt durch den Vergleich mit den ^{13}C NMR-Daten von $\text{HNEt}_3[\text{C7a}]$. So kommen bei $\delta = 118.8$ C(1,4), bei $\delta = 128.1$ C(5,6) und bei $\delta = 152.1$ C(2,3) zur Resonanz. Die Signale des HNEt_3^+ -Kations liegen bei $\delta = 8.4$ und 46.1 .

Bei $M/z = 852.1$ (100 %) erscheint das Signal des Anions $[\text{C7b}]^-$ im ESI MS-Spektrum (Abb. 20). Das Isotopenmuster entspricht der berechneten Isotopenverteilung, so dass auszuschließen ist, dass das Signal durch ein Dianion mit doppelter Masse erzeugt wird. Wie bei Verbindung $\text{HNEt}_3[\text{C7a}]$ sind das H_2O - und das MeOH -Addukt zu beobachten: $M/z = 870.0$ (24.5 %, $M([\text{C7b}]^- + \text{H}_2\text{O})$) und $M/z = 884.1$ (33.9 %, $M([\text{C7b}]^- + \text{MeOH})$). Auch das dreifach Silyl-substituierte Catecholborat-Fragment und die entsprechenden H_2O - und MeOH -Addukte sind wiederum nachzuweisen: $M/z = 695.8$ (24.5 %, $M([\text{C8b}]^-)$), 713.8 (8.7 %, $M([\text{C8b}]^- + \text{H}_2\text{O})$) und 727.9 (20.7 %, $M([\text{C8b}]^- + \text{MeOH})$). Hinzu kommen Signale des einfachen und zweifachen Methylesters des (1,4-Bis(triisopropylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`)-borats ($M/z = 479.5$ (5.7 %) und $M/z = 493.5$ (46.3 %)), sowie des Fragments ($\text{C5b} - \text{H}^+$) ($M/z = 421.3$ (6.2 %)).

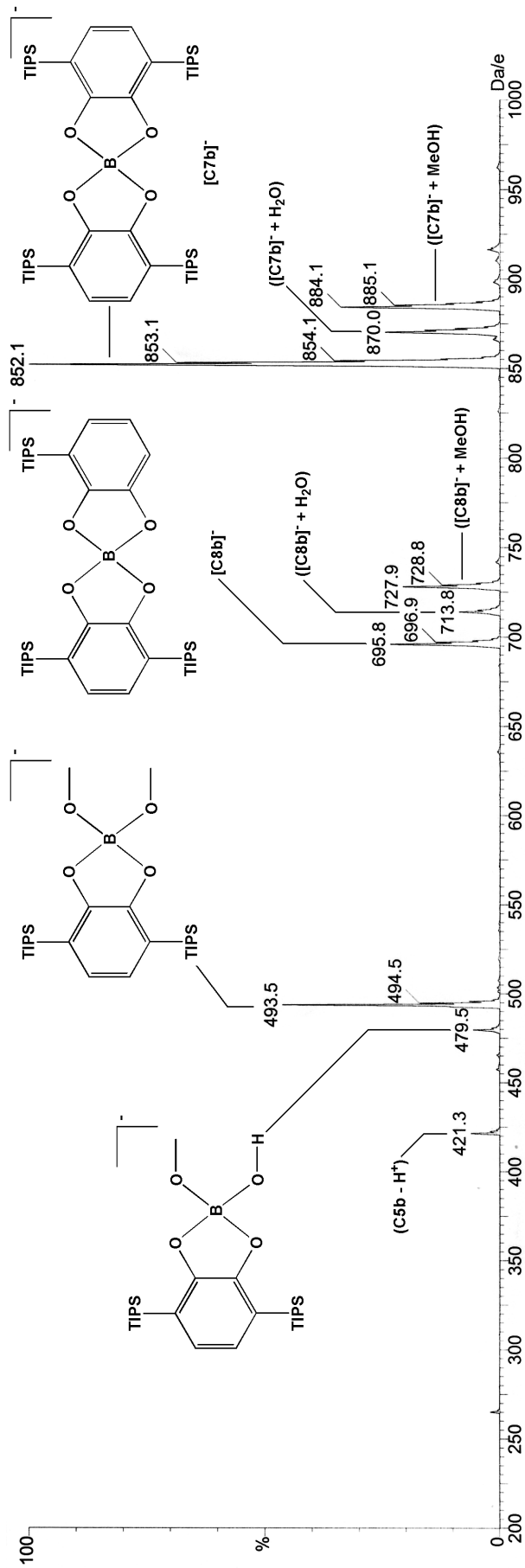


Abb. 20: ESI MS-Spektrum von HNet₃[C7b].

C.5.1.5 Charakterisierung von Triethylammonium{[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`][1-(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borat} (HNEt₃[C8a])

Triethylammonium{[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`][1-(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borat} (HNEt₃[C8a]) entsteht durch Zersetzung von HNEt₃[C7a] und wurde NMR-spektroskopisch anhand der Kerne ¹H, ¹¹B und ¹³C identifiziert. Kristalle von HNEt₃[C8a] eignen sich für eine Röntgenstrukturanalyse.

Im Alkylbereich des ¹H NMR-Spektrums erscheinen die Signale der TMS-Gruppen des Anions bei $\delta = 0.25$ (18 H) und 0.29 (9 H), sowie die Resonanzen der Ethylprotonen des HNEt₃⁺-Kations bei $\delta = 1.24$ (t, 9 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz) und 3.00 (q, 6 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz). Die Protonen des disubstituierten Aromaten ergeben aufgrund der Spiegelebene im Molekül ein Singulett mit einem Integral von 2 H bei $\delta = 6.72$. Die Protonen des einfach silylierten Catecholfragments bilden drei Multipletts. Abb. 21 zeigt den aromatischen Bereich des ¹H NMR-Spektrums (schwarz) sowie die Simulation^[57] (rot) des Ausschnitts.

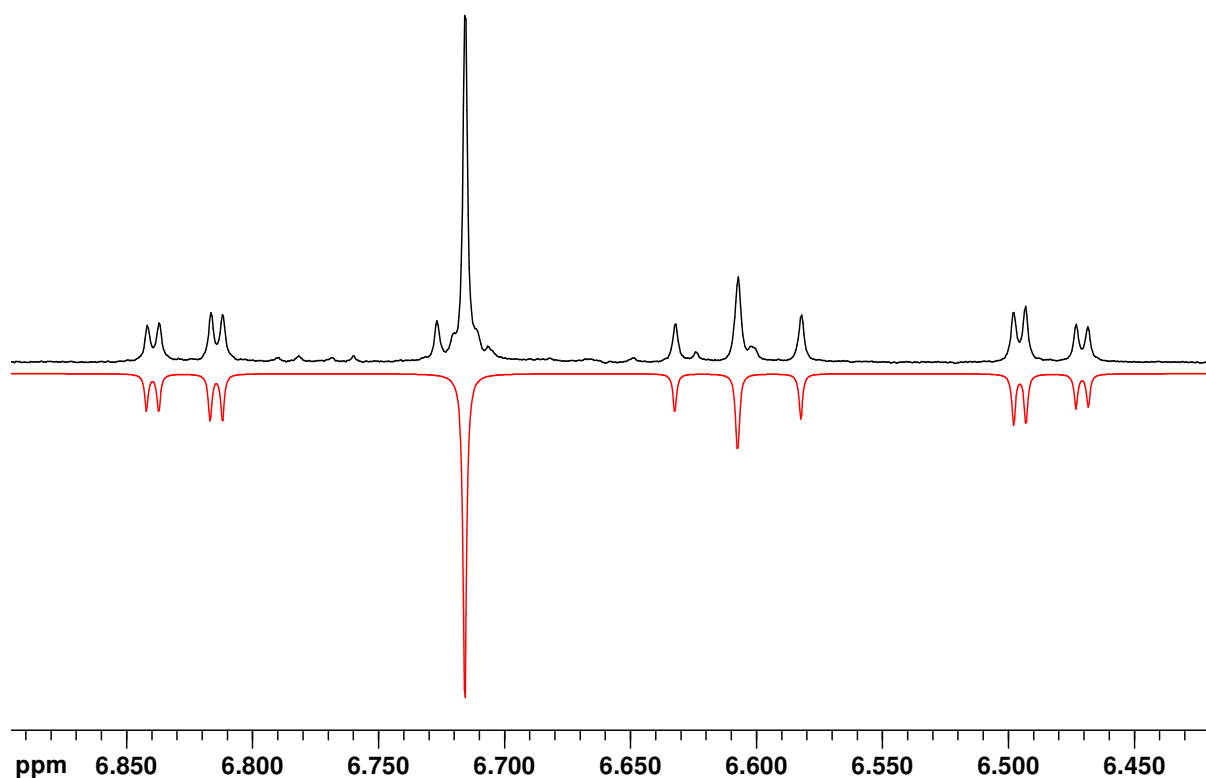


Abb. 21: Aromatischer Bereich des ¹H NMR-Spektrums (CDCl₃, 300.03 MHz) von HNEt₃[C8a] (schwarz), sowie die Simulation^[57] (rot).

Eindeutig kann das Pseudotriplett bei $\delta = 6.61$ aufgrund der Kopplungskonstanten von ³J_{HH} = 7.7 und 7.5 Hz H(5) zugeordnet werden. Des Weiteren findet man zwei Dubletts von Dubletts mit je einer ³J_{HH}- und ⁴J_{HH}-Kopplung für H(4) ($\delta = 6.48$, 1 H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz)

und H(6) ($\delta = 6.83$, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz). Die Zuweisung der Signale erfolgte durch ein HSQC NMR-Experiment und den Vergleich mit den NMR-Daten von **HNEt₃[C6b]**. Das ^{11}B NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 14.0$ ein scharfes Signal ($h_{1/2} = 50$ Hz), das den chemischen Verschiebungen entsprechender Catecholborate entspricht.

Die Kohlenstoffatome der TMS-Gruppen des zweifach substituierten Aromaten ergeben im ^{13}C NMR-Spektrum eine Resonanz bei $\delta = -0.9$, welche die doppelte Intensität eines Signals bei $\delta = -1.3$ aufweist, das demnach der TMS-Gruppe des einfach substituierten Catecholfragments zuzuweisen ist. Durch den Vergleich mit den ^{13}C NMR-Daten von **HNEt₃[C7a]** können die folgenden drei Resonanzen dem 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-Fragment (mit * gekennzeichnet) zugeordnet werden: C(1,4)* ($\delta = 118.4$), C(5,6)* ($\delta = 122.5$) und C(2,3)* ($\delta = 155.5$). Ein HSQC NMR-Experiment bestätigt die $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -Korrelation zwischen dem Signal bei $\delta = 122.5$ und dem Singulett im ^1H NMR-Spektrum bei $\delta = 6.72$. Des Weiteren gibt es Korrelationen zwischen $\delta(^1\text{H}/^{13}\text{C}) = 6.48/108.0$ (C(4)), 6.61/116.7 (C(5)) und 6.83/124.5 (C(6)), so dass diese Resonanzen unter Einbeziehung der Daten von **HNEt₃[C6b]** (Kapitel C.5.1.1) dem 1-Trimethylsilyl-2,3-benzodiolato-Fragment zugewiesen werden können. Auch die Zuordnung von Signalen bei $\delta = 147.4$ (C(3)) und 157.2 (C(2)) ergibt sich durch den Vergleich mit **HNEt₃[C6b]**. Das Silizium tragende Kohlenstoffatom C(1) ist aufgrund der geringen Signalintensität nicht vom Untergrundrauschen zu unterscheiden. Die Signale des HNEt_3^+ -Kations liegen bei $\delta = 8.6$ und 46.3.

HNEt₃[C8a] kristallisiert durch langsames Einengen einer Dichlormethan Lösung in Form von farblosen Blöcken. Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten finden sich im Tabellenanhang. Die asymmetrische Einheit, in Abb. 22 hervorgehoben dargestellt, entspricht einer Formeleinheit **HNEt₃[C8a]**, zwei dieser Einheiten finden sich in der monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1$. Das zentrale Boratom B(1) ist verzerrt tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Die Winkel O(1)-B(1)-O(2) ($104.2(5)^\circ$) und O(3)-B(1)-O(4) ($104.2(5)^\circ$) sind aufgrund der Einbettung in die fünfgliedrigen Ringe deutlich kleiner als der Tetraederwinkel von 109.5° ; einen entsprechend größeren Wert nehmen die übrigen O-B-O-Winkel an (vgl. **HNEt₃[C6b]**). In Tab. 8 sind die wichtigsten Bindungswinkel und -längen aufgeführt. Beim Vergleich der B-O Bindungslängen fällt auf, dass die Bindung B(1)-O(4) um 0.03 - 0.06 Å länger ist als die drei anderen B-O-Bindungen, was durch eine Wechselwirkung mit dem HNEt_3^+ -Kation verursacht wird, das über N(1)-H(1) an O(4) des **[C8a]**-Anions koordiniert. Die Wasserstoffbrücke hat eine Länge von 1.83 Å und einen Bindungswinkel von N(1)-H(1)⋯O(4) von 165.9° . Die Atome der bicyclischen Systeme [C(1-6)O(1-2)B(1)] und

[C(11-16)O(3-4)B(1)] liegen jeweils in einer Ebene. Diese Ebenen stehen in einem Winkel von 88.4° nahezu orthogonal zueinander. Die Achse COG[C(1-6)]-B(1)-COG[C(11-16)] bildet einen Winkel von 175.9°, der geringfügig von einer ideal linearen Anordnung abweicht. Diese Deformation wird durch Packungseffekte hervorgerufen, da es durch die Anordnung im Kristall zu Wechselwirkungen zwischen dem Ring C(1-6) und den Ethylgruppen eines benachbarten HNEt₃⁺-Kations (N(1_A), in Abb. 22 halbtransparent dargestellt) kommt.

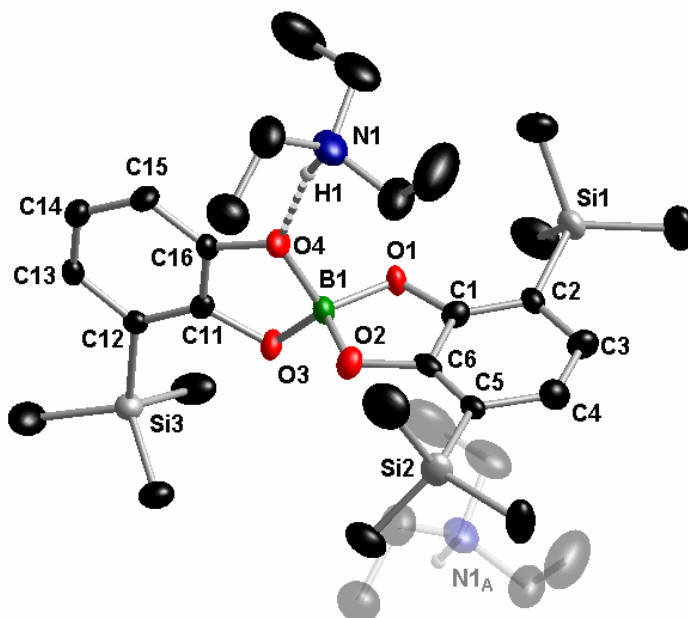


Abb. 22: Festkörperstruktur von HNEt₃[C8a], asymmetrische Einheit hervorgehoben; zur besseren Übersicht sind nur die N-ständigen Wasserstoffatome (mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert) dargestellt. Symmetrieoperationen: (HNEt₃[C8a])_A = (1 + x, y, z).

D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)–H(1)···O(4)	0.93	1.83	2.743(7)	165.9

Tab. 7: Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrücke in der Elementarzelle von HNEt₃[C8a].

	Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
B(1)–O(1)	1.493(8)	O(1)–B(1)–O(2)	104.2(5)	
B(1)–O(2)	1.463(8)	O(1)–B(1)–O(3)	113.5(5)	
B(1)–O(3)	1.467(8)	O(1)–B(1)–O(4)	109.4(5)	
B(1)–O(4)	1.521(7)	O(2)–B(1)–O(3)	114.3(5)	
		O(2)–B(1)–O(4)	111.4(5)	
		O(3)–B(1)–O(4)	104.2(4)	

Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von HNEt₃[C8a] im Festkörper.

C.5.2 Stabilität des Bis[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borats ([C7a])

Im Falle des TMS-Derivats $\text{HNEt}_3[\text{C7a}]$ konnte mittels ^1H NMR-Spektroskopie eine langsame Zersetzung in Lösung (CDCl_3) nachgewiesen werden (Abb. 23). Nach zwei Tagen war eine deutliche Intensitätszunahme der Signale A, B und C zu beobachten, die dem [1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`][1-(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borat-Anion $[\text{C8a}]^-$ zuzuordnen sind. Das Singulett D überlagert das Restsignal der aromatischen Protonen von $[\text{C7a}]^-$.

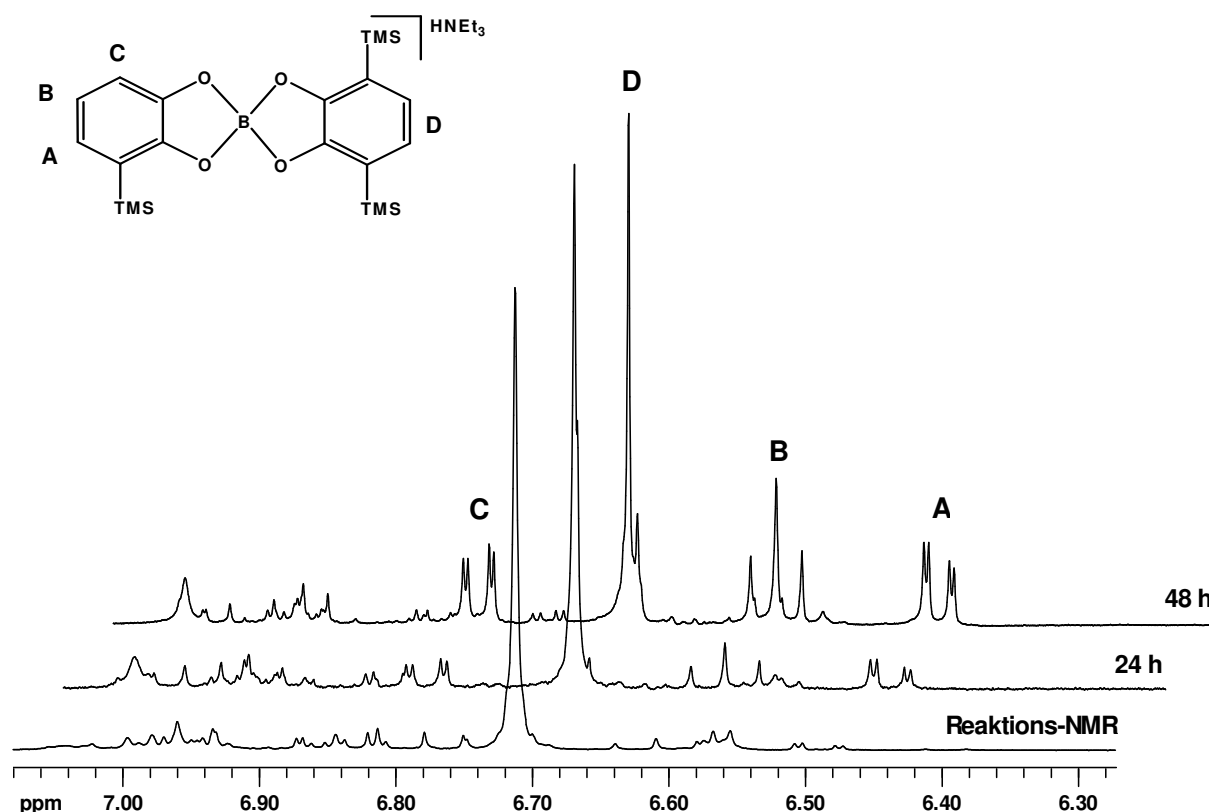
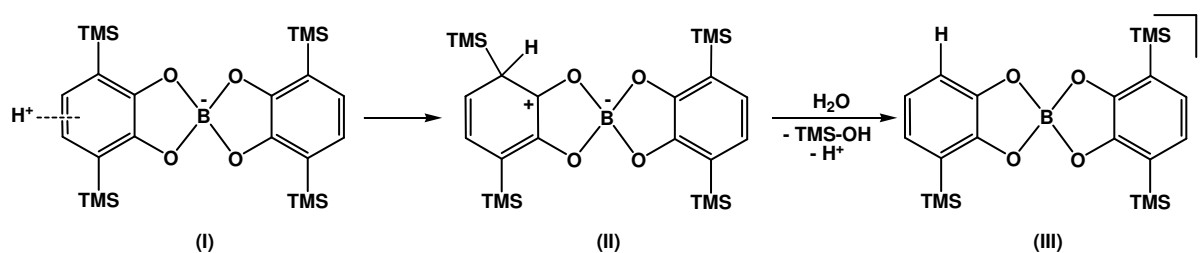


Abb. 23: Zersetzung von $\text{HNEt}_3[\text{C7a}]$ zu $\text{HNEt}_3[\text{C8a}]$; ^1H NMR (CDCl_3 , 250.13 MHz): Reaktions-NMR, nach 24 h, nach 48 h.

Um einen Lösungsmittelleffekt auszuschließen, wurde der Versuch in THF-d_8 wiederholt. Auch hier war die Zersetzung zu beobachten. Im festen Zustand zeigt sich das vierfach substituierte Catecholborat hingegen stabiler. Nach zwei Wochen Lagerung war nur eine geringfügige Abspaltung von TMS-Gruppen zu verzeichnen. Möglicherweise spielt das Kation eine entscheidende Rolle bei der TMS-Abstraktion. Ein denkbarer Reaktionsweg wird im Folgenden beschrieben (Schema 15):

HNEt_3^+ ist eine schwache Säure ($\text{pK}_a = 9.0$ in DMSO)^[76, 77] und steht im Gleichgewicht mit H^+ und NEt_3 . H^+ fungiert als Elektrophil und lagert sich in der Art einer elektrophilen aromatischen Substitution an ein π -System des $[\text{C7a}]^-$ -Anions an (π -Komplex) (I). Nach

Ausbildung eines durch die Sauerstoffsubstituenten Mesomerie-stabilisierten σ -Komplexes (II) reagiert das Intermediat mit H_2O , welches im Lösungsmittel enthalten ist, zu (III) und TMS-OH ab.



Schema 15: Möglicher Mechanismus der Abspaltung eines TMS-Substituenten zur Bildung von $[\text{C8a}]^-$ ausgehend von $[\text{C7a}]$.

Die Abspaltung einer TMS-Gruppe erfolgt nahezu quantitativ, so dass nach Aufarbeitung der Reaktionslösung und Umkristallisieren $\text{HNET}_3[\text{C8a}]$ in einkristalliner Form erhalten wurde. Das Ammoniumsalz des dreifach silylierten Catecholborats scheint sowohl als Feststoff als auch in Lösung stabil zu sein, da keine weitere TMS-Abspaltung zu beobachten war.

Dies lässt sich durch die lückenhafte Abschirmung des BO_4^- -Fragments von $[\text{C8a}]^-$ erklären, da die freien Elektronenpaare des nicht abgeschirmten Sauerstoffatoms nun für Elektrophile zugänglich sind. Die Koordination von H^+ bzw. HNET_3^+ erfolgt nicht mehr an den π -Systemen der Catecholreste, sondern an den zugänglichen Sauerstoff-Valenzelektronen (vgl. Kapitel C.5.1.5, Festkörperstruktur von $\text{HNET}_3[\text{C8a}]$), so dass der initiale π -Komplex des postulierten Mechanismus zur Abspaltung der TMS-Gruppe nicht mehr gebildet wird und infolgedessen keine weitere TMS-Abspaltung statt findet.

Um den Effekt des Kations auf die Stabilität vierfach silylierter Catecholborate zu untersuchen, wurde die organische Aminbase gegen eine anorganische Base ausgetauscht. Zu einer Reaktionslösung aus zwei Äquivalenten **C5a** und einem Äquivalent $\text{B}(\text{OH})_3$ in THF wurde ein Äquivalent KOH als ca. 2 M wässrige Lösung hinzugegeben. Eine THF-d_8 Lösung nach Aufarbeitung des erhaltenen Feststoffes wurde NMR-spektroskopisch (^1H , ^{11}B , ^{13}C) untersucht. Das Ergebnis ist anhand der Protonenspektren in Abb. 24 und Abb. 25 dargestellt. Die Messungen wurden unmittelbar nach der Reaktion, nach 23 h und nach drei Monaten durchgeführt. Die Resonanzen bei $\delta = 6.59$ und 0.25 sind dem Produkt zuzuordnen. Mittels der NMR-Spektren ist zu erkennen, dass innerhalb von 23 h keine Zersetzung eintritt. Nach drei Monaten war eine leichte Intensitätszunahme eines Multipletts bei $\delta = 6.48$ sowie eines Singuletts bei $\delta = 0.24$ zu beobachten.

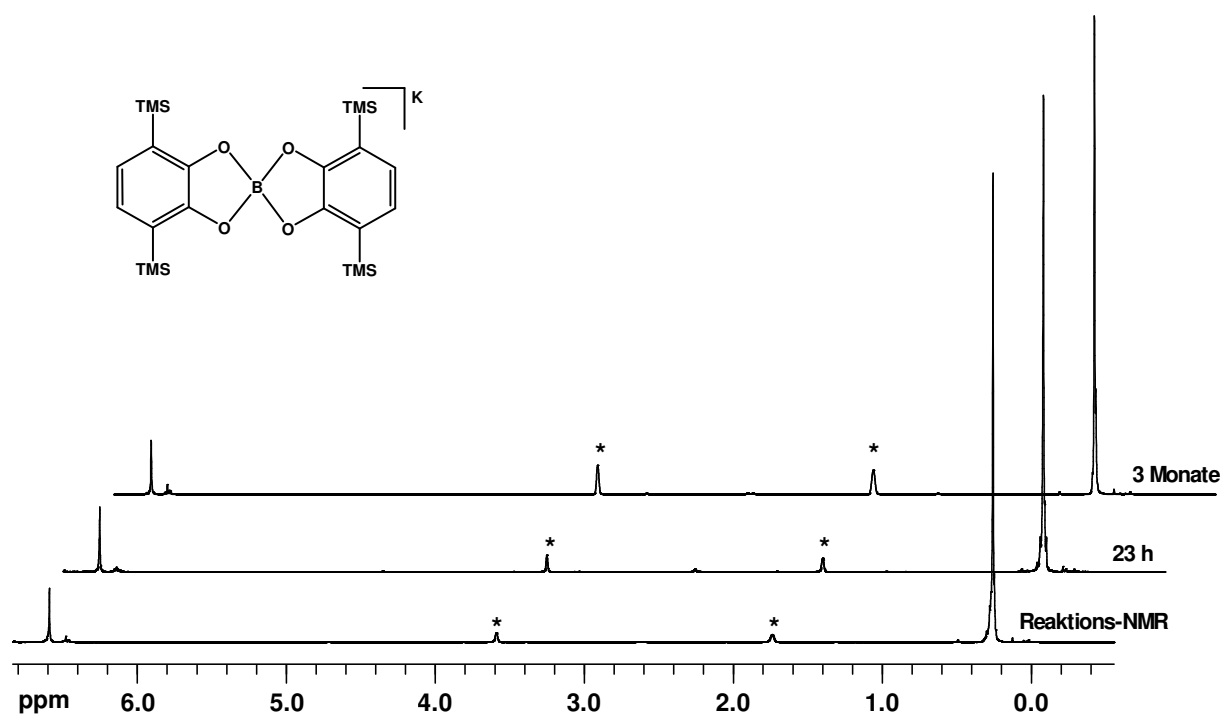


Abb. 24: ^1H NMR-Spektrum (THF-d_8) von $\text{K}[\text{C7a}]$; Reaktions-NMR, nach 23 h, nach drei Monaten. Die deutliche Intensitätszunahme der Lösungsmittelrestsignale (*) wird durch Konzentrationsunterschiede der Lösung hervorgerufen, da THF-d_8 nachdosiert werden musste, um den bereits verflüchtigten Anteil des Lösungsmittels auszugleichen.

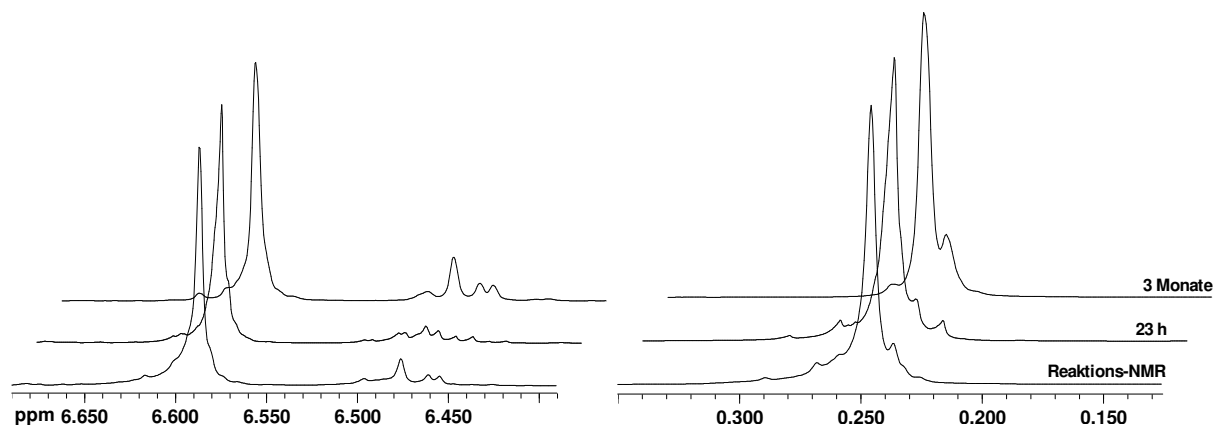


Abb. 25: Ausschnitte des ^1H NMR-Spektrums (THF-d_8) von $\text{K}[\text{C7a}]$; links: aromatischer Bereich, rechts: Alkylbereich.

Die ^{11}B NMR-Spektren zeigten zu allen Zeitpunkten lediglich eine sehr scharfe Resonanz bei $\delta = 15.9$ mit einer Halbhöhenbreite von $h_{1/2} = 40$ Hz. Es wurden keine Hinweise auf weitere borhaltige Verbindungen gefunden.

Da Signale im Protonenspektrum möglicherweise überlagern, wurden ebenfalls die ^{13}C NMR-Spektren der Messungen nach 23 h und drei Monaten verglichen. Nach drei Monaten waren sehr schwache Resonanzen im aromatischen Bereich zu erkennen, die nicht durch $[\text{C7a}]$ hervorgerufen wurden.

C.6 Alternative Startverbindungen und Synthesestrategien

Aufgrund der Probleme mit der Abspaltung der Methylschutzgruppe und der dadurch notwendigen verlustreichen Reinigung wurden alternative Startmaterialien und Synthesestrategien geprüft.

Als Edukte kommen Catecholderivate in Betracht, deren Schutzgruppen sich unter milderen Bedingungen als die bislang verwendeten Etherschutzgruppen abspalten lassen (Abb. 26).

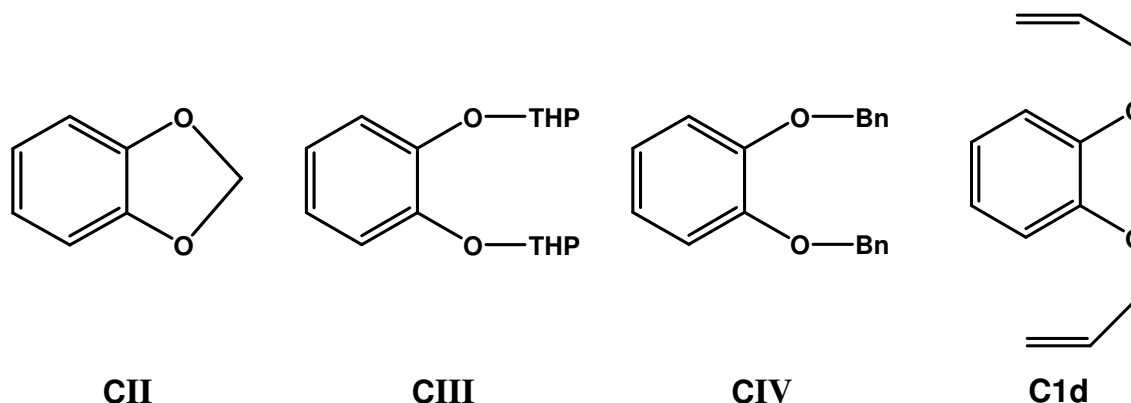


Abb. 26: Alternative Startmaterialien zur Darstellung *ortho*-substituierter Catecholborate.

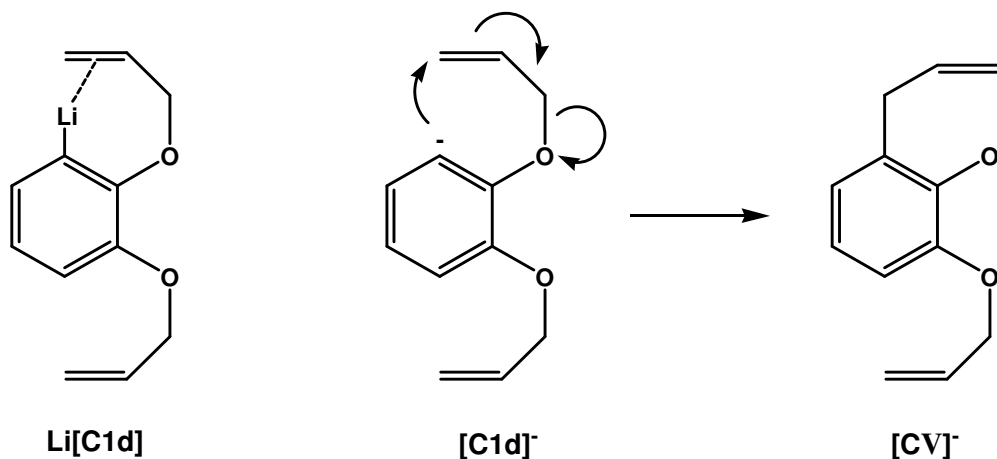
Beim Einsatz von Benzodioxol (**CII**, Abb. 26) fand keine Silylierung in *ortho*-Position statt, da der dirigierende Effekt der benachbarten Sauerstoffsubstituenten nicht stark genug ausgeprägt ist. Durch die gespannte Struktur des acetalischen Fünfrings werden die Sauerstoffatome von den *ortho*-Positionen weggebogen und die freien Valenzorbitale in ihrer räumlichen Orientierung beschränkt, so dass sich keine günstige Konformation ergibt, die zu einer hinreichenden Stabilisierung der lithiierten Zwischenstufe führt. Zudem bildet das acetalische Kohlenstoffatom ein elektrophiles Zentrum, das durch ein starkes Nukleophil wie *n*-Butyl in einer S_N2 Reaktion angegriffen werden kann.

Eine weitere Alternative wäre ein Tetrahydropyranyl (THP) geschütztes Catechol (**CIII**), da sich der THP-Ether entweder unter milden sauren Bedingungen als auch oxidativ oder reduktiv entfernen lässt. Die THP-Schutzgruppe beinhaltet jedoch ein chirales Zentrum, so dass bei der Synthese ein Gemisch aus zwei Diastereomeren entsteht und die Analytik der Produkte erschwert wird.

1,2-Di(benzyloxy)benzol (**CIV**) enthält eine Schutzgruppe, die hydrogenolytisch unter milden Bedingungen abzuspalten ist. Die *ortho*-Silylierung dieses Derivats gelang im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur in signifikant schlechteren Ausbeuten im Vergleich zu **C1a**.

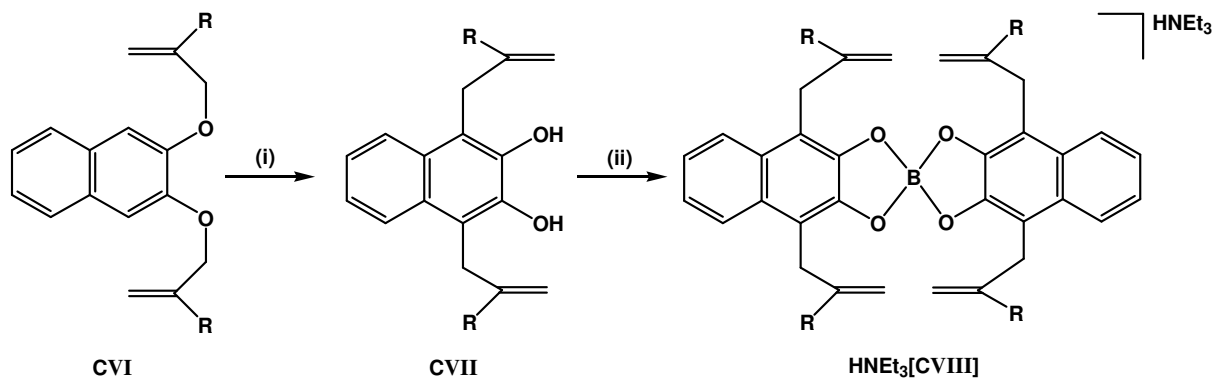
1,2-Di(allyloxy)benzol (**C1d**) bietet die Möglichkeit, die *ortho*-lithiierte Spezies neben der Komplexierung durch das Sauerstoffatom über eine zusätzliche Koordination des Allyl- π -Systems zu stabilisieren. Als Nebenreaktion zur Silylierung ist jedoch eine Claisen-

Umlagerung zu erwarten (Schema 16). Von der nukleophilen *ortho*-Position kann ein Angriff am terminalen Kohlenstoffatom der Allylgruppe erfolgen und eine Umlagerung zum 1-Allyloxy-3-allyl-phenolat (**CV**) induzieren. Unsere Experimente bestätigen diese Annahme. Der Versuch, die Reaktion kinetisch zu kontrollieren, scheiterte. Das Umlagerungsprodukt wurde auch bei einer Reaktionstemperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



Schema 16: Postulierter Mechanismus der Basen induzierten Claisen-Umlagerung von **C1d**.

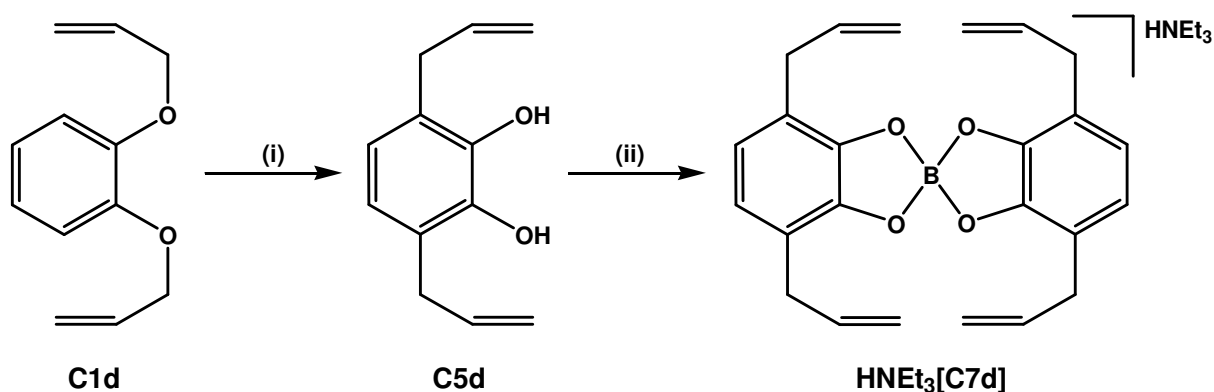
Die Claisen-Umlagerung lässt sich ausgehend von **C1d** auch thermisch induzieren und man erhält in guten Ausbeuten 3,6-Diallyl-1,2-dihydroxybenzol (**C5d**, Schema 18). Als Nebenprodukt entsteht 3,5-Diallyl-1,2-dihydroxybenzol durch Migration einer Allylgruppe in die *meta*-Position.^[78] Die beiden Isomere lassen sich jedoch sowohl destillativ als auch chromatographisch voneinander trennen. Problematisch ist der exotherme Reaktionsverlauf, da sich aufgrund der starken Wärmeentwicklung die Reaktion beschleunigt und unkontrolliert abläuft. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, dass die Reaktion bei ca. $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ einsetzt und in einem Temperaturbereich bis $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ primär das gewünschte Produkt **C5d** entsteht. Bei einer Temperatur von $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bildet sich vermehrt das 3,5-Diallyl-Isomer.



Schema 17: Entschützung durch thermisch induzierte Claisen-Umlagerung des Allyl-geschützten Catecholderivats und Kondensationsreaktion mit B(OH)_3 zum entsprechenden Catecholborat (Vergleiche Abschnitt C.1, Schema 3).^[52] (i) $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, NMP, 1 h; (ii) 0.5 eq B(OH)_3 , 0.5 eq NEt_3 , MeOH/ CHCl_3 .

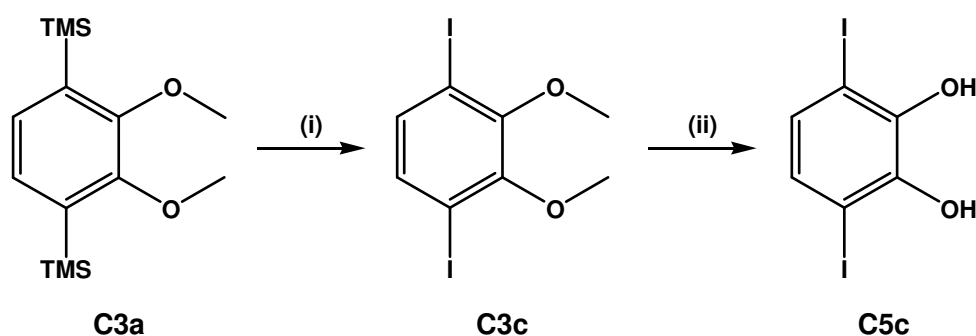
Ausgehend von einem 2,3-Di(allyloxy)naphthalin-Derivat (**CVI**) haben Kameta et al. diese Reaktion genutzt, um ein *ortho*-disubstituiertes 2,3-Di(hydroxy)naphthalin (**CVII**) zu generieren, welches in einer folgenden Kondensationsreaktion mit Borsäure zu einem Borat (**[CVIII]**) umgesetzt wurde (Schema 17, vgl. C.1 Schema 3).^[52] Isomere bilden sich bei dieser Claisen-Umlagerung nicht, da im Naphthalingerüst die *meta*-Position blockiert ist.

Folgt man dieser Synthesestrategie, gelangt man leicht zu dem entsprechenden Catecholderivat, dessen Allylsubstituenten wiederum die Möglichkeit zur weiteren Derivatisierung bieten. So sollten sich mittels Hydrosilylierungsreaktionen Silylsubstituenten in die Peripherie des Anions einbauen lassen.



Schema 18: Synthese von Triethylammonium[bis(3,6-diallyl-1,2-benzodiolato-O,O⁻)borat] (**HNEt₃[C7d]**) ausgehend von **C1d** über **C5d**. (i) Claisen-Umlagerung, in Substanz, 185 °C; (ii) 0.5 eq B(OH)₃, 0.5 eq NEt₃, THF.

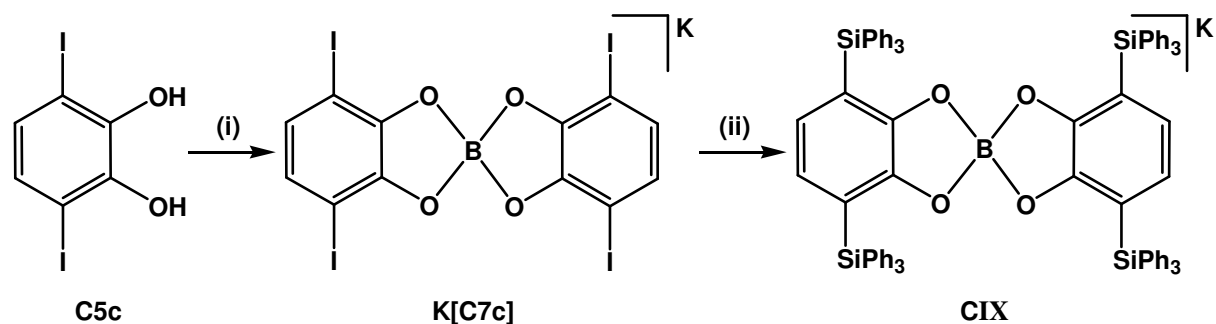
Aufgrund der Probleme bei der Darstellung und Reinigung der *ortho*-silylierten Catehole wurde noch ein weiterer Syntheseweg in Betracht gezogen, der von der gut darstellbaren Zwischenstufe **C3a** ausgeht (Schema 19).



Schema 19: Synthese von **C5c** ausgehend von **C3a** über **C3c**.^[55] (i) 2.2 eq ICl, 0 °C, CH₂Cl₂; (ii) 3.0 eq BBr₃, CH₂Cl₂, 0 °C.

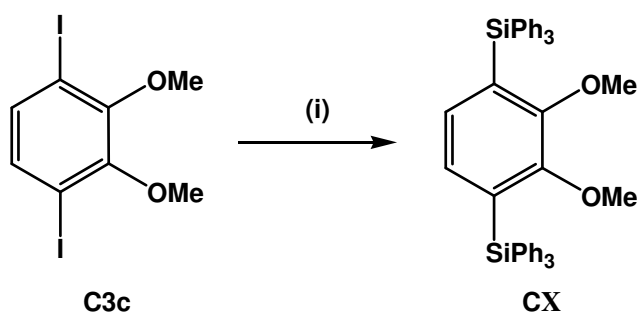
Da die TMS-Substituenten eine gewisse Labilität bzw. Reaktivität aufweisen, kann diese zur weiteren Derivatisierung genutzt werden. Setzt man **C3a** mit Monoiodchlorid um, erhält man in Ausbeuten > 90 % 1,4-Diod-2,3-dimethoxybenzol (**C3c**).^[55] Die folgende Etherspaltung verläuft ohne die beschriebenen Probleme, da die Iodsubstituenten weder durch BBr₃ noch

durch HBr angegriffen werden. Lediglich bei der Reinigung mittels Säulenchromatographie erleidet man aufgrund der beschriebenen Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial Ausbeuteverluste, die jedoch geringer ausfallen als bei den Silylderivaten. Ausgehend vom 1,4-Diod-2,3-dihydroxybenzol (**C5c**) bildet sich in einer Kondensationsreaktion mit $B(OH)_3$ das entsprechende Catecholborat (**[C7c]**), das die Möglichkeit zur weiteren Derivatisierung an den funktionalisierten Positionen bietet (Schema 20).



Schema 20: Alternativer Syntheseweg zu *ortho*-silylierten Catecholboraten ausgehend von 1,4-Diod-2,3-dihydroxybenzol **C5c**. (i) 0.5 eq $B(OH)_3$, 0.5 eq KOH, THF; (ii) Ph_3SiH , $[Rh(cod)_2]BF_4$, K_3PO_4 , NMP.

Eine Substitution der Iodatome durch Silylgruppen kann prinzipiell durch eine Rhodium-katalysierte Reaktion erfolgen.^[79-81] Speziell für sterisch gehinderte, elektronenreiche Aryliodide wurden gute Ausbeuten beschrieben.^[81] Erste eigene Versuche mit dem Modellsystem 1,4-Diod-2,3-dimethoxybenzol (**C3c**) verliefen vielversprechend, da sich die 1,4-Bis(triphenylsilyl)-2,3-dimethoxybenzol (**CX**) im Reaktionsgemisch eindeutig nachweisen ließ (Schema 21).



Schema 21: Rh-katalysierte Silylierung von Aryliodiden am Modellsystem **C3c**; (i) Ph_3SiH , $[Rh(cod)_2]BF_4$, K_3PO_4 , NMP.

Auch eine Derivatisierung mittels Sonogashira-Kupplung ist denkbar. Die so eingeführten Dreifachbindungen bieten ebenfalls die Möglichkeit zur Hydrosilylierung, um die Substituenten sterisch zu befrachten.

C.6.1 Charakterisierung alternativer Startverbindungen

C.6.1.1 Charakterisierung von 1,4-Diod-2,3-dimethoxybenzol (**C3c**)

1,4-Diod-2,3-dimethoxybenzol (**C3c**) ist bereits in der Literatur beschrieben.^[55] Durch Abgleich der ^1H und ^{13}C NMR-Daten erfolgte die zweifelsfreie Identifizierung. Die gemessenen Werte sind im experimentellen Teil dieser Arbeit aufgeführt.

Da Einkristalle ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten wurden, ergänzt die Festkörperstruktur die bereits veröffentlichten Daten.

C3c kristallisiert durch langsames Abdampfen von Lösungsmittelresten aus dem farblosen Öl des Rohprodukts in Form von farblosen feinen Nadeln. Im Tabellenanhang finden sich Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten. Die asymmetrische Einheit entspricht einem Molekül **C3c**, vier Moleküle füllen die monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Methylsubstituenten ragen aus der planaren Ringebene hinaus, die Torsionswinkel $\text{C}(1)\text{-C}(2)\text{-O}(1)\text{-C}(7)$ und $\text{C}(4)\text{-C}(3)\text{-O}(2)\text{-C}(8)$ betragen 101.9° bzw. 101.2° . Somit nehmen die Methylgruppen eine *trans*-Stellung zueinander ein.

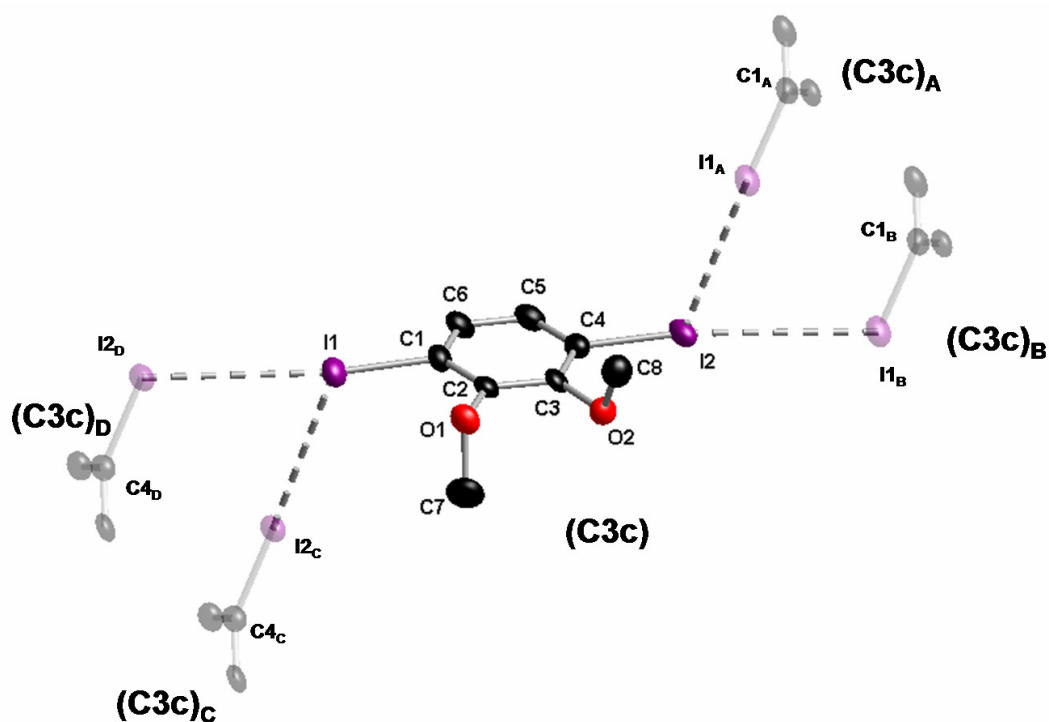


Abb. 27: Festkörperstruktur von **C3c**, asymmetrische Einheit hervorgehoben; die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen: $(\text{C3c})_A = (0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z)$; $(\text{C3c})_B = (0.5 + x, 1.5 - y, 0.5 + z)$; $(\text{C3c})_C = (-0.5 + x, 1.5 - y, -0.5 + z)$; $(\text{C3c})_D = (-0.5 + x, 0.5 - y, -0.5 + z)$.

Die Iodatome sind schwach aus der Ringebene ausgelenkt ($\text{I}(1)\text{-C}(1)\text{-COG}(1\text{-}6) = 176.6^\circ$, $\text{I}(2)\text{-C}(4)\text{-COG}(1\text{-}6) = 177.6^\circ$) und nehmen Positionen oberhalb und unterhalb des Ringes ein.

Diese Abweichung ist Packungseffekten zuzuschreiben, da sich im Kristall ein zweidimensionales Netzwerk aus I⋯I Wechselwirkungen entlang der kristallographischen *cb*-Ebene bildet (Abb. 28).

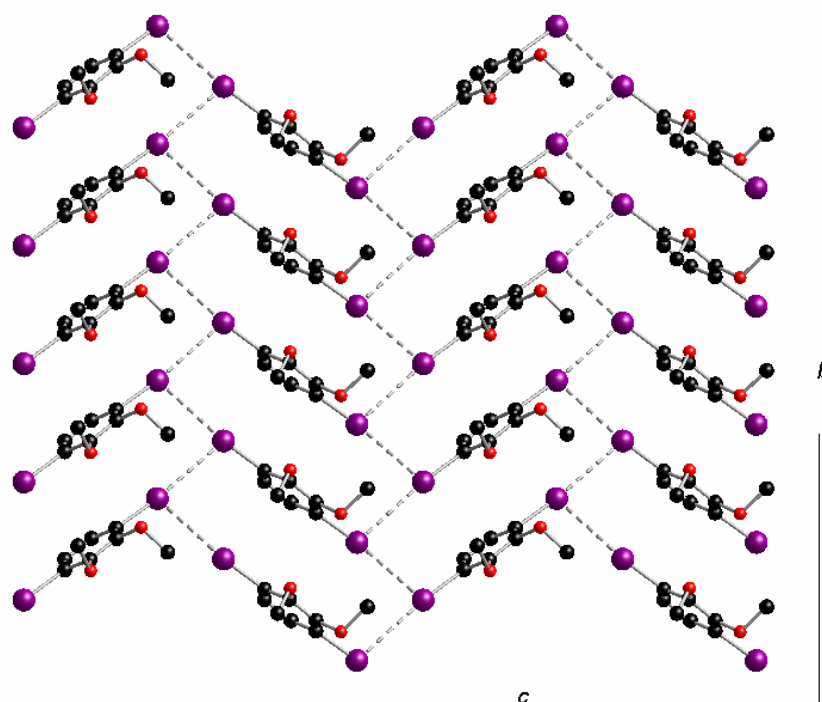


Abb. 28: I⋯I Wechselwirkungen in der kristallographischen *cb*-Ebene von **C3c**.

	Abstände [Å]		Winkel [°]
C(1)–I(1)	2.114(6)	C(1)–I(1)⋯I(2 _C)	108.9
C(4)–I(2)	2.115(6)	C(1)–I(1)⋯I(2 _D)	173.2
I(1)⋯I(2 _C)	3.860	C(4)–I(2)⋯I(1 _A)	109.5
I(1)⋯I(2 _D)	3.791	C(4)–I(2)⋯I(1 _B)	172.9
I(2)⋯I(1 _A)	3.791		
I(2)⋯I(1 _B)	3.860		

Tab. 9: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von Verbindung **C3c** im Festkörper; Symmetrieeoperationen: (**C3c**)_A = (0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z); (**C3c**)_B = (0.5 + x, 1.5 - y, 0.5 + z); (**C3c**)_C = (-0.5 + x, 1.5 - y, -0.5 + z); (**C3c**)_D = (-0.5 + x, 0.5 - y, -0.5 + z).

Derartige I⋯I Wechselwirkungen, die kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von 3.96 Å sind, werden in der Literatur als „Nukleophil-Elektrophil-Paarung“ beschrieben und weisen charakteristische Bindungswinkel auf.^[82] Der Bindungswinkel zwischen dem Iodatom und einem Nukleophil beträgt in der Regel etwa 165°, der zu einem Elektrophil ca. 100°.^[82] In der vorliegenden Struktur müssen die Iodatome sowohl nukleophilen als auch elektrophilen

Charakter aufweisen. Ausgehend von der Bindung C(1)-I(1) nimmt I(2_C) die Position eines Elektrophils ein (C(1)-I(1)⋯I(2_C) = 108.9°), während I(2_D) die Position eines Nucleophils besetzt (C(1)-I(1)⋯I(2_D) = 173.2°). Folglich gibt es Wechselwirkungen zwischen den Grenzorbitalen I(1)_{HOMO} und I(2_C)_{LUMO} sowie I(1)_{LUMO} und I(2_D)_{HOMO}. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 9 zusammengefasst.

C.6.1.2 Charakterisierung von 1,4-Diod-2,3-dihydroxybenzol (C5c)

1,4-Diod-2,3-dihydroxybenzol (C5c) ist bereits in der Literatur beschrieben.^[55] Durch Abgleich der ¹H und ¹³C NMR-Daten erfolgte die zweifelsfreie Identifizierung. Die gemessenen Werte sind im experimentellen Teil dieser Arbeit aufgeführt. Die analytischen Daten werden durch die Festkörperstruktur ergänzt.

Farblose Kristalle bilden sich durch langsames Einengen einer Essigsäureethylester-Lösung von C5c. Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten finden sich im Tabellenanhang. Die asymmetrische Einheit umfasst ein Molekül C5c, vier Moleküle bilden die monokline Elementarzelle der Raumgruppe *P*2₁/*c*. Die Kohlenstoff- und Iodatome der asymmetrischen Einheit liegen in einer Ebene. Die Schwingungsellipsoide der Sauerstoffatome, deren Zentren ebenfalls in der Ebene liegen, zeigen jedoch eine örtliche Unschärfe der Sauerstoffatome senkrecht zur Ringebene.

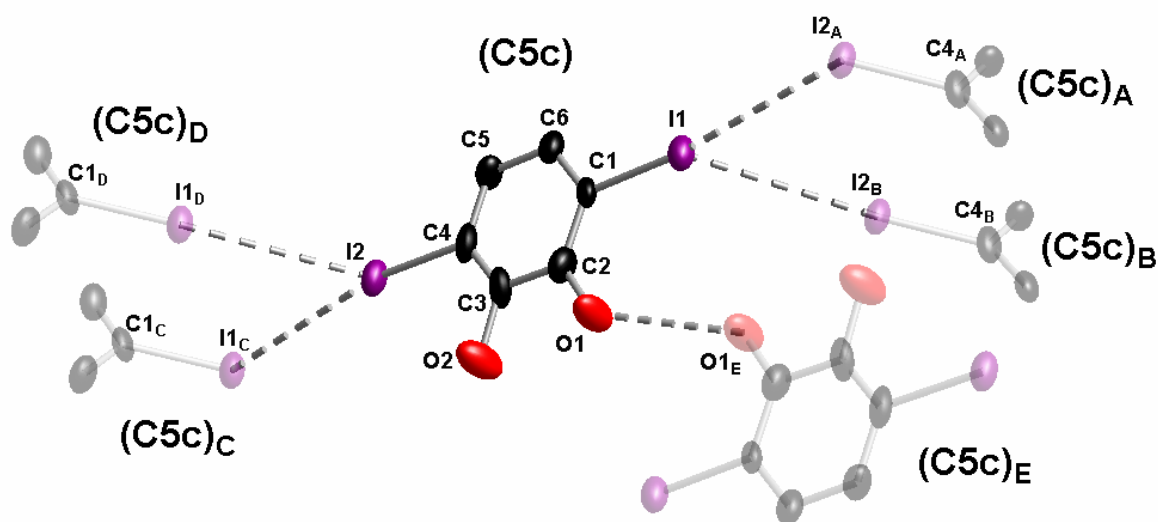


Abb. 29: Festkörperstruktur von C5c, asymmetrische Einheit hervorgehoben; die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen: (C5c)_A = (x, 1.5 - y, 0.5 + z); (C5c)_B = (x, 0.5 - y, 0.5 + z); (C5c)_C = (x, 0.5 - y, -0.5 + z); (C5c)_D = (x, 1.5 - y, -0.5 + z); (C5c)_E = (-x, 1 - y, 1 - z).

Die intermolekularen Wechselwirkungen entlang der kristallographischen *cb*-Ebene gleichen denen, die im Festkörper von C3c gefunden und in Abschnitt C.6.1.1 diskutiert wurden. Es

bildet sich ein Netzwerk aus I⋯I Kontakten mit geringfügig längeren I⋯I Abständen als bei **C3c**. Die entsprechenden Bindungslängen und -winkel von **C5c** sind in Tab. 10 zusammengefasst. Die intermolekularen Halogen-Halogen Wechselwirkungen werden durch Wasserstoffbrücken ergänzt. Da die Positionen der Sauerstoff-ständigen Wasserstoffatome anhand der vorliegenden Daten nicht ermittelt werden konnten, ist vor allem der Abstand von 2.898(15) Å zwischen den Sauerstoffatomen O(1) und O(1_E) (Abb. 29) ein Hinweis auf die Existenz von Wasserstoffbrücken im Kristallsystem. Entlang der kristallographischen *a*-Achse kommt es auf diese Weise zur Vernetzung zwischen zwei Schichten der *bc*-Ebene, deren Hydroxygruppen einander zugewandt sind (Abb. 30).

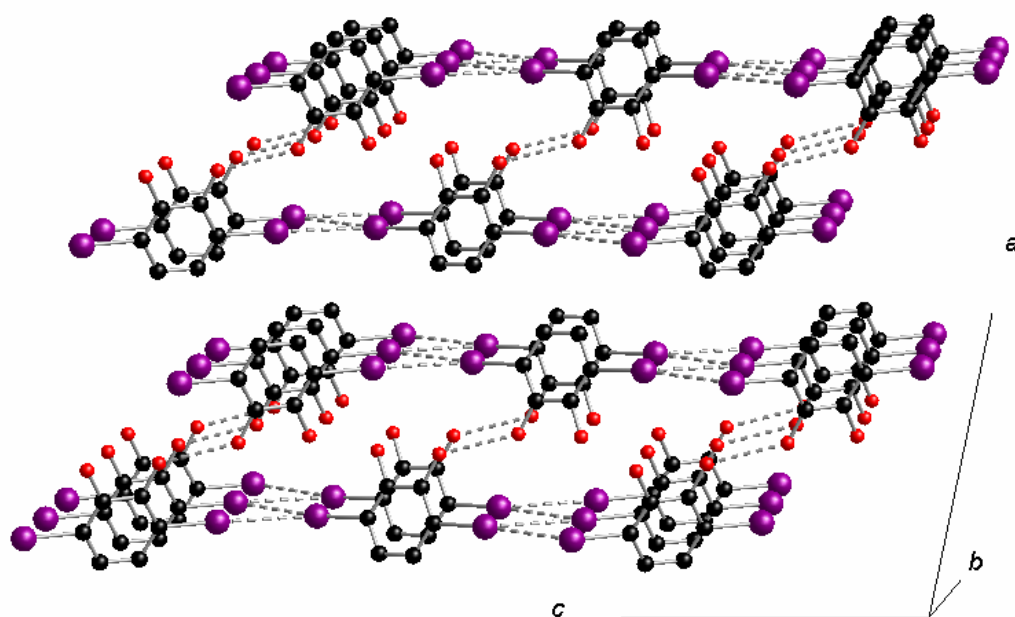


Abb. 30: Intermolekulare Wechselwirkungen im Kristallgitter von **C5c**.

	Abstände [Å]		Winkel [°]
C(1)–I(1)	2.130(11)	C(1)–I(1)⋯I(2 _A)	173.3
C(4)–I(2)	2.135(12)	C(1)–I(1)⋯I(2 _B)	119.5
O(1)⋯O(1 _E)	2.898(15)	C(4)–I(2)⋯I(1 _C)	169.2
I(1)⋯I(2 _A)	3.816	C(4)–I(2)⋯I(1 _D)	123.4
I(1)⋯I(2 _B)	3.945		
I(2)⋯I(1 _C)	3.945		
I(2)⋯I(1 _D)	3.816		

Tab. 10: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von Verbindung **C5c** im Festkörper; Symmetrioperationen: (**C5c**)_A = (x, 1.5 - y, 0.5 + z); (**C5c**)_B = (x, 0.5 - y, 0.5 + z); (**C5c**)_C = (x, 0.5 - y, -0.5 + z); (**C5c**)_D = (x, 1.5 - y, -0.5 + z); (**C5c**)_E = (-x, 1 - y, 1 - z).

C.6.1.3 Charakterisierung von Kalium[bis(1,4-diiod-2,3-benzodiolato-O,O`) borat] (K[C7c])

Ein Lösung von Kalium[bis(1,4-diiod-2,3-benzodiolato-O,O`)
borat] (K[C7c]) in Aceton-d₆ wurde NMR-spektroskopisch anhand der Kerne ¹H, ¹¹B und ¹³C untersucht. Kristalle ausreichender Qualität ermöglichten eine Bestimmung der Festkörperstruktur von K[C7c] mittels Röntgendiffraktometrie.

Das ¹H NMR-Spektrum zeigt wie erwartet lediglich ein Singulett bei $\delta = 6.71$, das durch die Protonen in Position 5 und 6 der beiden Catecholeinheiten hervorgerufen wird.

Bei $\delta = 12.5$ ($h_{1/2} = 20$ Hz) kommt im ¹¹B NMR-Spektrum das vierfach Sauerstoffsubstituierte Boratom zur Resonanz. Im Vergleich zu den Silyl-substituierten Derivaten ist das Signal um $\Delta\delta = -1.5$ bis -3.4 zu hohem Feld hin verschoben.

K[C7c] ergibt drei Signale im ¹³C NMR-Spektrum, die sich aufgrund stark unterschiedlicher chemischer Verschiebungen und Intensitäten leicht zuordnen lassen. Das Signal der Iodsubstituierten Kohlenstoffatome zeigt die weiteste Hochfeldverschiebung mit $\delta = 73.9$ und fällt in den Bereich, der für die entsprechenden Kohlenstoffatome bei den Vorstufen C3c und C5c ermittelt wurde. Mit $h_{1/2} \approx 10$ Hz ist das Signal recht breit und somit die Intensität sehr schwach, was bei den Vorstufen nicht beobachtet wurde. Die Verbreiterung wird möglicherweise durch eine Quadrupolkopplung erzeugt, da Iod einen Kernspin von 5/2 besitzt (Isotopenhäufigkeit ¹²⁷I = 100 %). Das eine skalare ¹J_{IC}-Kopplung die Verbreiterung hervorruft ist unwahrscheinlich, da diese in einem vergleichbaren System (C₆H₅I) ¹J_{IC} = 145 Hz beträgt und erst durch ein spezielles Pulsprogramm zu beobachten ist.^[83] Die intensitätsstärkste Resonanz bei $\delta = 129.5$ ist C(5,6) zuzuordnen. Das Signal der Sauerstoffsubstituierten Kohlenstoffatome C(2,3) erscheint im erwarteten Bereich bei $\delta = 154.1$.

Verbindung K[C7c] bildet farblose Kristalle durch Aufkonzentrieren einer Aceton Lösung. Im Tabellenanhang finden sich Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten. Die orthorhombische Elementarzelle (Raumgruppe *Ccca*) beinhaltet vier Formeleinheiten K[C7c]. Die asymmetrische Einheit umfasst ein Viertel einer Formeleinheit K[C7c] und entspricht den in Abb. 31 beschrifteten Atomen (ohne Index). Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tab. 11 zusammengefasst. Die Atome C(1), C(2), C(3), O(1) und B(1) liegen in einer Ebene (siehe Torsionswinkel in Tab. 11). Da der Rest des Moleküls durch Symmetrieoperationen erzeugt wird, müssen die bicyclischen Fragmente planar sein. Die Iodsubstituenten nehmen Positionen außerhalb der jeweiligen Ebene ein und stehen *trans* zueinander (I(1)-C(2)-COG[C(1-3)(C1A-3A)] = 178.1°). Wie bei den bereits beschriebenen Festkörperstrukturen

von Catecholborat-Anionen ist aufgrund des fünfgliedrigen Ringes die tetraedrische Umgebung des Boratoms B(1) entsprechend verzerrt. Die Catecholeinheiten des spirocyclischen Systems weichen um ca. 3° von der ideal orthogonalen Anordnung ab und sind um 86.8° gegeneinander verdreht. Das K^+ -Gegenion ist fehlgeordnet und nimmt in einer statistischen Verteilung die Positionen K(1) und K(1') ein, von denen aus es an das Sauerstoffatom O(1) koordiniert. Weiterhin gibt es einen Kontakt zwischen I(1) und K(1) (bzw. K(1')) mit einem Abstand von $3.845(20) \text{ \AA}$ (bzw. $3.395(1) \text{ \AA}$).

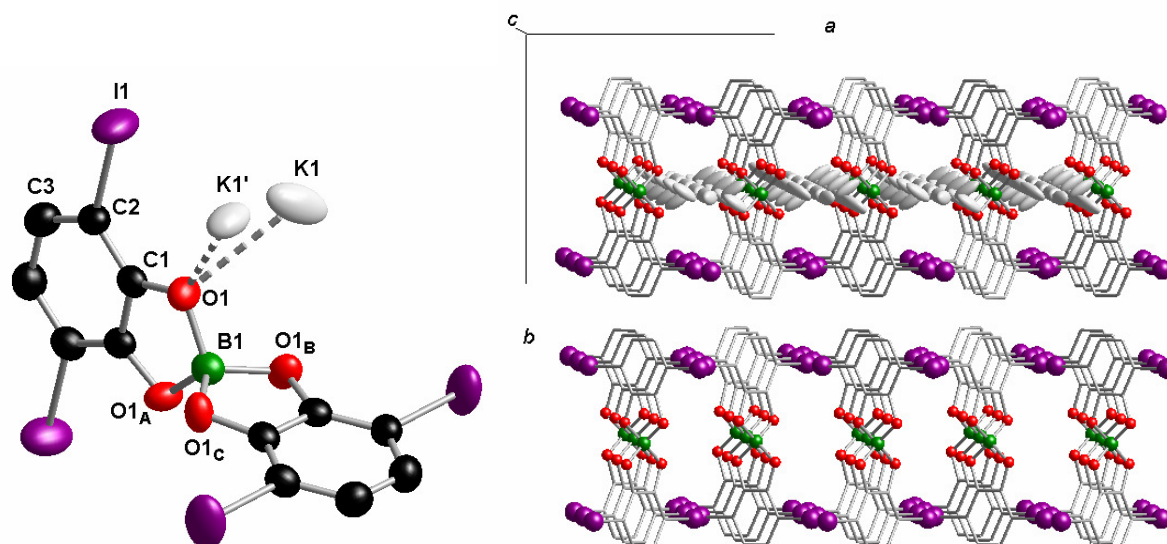


Abb. 31: Links: Festkörperstruktur von $K[C7c]$, asymmetrische Einheit ohne Index nummeriert; die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperationen: A = $(-x, y, 0.5 - z)$; B = $(-x, 0.5 - y, z)$; C = $(x, 0.5 - y, 0.5 - z)$. **Rechts:** Packung der Moleküle im Kristallverbund, die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die obere Schicht zeigt die Anordnung von K^+ -Ionen im Kristall, in der unteren Schicht sind die K^+ -Ionen zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Anionen orientieren sich mit der Achse, die sich durch die Schnittgerade der beiden Spiegelebenen ergibt, parallel zur kristallographischen b -Achse und bilden in der ac -Ebene Schichten. Betrachtet man lediglich die Boratome der Moleküle, erkennt man entlang der b -Achse eine ABAB Schichtfolge, ähnlich einer hexagonal dichtesten Kugelpackung. Innerhalb einer Schicht finden sich Kavitäten, die durch die Iodatome in Richtung der b -Achse begrenzt werden (Abb. 31 rechts; untere Schicht). Intermolekulare $I \cdots I$ Kontakte wie bei den Verbindungen $C3c$ und $C5c$ werden jedoch nicht gebildet. Der kürzeste $I \cdots I$ Abstand beträgt $4.294(2) \text{ \AA}$ und ist somit deutlich länger als die Summe der van-der-Waals Radien zweier Iodatome (3.96 \AA). Die Hohlräume, die durch die anionischen Borzentren und die begrenzenden Iodatome sehr elektronenreich sind, beherbergen K^+ -Ionen, die sich statistisch auf die möglichen Positionen K(1) und K(1') verteilen (Abb. 31 rechts; obere Schicht).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
C(1)–O(1)	1.352(13)	O(1)–B(1)–O(1 _A)	104.5(6)
C(2)–I(1)	2.088(11)	O(1)–B(1)–O(1 _B)	110.9(6)
O(1)···K(1)	2.87(2)	O(1)–B(1)–O(1 _C)	113.1(6)
O(1)···K(1')	2.480(7)	C(2)–C(1)–O(1)–B(1)	179.3(9)
K(1)···I(1)	3.84(2)	C(3)–C(2)–C(1)–O(1)	179.8(10)
K(1')···I(1)	3.395(1)	O(1)–C(1)–C(2)–I(1)	2.4(16)

Tab. 11: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von Verbindung **K[C7c]** im Festkörper; Symmetrioperationen: A = (-x, y, 0.5 - z); B = (-x, 0.5 - y, z); C = (x, 0.5 - y, 0.5 - z).

C.6.1.4 Charakterisierung von Triethylammonium[bis(1,4-diiod-2,3-benzodiolato-O,O')borat] (HNEt₃[C7c])

Die Charakterisierung erfolgte NMR-spektroskopisch an einer Aceton-d₆ Lösung von Triethylammonium[bis(1,4-diiod-2,3-benzodiolato-O,O')borat] **HNEt₃[C7c]** mittels der Kerne ¹H, ¹¹B und ¹³C. Kristalle ausreichender Qualität ermöglichten eine Bestimmung der Festkörperstruktur von **HNEt₃[C7c]** mittels Röntgendiffraktometrie.

Die NMR-Spektren aller untersuchten Kerne gleichen den Spektren von **K[C7c]**. Hinzu kommen jedoch die Signale des Triethylammonium-Kations im ¹H ($\delta = 1.37$ (t, 9 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, HN(CH₂CH₃)₃), 3.35 (q, 6 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, HN(CH₂CH₃)₃) und ¹³C NMR-Spektrum ($\delta = 10.4$ (HN(CH₂CH₃)₃), 48.8 (HN(CH₂CH₃)₃)).

HNEt₃[C7c] kristallisiert aus einem Diffusionsansatz bestehend aus einer gesättigten THF-Lösung, die mit Diethylether überschichtet wurde. Im Tabellenanhang finden sich Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten. Die asymmetrische Einheit (Abb. 32) entspricht einer Formeleinheit **HNEt₃[C7c]**, die trikline Elementarzelle der Raumgruppe $P\bar{1}$ beinhaltet zwei dieser Einheiten.

Die Catecholat-Fragmente (C(1-6)O(1-2)) und (C(11-16)O(3-4)) sind planar und definieren jeweils eine Ebene, die im Winkel von 88.6° zueinander stehen. Die Iodsubstituenten sind um bis zu 5° aus den Ebenen ausgelenkt, das verbrückende Boratom B(1) liegt in der Ebene (C(11-16)O(3-4)), aber deutlich außerhalb der Ebene (C(1-6)O(1-2)), so dass der Fünfring (C(1)C(6)O(1)O(2)B(1)) eine *envelope*-Konformation annimmt. Die Torsionswinkel sind in Tab. 12 aufgeführt, Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 14 zusammengefasst. Über das N-ständige Proton H(1) bildet das HNEt₃⁺-Kation eine Wasserstoffbrücke zu O(1) mit einer Länge von 2.23 Å und einem Bindungswinkel N(1)-H(1)···O(1) von 161.8° (siehe Tab. 13).

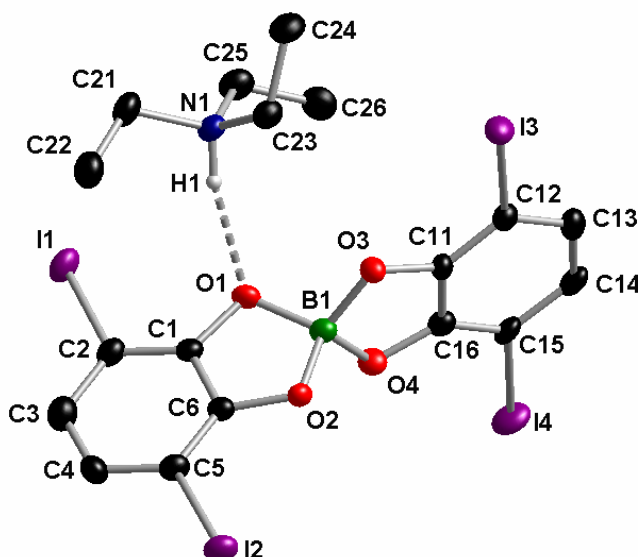


Abb. 32: Festkörperstruktur von $\text{HNEt}_3[\text{C7c}]$, asymmetrische Einheit; nur das N-ständige Wasserstoffatom (mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert) ist zur besseren Übersicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Torsionswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
O(1)-B(1)-O(2)-C(6)	14.1(7)	I(1)-C(2)-C(1)-C(6)	-179.6(5)
O(2)-B(1)-O(1)-C(1)	-14.6(7)	I(2)-C(5)-C(6)-C(1)	-175.0(5)
O(3)-B(1)-O(4)-C(16)	0.5(7)	I(3)-C(12)-C(11)-C(16)	175.9(5)
O(4)-B(1)-O(3)-C(11)	0.3(7)	I(4)-C(15)-C(16)-C(11)	175.9(5)

Tab. 12: Torsionswinkel [°] von Verbindung $\text{HNEt}_3[\text{C7c}]$ im Festkörper.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(1)	0.93	2.23	3.126(8)	161.8

Tab. 13: Abstand [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrücke in der Elementarzelle von Verbindung $\text{HNEt}_3[\text{C7c}]$.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
B(1)-O(1)	1.506(9)	O(1)-B(1)-O(2)	104.3(5)
B(1)-O(2)	1.485(9)	O(1)-B(1)-O(3)	111.6(6)
B(1)-O(3)	1.470(10)	O(1)-B(1)-O(4)	111.9(6)
B(1)-O(4)	1.497(9)	O(2)-B(1)-O(4)	110.9(6)
		O(3)-B(1)-O(2)	113.2(6)
		O(3)-B(1)-O(4)	105.1(6)

Tab. 14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung $\text{HNEt}_3[\text{C7c}]$ im Festkörper.

C.6.1.5 Charakterisierung von 1,2-Diallyloxybenzol (C1d)

1,2-Di(allyloxy)benzol^[84] (**C1d**) ist literaturbekannt und wurde durch den Vergleich der ¹H und ¹³C NMR-Daten zweifelsfrei identifiziert. Die gemessenen Werte sind im experimentellen Teil dieser Arbeit aufgeführt.

C.6.1.6 Charakterisierung von 3,6-Diallyl-1,2-dihydroxybenzol (C5d)

3,6-Diallyl-1,2-dihydroxybenzol^[78, 85] (**C5d**) ist literaturbekannt, die NMR-spektroskopischen Daten sind jedoch nicht verfügbar und werden an dieser Stelle ergänzt.

Durch eine Simulation des ¹H NMR-Spektrums konnten alle Kopplungskonstanten ermittelt und eine eindeutige Zuordnung der Signale getroffen werden. Im Folgenden wird die Nomenklatur aus Abb. 33 für das allylische Spinsystem verwendet: $\delta = 3.40$ (ddd, 4 H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7, 1.5 Hz, H_A), 5.14 (ddt, 2 H, ²J_{HH} = 1.8 Hz, ³J_{HH} = 10.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, H_C), 5.17 (ddt, 2 H, ²J_{HH} = 1.8 Hz, ³J_{HH} = 17.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, H_D), 6.02 (ddt, 2 H, ³J_{HH} = 17.1, 10.0, 6.4 Hz, H_B). Die Protonen H_C und H_D lassen sich durch die ³J_{HH}-Kopplungskonstanten unterscheiden, da die *trans*-Kopplung einen größeren Wert als die *cis*-Kopplung besitzt. Die Protonen der Hydroxy-Substituenten und des Aromaten ergeben je ein Singulett mit einem Integral von 2 H bei $\delta = 5.40$ und 6.64.

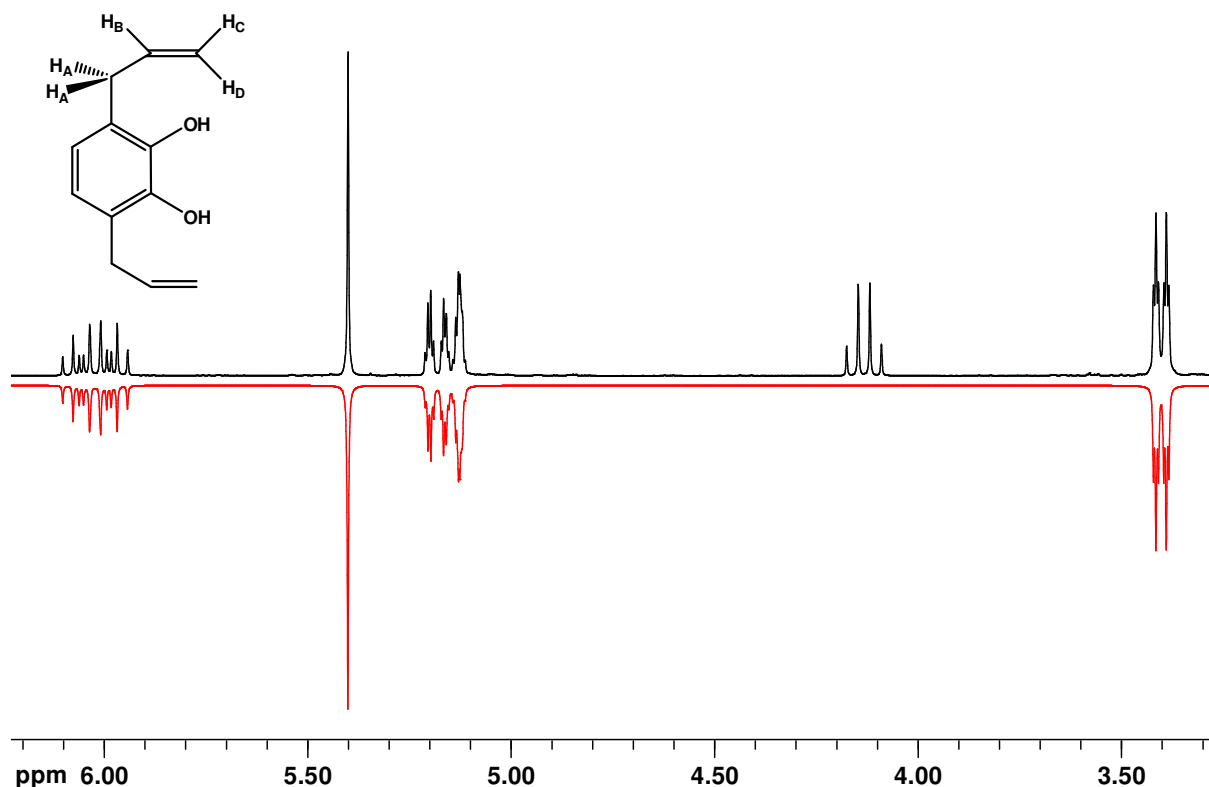


Abb. 33: Ausschnitt des ¹H NMR-Spektrums (CDCl₃, 250.13 MHz) von **C5d** (schwarz), sowie die Simulation^[57] (rot). Das Quartett bei $\delta = 4.13$ wird durch Reste von Essigsäureethylester hervorgerufen.

Die Zuordnung der Signale im ^{13}C NMR-Spektrum erfolgte durch einen Vergleich mit ^{13}C NMR-Daten von *ortho*-Allylphenol^[58]. Die Kohlenstoffatome der ringständigen CH_2 -Gruppen der Allylsubstituenten kommen bei $\delta = 34.8$ zur Resonanz, während die endständigen eine Verschiebung von $\delta = 116.2$ aufweisen. Das Signal der allylischen CH-Gruppen erscheint bei $\delta = 136.6$. Die Kohlenstoffatome des aromatischen Rings ergeben Resonanzen bei $\delta = 121.4$ (C(4,5)), 124.0 (C(3,6)) und 142.2 (C(1,2)).

C.6.1.7 Charakterisierung von Triethylammonium[bis(3,6-diallyl-1,2-benzodiolato-O,O`)-borat] ($\text{HNEt}_3[\text{C7d}]$)

Eine Lösung von Triethylammonium[bis(3,6-diallyl-1,2-benzodiolato-O,O`)-borat] ($\text{HNEt}_3[\text{C7d}]$) in CDCl_3 wurde anhand der Kerne ^1H , ^{11}B und ^{13}C NMR-spektroskopisch untersucht. Massenspektrometrische Untersuchungen (ESI MS) bestätigen den Strukturvorschlag.

Das ^1H NMR-Spektrum ähnelt dem Spektrum des freien Catechol-Liganden **C5d**. Allgemein ist eine Verlagerung der Signale zu hohem Feld zu erkennen ($\Delta\delta = -0.02$ bis -0.15). Das Signal der Hydroxygruppen von **C5d** ist nicht mehr im Spektrum vorhanden. Hinzu kommen die Resonanzen der Protonen des HNEt_3^+ -Kations bei $\delta = 1.17$ (t, 9 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 2.94 (q, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$) und 9.00 (br, ca. 1 H, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$). Die Kopplungskonstanten und Verschiebungen der allylischen Protonen wurden wiederum durch eine Simulation^[57] ermittelt; es liegt die gleiche Nomenklatur wie bei Verbindung **C5d** zugrunde: $\delta = 3.36$ (ddd, 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8, 1.5$ Hz, H_A), 5.02 (ddt, 4 H, $^2J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, H_C), 5.08 (ddt, 4 H, $^2J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H_D), 6.00 (ddt, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 17.1, 10.0, 6.5$ Hz, H_B). Das Singulett der aromatischen Protonen erscheint bei $\delta = 6.49$ (4 H).

Bei einer Verschiebung von $\delta = 14.2$ ($h_{1/2} = 35$ Hz) erscheint die Resonanz des vierfach Sauerstoff-koordinierten Boratoms von Verbindung $\text{HNEt}_3[\text{C7d}]$ im ^{11}B NMR-Spektrum und liegt somit im erwarteten Bereich.

Das ^{13}C NMR-Spektrum zeigt die erwartete Anzahl von acht Signalen, die wiederum durch den Vergleich mit dem Referenzsystem *ortho*-Allylphenol zugeordnet werden. Ein HSQC NMR-Experiment steht im Einklang mit der getroffenen Zuweisung. Die ^{13}C Kerne der Allylsubstituenten kommen bei $\delta = 33.3$ (C_A), 115.2 (C_C) und 137.4 (C_B) zur Resonanz. Die Kohlenstoffatome im aromatischen Ring ergeben Signale bei $\delta = 118.3$ (C(3,6)), 119.1 (C(4,5)) und 148.1 (C(1,2)). Die Resonanzen des HNEt_3^+ -Kations liegen im üblichen Bereich bei $\delta = 8.3$ ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$) und 45.7 ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$).

Bei $M/z = 387.2$ (100 %) ist im ESI Massenspektrum (Abb. 34) das Signal des $[\text{C7d}]^-$ -Anions zu erkennen. Wie bei den silylierten Derivaten ist auch hier das H_2O - ($M/z = 405.1$, 10.0 %) und in geringen Spuren das MeOH-Addukt ($M/z = 419.2$, 2.1 %) nachzuweisen. Hinzu kommen die Signale der Fragmente (3,6-Diallyl-1,2-benzodiolato-O, O^{\prime})borat bei $M/z = 224.9$ (13.0 %) und $[\text{M}(\text{C5d} - \text{H}^+)]$ bei $M/z = 188.8$ (49.0 %).

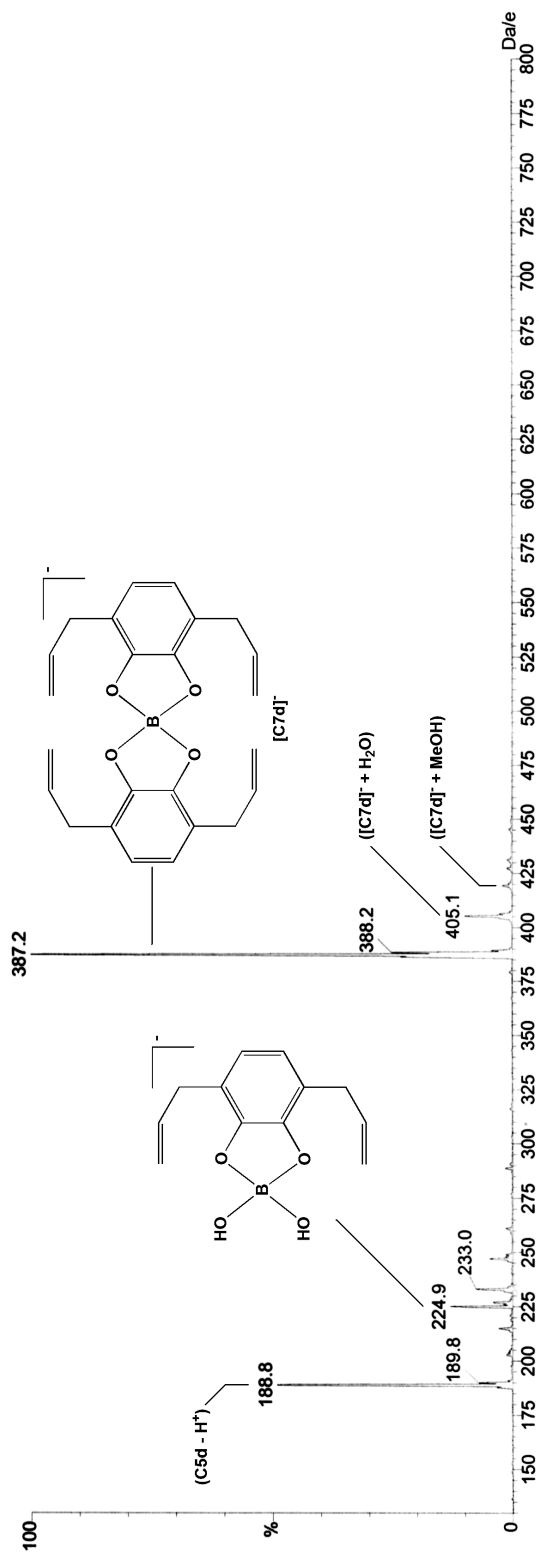


Abb. 34: ESI MS-Spektrum von $\text{HNEt}_3[\text{C7d}]$.

C.7 Graphischer Anhang

C.7.1 Übersicht der schematischen Bezeichnungen der hergestellten Verbindungen

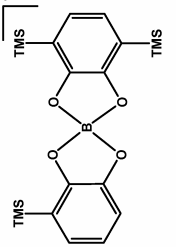
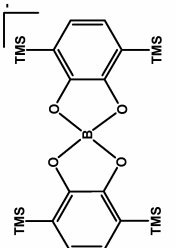
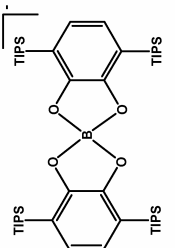
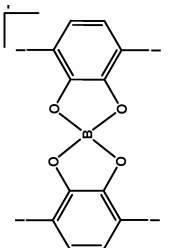
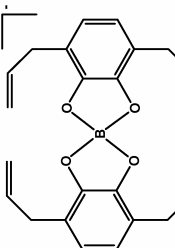
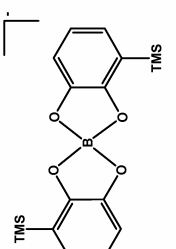
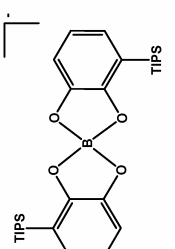
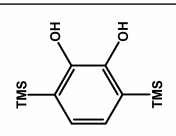
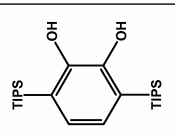
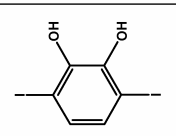
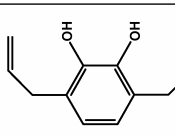
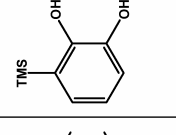
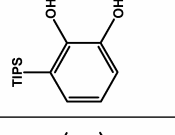
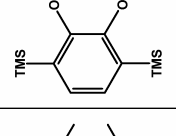
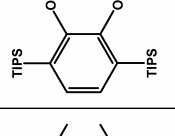
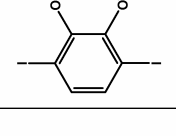
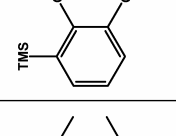
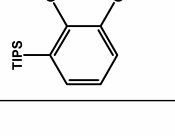
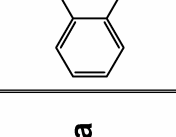
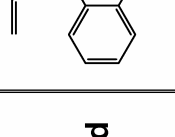
	8				
	7				
	6				
	5				
	4				
	3				
	2				
	1				
C		a	b	c	d

Abb. 35: Übersicht über die schematische Bezeichnung der hergestellten Verbindungen.

C.7.2 Übersicht über die ^{13}C NMR-Verschiebungen der *ortho*-silylierten Verbindungen

C.7.2.1 TMS-Derivate (CXa)

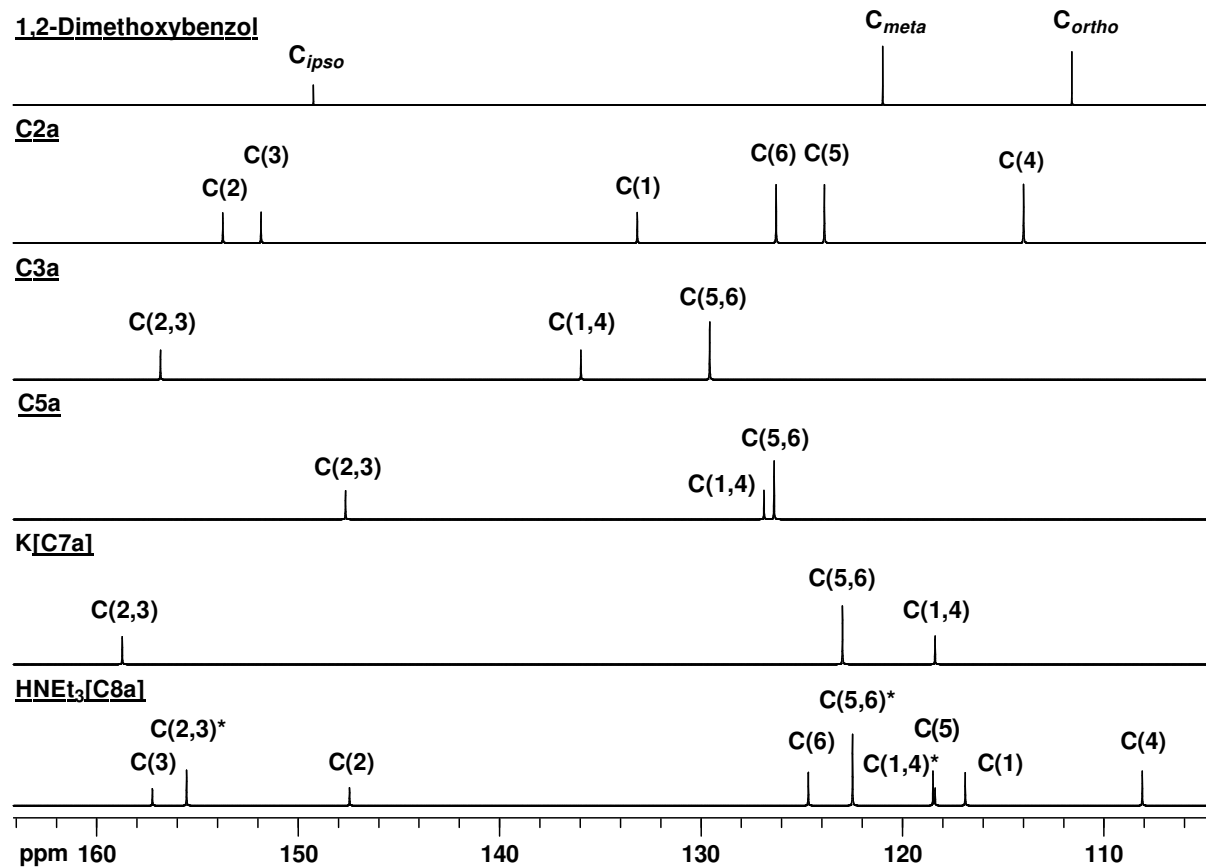


Abb. 36: Schematische Darstellung der ^{13}C NMR-Verschiebungen im aromatischen Bereich der TMS-substituierten Catecholderivate. Zum besseren Verständnis werden die Kohlenstoffatome von 1,2-Dimethoxybenzol mit C_{ipso} (C(1,2)), C_{ortho} (C(3,6)) und C_{meta} (C(4,5)) bezeichnet (vgl. Kapitel C.3).

C.7.2.2 TIPS-Derivate (CXb)

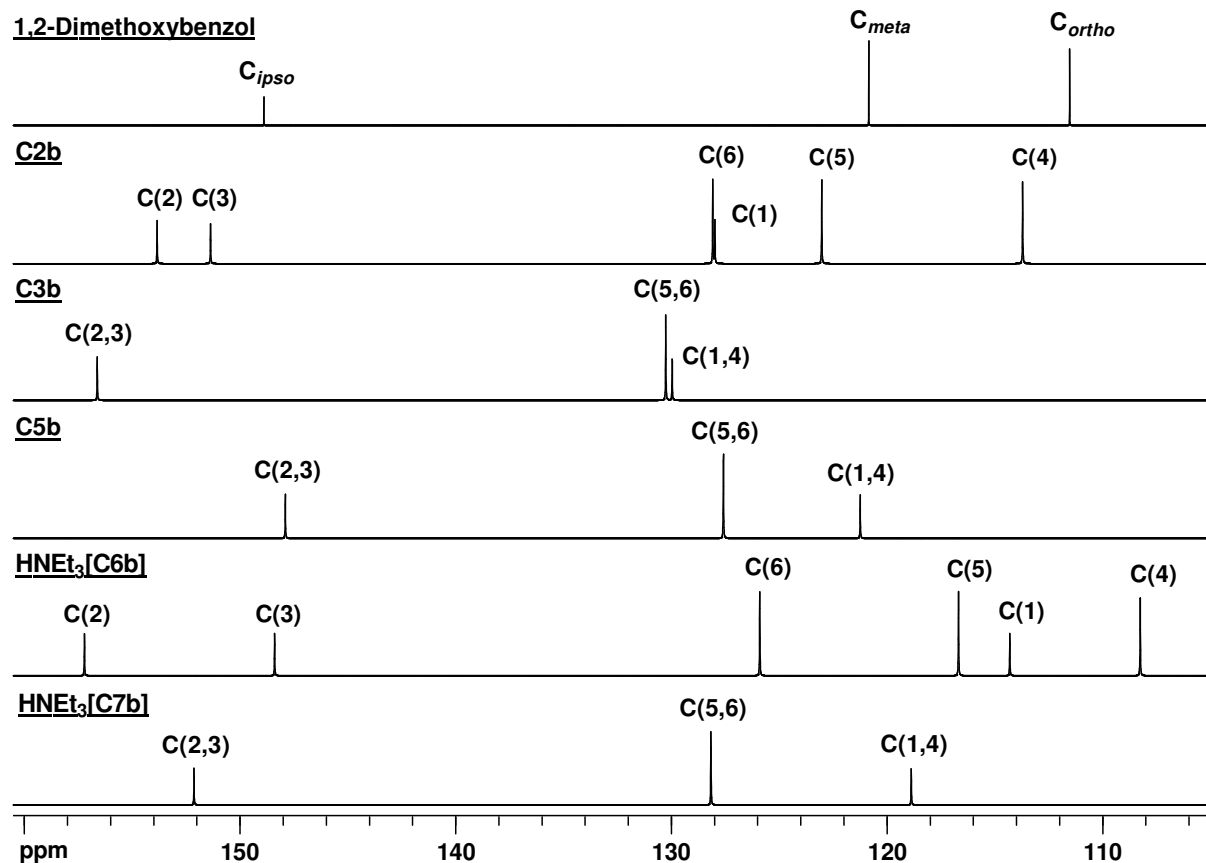


Abb. 37: Schematische Darstellung der ^{13}C NMR-Verschiebungen im aromatischen Bereich der TIPS-substituierten Catecholderivate. Zum besseren Verständnis werden die Kohlenstoffatome von 1,2-Dimethoxybenzol mit C_{ipso} ($\text{C}(1,2)$), C_{ortho} ($\text{C}(3,6)$) und C_{meta} ($\text{C}(4,5)$) bezeichnet (vgl. Kapitel C.3).

D Tetrakis(trialkylsilylethynyl)borate

D.1 Tetraethynylborate

Die Substanzklasse der Tetraethynylborate ($[\text{B}(\text{C}\equiv\text{CH})_4]^-$, TEB) wurde 1956 von Krüerke^[86] und Sazonova et al.^[87] unabhängig voneinander in die Literatur eingeführt. Der Großteil der folgenden Arbeiten stammt aus dem Russischsprachigen Raum und ist nur vereinzelt zugänglich. In der spärlichen Literatur zu dieser Stoffklasse werden zwei generelle Routen zur Darstellung beschrieben, in denen Acetylide $\text{M}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ oder MgCl) mit (i) Bortrihalogeniden BX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) oder (ii) Borsäureestern $\text{B}(\text{OR})_3$ zur Reaktion gebracht werden.^[88] Bei der Umsetzung von $\text{B}(\text{OR})_3$ mit Ethynylgrignard-Verbindungen benötigt man jedoch eine deutlich höhere Reaktionstemperatur, da die Reaktion sonst auf Zwischenstufen zum Erliegen kommt.^[88] Auch wird eindringlich auf die (Explosions-)Gefahren hingewiesen, die bei Arbeiten mit Acetylderivaten bzw. Acetyliden bestehen. Besonders die Isolierung bestimmter Acetylide wie $\text{NaC}\equiv\text{CNa}$ sollte vermieden werden.^[88] Im Fall des $\text{Na}[\text{B}(\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$ wird eine explosionsartige Zersetzung bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ erwähnt.^[88]

Gusev et al. gelang es, Ammonium- und Hydrazonium-Salze der TEBs darzustellen und zu kristallisieren.^[89, 90] Abb. 38 zeigt einen Ausschnitt aus dem Kristallgitter von $\text{N}_2\text{H}_5[\text{B}(\text{C}\equiv\text{CH})_4] \times \text{N}_2\text{H}_4$.

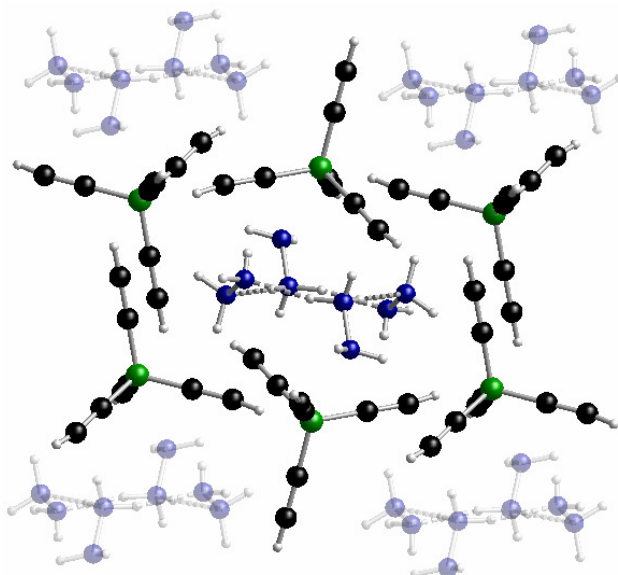


Abb. 38: Ausschnitt aus dem Kristallgitter von $\text{N}_2\text{H}_5[\text{B}(\text{C}\equiv\text{CH})_4] \times \text{N}_2\text{H}_4$.^[90] N-H $\cdots\pi$ Wechselwirkungen sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

Die $[\text{TEB}]^-$ -Anionen bilden eine Kavität, in der sich je zwei N_2H_5^+ -Kationen und N_2H_4 Moleküle einlagern, die über Wasserstoffbrücken aggregiert sind. Weiterhin bestehen

Wechselwirkungen zwischen den N-ständigen Protonen und den π -Systemen der Dreifachbindungen der Alkinyne.^[90]

Eine Reihe von Ni(II)-Komplexen mit tetradentaten offenen und cyclischen Tetraamin-Chelatliganden wurden durch Kukina et al. dargestellt.^[91-93] Als Gegenionen fanden [TEB]⁻, Halogenide oder Perchlorat Verwendung. Der Komplex [1,4,8,11-Tetraazaundecan-nickel(II)][TEB]₂ nimmt eine für die low-spin Konfiguration bekannte quadratisch-pyramidale Geometrie an, in der ein [TEB]⁻-Anion die axiale Position besetzt. Das zweite [TEB]⁻-Gegenion zeigt keine Interaktion mit dem kationischen Komplexfragment. Außergewöhnliches koordinatives Verhalten für einen Ni(II) low-spin Komplex zeigt das cyclische Analogon [1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan-nickel(II)][TEB]₂, das in einer untypischen 4 + 2 Koordination (KZ = 6) vorliegt (Abb. 39).^[93]

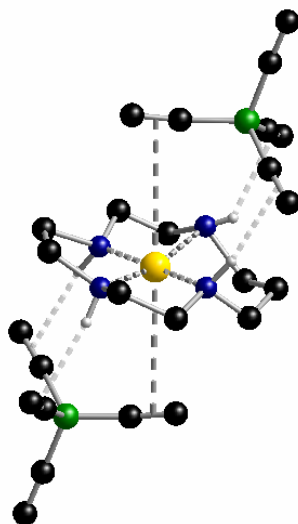
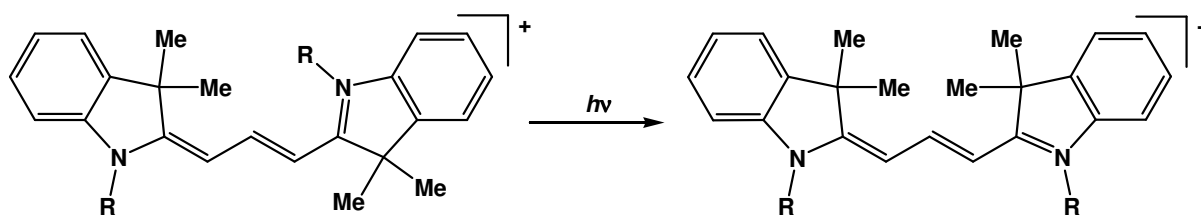


Abb. 39: Festkörperstruktur von [1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan-nickel(II)][TEB]₂^[93]; zur besseren Übersicht sind nur N-ständige Wasserstoffatome abgebildet, N-H $\cdots\pi$ Wechselwirkungen sind halbtransparent abgebildet.

Die Wechselwirkungen zwischen dem Ni(II)-Kation und den π -Systemen der axial angeordneten Ethynylgruppen sind jedoch nur schwach ausgeprägt und werden durch N-H $\cdots\pi$ Kontakte unterstützt. Eine Serie verwandter Komplexe verdeutlicht den Einfluss der Anionen auf die magnetischen Eigenschaften. Durch Variation der Gegenionen konnten Sugimoto et al. den Spin-Zustand von Ni(II)-Komplexen beeinflussen. Bei Anwesenheit von koordinierenden Anionen wie [Cl]⁻ bildeten sich oktaedrische high-spin Komplexe, während sich bei schwach koordinierenden [ClO₄]⁻-Anionen quadratisch-planare Komplexe bildeten, die diamagnetisches Verhalten zeigen und in low-spin Konfiguration vorliegen.^[94, 95] Demnach ordnet sich das [TEB]⁻-Anion in die Reihe der schwächer koordinierenden Anionen ein, so dass es sich bei dem Komplex [1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan-nickel(II)][TEB]₂ um einen Grenzfall handelt. Fraglich ist, ob die beschriebene Wechselwirkung auch in Lösung besteht.^[93]

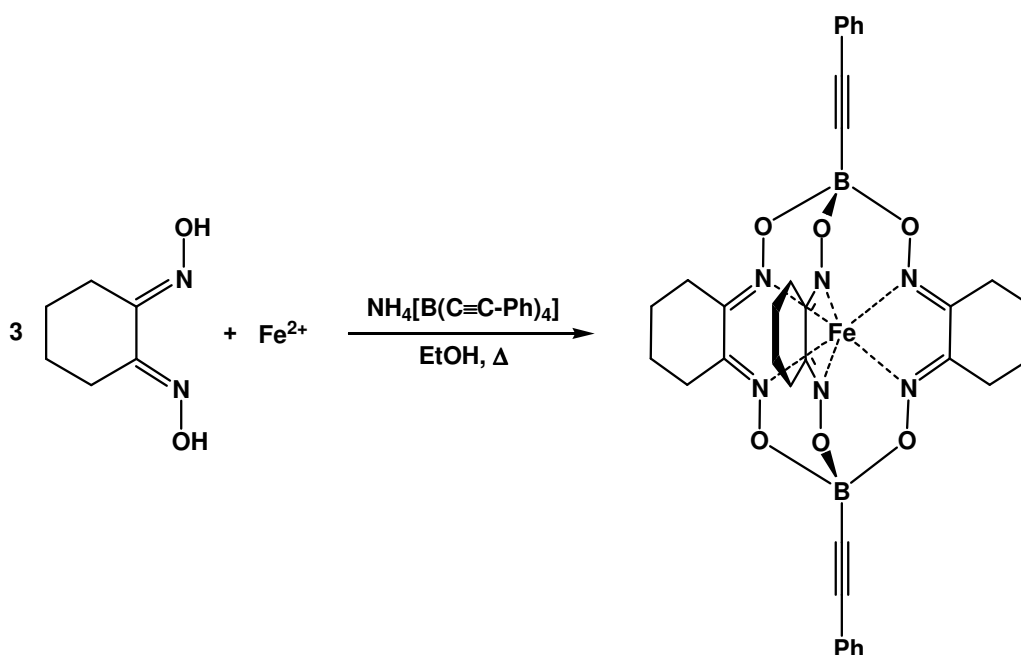
Bei Untersuchungen zur photoinduzierten *cis/trans*-Isomerisierung von kationischen Dimethylindocarbocyaninen (Schema 22) wurde ebenfalls ein Einfluss des Gegenions auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Salzes festgestellt.



Schema 22: Photoinduzierte *cis/trans*-Isomerisierung von Dimethylindocarbocyaninen (R = Me, Bn).^[96]

Durch die Ausbildung eines durchdrungenen Ionenpaares (*penetrated ion pair*)^[97] des kationischen Farbstoffes mit einem $[B(C\equiv CPh)_4]^-$ -Anion wird die Isomerisierung gehemmt.^[96, 98]

Bei einer Synthese von funktionalisierten Fe(II)-tris(dioximat) Komplexen kam das Salz $NH_4[B(C\equiv CPh)_4]$ zum Einsatz (Schema 23).^[99] Das Anion dient als verbrückendes Reagenz, das die Dioxim Liganden miteinander verbindet. Hierbei werden drei der vier Ethynylgruppen vom Anion abgespalten, der jeweils vierte Substituent bleibt im Fe(II)-Komplex erhalten. Die Reaktion ergibt gute Ausbeuten, was eine ausreichend hohe Reaktivität des Anions voraussetzt.



Schema 23: Darstellung von $FeN_3(BC\equiv CPh)_2$; (Nx = Nioxim, Cyclohexan(1,2)dioxim).^[99]

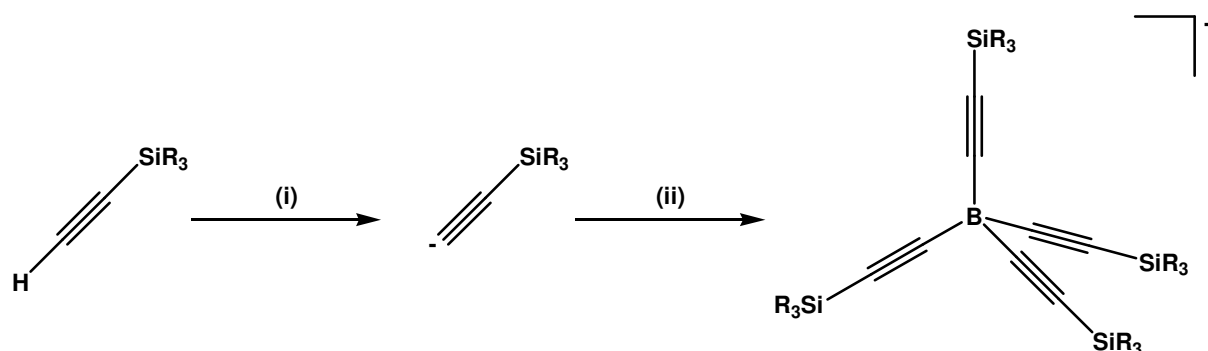
Praktische Anwendungen der $[TEB]^-$ -Anionen finden sich in der Patentliteratur. Beispielsweise lassen sich ihre Silbersalze als Bestandteile von photothermographischen Materialien verwenden.^[100] Ein weiteres Patent umfasst den Einsatz von Alkalimetallsalzen der Ethynylborate in festen Lösungen zur Anwendung in elektrochemischen

Generatoren/Batterien.^[101] Die Salze der Ethynylborate fungieren hier als Leitsalze in einer makromolekularen Matrix, die als trennende Schicht zwischen den Kompartimenten der elektrochemischen Zellen liegt.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, neuartige Derivate der Ethynylborate darzustellen, die eine bessere Löslichkeit, sowie eine schwächere Koordinationsneigung als die bislang bekannten Vertreter aufweisen. Trialkylsilyl-substituierte Acetylderivate wurden als Ausgangsmaterialien verwendet, da die Silylgruppen die Möglichkeit bieten, den sterischen Anspruch variabel zu gestalten und so das anionische Zentrum sowie die Mehrfachbindungen der Ethynylgruppen nach Bedarf abzuschirmen. Nach außen hin wird eine stark hydrophobe Oberfläche der Umgebung präsentiert, was zusätzlich einen positiven Einfluss auf die Löslichkeit dieser [TEB]-Salze in unpolaren organischen Medien bewirkt. Die neue Verbindungsklasse, sowie ihre Anwendung in der Elektrochemie oder als Bestandteil von Cokatalysatoren in der Metallocen-basierten Olefinpolymerisation, sind in einem Patent zusammengefasst.^[102]

D.2 Synthesestrategie

Die Synthese der Tetrakis(trialkylsilylethynyl)borate lässt sich in zwei Schritte unterteilen. Als Edukte dienen Trialkylsilylacetylene, die in einer ersten Reaktion deprotoniert werden. Es schließt sich die Umsetzung der Acetylids mit Bortrihalogeniden (BX_3) an, bei der sich das gewünschte Produkt bildet.



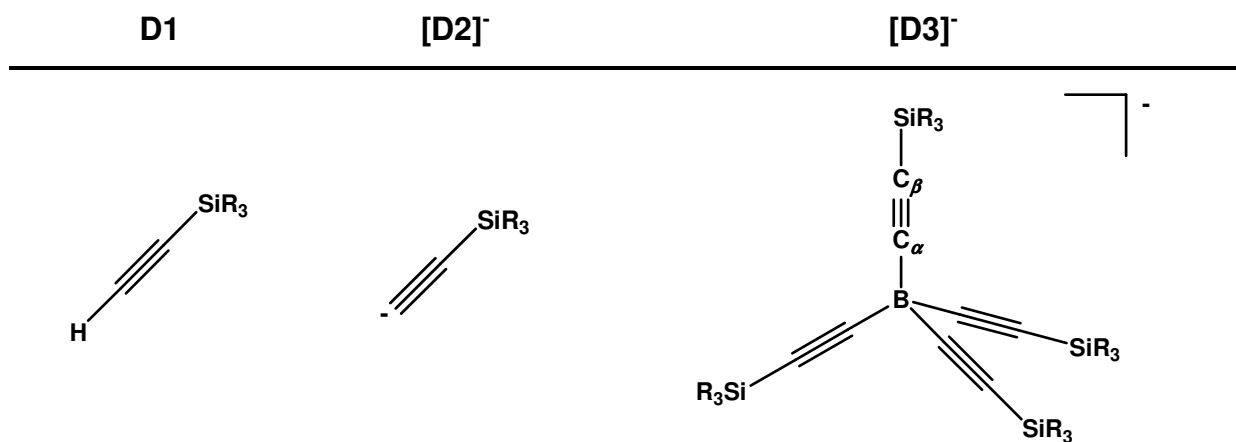
Schema 24: Synthesepfad zur Darstellung von Tetrakis(trialkylsilylethynyl)boraten: (i) Deprotonierung des Acetylderivats, (ii) Reaktion des Acetylids mit BX_3 .

D.3 Nomenklatur und schematische Bezeichnung

In diesem Kapitel werden Acetylderivate mit den Silylsubstituenten Trimethylsilyl (TMS, **a**), *Triisopropylsilyl* (TIPS, **b**) und *Triterthbutylsilyl* (TTBS, **c**) eingesetzt. Die schematischen Bezeichnungen der verwendeten Verbindungen setzen sich aus drei Teilen zusammen:

Kapitel - Reaktionsstufe - Substituent

Schema 25 gibt einen Überblick über die hergestellten Verbindungen dieses Kapitels und deren Benennung. Eine vollständige Übersicht befindet sich im graphischen Anhang dieses Kapitels (D.8.1).



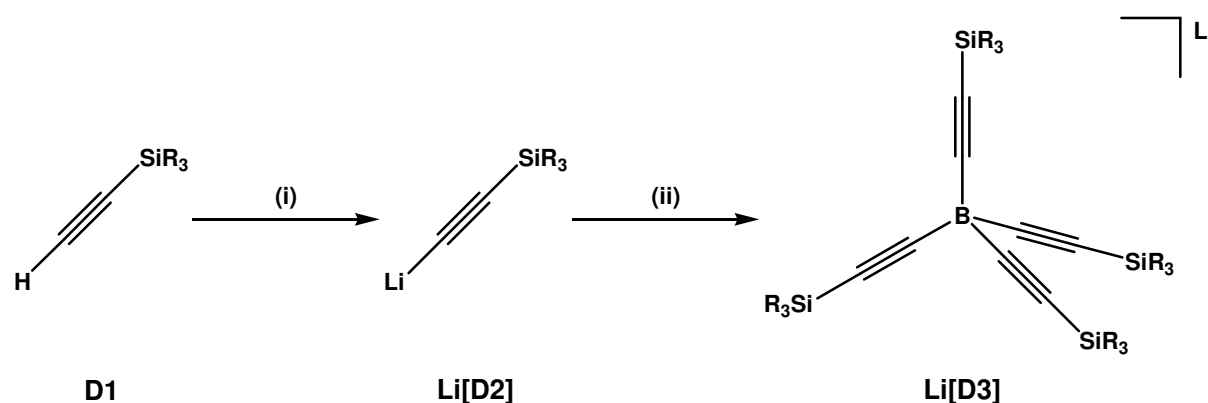
Schema 25: Verwendete schematische Bezeichnung der Reaktionsstufen.

Bei der Diskussion der NMR-Daten finden die Bezeichnungen C_α und C_β für die Positionen der Kohlenstoffatome der Ethynylsubstituenten Verwendung.

D.4 Synthese und Charakterisierung von Lithiumtetrakis(trialkylsilylethynyl)boraten

Wie in Abschnitt D.2 beschrieben, erfolgt die Synthese der Tetrakis(trialkylsilylethynyl)borate ($[B(C\equiv C-SiR_3)_4]^-$) ausgehend von Silylacetylenen. Die Derivate TMS- (**D1a**) und TIPS-Acetylen (**D1b**) sind kommerziell erhältlich, TTBS-Acetylen^[103] (**D1c**) ist literaturbekannt und wurde in Anlehnung an Arbeiten von Vaid et al. dargestellt. Die Synthese ist im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben.

In einer Eintopfsynthese erfolgt zunächst die Metallierung des Trialkylsilylacetylens mit Hilfe eines Lithiumorganyls. Die acetylidische Spezies $[D2]^-$ wird im Anschluss mit einem Viertel Äquivalent eines Borhalogenids BX_3 ($X = Cl, Br$) oder $BF_3 \cdot Et_2O$ zur Reaktion gebracht.



Schema 26: Synthese von $Li[B(C\equiv C-SiR_3)_4]$ ($R = \text{Me}$ (**a**), $i\text{-Pr}$ (**b**), $t\text{-Bu}$ (**c**)), (i) 1 eq $t\text{-BuLi}$ (in Hexan), $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, Toluol, 18 h; (ii) 0.25 eq BX_3 , $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 12 h ($X = Cl, Br$; im Fall von $X = F$ wird das Et_2O -Addukt verwendet).

Anhand der Modellverbindung $[B(C\equiv C-TMS)_4]^-$ (**D3a**) wurden zunächst die Reaktionsbedingungen optimiert, da die in der Literatur beschriebenen Metallierungs-/Deprotonierungsprotokolle für Acetylene nicht das gewünschte Ergebnis brachten. Der Einsatz von Butyllithium ($BuLi$) in etherischen Lösungsmitteln wie THF oder Et_2O resultierte stets in einem Produktgemisch, das neben **D3a** aus gemischt-substituierten Alkyl-ethynylboraten bestand (Abb. 40a). Führt man hingegen die Metallierungsreaktionen mit $n\text{-BuLi}$ in einem Toluol/Hexan Gemisch bei -78°C durch, erhält man in guter Ausbeute das gewünschte Produkt; im ^{11}B NMR-Spektrum des Rohmaterials waren allerdings noch geringe Spuren von Nebenprodukten zu erkennen (Abb. 40b). Bei der Darstellung von $Li[B(C\equiv C-TIPS)_4]$ (**Li[D3b]**) bildeten sich unter den gleichen Bedingungen vermehrt Nebenprodukte wie $Li[B(Bu)_2(C\equiv C-TIPS)_2]$ (Abb. 40c). Durch Substitution von $n\text{-BuLi}$ durch das schlechtere Nukleophil $t\text{-BuLi}$ konnte die Ausbeute so weit gesteigert werden, dass sich nahezu quantitativ **Li[D3b]** bildete (Abb. 40d).

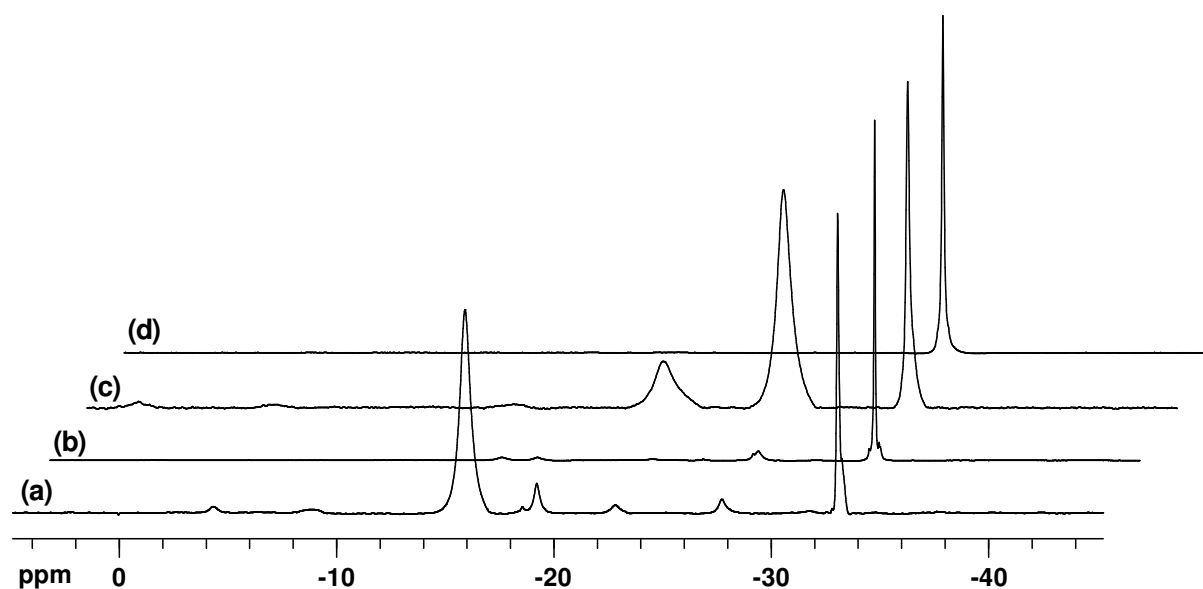


Abb. 40: ^{11}B NMR-Spektrum (C_6D_6) der Reaktionslösungen von (a) **Li[D3a]**, *n*-BuLi, THF, BCl_3 ; (b) **Li[D3a]** *n*-BuLi, Toluol, BCl_3 ; (c) **Li[D3b]**, *n*-BuLi, Toluol, BCl_3 ; (d) **Li[D3b]**, *t*-BuLi, Toluol, BCl_3 .

Als Beiprodukt entstehen drei Äquivalente LiX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) in kolloidaler Form, die sich zunächst nicht abfiltrieren ließen. Ebenso war es nicht möglich das Rohprodukt am Hochvakuum bis zur Trockene einzuengen. Es blieb ein hoch viskoses trübes Öl zurück, dessen Oberfläche an Luft umgehend eine kristalline Schicht bildete. Erst durch das Ausstreichen des Öls auf einer Glasplatte gelang es, Lösungsmittelreste vollständig abdampfen zu lassen. Nach Altern des Rohprodukts und anschließender Aufnahme in Hexan blieben die Lithiumhalogenide zum größten Teil als unlösliche Feststoffe zurück, die nun abfiltriert werden konnten. Alternativ ließen sich die Lithiumhalogenide auch durch Ausschütteln der Reaktionslösung mit H_2O entfernen. Hierbei bildete sich das Hydrat von $\text{Li}[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}_3)_4]$, das aufgrund seiner schlechteren Löslichkeit in Hexan teilweise ausfällt. Die weitere Reinigung des festen Rohprodukts erfolgte durch Extraktion mit wenig Hexan, um eine gelbliche Verunreinigung zu entfernen. Die Rekrystallisation von $\text{Li}[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}_3)_4] \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ aus Essigsäureethylester (EE) ermöglichte die Überführung des Hydrats in das Essigsäureethylester-Solvat $\text{Li}[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}_3)_4] \times 2 \text{ EE}$.

Die Verwendung von Magnesiumacetylid zur Darstellung von $[\text{TEB}]^-$ -Anionen ist ebenfalls in der Literatur beschrieben. Das Magnesiumsalz $\text{Mg}[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ ist in siedendem H_2O löslich, zersetzt sich jedoch bei Entfernen des Kristallwassers.^[88] Ähnliches Verhalten beobachtet man beim Magnesiumsalz von $[\text{D3b}]^-$. Die Metallierung des Startmaterials mit Bu_2Mg in Pentan verläuft bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ sehr schnell und ist innerhalb von 30 Minuten abgeschlossen. Auch die weitere Reaktion des Acetylids mit Borhalogeniden zu $[\text{D3b}]^-$ ist erfolgreich (NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktionslösung), beim Aufkonzentrieren

der Reaktionslösung zersetzt sich jedoch das Anion quantitativ. Ein möglicher Reaktionsweg wird in Kapitel D.6.1 besprochen.

D.4.1 Charakterisierung von Lithium[tetrakis(trimethylsilylethynyl)borat] (Li[D3a])

Die Charakterisierung des Modellsystems Lithium[tetrakis(trimethylsilylethynyl)borat] (Li[D3a]) erfolgte NMR-spektroskopisch anhand der Kerne ^1H , ^{11}B und ^{13}C . Die aufgeführten Werte beziehen sich auf das Lösungsmittel THF- d_8 . Eine massenspektrometrische Untersuchung sicherte die Ergebnisse ab.

Das ^1H NMR-Spektrum weist lediglich ein Singulett für die Protonen der TMS-Gruppen bei $\delta = 0.01$ auf.

Das tetrakoordinierte Boratom erzeugt ein scharfes Signal bei $\delta = -33.1$ ($h_{1/2} = 10$ Hz) im ^{11}B NMR-Spektrum, was mit der Verschiebung der Referenzverbindung $\text{Li}[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]^{[104]}$ in Einklang steht. Durch die $^1J_{\text{BC}}$ -Kopplung entstehen charakteristische ^{13}C Satelliten mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BC}} = 66$ Hz, was den Beobachtungen aus dem ^{13}C NMR-Spektrum entspricht.

Die Kohlenstoffatome der TMS-Substituenten ergeben im ^{13}C NMR-Spektrum eine Resonanz bei $\delta = 1.5$. Ebenso wie bei der Referenzverbindung $\text{Li}[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]^{[104]}$ sind die J_{BC} -Kopplung zu den sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen zu erkennen, die unterschiedlich stark ausgeprägt sind (Abb. 41). Das Quartett des B-ständigen Kohlenstoffatoms C_α bei $\delta = 131.5$ zeigt eine $^1J_{\text{BC}}$ -Kopplung von 66.9 Hz, die $^2J_{\text{BC}}$ -Kopplung des Signals von C_β bei $\delta = 92.5$ weist einen geringeren Wert von 12.2 Hz auf.

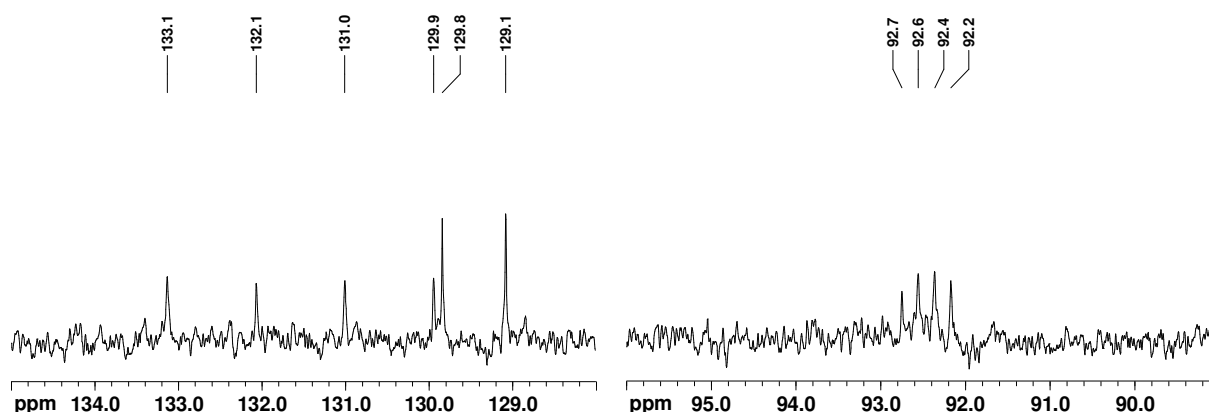


Abb. 41: Ausschnitte aus dem ^{13}C NMR-Spektrum (THF- d_8 , 62.90 MHz) von Li[D3a]; Quartett-Aufspaltung der Signale von C_α ($\delta = 131.5$, $^1J_{\text{BC}} = 66.9$ Hz) und C_β ($\delta = 92.5$, $^2J_{\text{BC}} = 12.2$ Hz). Die Resonanzen bei $\delta = 129.1$ und 129.8 werden durch Reste von Toluol in der Probe hervorgerufen.

Das ESI MS-Spektrum (Abb. 42) zeigt einen Massenpeak bei $M/z = 399.3$ (100 %), der dem Anion $[\mathbf{D3a}]^-$ entspricht. Ebenfalls sind Spuren der Nebenprodukte $[\text{BuB}(\text{C}\equiv\text{C-TMS})_3]^-$ und $[\text{Bu}_2\text{B}(\text{C}\equiv\text{C-TMS})_2]^-$ bei $M/z = 359.3$ (7 %) und 319.2 (3 %) zu erkennen.

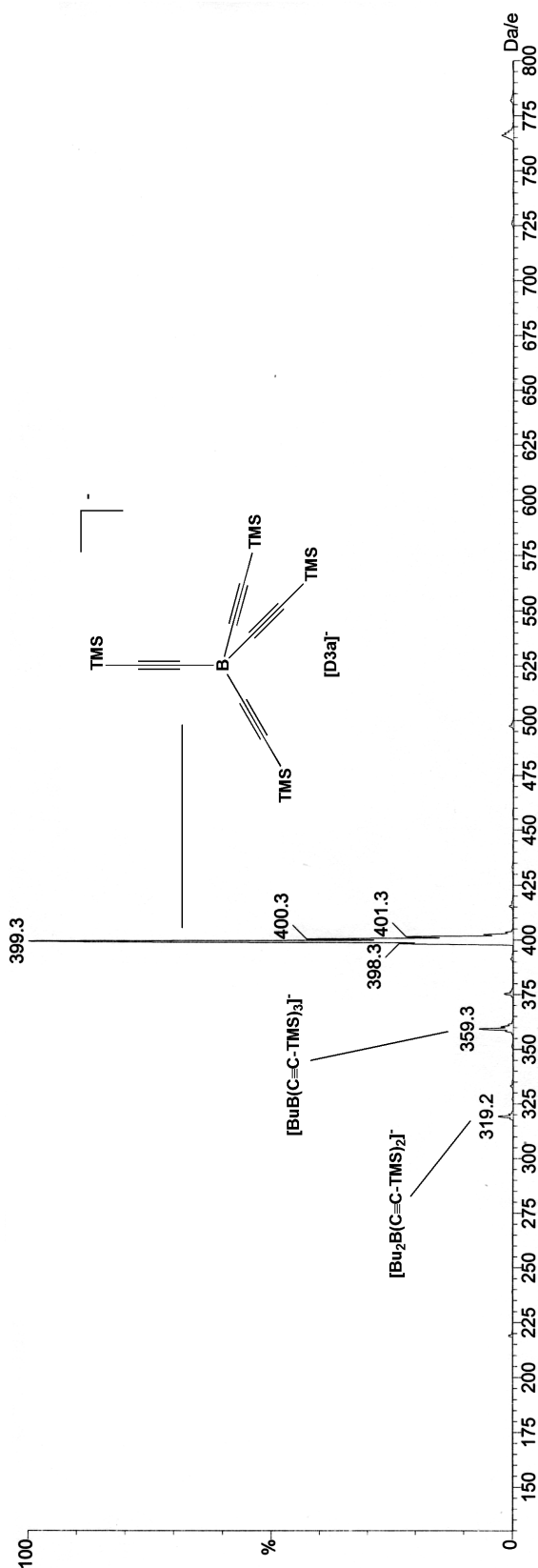


Abb. 42: ESI MS-Spektrum von $\text{Li}[\mathbf{D3a}]$.

D.4.2 Charakterisierung von Lithium[tetrakis(triisopropylsilylethynyl)borat] (Li[D3b])

Lithium[tetrakis(triisopropylsilylethynyl)borat] (Li[D3b]) wurde NMR-spektroskopisch mittels der Kerne ^1H , ^{11}B und ^{13}C identifiziert. Die hier aufgeführten Werte beziehen sich auf das Lösungsmittel C_6D_6 . Kristalle von $\text{Li}[\text{D3b}] \times 4 \text{H}_2\text{O}$ eigneten sich für eine Röntgenstrukturanalyse. Massenspektrometrische Untersuchungen und eine Elementaranalyse bestätigen die Ergebnisse.

Das [D3b]-Anion bildet im ^1H NMR-Spektrum die für TIPS-Gruppen charakteristischen Multipletts: Die Protonen der Methylsubstituenten ergeben ein Dublett bei $\delta = 1.21$ (72 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz) mit Dacheffekt in Richtung des Multipletts bei $\delta = 1.07$ (12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), das durch die Protonen der Si-ständigen CH-Gruppen hervorgerufen wird. In Gegenwart von Essigsäureethylester ($\text{Li}[\text{D3b}] \times 2 \text{EE}$, Abb. 43) sind geringe Abweichungen bis zu $\Delta\delta = 0.02$ ($\delta = 1.08$ und 1.23) zu beobachten, während H_2O ($\text{Li}[\text{D3b}] \times 4 \text{H}_2\text{O}$) eine Verschiebung zu tieferem Feld um $\Delta\delta = 0.05$ ($\delta = 1.12$ und 1.25) bewirkt.

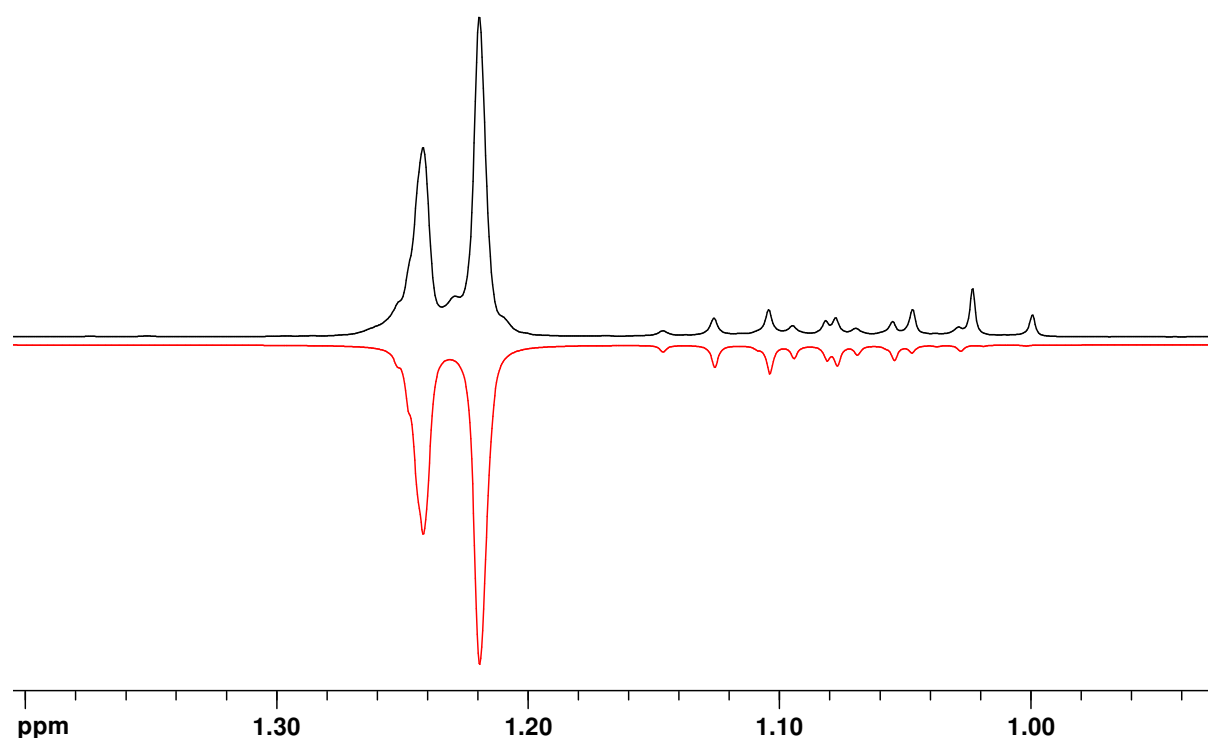


Abb. 43: Ausschnitt des ^1H NMR-Spektrums (CDCl_3 , 300.03 MHz) von $\text{Li}[\text{D3b}] \times 2 \text{EE}$ (schwarz), sowie die Simulation^[57] (rot). Das Triplet bei $\delta = 1.02$ wird durch Essigsäureethylester in der Probe hervorgerufen.

Im erwarteten Bereich des ^{11}B NMR-Spektrums erscheint bei $\delta = -33.1$ ($h_{1/2} = 5$ Hz) ein scharfes Signal. Die ^{13}C Satelliten der $^1J_{\text{BC}}$ -Kopplung ($^1J_{\text{BC}} = 66.5$ Hz) sind deutlich zu erkennen.

Im ^{13}C NMR-Spektrum von **Li[D3b]** sind vier Signale zu erwarten. Die Kohlenstoffatome der TIPS-Gruppen kommen im üblichen Bereich bei $\delta = 12.4$ ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$) und 19.2 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$) zur Resonanz. Aufgrund der J_{BC} -Kopplungen sind die Signale von C_α und C_β äußerst intensitätsschwach und nur bei sehr konzentrierten Lösungen (C_6D_6 mit ca. 5 vol% THF) und hohen Pulszahlen sichtbar (Abb. 44). Die chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten stehen mit den für die Modellverbindung **Li[D3a]** ermittelten Werten im Einklang: $\delta = 134.0$ ($^1J_{\text{BC}} = 66.5$ Hz, C_α) und $\delta = 89.0$ ($^2J_{\text{BC}} = 12.0$ Hz, C_β).

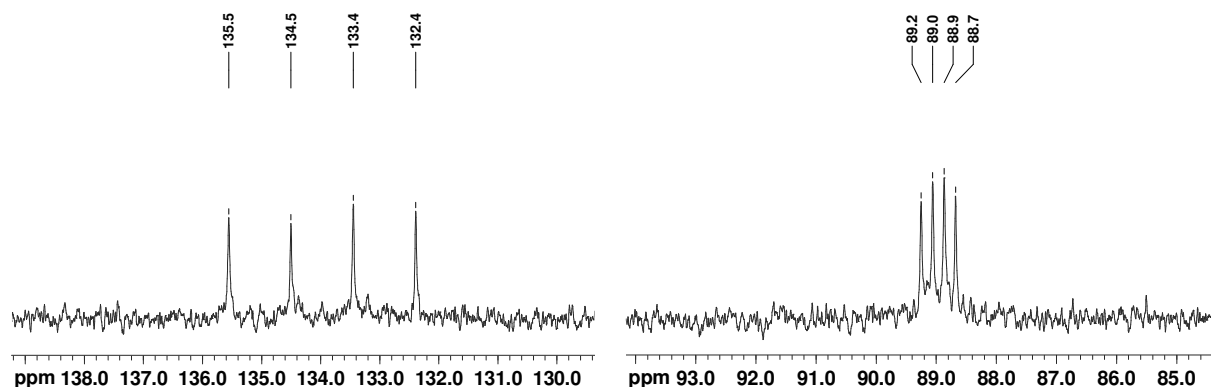


Abb. 44: Ausschnitte aus dem ^{13}C NMR-Spektrum (C_6D_6 mit ca. 5 vol% THF, 62.90 MHz) von **Li[D3b]**; Quartett-Aufspaltung der Signale von C_α ($\delta = 134.0$, $^1J_{\text{BC}} = 66.5$ Hz) und C_β ($\delta = 89.0$, $^2J_{\text{BC}} = 12.0$ Hz).

Das ESI MS-Spektrum (Abb. 45) zeigt einen Massenpeak bei $M/z = 735.8$ (100 %), der dem Anion **[D3b]⁻** entspricht.

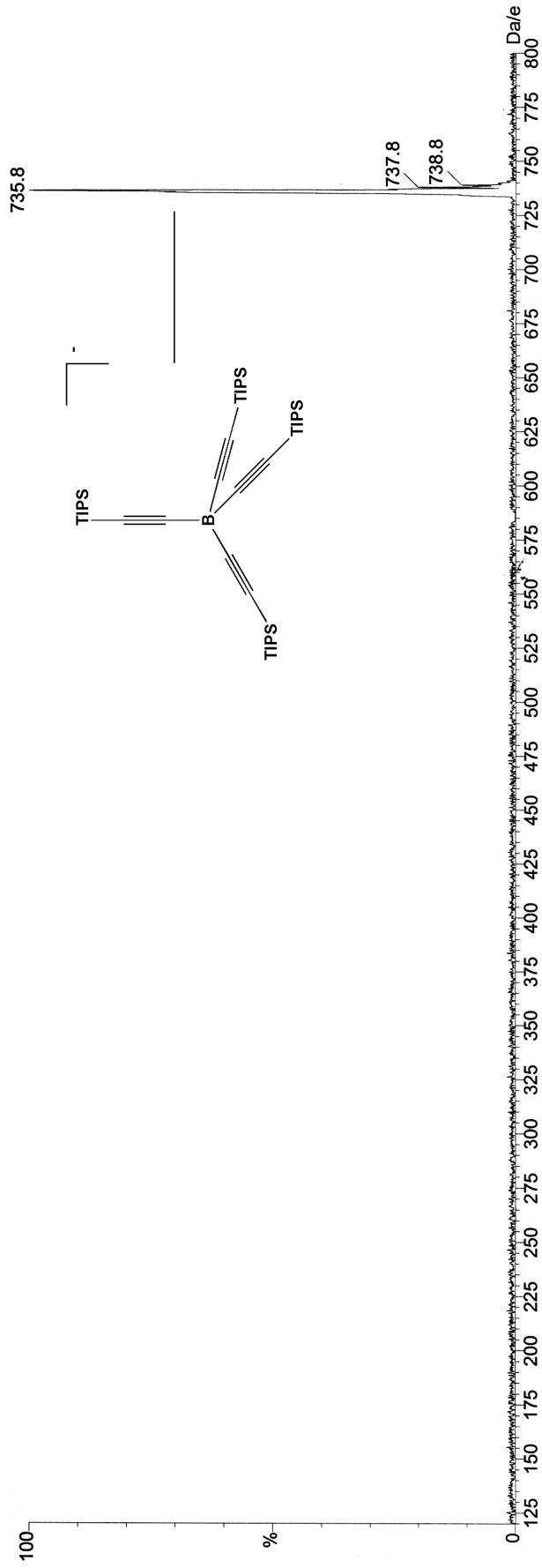


Abb. 45: ESI MS-Spektrum von Li[D3b].

Li[D3b] × 4 H₂O kristallisiert durch langsames Einengen einer gekühlten Hexan-Lösung in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit. Im Tabellenanhang finden sich Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten. Abb. 46 zeigt die asymmetrische Einheit von **Li[D3b] × 4 H₂O**, die einer Formeleinheit entspricht. Die orthorhombische Elementarzelle der Raumgruppe $P2_12_12_1$ beinhaltet vier dieser Einheiten. Aufgrund der vielen konformationellen Freiheitsgrade besitzen die *Isopropylgruppen* große Auslenkungsparameter. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tab. 15 aufgeführt und liegen in den zu erwartenden Bereichen.^[89, 90, 105] Das zentrale Boratom B(1) ist tetraedrisch von den Ethynylsubstituenten umgeben. Die C-B-C Winkel liegen, mit Ausnahme des Winkels C(1)-B(1)-C(3), innerhalb der Fehlergrenzen (3σ) nahe am idealen Tetraederwinkel von 109.5° (Tab. 16). Der Winkel C(1)-B(1)-C(3) beträgt $112.3(3)^\circ$, die Spreizung ist das Resultat einer repulsiven Wechselwirkung des Anions mit dem hydratisierten Kation Li(1). Ebenfalls durch sterische Einflüsse kommt es zu einer Störung der linearen Konfiguration der Ethynleinheiten. Der Winkel B-C≡C liegt im Mittel bei 176.4° und weicht somit geringfügig von den idealen 180° ab, was auch bei den Festkörperstrukturen bekannter Tetraethynylborate^[89, 90] zu beobachten ist. Deutlicher ist die Abweichung am C≡C-Si Winkel zu erkennen, der im Durchschnitt 170.4° beträgt. Eine ähnliche Beobachtung ist in der Struktur von $N_2H_5[TEB] \times N_2H_4$ zu machen. Hier variiert der C≡C-H Winkel zwischen $160(5)^\circ$ und $178(3)^\circ$ ($\bar{\theta} = 169^\circ$).^[90]

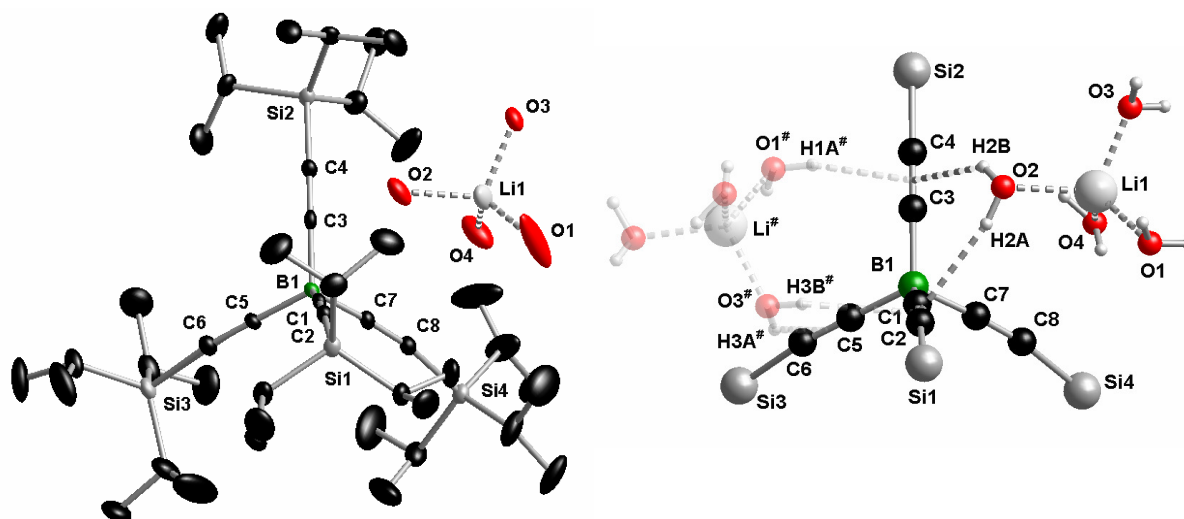


Abb. 46: Links: Festkörperstruktur von **Li[D3b] × 4 H₂O**, asymmetrische Einheit; die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. **Rechts:** O-H $\cdots\pi$ Wechselwirkungen zwischen den solvatisierten Li⁺-Kationen und **[D3b]**; zur besseren Übersicht sind die *Isopropylgruppen* der TIPS-Substituenten nicht dargestellt. Die H-Atome wurden mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert; Symmetrieoperationen # = (1 - x, 0.5 + y, 1.5 - z).

Des Weiteren gibt es Kontakte zwischen den Protonen der Wassermoleküle $\text{H}_2\text{O}(2)$, $\text{H}_2\text{O}(1)^\#$ sowie $\text{H}_2\text{O}(3)^\#$ und den π -Systemen der Dreifachbindungen an C(1), C(3) und C(5) (Abb. 46). Die Abstände zwischen den Protonen und den COG der Mehrfachbindungen liegen im Bereich von 2.385 bis 2.611 Å, was mit Strukturdaten von Gusev et al.^[90] für derartige Wechselwirkungen in Einklang steht. Mittels dieser beschriebenen Kontakte sind die **[D3b]**-Anionen innerhalb der *bc*-Ebene entlang der *b*-Achse über die hydratisierten Li^+ -Kationen miteinander verbunden (Abb. 47). Die Ansicht auf die *ac*-Ebene in Richtung der *b*-Achse offenbart, dass sich zwischen den Anionen eine röhrenartige Struktur bildet, in der sich die Kationen mitsamt ihrer Hydrathüllen anordnen (Abb. 48).

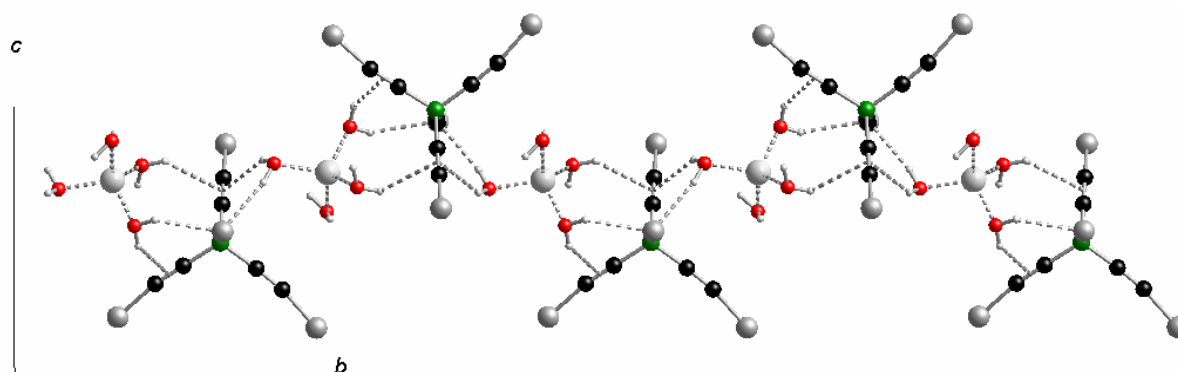


Abb. 47: Intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper von $\text{Li}[\text{D3b}] \times 4 \text{H}_2\text{O}$ entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die *Isopropylgruppen* sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

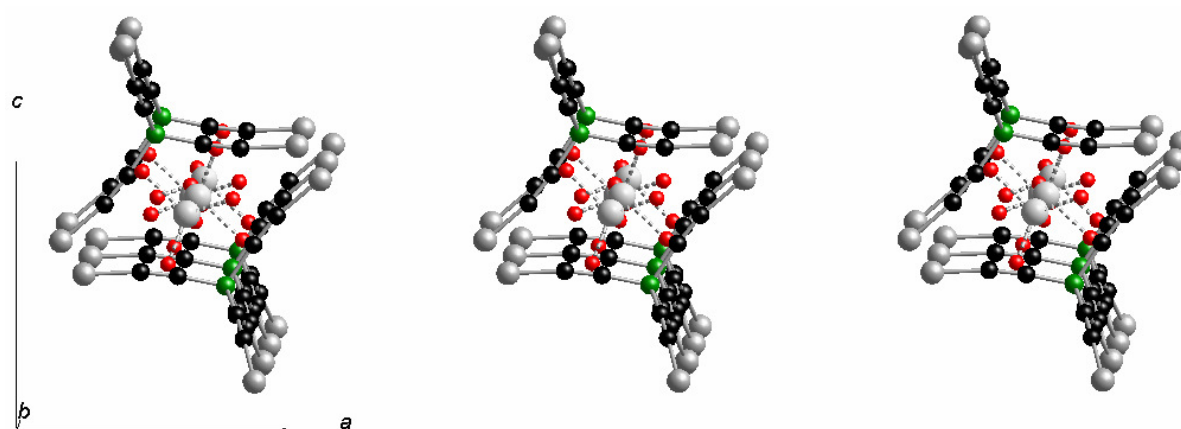


Abb. 48: Ansicht auf die *ac*-Ebene des Kristallgitters von $\text{Li}[\text{D3b}] \times 4 \text{H}_2\text{O}$. Die *Isopropylgruppen* und alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Bindungslängen [Å]		Bindungslängen [Å]	
B(1)-C(1)	1.596(6)	C(1)-C(2)	1.223(6)
B(1)-C(3)	1.630(6)	C(3)-C(4)	1.207(6)
B(1)-C(5)	1.594(6)	C(5)-C(6)	1.222(6)
B(1)-C(7)	1.609(7)	C(7)-C(8)	1.222(6)
Si(1)-C(2)	1.858(5)	Li(1)-O(1)	1.921(11)
Si(2)-C(4)	1.862(5)	Li(1)-O(2)	1.957(11)
Si(3)-C(6)	1.851(5)	Li(1)-O(3)	1.891(11)
Si(4)-C(8)	1.851(5)	Li(1)-O(4)	2.012(14)

Tab. 15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] im Festkörper von Verbindung **Li[D3b] × 4 H₂O**.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
C(1)-B(1)-C(5)	110.4(4)	B(1)-C(1)-C(2)	175.0(4)
C(1)-B(1)-C(3)	112.3(3)	B(1)-C(3)-C(4)	175.1(4)
C(1)-B(1)-C(7)	108.5(4)	B(1)-C(5)-C(6)	179.3(5)
C(3)-B(1)-C(5)	109.3(4)	B(1)-C(7)-C(8)	176.3(5)
C(3)-B(1)-C(7)	108.1(3)	C(1)-C(2)-Si(1)	171.2(4)
C(5)-B(1)-C(7)	108.2(3)	C(3)-C(4)-Si(2)	168.8(4)
		C(5)-C(6)-Si(3)	170.7(4)
		C(7)-C(8)-Si(4)	170.9(4)

Tab. 16: Ausgewählte Bindungswinkel [°] im Festkörper von Verbindung **Li[D3b] × 4 H₂O**.

D.4.3 Charakterisierung von Lithium[tetrakis(*tert*-butylsilylethynyl)borat] (Li[D3c])

Die Charakterisierung von Lithium[tetrakis(*tert*-butylsilylethynyl)borat] (Li[D3c]) erfolgte mittels ^1H , ^{11}B und ^{13}C NMR-Spektroskopie. Die aufgeführten Werte beziehen sich auf das Lösungsmittel C_6D_6 . Kristalle von $\text{Li}[\text{D3c}] \times 2 \text{EE}$ wiesen eine ausreichende Qualität für eine Röntgenstrukturuntersuchung auf. Die Ergebnisse wurden durch massenspektrometrische Untersuchungen und eine Elementaranalyse abgesichert.

Das ^1H NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = 1.32$ für die Protonen der *t*-Butyl-Gruppen. Zusätzlich sind Signale von Essigsäureethylester bei $\delta = 0.93$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.98 (s, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$) und 3.94 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$) zu erkennen. Im Vergleich zur Literaturreferenz ($\delta = 0.92, 1.65$ und 3.89)^[106] weisen die ermittelten Werte Verschiebungen von $\Delta\delta = 0.01$ bis 0.33 zu tieferem Feld auf, was auf eine koordinative Wechselwirkung hindeutet. Das Integralverhältnis des Signals von Li[D3c] zu den Resonanzen des Essigsäureethylesters beträgt $108:6:6:4$, was einem molekularen Verhältnis von $1:2$ entspricht.

Bei $\delta = -32.7$ erscheint im ^{11}B NMR-Spektrum das scharfe Signal des vierfach koordinierten ^{11}B Kerns mit einer Halbhöhenbreite von $h_{1/2} = 10$ Hz. Anhand der ^{13}C Satelliten kann die $^1J_{\text{BC}}$ -Kopplung ($^1J_{\text{BC}} = 60$ Hz) bestimmt werden.

Von den vier zu erwartenden ^{13}C -Signalen des [D3c]⁻-Anions sind nur zwei Signale bei $\delta = 22.2$ ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$) und 31.0 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$) zu beobachten, die durch die Kohlenstoffatome der TTBS-Gruppen hervorgerufen werden. Die Resonanzen von C_α und C_β gehen aufgrund der J_{BC} -Kopplungen und der damit verbundenen Aufspaltung im Rauschen unter. Ebenso wie im ^1H NMR-Spektrum ist der Signalsatz von Essigsäureethylester im Spektrum enthalten. Auch hier sind deutliche Verschiebungen zu den Literaturwerten^[106] zu erkennen: $\delta = 14.0$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, $\Delta\delta = -0.2$), 21.5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, $\Delta\delta = 0.9$), 61.2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, $\Delta\delta = 1.0$) und 173.5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, $\Delta\delta = 3.2$).

Das ESI MS-Spektrum (Abb. 49) zeigt einen Massenpeak bei $M/z = 904.2$ (100 %), der dem Anion [D3c]⁻ entspricht.

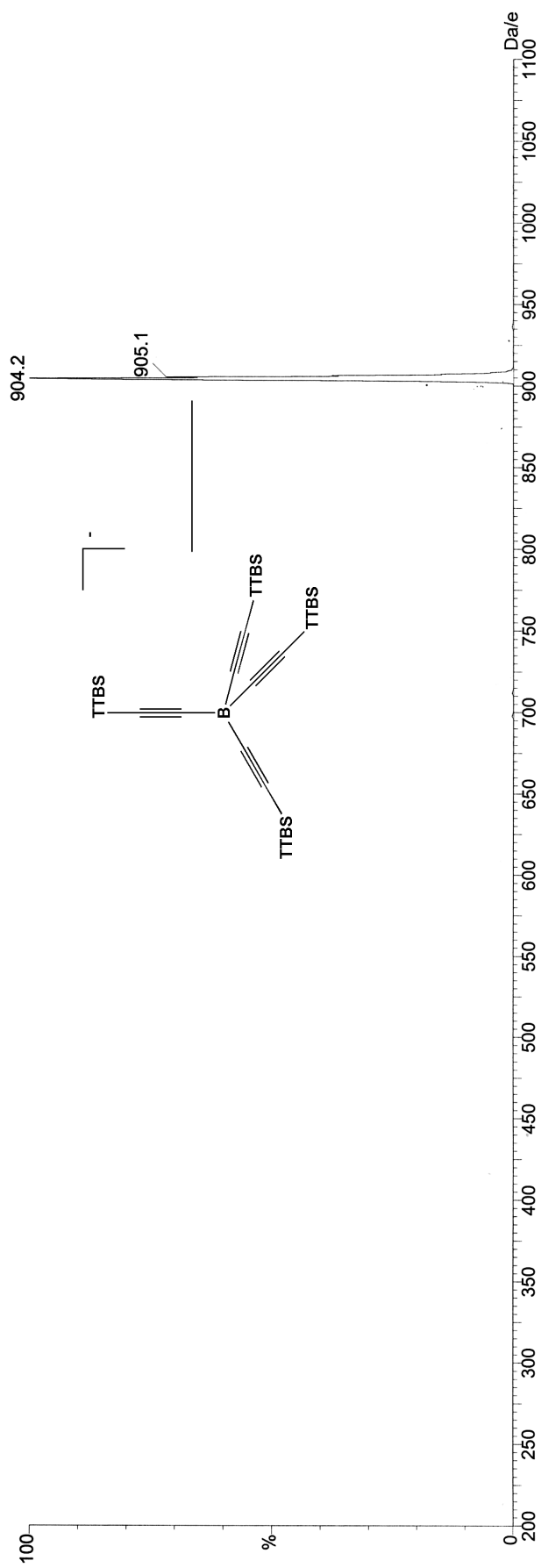


Abb. 49: ESI MS-Spektrum von $\text{Li}[\text{D3c}] \times 2 \text{ EE}$.

Kristalle von $\text{Li}[\text{D3c}] \times 2 \text{EE}$ bilden sich aus einer Hexan/Essigsäureethylester-Lösung von $\text{Li}[\text{D3c}]$ durch langsames Einengen. Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/c$ beherbergt vier Formeleinheiten $\text{Li}[\text{D3c}] \times 2 \text{EE}$; eine Formeleinheit entspricht der asymmetrischen Einheit, die in Abb. 50 gezeigt ist.

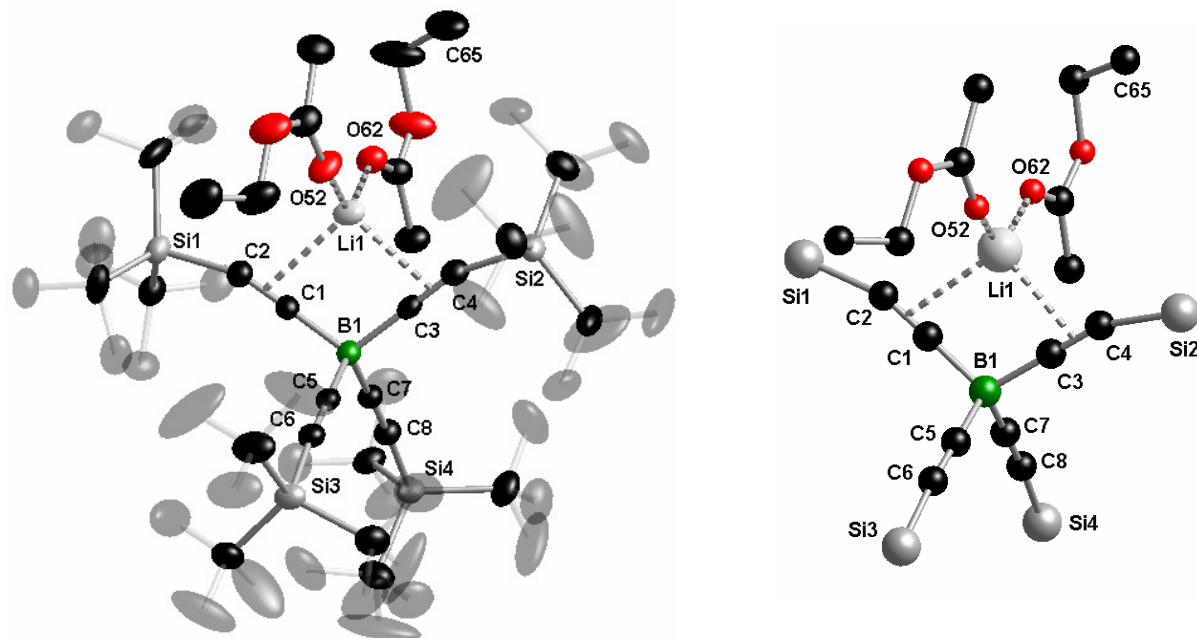


Abb. 50: Links: Asymmetrische Einheit der Festkörperstruktur von $\text{Li}[\text{D3c}] \times 2 \text{EE}$; zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht und die Methylgruppen der TTBS-Gruppen halbtransparent dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. **Rechts:** Ausschnitt der asymmetrischen Einheit im Kugel-Stab-Modell, zur besseren Übersicht wurden die *Tert*butyl-Gruppen sowie die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Aufgrund der vielen konformationellen Freiheitsgrade weisen die Methylgruppen eine hohe örtliche Unschärfe auf, was an den ausgeprägten thermischen Schwingungsellipsoiden zu erkennen ist. Die Methylgruppe C(65) ist fehlgeordnet; nur eine der beiden Konformationen ist dargestellt. Die ermittelten intramolekularen Bindungslängen des Anions weisen keine Besonderheiten auf und liegen im Rahmen der Fehlergrenzen (3σ) in bekannten Bereichen (Tab. 17). Das zentrale Boratom ist tetraedrisch koordiniert, die C-B-C Winkel weichen nur geringfügig vom Tetraederwinkel ab (Tab. 18). Ebenso wie bei Verbindung $\text{Li}[\text{D3b}] \times 4 \text{H}_2\text{O}$ kommt es zu einer Deformation der Ethynylsubstituenten. Die B-C \equiv C Winkel weisen nur geringe Abweichung von 180° auf ($\varnothing = 178.1^\circ$), die C \equiv C-Si Winkel variieren hingegen deutlich. Die Silylgruppen Si(1)-*t*-Bu₃ und Si(2)-*t*-Bu₃ sind um ca. 20° , die Substituenten Si(3)-*t*-Bu₃ und Si(4)-*t*-Bu₃ um etwa 5° abgewinkelt (Tab. 18). Die Abknickung wird durch Wechselwirkungen zwischen den Silylresten Si(1)-*t*-Bu₃ und Si(2)-*t*-Bu₃ mit den Essigsäureethylester-Molekülen hervorgerufen, die über ihre Carbonylsauerstoffatome O(52) und O(62) an Li(1) koordinieren. Das Fragment aus Li(1) und den Solvatmolekülen nimmt eine planare Konformation ein und schiebt sich wie eine Scheibe zwischen die

pinzettenartigen Ethynylarme C(1,2) und C(3,4). In dieser Anordnung wird die Koordinationssphäre von Li(1) durch Wechselwirkungen mit den Ethynyl- π -Systemen komplettiert. Die Abstände liegen im üblichen Bereich für derartige Wechselwirkungen^[103] und sind in Tab. 17 aufgeführt.

Bindungslängen [Å]		Bindungslängen [Å]	
B(1)-C(1)	1.603(8)	C(1)-C(2)	1.215(7)
B(1)-C(3)	1.604(8)	C(3)-C(4)	1.216(7)
B(1)-C(5)	1.598(8)	C(5)-C(6)	1.190(7)
B(1)-C(7)	1.593(7)	C(7)-C(8)	1.232(6)
Si(1)-C(2)	1.841(6)	Li(1)-O(52)	1.832(9)
Si(2)-C(4)	1.833(6)	Li(1)-O(62)	1.905(10)
Si(3)-C(6)	1.841(6)	Li(1)-COG[C(1)C(2)]	2.425(9)
Si(4)-C(8)	1.818(5)	Li(1)-COG[C(3)C(4)]	2.357(9)

Tab. 17: Ausgewählte Bindungslängen [Å] im Festkörper von Verbindung Li[D3c] × 2 EE.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
C(1)-B(1)-C(3)	110.0(4)	B(1)-C(1)-C(2)	178.9(5)
C(1)-B(1)-C(5)	109.3(4)	B(1)-C(3)-C(4)	178.1(5)
C(1)-B(1)-C(7)	108.9(4)	B(1)-C(5)-C(6)	177.7(5)
C(3)-B(1)-C(5)	108.6(4)	B(1)-C(7)-C(8)	177.5(5)
C(3)-B(1)-C(7)	109.6(4)	C(1)-C(2)-Si(1)	161.2(4)
C(5)-B(1)-C(7)	110.5(4)	C(3)-C(4)-Si(2)	160.3(4)
		C(5)-C(6)-Si(3)	175.4(4)
		C(7)-C(8)-Si(4)	175.1(5)

Tab. 18: Ausgewählte Bindungswinkel [°] im Festkörper von Verbindung Li[D3c] × 2 EE.

D.5 Metathesereaktionen und Charakterisierung der Produkte

Ausgehend von den Lithium-Salzen $\text{Li}[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}_3)_4]$ kann durch Metathesereaktionen ein gezielter Austausch der Kationen erfolgen, so dass sich die Produkte für spezielle Anwendungen besser eignen.

Für cyclovoltammetrische Experimente in unpolaren organischen Medien finden Leitsalze Verwendung, die in schwach koordinierende Ionen dissoziieren. Als Kationen haben sich hier Tetrabutylammonium-Ionen bewährt, weshalb im Rahmen dieser Arbeit die entsprechenden Salze $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}_3)_4]$ synthetisiert wurden.

Als Cokatalysatoren in der Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation eignen sich sowohl Brønsted- als auch Lewis-Säuren. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für beide Arten von Cokatalysatoren. Als Brønstedt-Säuren kommen Salze schwach koordinierender Anionen zum Einsatz, deren Kation ein acides Proton trägt, wie beispielsweise Trialkylammonium ($\text{pK}_{\text{a, DMSO}} \approx 9$)^[77] oder Aniliniumderivate ($\text{pK}_{\text{a, DMSO}} \approx 3$)^[107]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, die entsprechenden Salze der $[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}_3)_4]^-$ -Borate ($\text{R} = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$) darzustellen, was beispielsweise für $\text{HNEt}_3[\text{D3b}]$ gelang. Metatheseexperimente mit Anilinhydrochloriden $\text{PhNHR}_2[\text{Cl}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}, i\text{-Pr}$) in unterschiedlichen Lösungsmitteln ($\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3, \text{Et}_2\text{O}, \text{C}_6\text{H}_6$) führten in allen Fällen zur Zersetzung der Anionen. Aufgrund der stark unterschiedlichen Säurestärken der Kationen ist anzunehmen, dass Anilinhydrochloride zu starke Säuren für die $[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}_3)_4]^-$ -Borate darstellen und zu deren Protolyse führen.

Eine gängige Lewis-Säure zur Aktivierung von Metallocen-Katalysatoren ist das Tritylium-Kation, das für diese Anwendung als Salz des Tetrakis(pentafluorphenyl)borats $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bereits kommerziell erhältlich ist. Versuche zur Darstellung eines Tritylium-Salzes mit $[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}_3)_4]^-$ ($\text{R} = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$) als Gegenion, ausgehend vom Triphenylchlormethan in verschiedensten Lösungsmitteln ($\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3, \text{Et}_2\text{O}, \text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}, \text{MeCN}, \text{THF}$) resultierten in der Abspaltung einer Ethynylgruppe bzw. der vollständigen Zersetzung des Anions.

D.5.1 Charakterisierung von Tetrabutylammonium[tetrakis(triisopropylsilylethynyl)borat] ($\text{Bu}_4\text{N}[\text{D3b}]$)

Tetrabutylammonium[tetrakis(triisopropylsilylethynyl)borat] ($\text{Bu}_4\text{N}[\text{D3b}]$) wurde NMR-spektroskopisch mittels der Kerne ^1H , ^{11}B und ^{13}C identifiziert, die aufgeführten Werte beziehen sich auf das Lösungsmittel CDCl_3 . Kristalle von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{D3b}]$ eigneten sich für eine Röntgenstrukturanalyse. Die Ergebnisse werden durch eine Elementaranalyse abgesichert.

Im ^1H NMR-Spektrum ist der für TIPS-Gruppen typische Signalsatz aus Septett ($\delta = 0.93$, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) und Dublett ($\delta = 1.06$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) mit Dacheffekt zu beobachten. Abb. 51 zeigt einen Ausschnitt des ^1H NMR-Spektrums und dessen Simulation^[57], durch welche die aufgeführten Kopplungskonstanten ermittelt wurden. Das Dublett der TIPS-Substituenten überlagert teilweise mit dem Triplett ($\delta = 1.01$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz) der CH_3 -Gruppen des Bu_4N^+ -Kations. Das Integral über diesen Bereich beträgt ca. 84 H, was in der Summe der Anzahl der Protonen der Methylgruppen des Anions (72 H) und des Kations (12 H) entspricht. Die CH_2 -Gruppen des Kations ergeben drei Multipletts mit einem Integral von je 8 H bei $\delta = 1.51$ (qt, $^3J_{\text{HH}} = 7.3, 7.5$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.73 (m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) und 3.34 (m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Die Kopplungsmuster der Signale bei $\delta = 1.73$ und 3.34 sind zu schlecht aufgelöst, um die Kopplungskonstanten ermitteln zu können.

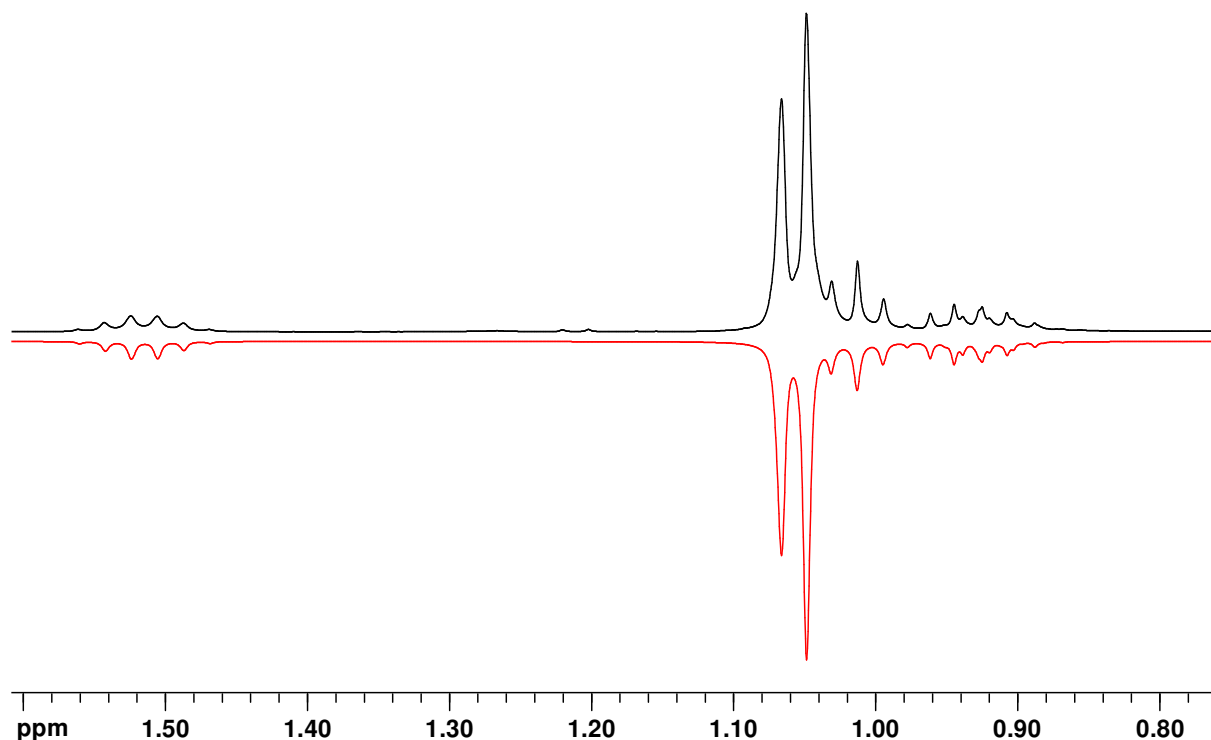


Abb. 51: Ausschnitt des ^1H NMR-Spektrums (CDCl_3 , 400.13 MHz) von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{D3b}]$ (schwarz), sowie die Simulation^[57] (rot).

Das vierfach koordinierte Boratom kommt im ^{11}B NMR-Spektrum bei $\delta = -32.6$ ($h_{1/2} = 10$ Hz) zur Resonanz. Die ^{13}C Satelliten, die durch die Kopplung ($^1J_{\text{BC}} = 66$ Hz) zu C_α hervorgerufen werden, sind deutlich zu erkennen.

Zum Signalsatz des **[D3b]**⁻-Anions bei $\delta = 12.0$ ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.0 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 90.1 (q, $^2J_{\text{BC}} = 11.9$ Hz, C_β) und 133.7 (q, $^1J_{\text{BC}} = 66.4$ Hz, C_α) kommen im ^{13}C NMR-Spektrum vier Resonanzen des Bu_4N^+ -Kations bei $\delta = 13.7$ ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 24.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) und 59.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) hinzu.

Nadelförmige Kristalle von **Bu₄N[D3b]** bilden sich durch langsames Einengen einer Hexan-Lösung. Im Tabellenanhang finden sich Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten. Die asymmetrische Einheit ist in Abb. 52 dargestellt und entspricht einer Formeleinheit **Bu₄N[D3b]**. Vier dieser Einheiten finden sich in der monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Atome der *Isopropyl*- und *Butyl*substituenten besitzen ausgeprägte Schwingungsellipsoide, was zu großen Varianzen der Bindungslängen führt (Tab. 19). Die tetraedrische Struktur sowie die Linearität der $\text{B-C}\equiv\text{C-Si}$ Achsen des Borat-Anions sind durch Wechselwirkungen mit den angrenzenden Ammonium-Kationen gestört. Die Butylgruppen an C(61) und C(71) ragen in den Raum zwischen den Ethinylsubstituenten C(1,2) und C(5,6) und bewirken (i) eine Spreizung des Winkels C(1)-B(1)-C(5), (ii) eine Biegung der $\text{B-C}\equiv\text{C-Si}$ -Achsen sowie (iii) eine Verzahnung von Anion und Kation (durchdrungenes Ionenpaar). Ebenso verhält es sich mit den Ethinylgruppen C(3,4) und C(7,8) und den Butylsubstituenten an C(51)[#] und C(81)[#] des Symmetrieäquivalents (**Bu₄N[D3b]**)[#]. Auf diese Weise stapeln sich die durchdrungenen Ionenpaare entlang der kristallographischen *a*-Achse (Abb. 52). Die Abweichungen von den idealen Geometrien innerhalb des Anions im Festkörper von **Bu₄N[D3b]** sind stärker ausgeprägt als bei der Kristallstruktur von **Li[D3b] × 4 H₂O**. In Tab. 20 sind ausgewählte Bindungswinkel zusammengefasst. Der $\text{C}\equiv\text{C-Si}$ Winkel beträgt im Durchschnitt 167.6° und ist um ca. 3° kleiner als der Vergleichswert von 170.4° . Ein Unterschied von 5° ergibt sich beim $\text{B-C}\equiv\text{C}$ Winkel, der im Mittel bei 171.4° liegt (**Li[D3b] × 4 H₂O**, $\bar{\theta} = 176.4^\circ$). Die Alkylgruppen des Bu_4N^+ -Kation sind flexibler als die starren Ethinylsubstituenten und können der Repulsion durch Anpassung ihrer Konformation entgegenwirken. Aus diesem Grund kommt es im Rahmen der Fehlergrenzen (3σ) zu keiner nennenswerten Verzerrung der tetraedrischen Geometrie an N(1).

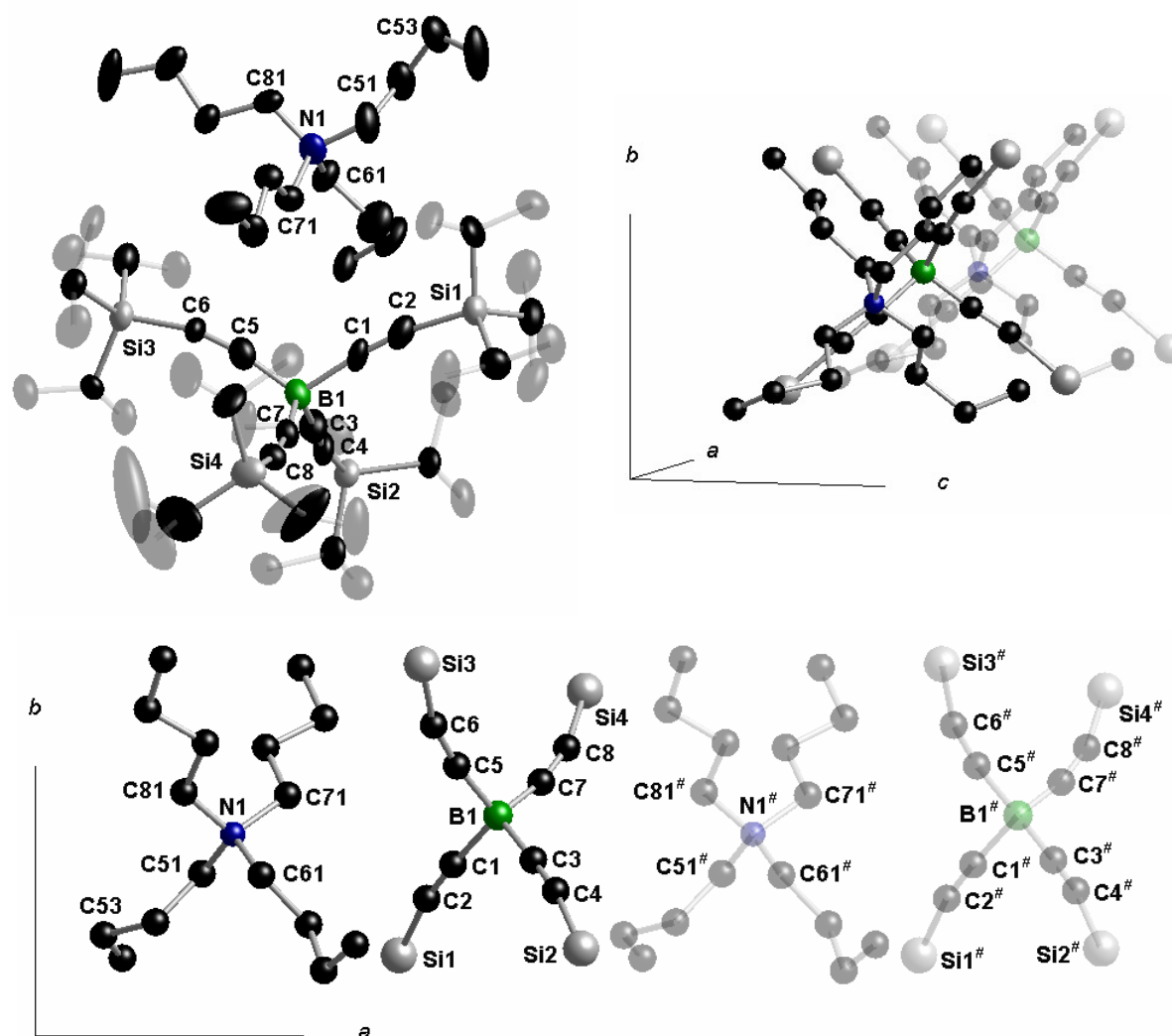


Abb. 52: Oben links: Asymmetrische Einheit der Festkörperstruktur von **Bu₄N[D3b]**; zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet und die Methylsubstituenten der TIPS-Gruppen halbdurchsichtig dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. C(53) ist fehlgeordnet, nur eine Konformation ist dargestellt. **Oben rechts und unten:** Ausschnitt aus dem Kristallgitter von **Bu₄N[D3b]**; zur besseren Übersicht sind die *Isopropyl*-Gruppen sowie die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die asymmetrischen Einheiten stapeln sich entlang der kristallographischen *a*-Achse; Symmetrieoperation: # = (1 + x, y, z).

Bindungslängen [Å]		Bindungslängen [Å]	
B(1)-C(1)	1.68(2)	C(1)-C(2)	1.173(17)
B(1)-C(3)	1.59(2)	C(3)-C(4)	1.186(16)
B(1)-C(5)	1.60(2)	C(5)-C(6)	1.231(16)
B(1)-C(7)	1.56(2)	C(7)-C(8)	1.234(15)
Si(1)-C(2)	1.874(16)	Si(3)-C(6)	1.798(12)
Si(2)-C(4)	1.881(16)	Si(4)-C(8)	1.840(13)

Tab. 19: Ausgewählte Bindungslängen [Å] im Festkörper von Verbindung **Bu₄N[D3b]**.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
C(1)-B(1)-C(3)	104.4(11)	C(1)-C(2)-Si(1)	169.4(14)
C(1)-B(1)-C(5)	112.3(11)	C(3)-C(4)-Si(2)	171.0(13)
C(1)-B(1)-C(7)	104.7(9)	C(5)-C(6)-Si(3)	164.1(11)
C(3)-B(1)-C(5)	108.9(10)	C(7)-C(8)-Si(4)	165.7(11)
C(3)-B(1)-C(7)	115.3(12)	C(51)-N(1)-C(61)	111.4(11)
C(5)-B(1)-C(7)	111.0(12)	C(51)-N(1)-C(71)	109.5(10)
B(1)-C(1)-C(2)	173.3(14)	C(51)-N(1)-C(81)	108.3(12)
B(1)-C(3)-C(4)	173.0(14)	C(61)-N(1)-C(71)	107.4(11)
B(1)-C(5)-C(6)	170.3(13)	C(61)-N(1)-C(81)	109.1(9)
B(1)-C(7)-C(8)	168.8(13)	C(71)-N(1)-C(81)	111.2(10)

Tab. 20: Ausgewählte Bindungswinkel [°] im Festkörper von Verbindung **Bu₄N[D3b]**.

D.5.2 Charakterisierung von Triethylammonium[tetrakis(triisopropylsilylethynyl)borat] (**HNEt₃[D3b]**)

Durch ¹H, ¹¹B und ¹³C NMR-Spektroskopie an einer CDCl₃-Lösung wurde Triethylammonium[tetrakis(triisopropylsilylethynyl)borat] (**HNEt₃[D3b]**) charakterisiert. Kristalle von **HNEt₃[D3b]** eigneten sich für eine Röntgenstrukturanalyse.

Die charakteristischen Multipletts bei $\delta = 0.95$ (sept, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, SiCH(CH₃)₂) und $\delta = 1.05$ (d, 72 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, SiCH(CH₃)₂) im ¹H NMR-Spektrum sind den Protonen der TIPS-Gruppen zuzuordnen. Die Signale des HNEt₃⁺-Kations erscheinen bei $\delta = 1.44$ (t, 9 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, NCH₂CH₃), 3.47 (m, 6 H, NCH₂CH₃) und 8.34 (br, N-H).

Das scharfe Signal im ¹¹B NMR-Spektrum bei $\delta = -32.9$ ($h_{1/2} = 10$ Hz) liegt im erwarteten Bereich und weist die charakteristischen Satelliten ($^1J_{\text{BC}} = 66$ Hz) auf.

Das ¹³C NMR-Spektrum zeigt die erwarteten sechs Signale: $\delta = 9.0$ (NCH₂CH₃), 12.0 (SiCH(CH₃)₂), 18.9 (SiCH(CH₃)₂) und 46.6 (NCH₂CH₃). Die Resonanzen von C_α ($\delta = 131.3$, $^1J_{\text{BC}} = 66$ Hz) und C_β ($\delta = 93.1$, $^2J_{\text{BC}} = 12$ Hz) sind aufgrund der Aufspaltung durch die J_{BC}-Kopplung schwer vom Hintergrundrauschen zu unterscheiden.

HNEt₃[D3b] kristallisiert aus einer CH₂Cl₂-Lösung durch langsames Einengen. Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten sind im Tabellenanhang aufgeführt. Die asymmetrische Einheit entspricht vier Formeleinheiten **HNEt₃[D3b]** (Abb. 54); acht Formeleinheiten finden sich in der monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe *P*2₁. Exemplarisch wird nur ein Ionenpaar der asymmetrischen Einheit beschrieben, da sich die Übrigen nicht signifikant unterscheiden.

Das $[\text{D3b}]^-$ -Anion weist die Charakteristika auf, die bei der Diskussion der Festkörperstrukturen in den vorangegangenen Kapiteln aufgeführt wurden. Die Bindungslängen liegen in üblichen Bereichen (Tab. 21) und die Geometrie des Anions ist auf die bekannte Weise gestört. Die durchschnittlichen Werte der $\text{B-C}\equiv\text{C}$ und $\text{C}\equiv\text{C-Si}$ Winkel liegen bei 173.3° bzw. 166.4° . Hervorzuheben ist der Winkel $\text{C}(1)\text{-B}(1)\text{-C}(5)$ von $117.3(7)^\circ$, der deutlich von den übrigen C-B-C Winkeln abweicht (Tab. 22). Das HNEt_3^+ -Kation sitzt in einer molekularen Tasche, die durch die Ethinylsubstituenten $\text{C}(1,2)$, $\text{C}(3,4)$ und $\text{C}(5,6)$ gebildet wird (vgl. Kapitel D.4.2). Eine Wechselwirkung zwischen dem N-ständigen Proton $\text{H}(1)$ und dem π -System der Ethinylgruppe $\text{C}(1,2)$ ist zu beobachten ($\text{H}(1)\cdots\text{COG}[\text{C}(1)\text{C}(2)] = 2.363 \text{ \AA}$; Abb. 53). In Bezug auf die asymmetrische Einheit ist das $\text{HN}(1)\text{Et}_3^+$ -Kation zwischen zwei benachbarten Anionen lokalisiert (Abb. 54). Die beiden kürzesten Bor-Stickstoff-Abstände betragen: $\text{B}(1)\text{-N}(1) = 3.788 \text{ \AA}$ und $\text{N}(1)\text{-B}(1\text{A}) = 5.269 \text{ \AA}$.

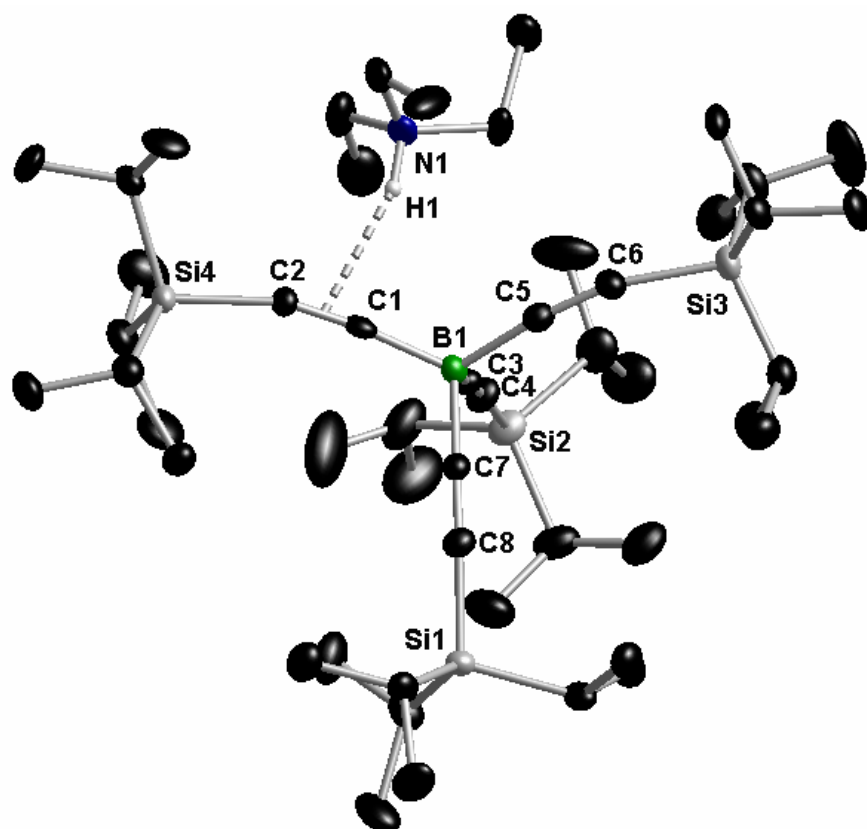


Abb. 53: Ausschnitt aus der asymmetrischen Einheit der Festkörperstruktur von $\text{HNEt}_3[\text{D3b}]$; zur besseren Übersicht ist nur das N-ständige Wasserstoffatom abgebildet, das mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert wurde. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Auf diese Weise reihen sich die $\text{HNEt}_3[\text{D3b}]$ -Einheiten kettenförmig entlang der kristallographischen c -Achse auf. Alle B-N Abstände in der asymmetrischen Einheit (Abb. 54) liegen in Bereichen zwischen $3.788 - 3.898 \text{ \AA}$ bzw. $5.251 - 5.304 \text{ \AA}$.

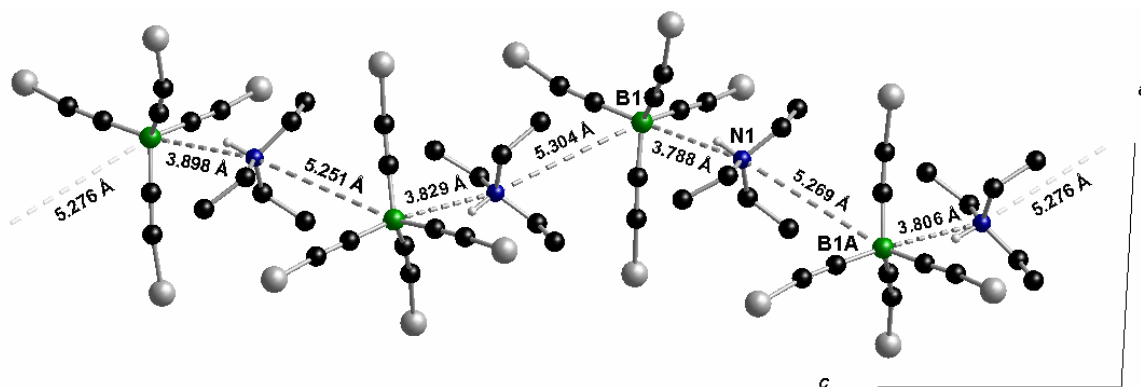


Abb. 54: Asymmetrische Einheit der Festkörperstruktur von $\text{HNEt}_3[\text{D3b}]$; zur besseren Übersicht sind die Isopropylgruppen und die C-ständigen Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Die Ansicht auf die ab -Ebene offenbart eine röhrenartige Struktur in Richtung der c -Achse, in deren Mitte sich die HNEt_3^+ -Kationen anordnen. Dieses Strukturmotiv wurde ebenfalls im Festkörper von $\text{Li}[\text{D3b}] \times 4 \text{H}_2\text{O}$ gefunden (Abb. 55).

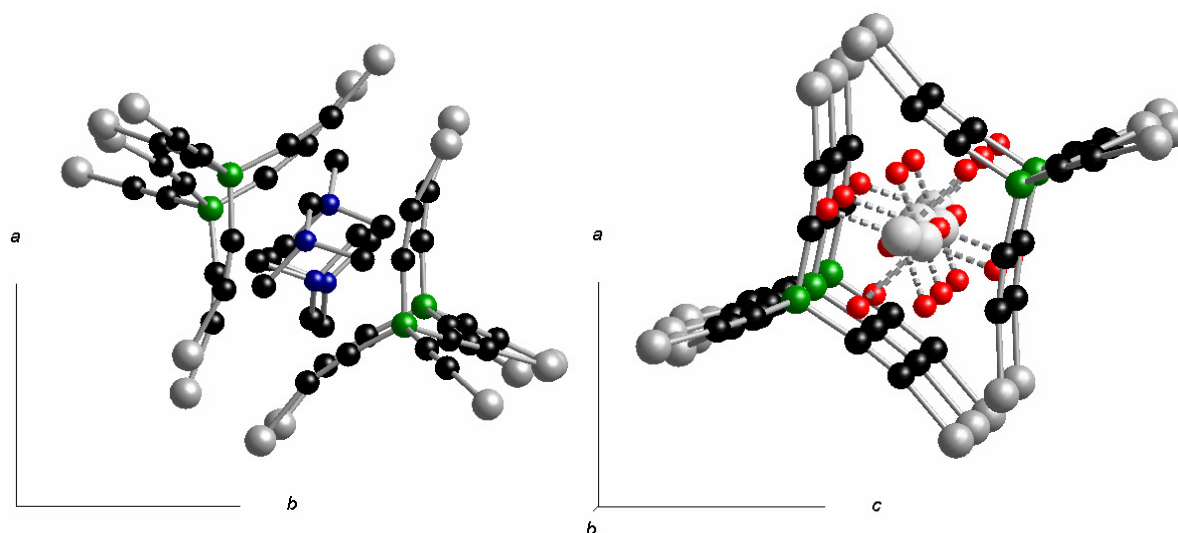


Abb. 55: Vergleich der Kristallpackung von $\text{HNEt}_3[\text{D3b}]$ (links) und $\text{Li}[\text{D3b}] \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (rechts); die Wasserstoffatome sowie die Methylgruppen der HNEt_3^+ -Kationen wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Bindungslängen [Å]		Bindungslängen [Å]	
B(1)-C(1)	1.578(12)	Si(1)-C(8)	1.835(8)
B(1)-C(3)	1.581(11)	Si(2)-C(4)	1.828(9)
B(1)-C(5)	1.604(11)	Si(3)-C(6)	1.816(9)
B(1)-C(7)	1.607(11)	Si(4)-C(2)	1.835(8)
C(1)-C(2)	1.231(11)	N(1)-C(55)	1.479(14)
C(3)-C(4)	1.232(11)	N(1)-C(53)	1.527(16)
C(5)-C(6)	1.228(11)	N(1)-C(51)	1.533(11)
C(7)-C(8)	1.215(10)	N(1)-H(1)	0.930

Tab. 21: Ausgewählte Bindungslängen [Å] im Festkörper von Verbindung $\text{HNEt}_3[\text{D3b}]$.

Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
C(1)-B(1)-C(3)	109.5(6)	C(1)-C(2)-Si(4)	162.5(7)
C(1)-B(1)-C(5)	117.3(7)	C(3)-C(4)-Si(2)	173.4(7)
C(1)-B(1)-C(7)	108.9(6)	C(5)-C(6)-Si(3)	162.0(8)
C(3)-B(1)-C(5)	106.9(6)	C(7)-C(8)-Si(1)	167.5(7)
C(3)-B(1)-C(7)	106.6(6)	C(51)-N(1)-C(53)	115.2(8)
C(5)-B(1)-C(7)	107.3(6)	C(51)-N(1)-C(55)	113.6(9)
B(1)-C(1)-C(2)	173.5(7)	C(53)-N(1)-C(55)	111.1(8)
B(1)-C(3)-C(4)	175.4(8)	C(51)-N(1)-H(1)	105.3
B(1)-C(5)-C(6)	169.0(9)	C(53)-N(1)-H(1)	105.3
B(1)-C(7)-C(8)	175.4(8)	C(55)-N(1)-H(1)	105.3

Tab. 22: Ausgewählte Bindungswinkel [°] im Festkörper von Verbindung **HNEt₃[D3b]**.

D.5.3 Charakterisierung von Tetradecylammonium[tetrakis(triisopropylsilylethynyl)borat] ((C₁₀H₂₁)₄N[D3b])

Mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen an den Kernen ¹H, ¹¹B und ¹³C wurde Tetradecylammonium[tetrakis(triisopropylsilylethynyl)borat] ((C₁₀H₂₁)₄N[D3b]) in einer C₆D₆-Lösung charakterisiert. Die Ergebnisse wurden durch eine Elementaranalyse abgesichert. Im ¹H NMR-Spektrum sind fünf Signale deutlich zu erkennen. Die CH₃-Gruppen des (C₁₀H₂₁)₄N⁺-Kations führen zu einem Triplet bei $\delta = 0.95$ (12 H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, NCH₂CH₂C₇H₁₄CH₃). Die Protonen der dem Stickstoffatom nächst benachbarten CH₂-Gruppen ergeben Resonanzen bei $\delta = 1.58$ (m, 8 H, NCH₂CH₂C₇H₁₄CH₃) und 3.10 (m, 8 H, NCH₂CH₂C₇H₁₄CH₃). Auch die charakteristischen Multipletts der TIPS-Gruppen des Anions stechen hervor: $\delta = 1.23$ (sept, 12 H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, SiCH(CH₃)₂) und 1.39 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, SiCH(CH₃)₂). Das Integral des Dubletts ist nicht exakt zu ermitteln, da es mit den Resonanzen der restlichen CH₂-Gruppen des (C₁₀H₂₁)₄N⁺-Kations überlagert, die in einem Bereich von $\delta = 1.32$ bis 1.48 (NCH₂CH₂C₇H₁₄CH₃) zur Resonanz kommen. Das Integral über diesen Bereich ergibt ca. 128 H, was dem zu erwartenden Wert entspricht.

Das ¹¹B NMR-Spektrum zeigt das typische Signal der [D3b]⁻-Anionen bei $\delta = -32.2$ (*h*_{1/2} = 10 Hz), das die Satelliten der ¹J_{BC}-Kopplung (¹J_{BC} = 65 Hz) aufweist.

Vom Signalsatz des [D3b]⁻-Anions sind im ¹³C NMR-Spektrum drei der vier zu erwartenden Signale zu beobachten. Bei $\delta = 12.7$ und 19.6 kommen die ¹³C Kerne der TIPS-Gruppen zur Resonanz. Das Quartett von C_β hebt sich schwach vom Untergrund bei $\delta = 90.9$ (²J_{BC} ≈ 11 Hz)

ab, während das Signal von C_α nicht vom Rauschen zu unterscheiden ist. Die Decylsubstituenten des Kations ergeben zehn Signale von denen zwei den endständigen Kohlenstoffatomen der Alkylketten ($NCH_2C_8H_{16}CH_3$) aufgrund ihrer charakteristischen chemischen Verschiebung zuzuordnen sind: $\delta = 14.3$ ($NCH_2C_8H_{16}CH_3$), 22.8, 23.1, 26.9, 29.8, 29.8, 30.0, 30.1, 32.3, 59.9 ($NCH_2C_8H_{16}CH_3$). Die übrigen Resonanzen werden durch die verbrückenden CH_2 -Gruppen hervorgerufen.

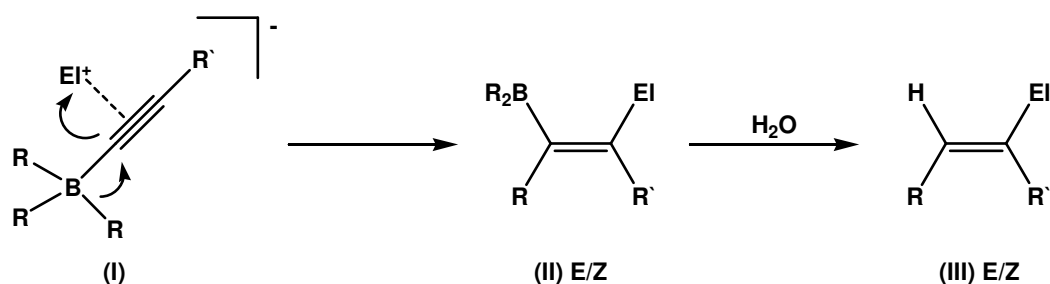
D.6 Reaktivität von Tetrakis(trialkylsilylethynyl)boraten

Einen Einblick in die Reaktivität und das chemische Verhalten der Tetrakis(trialkylsilylethynyl)borate geben die Zersetzungsprodukte der misslungenen (Metathese-)Experimente. Um zusätzlich Aufschluss über die Zugänglichkeit der abgeschirmten funktionellen Gruppen und die chemische Stabilität der Tetrakis(trialkylsilylethynyl)borate zu erhalten, wurden die Anionen mit dem Oxidationsmittel I_2 umgesetzt.

D.6.1 Reaktion mit kleinen Elektrophilen

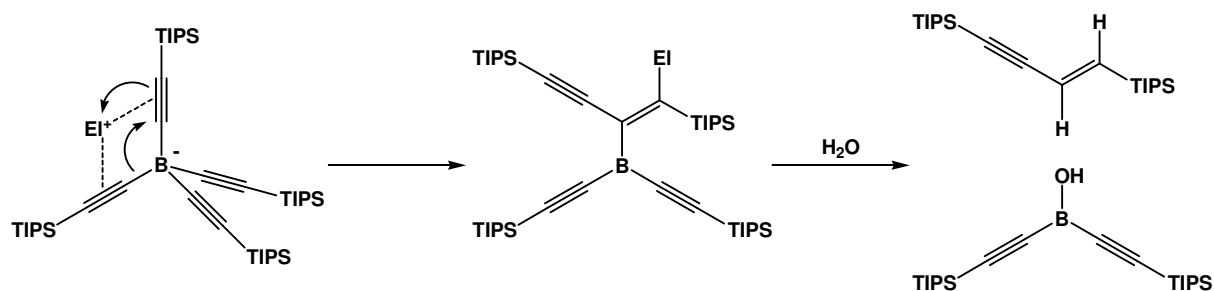
Bei Metatheseexperimenten zur Darstellung Brønstedt-saurer Salze von **[D3b]** kam es zur Zersetzung des Anions. Dies ist nicht überraschend, da man die $[TEB]^-$ -Anionen auch als Lewis-Säure-Base Addukt von Triethynylboran und Acetylid auffassen kann. Werden freie H^+ -Kationen den Anionen präsentiert, reagiert das Acetylid als Base und es entsteht Silylacetylen und das korrespondierende Boran.

In den 1H NMR-Spektren der Zersetzungsprodukte waren charakteristische Signale zu beobachten, die auf die Bildung einer olefinischen Doppelbindung schließen lassen. Ein Abbauprodukt konnte isoliert und als *E*-1,4-Bis(triisopropylsilyl)-but-1-en-3-in^[108] identifiziert werden. Einen möglichen Reaktionsweg haben Köster^[109] und Wrackmeyer^[110] für verwandte Systeme beschrieben (Schema 27).



Schema 27: Reaktion von Triorganylethynylborat mit Elektrophilen ($R = \text{Alkyl, Aryl}$; $R' = \text{H, Alkyl, Aryl}$; $El^+ = R_3M^+$ mit $M = \text{C, Si, Ge, Sn, Pb}$; ebenso können XBR_2 und XPR_2 als Elektrophil verwendet werden).^[109, 110]

Ein Elektrophil koordiniert an die Dreifachbindung des Ethinylsubstituenten (I). Es erfolgt ein intramolekularer nukleophiler Angriff eines benachbarten Substituenten R auf C_α der Ethinylgruppe, der eine Umlagerung induziert, so dass sich eine Bindung zwischen C_β und dem Elektrophil bildet und ein Vinylboran entsteht (II). Die B-C Bindung des Vinylborans kann hydrolytisch gespalten werden und es entsteht das Olefin (III), welches in Abhängigkeit vom Elektrophil als E/Z-Isomerengemisch oder reines Isomer vorliegt.^[109, 110] Überträgt man dieses Reaktionsmuster auf die Reaktion von **[D3b]** mit H^+ ergibt sich Schema 28.



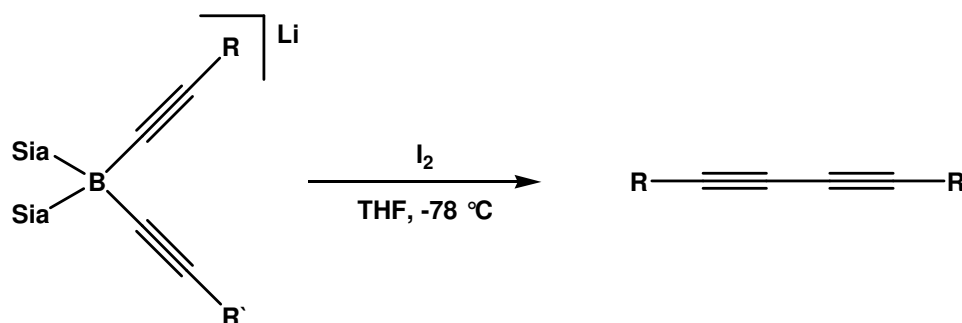
Schema 28: Reaktion von **[D3b]** mit Elektrophilen ($El^+ = H^+, ClMg^+$)

Nach erfolgreicher Synthese von **[D3b]** ausgehend von TIPS-Acetylen, Dibutylmagnesium (Bu_2Mg) und BCl_3 , kam es bei der anschließenden Aufarbeitung der Reaktionslösung zur vollständigen Zersetzung der Anionen und es konnte ebenfalls *E*-1,4-Bis(triisopropylsilyl)but-1-en-3-in isoliert werden. Eine ähnliche Beobachtung ist in der Literatur für $Mg[B(C\equiv C-Ph)_4]_2 \times 6 H_2O$ beschrieben: Beim Entfernen des Kristallwassers erfolgt eine Zersetzung der $[B(C\equiv C-Ph)_4]^-$ -Anionen.^[88] Ohne die Hydrathülle kommt es zur Wechselwirkung der Mg^{2+} -Kationen mit den π -Systemen der Ethinylsubstituenten, was den in Schema 28 aufgezeigten Reaktionsweg eröffnet. Dieser elektrophil induzierte Abbau der **[TEB]**-Anionen verläuft anscheinend selektiv, da nur das *E*-Isomer NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Möglicherweise übernehmen die π -Systeme der benachbarten Ethinylgruppen durch eine zusätzliche Koordination des Elektrophils eine dirigierende Funktion.

Da diese Abbaureaktion mit vielen Lewis-sauren Elektrophilen abläuft und Li^+ ähnliches chemisches Verhalten wie Mg^{2+} an den Tag legt (Schrägbeziehung), ist es erstaunlich, dass die $Li[TEB]$ -Salze keiner derartigen Zersetzung unterliegen.

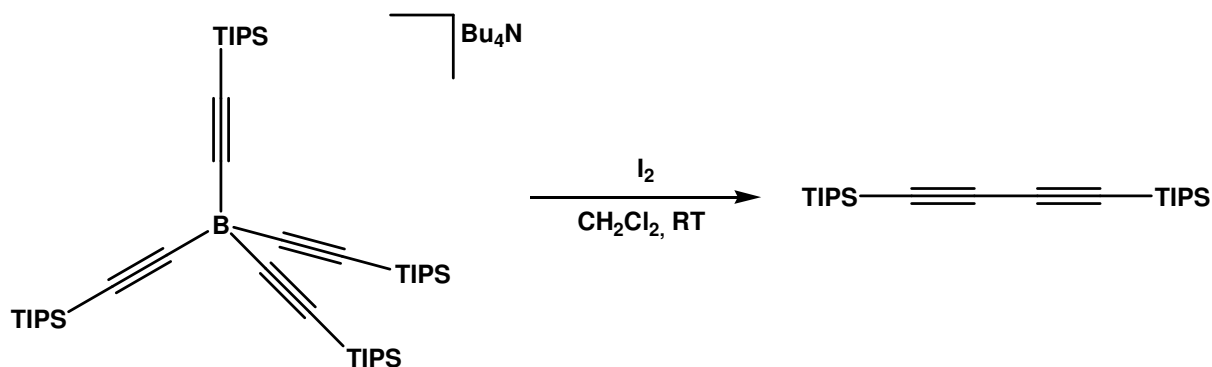
D.6.2 Reaktion mit I₂

In der Literatur ist eine Methode zur Kreuzkupplung von Alkynylgruppen beschrieben. Ausgehend von Lithium-disiamyldialkynylborat konnten Sinclair et al. in guten Ausbeuten unsymmetrische Di-ine erhalten.^[111] Bei dieser oxidativen Kupplung der beiden Alkynyleinheiten dient I₂ als Oxidationsmittel (Schema 29).



Schema 29: Oxidative Kreuzkupplung von Alkynylgruppen ausgehend von Li[Sia₂B(C≡CR)(C≡CR')], (Sia = Siamyl, 2-Methyl-butyl).^[111]

Um die sterische Abschirmung der Tetrakis(trialkylsilylethynyl)borate zu testen, wurde diese Reaktion unter ähnlichen Bedingungen mit Bu₄N[D3b] durchgeführt.



Schema 30: Reaktion von Bu₄N[D3b] mit I₂ in CH₂Cl₂. Es findet eine oxidative Kupplung der Ethinylsubstituenten statt.

Die Umsetzung von Bu₄N[D3b] mit I₂ in CH₂Cl₂ erfolgt bei Raumtemperatur (Schema 30), woraufhin sich das [D3b]⁻-Anion quantitativ zersetzte. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung konnten 1,4-Bis(triisopropylsilyl)buta-1,3-dien^[112] und Tetrabutylammoniumiodid isoliert werden. Diese Reaktion zeigt, dass die funktionellen Gruppen der Tetrakis(trialkylsilylethynyl)borate für kleine Moleküle zugänglich sind, was den Einsatz der Verbindungsklasse einschränken kann. Geeignete Gegenionen müssen demnach eine gewisse Größe aufweisen, damit sie nicht in der Lage sind, mit dem Anion ein durchdrungenes Ionenpaar zu bilden. Dies träfe z.B. auf größere kationische Komplexe oder solvatisierte Kationen zu.

D.7 Elektrochemische Anwendungen

Zur Untersuchung der elektrochemischen Stabilität der Tetrakis(trialkylsilylethynyl)borate und ihrer Einsatzmöglichkeit als Leitsalze für elektrochemische Anwendungen wurden cyclovoltammetrische Experimente durchgeführt. Alle aufgeführten formalen Potentiale ($E_{1/2}$) beziehen sich auf die Referenz FcH/FcH⁺.

Zunächst erfolgte ein Vergleich von **Bu₄N[D3b]** mit den etablierten Leitsalzen Bu₄N[PF₆] und Bu₄N[B(C₆F₅)₄] ([B(C₆F₅)₄]⁻ = [TFAB]⁻) anhand der Cyclovoltammetriestandards Ferrocen (FcH) und Decamethylferrocen (FcH*). Als Kriterien dienten der zugängliche Messbereich und die Peakseparation (ΔE_p) der anodischen und kathodischen Wellen.

Besonders in Solvenzien mit niedriger Dielektrizitätskonstante ($\epsilon < 10$) hat das verwendete Leitsalz einen großen Einfluss auf die Separation der Halbwellenpotentiale ($\Delta E_{1/2}$) gekoppelter Redox-Systeme. Je schwächer die Ionen des Elektrolyten an die elektrochemisch erzeugten Ionen koordinieren, desto größer wird der Wert von $\Delta E_{1/2}$.^[113] Um die Differenz der $E_{1/2}$ -Werte eines gekoppelten Redox-Systems in Abhängigkeit vom Leitsalz zu untersuchen, wurden cyclovoltammetrische Experimente an Li[Fc₂BPh₂]^[114] in den drei verschiedenen Elektrolyten durchgeführt.

Pickett berichtet über cyclovoltammetrische Messungen in einem Elektrolyten, der als Lösungsmittel Toluol ($\epsilon = 2.38$ ^[113]) beinhaltet.^[115] Da **Bu₄N[D3b]** eine hervorragende Löslichkeit in unpolaren Kohlenwasserstoffen aufweist, wurden ebenfalls Elektrolytkompositionen aus **Bu₄N[D3b]** und Toluol bzw. Hexan für den Einsatz in der Cyclovoltammetrie getestet.

D.7.1 Zugänglicher Messbereich und Peakseparation ΔE

In der Cyclovoltammetrie wird der zugängliche Messbereich durch den verwendeten Elektrolyten bestimmt, da ab einem bestimmten Potential entweder das Lösungsmittel oder das Leitsalz elektrolysiert wird. Der gemessene Strom nimmt in diesem Fall stark zu, was in Abb. 56 im anodischen Bereich zu erkennen ist. Alle hier verwendeten Elektrolyte beinhalten CH₂Cl₂ als Solvens, daher ist davon auszugehen, dass der anodische Messbereich durch die oxidative Stabilität des Anions des Leitsalzes begrenzt ist. Beim Einsatz von **Bu₄N[D3b]** als Leitsalz ist ein Potentialbereich bis 1.05 V zugänglich, Bu₄N[PF₆] und Bu₄N[TFAB] ermöglichen Experimente bis 1.21 V bzw. 1.50 V^[18].

Im kathodischen Bereich sind nur marginale Unterschiede (< 0.1 V) festzustellen, da hier der Messbereich durch das Kation Bu_4N^+ und das Lösungsmittel eingeschränkt ist, die in allen Elektrolyten identisch sind.

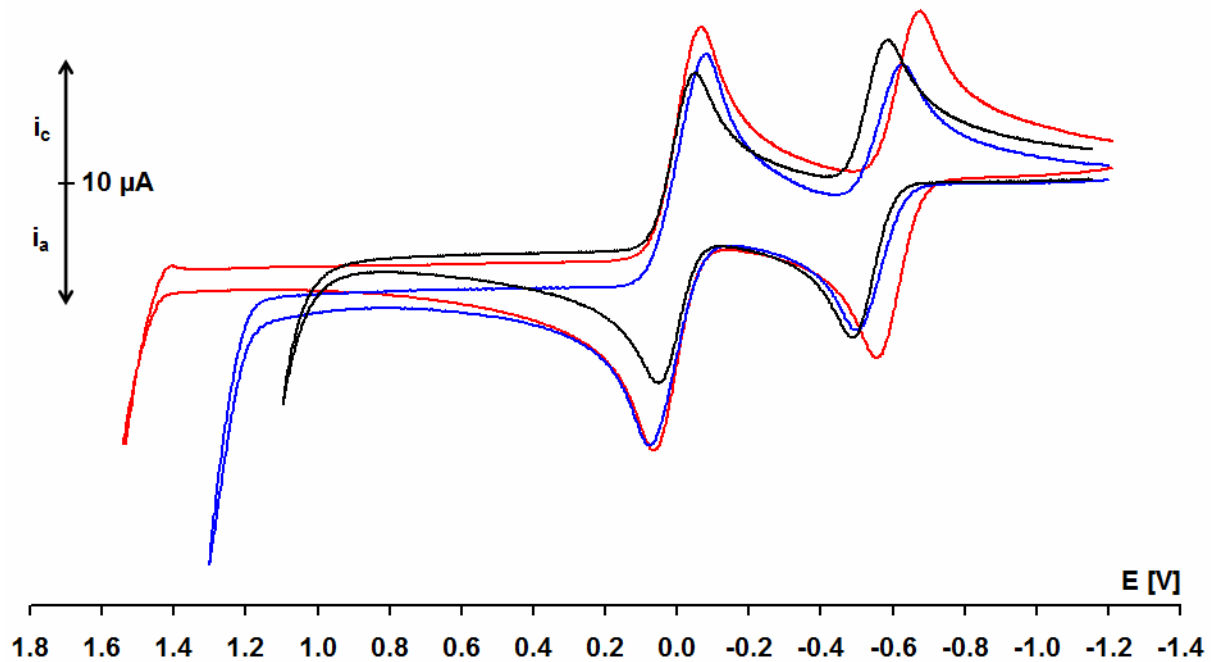


Abb. 56: Cyclovoltammogramme von FcH und FcH* (1.00 +/- 0.14 mM) in CH_2Cl_2 , Vorschubgeschwindigkeit 0.1 V/s, 2 mm Pt-Scheibenelektrode: schwarz 0.05 M $\text{Bu}_4\text{N}[\text{D3b}]$, blau 0.05 M $\text{Bu}_4\text{N}[\text{PF}_6]$, rot $\text{Bu}_4\text{N}[\text{TFAB}]$.

Während eines CV-Experiments kontrolliert der Potentiostat die Spannung an der Arbeitselektrode, die sich im Wesentlichen aus zwei Termen ($E + iR_u$) zusammensetzt.^[116] Der Term iR_u beschreibt den Anteil der Spannung durch den unkompenzierten Widerstand (R_u) des Elektrolyten. Das reale Potential wird demnach um den Teil iR_u verschoben. Dieser Spannungsabfall hat Auswirkungen auf die Peakseparation ΔE_p in den CV-Experimenten.^[116] Beispielsweise kommt es bei einem Peakstrom von $i_p = 10 \mu\text{A}$ und einem unkompenzierten Widerstand von $R_u = 1000 \Omega$ zu einer Abweichung des Peakpotentials E_p von 10 mV. Für die Peakseparation ΔE_p der Hin- und Rückwelle ergibt sich somit eine Differenz von 20 mV. Da der Strom ebenfalls mit $v^{1/2}$ (v = Vorschubgeschwindigkeit im CV-Experiment) und der Konzentration des Analyten zunimmt, haben auch diese Faktoren indirekt Einfluss auf ΔE_p . In den durchgeführten Experimenten wurden der gleiche Aufbau, sowie identische Analytkonzentrationen (1.00 +/- 0.14 mM) und Vorschubgeschwindigkeiten (0.1 V/s) verwendet. Damit ist ΔE_p hauptsächlich von der Leitfähigkeit bzw. dem spezifischen Widerstand des Elektrolyten abhängig. Der Einfluss der Viskosität der unterschiedlichen Elektrolyte und der Elektroden-Zeitkonstante $R_u C_D$ (Bildung der kapazitiven Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche) sind im Folgenden nicht berücksichtigt, so dass die errechneten Werte für R_u nur eine qualitative Aussage über die Güte des Leitsalzes zulassen.

Unter der Annahme, dass die Redox-Systeme Ferrocen und Decamethylferrocen sich elektrochemisch reversibel verhalten, wird der ideale Wert der Peakseparation für einen Einelektronenübergang bei Raumtemperatur (0.059 V) vom gemessenen ΔE_p abgezogen. Die Differenz entspricht dem Anteil von $i_p R_u$, durch den sich die Peakpotentiale E_p verschieben. Mittels der gemessenen Peakströme i_p kann nun der unkompenzierte Widerstand R_u im jeweiligen Elektrolyten errechnet werden. In Tab. 23 sind die ermittelten Werte aufgeführt.

	0.05 M Bu₄N[D3b]	0.05 M Bu ₄ N[PF ₆]	0.05 M Bu ₄ N[TFAB]
ΔE_p (FcH) [mV]	100	160	130
$E_{1/2}$ (FcH*) [V]	-0.54	-0.56	-0.62
ΔE_p (FcH*) [mV]	90	134	118
R_u [k Ω]	2.9	7.2	4.2
Messfenster bis [V]	1.05	1.21	1.50

Tab. 23: Vergleich des zugänglichen anodischen Messbereichs und der Peakseparation ΔE_p von FcH und FcH* in den verschiedenen Elektrolyten (CH₂Cl₂, 2 mm Pt-Scheibenelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 0.1 V/s). $R_u = ((\Delta E_p - 0.059 \text{ V})/2)/i_p$.

Die Gegenüberstellung der unkompenzierten Widerstände in den Elektrolyten (Tab. 23) zeigt, dass die Mischung 0.05 M **Bu₄N[D3b]**/CH₂Cl₂ den geringsten Wert für R_u aufweist, gefolgt von der Elektrolytkomposition 0.05 M Bu₄N[TFAB]/CH₂Cl₂. Ein deutlicher Qualitätsverlust ist bei den cyclovoltammetrischen Messungen unter Verwendung des Elektrolyten 0.05 M Bu₄N[PF₆]/CH₂Cl₂ zu verzeichnen. Der unkompenzierte Widerstand ist mehr als doppelt so groß als im Vergleichssystem 0.05 M **Bu₄N[D3b]**/CH₂Cl₂.

Erst durch eine Erhöhung der Leitsalzkonzentration auf 0.10 M lassen sich mit dem Elektrolyten Bu₄N[PF₆]/CH₂Cl₂ vergleichbare Ergebnisse erzielen (ΔE_p (FcH) = 118 mV, ΔE_p (FcH*) = 122 mV, R_u = 4.3 k Ω). Diese Beobachtung ist aufgrund annähernd gleicher spezifischer Widerstände der Elektrolyte 0.05 M Bu₄N[TFAB]/CH₂Cl₂ und 0.10 M Bu₄N[PF₆]/CH₂Cl₂ zu erwarten^[18] und steht mit den errechneten Werten für R_u im Einklang.

D.7.2 Cyclovoltammetrie von Li[Fc₂BPh₂]

Eine systematische Studie hat gezeigt, dass in Elektrolytkompositionen mit Lösungsmittel geringer Dielektrizitätskonstante ($\epsilon < 10$, $\epsilon(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 8.93$) die Aufspaltung der Halbwellenpotentiale $\Delta E_{1/2}$ von gekoppelten Redox-Systemen im CV-Experiment umso größer wird, je geringer die Wechselwirkung zwischen den Ionen des Leitsalzes und den erzeugten ionischen Spezies ist.^[113] Um eine Aussage über die koordinative Eigenschaft von [D3b] zu erhalten, wurde das gekoppelte Redox-System Li[Fc₂BPh₂]^[114] in allen drei Elektrolytkompositionen untersucht und die ermittelten $\Delta E_{1/2}$ -Werte miteinander verglichen. Abb. 57 zeigt das Cyclovoltammogramm von Li[Fc₂BPh₂] in einer CH₂Cl₂-Lösung mit einer Konzentration von 0.05 M Bu₄N[D3b] als Leitsalz.

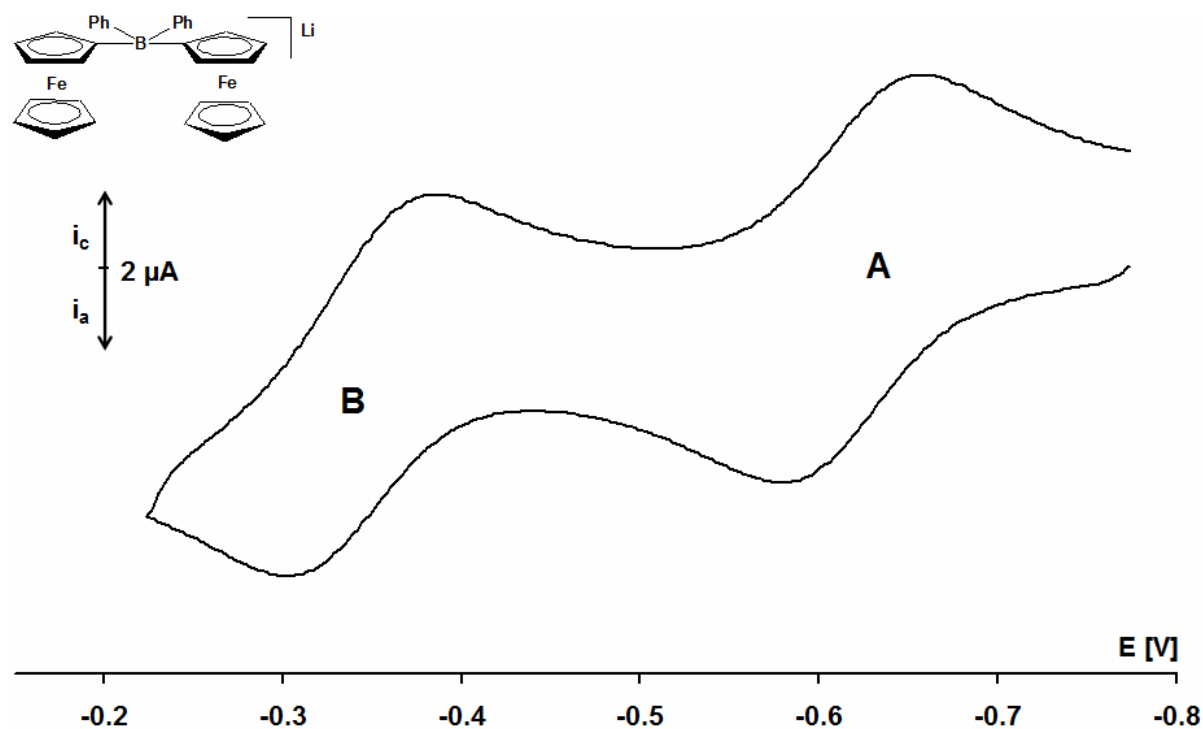


Abb. 57: Cyclovoltammogramm (vs. FcH/FcH⁺) von Li[Fc₂BPh₂] in CH₂Cl₂, 0.05 M Bu₄N[D3b], 2 mm Pt-Scheibenelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 0.1 V/s.

Man erkennt zwei gut aufgelöste reversible Redox-Wellen bei $E^A_{1/2} = -0.619$ V ($\Delta E^A = 79$ mV) und $E^B_{1/2} = -0.342$ V ($\Delta E^B = 79$ mV) was eine Separation der Wellen von $\Delta E_{1/2} = 277$ mV ergibt. Bei der ersten Oxidation entsteht eine gemischtvalente Neutral-Spezies Fe(II)Fe(III), die ein inneres Salz bildet (negative Partialladung: Boratbrücke; positive Partialladung: einer der beiden Fc-Substituenten). Hieraus resultiert eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den beiden Fe-Zentren des Moleküls, die, je stärker sie ist, die Oxidation der zweiten Ferrocen-Einheit erschwert. Das Redox-Potential $E^B_{1/2}$ verlagert sich weiter in den anodischen Bereich. Wechselwirkungen zwischen den Anionen des Leitsalzes mit dem

kationischen Fe(III)-Fragment schwächen diesen Effekt ab und das Potential $E_{1/2}^B$ erfährt eine geringere Verschiebung. Demzufolge führen schwächer koordinierende Anionen zu einer stärkeren Interaktion zwischen den Fe-Zentren, was sich am Wert von $\Delta E_{1/2}$ offenbart: Je schwächer die Anionen koordinieren, desto größer wird $\Delta E_{1/2}$. Die ermittelten Werte aller Messungen sind in Tab. 24 zusammengefasst.

	$E_{1/2}^A$ [V]	ΔE^A [mV]	$E_{1/2}^B$ [V]	ΔE^B [mV]	$\Delta E_{1/2}$ [mV]	ΔE^{FcH} [mV]
Bu₄N[D3b]^a	-0.619	79	-0.342	79	277	116
Bu ₄ N[PF ₆] ^b	-0.636	97	-0.379	94	257	103
Bu ₄ N[TFAB] ^a	-0.684	122	-0.397	120	287	96

Tab. 24: Halbwellenpotentiale $E_{1/2}$, Peakseparation ΔE und Aufspaltung der Halbwellenpotentiale $\Delta E_{1/2}$ von Li[Fc₂BPh₂] in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyten (CH₂Cl₂, 2 mm Pt-Scheibenelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 0.1 V s⁻¹, ^a0.05 M, ^b0.10 M).

Die formalen Potentiale von Li[Fc₂BPh₂] im Vergleichsystem 0.05 M Bu₄N[TFAB]/CH₂Cl₂ betragen $E_{1/2}^A = -0.684$ V ($\Delta E^A = 122$ mV) und $E_{1/2}^B = -0.397$ V ($\Delta E^B = 120$ mV) was eine Separation der Potentiale von $\Delta E_{1/2} = 287$ mV ergibt. Das gleiche cyclovoltammetrische Experiment im Elektrolyten 0.1 M Bu₄N[PF₆]/CH₂Cl₂ ergibt: $E_{1/2}^A = -0.636$ V ($\Delta E^A = 97$ mV) und $E_{1/2}^B = -0.379$ V ($\Delta E^B = 94$ mV) was einem Abstand von lediglich $\Delta E_{1/2} = 257$ mV entspricht und auf eine stärkere Wechselwirkung des Analyten mit dem [PF₆]⁻Anion deutet.

D.7.3 Cyclovoltammetrische Experimente in Kohlenwasserstoffen

Durch Verwendung eines Elektrolyten bestehend aus einer bei 23 °C gesättigten Toluollösung von Bu₄N[BF₄] (entspricht einem Verhältnis Bu₄N[BF₄]:Toluol/1:3, ca. 1.6 M) war es Pickett möglich, die Elektronenübergänge des Fe-S-Clusters [Fe₄S₄(SPh)₄]ⁿ⁻ (n = 1 - 4) als reversible Prozesse in einem Cyclovoltammogramm zu beobachten.^[115] Untersuchungen dieses Systems in anderen Elektrolytkompositionen ergaben ausgehend von [Fe₄S₄(SPh)₄]²⁻ für die Oxidation irreversible Multielektronenübergänge.^[115]

Aufgrund der guten Löslichkeit von **R₄N[D3b]** in unpolaren Kohlenwasserstoffen wurden die Elektrolytkompositionen **Bu₄N[D3b]**/Hexan und **(C₁₀H₂₁)₄N[D3b]**/Toluol für derartige Einsätze in der Cyclovoltammetrie getestet.

Wie in Abb. 58 zu erkennen ist, nehmen die kapazitiven Ströme durch die Zugabe des Leitsalzes deutlich zu. Auch nach Zugabe von FcH sind lediglich dieselben kapazitiven Ströme zu messen, was darauf hindeutet, dass im Elektrolyten die Ionen überwiegend als

neutrale Kontaktionenpaare vorliegen und nur im geringen Umfang Ladungsträger separiert in Lösung sind. Dies deckt sich mit Untersuchungen von Abbot et al., die in Medien mit äußerst geringer Dielektrizitätskonstante ($\epsilon < 3$) vermehrt Ionenpaarung und Quadrupolbildung mit steigender Leitsalzkonzentration beobachteten.^[117] Der Widerstand des Elektrolyten ist zu groß um ausreichend Ladungen für einen messbaren Stoffumsatz an der Arbeitselektrode zu transportieren.

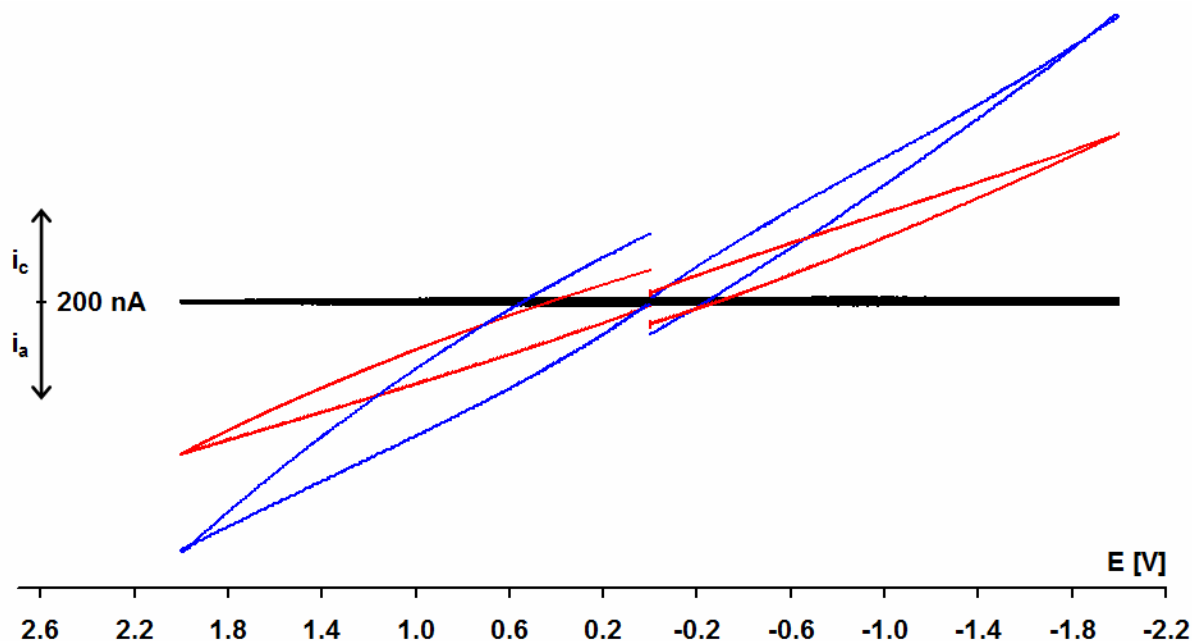


Abb. 58: Voltammogramme (0.2 V/s, 2 mm Pt-Scheibenelektrode) von Hexan ohne Leitsalz (schwarz), 0.05 M $\text{Bu}_4\text{N}[\text{D3b}]$ in Hexan (rot), 0.05 M $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{N}[\text{D3b}]$ in Toluol (blau).

D.7.4 Zusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungen

$\text{Bu}_4\text{N}[\text{D3b}]$ bietet bei der Verwendung als Leitsalz in cyclovoltammetrischen Experimenten im Vergleich zu $\text{Bu}_4\text{N}[\text{PF}_6]$ und $\text{Bu}_4\text{N}[\text{TFAB}]$ den geringsten zugänglichen anodischen Potentialbereich. Mit einer Grenze von 1.05 V unterliegt es im Vergleich mit den etablierten Leitsalzen $\text{Bu}_4\text{N}[\text{PF}_6]$ (1.21 V) und $\text{Bu}_4\text{N}[\text{TFAB}]$ (1.50 V).

Die Leitfähigkeit einer CH_2Cl_2 -Lösung von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{D3b}]$ (0.05 M) übertrifft hingegen die der entsprechenden Elektrolytmischung von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{TFAB}]$ (0.05 M) oder $\text{Bu}_4\text{N}[\text{PF}_6]$ (0.10 M). Dies wirkt sich positiv auf die Qualität der cyclovoltammetrischen Messungen aus. Durch die bessere Leitfähigkeit wird zudem eine geringere Leitsalzkonzentration von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{D3b}]$ im Vergleich zu $\text{Bu}_4\text{N}[\text{PF}_6]$ benötigt.

Die Gegenüberstellung der $\Delta E_{1/2}$ -Werte, gemessen in den verschiedenen Elektrolyten, des gekoppelten Redox-Systems $\text{Li}[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$ deutet darauf hin, dass sich **[D3b]** bezüglich seiner koordinativen Eigenschaften zwischen den Anionen $[\text{PF}_6]^-$ und $[\text{TFAB}]^-$ einordnet.

Salze der Art **R₄N[D3b]** sind gut in Solvenzien mit sehr geringer Dielektrizitätskonstante ($\epsilon < 3$) löslich, steigern die elektrische Leitfähigkeit in diesen Medien jedoch nicht ausreichend für cyclovoltametrische Messungen, da vermutlich Kontaktionenpaare in Lösung vorliegen.

D.8 Graphischer Anhang

D.8.1 Übersicht der schematischen Bezeichnungen der hergestellten Verbindungen

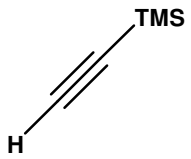

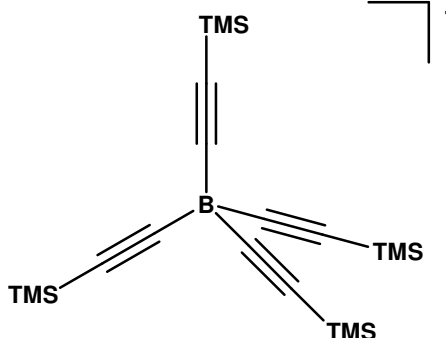
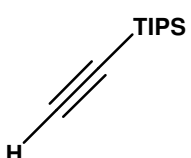

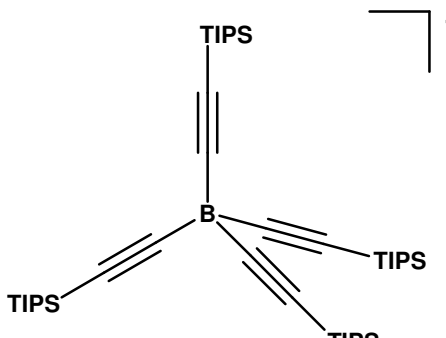
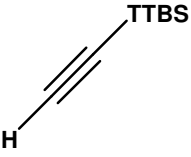
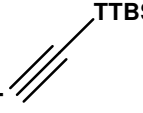
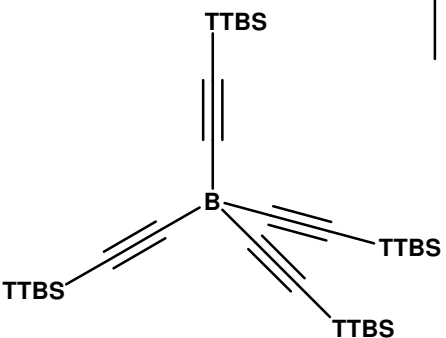
D	1	2	3
a			
b			
c			

Abb. 59: Übersicht über die schematische Bezeichnung der hergestellten Verbindungen.

E Tris(pyrazol-1-yl)borate - Einfluss des Substituenten R

E.1 Skorpionate

Tris(pyrazol-1-yl)borate („Skorpionate“, $[\text{RBpz}_3]$) finden aufgrund ihrer Vielseitigkeit breite Anwendung in der Koordinationschemie. Die Wahl des entsprechenden Pyrazolyl-Derivats ermöglicht eine gezielte Kontrolle des sterischen Anspruchs und der elektronischen Eigenschaften des Liganden.^[20, 118]

Im Gegensatz zu umfangreichen Arbeiten über den Einfluss der Pyrazolyl-Substituenten auf die Ligandeneigenschaften wurde der vierte Substituent R meist außer Acht gelassen. So trägt die Mehrheit der Tris(pyrazol-1-yl)borate meist ein Wasserstoffatom als Substituenten R. In einigen Fällen wurden jedoch auch Alkyl- und Arylgruppen verwendet ($\text{R} = \text{Me}^{[119]}$, $i\text{-Pr}^{[120]}$, $n\text{-Bu}^{[120]}$, $\text{Ph}^{[121]}$), um Komplikationen, die durch die Reaktivität des BH-Fragments entstehen, zu vermeiden. Zudem führen diese Substituenten zu verbesserten Löslichkeitseigenschaften der dargestellten Komplexe.

Weiterhin bietet R die Möglichkeit, zwei Skorpionat-Reste miteinander zu verknüpfen und auf diese Weise ditope Liganden^[122-124] zur Darstellung von Koordinationspolymeren^[122, 125], Übergangsmetall-haltigen Makrozyklen^[126, 127] und Multidecker-Sandwichkomplexen^[128, 129] zu erhalten.

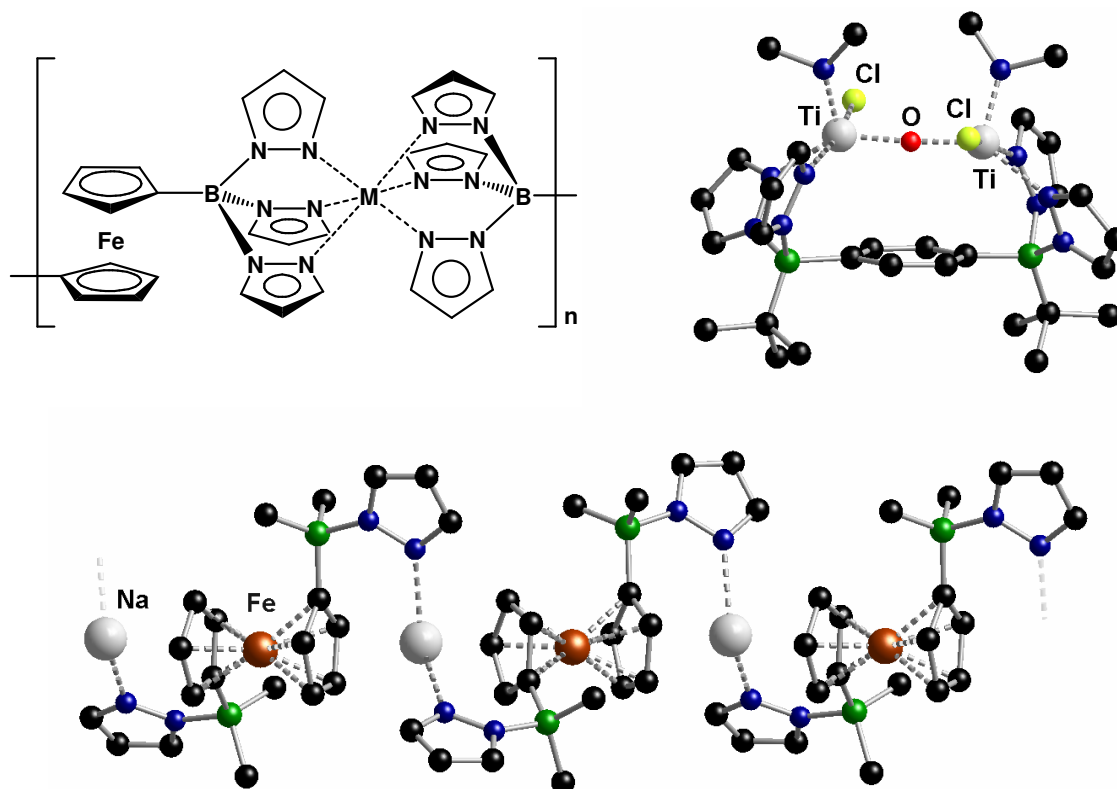


Abb. 60: Beispiele für Koordinationspolymere $[\text{fcBpz}_3(\text{M})\text{pz}_3\text{B}]_n$ ^[125] ($\text{fc} = (\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$), Übergangsmetall-haltige Makrozyklen $\{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{B}(t\text{-Bu})\text{pz}_2)_2][\text{Ti}(\text{NMe}_2)\text{Cl}]_2(\mu\text{-O})\}$ ^[127] und Multidecker-Sandwichkomplexe $\{[(\text{BpzMe}_2)_2\text{fc}]\text{Na} \times (\text{Na}(\text{DMG})_3)\}_n$ ^[128], die auf Skorpionat-Liganden basieren.

Reger et al. untersuchten das magnetische Verhalten (*spin-crossover*) einer Reihe von Fe(II) Komplexen der Art $[(\text{RBpz}_3)_2\text{Fe}]$ (R = substituierte Arylgruppe) im Festkörper. Sie fanden eine deutliche Abhängigkeit der kollektiven magnetischen Eigenschaften des kristallinen Materials von der supramolekularen Anordnung der individuellen Bausteine, die wiederum von R beeinflusst wird.^[130, 131] Diese Interpretation beruht auf der Annahme, dass R aufgrund der sp^3 -Hybridisierung des Boratoms und der Entfernung zum Metallzentrum nur einen geringen Einfluss auf die elektronische Umgebung des Fe(II)-Ions hat.

Um den maximalen Effekt der organischen Gruppe R auf die Ligandenfeldstärke der Tris(pyrazol-1-yl)borate $[\text{RBpz}_3]^-$ zu ermitteln, wurde der Substituent R = C_6F_5 ausgewählt, da die Pentafluorphenylgruppe eine besonders hohe Gruppenelektro negativität im Vergleich zu anderen organischen Resten aufweist. Darüber hinaus sind Fluoraromaten für ihre Neigung bekannt, C-F...H-C Wasserstoffbrücken auszubilden bzw. Aryl...Perfluoraryl Wechselwirkungen einzugehen.^[132-134] Daher ist zu erwarten, dass die Einführung der C_6F_5 -Gruppe Auswirkungen auf die Kristallpackung der Tris(pyrazol-1-yl)borate hat. Üblicherweise nehmen die Flüchtigkeit, die Löslichkeit in Fluorkohlenwasserstoffen und die oxidative Stabilität von organischen Verbindungen mit steigendem Fluorierungsgrad zu, was für weitere Anwendungen des Ligandensystems und der korrespondierenden Übergangsmetall-Komplexe von Vorteil sein kann. Dias et al. konnten durch den Einsatz des Liganden $[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{pz})_3]^-$ eine Reihe gewöhnlich instabiler niedervalenter Metall-Komplexe, wie z.B. $[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{pz})_3]\text{In}$ ^[135, 136] und seltene Ag(I) und Au(I) Carbonyl-Komplexe der Art $[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{pz})_3]\text{M}(\text{CO})$ ^[137, 138], stabilisieren (Abb. 61).

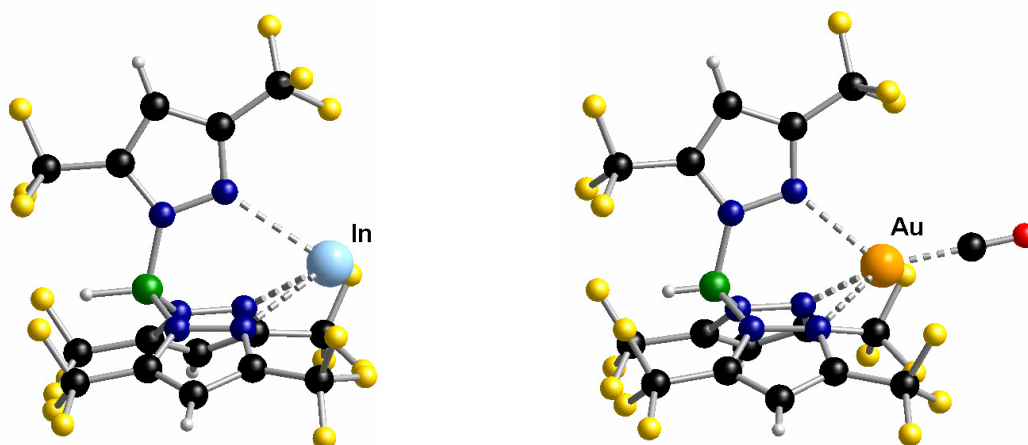


Abb. 61: Beispiele für niedervalente Metall-Komplexe $[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{pz})_3]\text{In}$ ^[135, 136] und $[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{pz})_3]\text{Au}(\text{CO})$ ^[137, 138].

Darüber hinaus zeigten bestimmte homogene Katalysator-Komplexe eine verbesserte Stabilität und höhere Aktivität nach Austausch der nicht-fluorierten durch fluorierte Liganden.^[139, 140] Es stellt sich die Frage, ob man ähnliche Vorteile auch durch die Fluorierung des Substituenten R statt durch Fluorierung der Pyrazol-Einheiten erreicht.

Zur Beurteilung der Ligandeneigenschaften des Skorpionats $[(C_6F_5)Bpz_3]^-$ wurden die Festkörperstrukturen, Redox-Potentiale und, wo möglich, die Frequenzen der Carbonyl-Streckschwingungen der dargestellten Übergangsmetall-Komplexe von $[(C_6F_5)Bpz_3]^-$ mit den korrespondierenden Werten der verwandten $[(C_6H_5)Bpz_3]^-$ -Derivate verglichen.

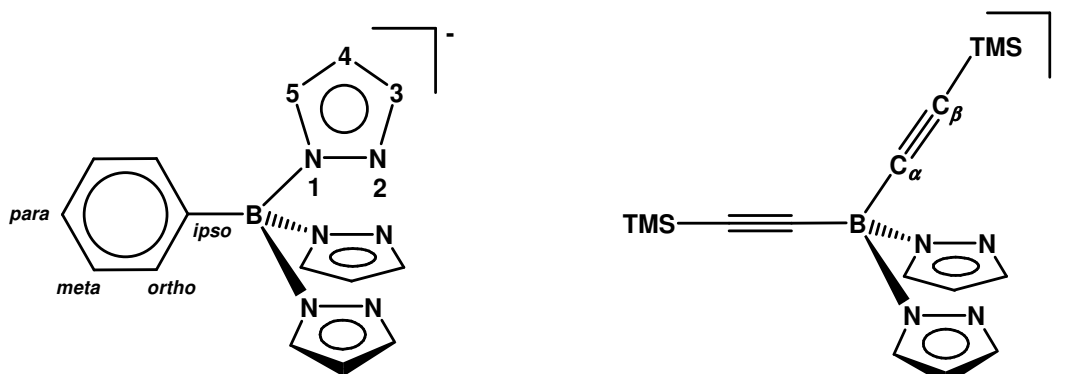
Der gewählte Syntheseweg (Kapitel E.3.1) erlaubt es, nicht nur die C_6F_5 -Gruppe, sondern ein breites Spektrum organischer Substituenten R in den Skorpionatliganden einzubauen. Hier ergibt sich eine Schnittmenge mit der Chemie der Tetrakis(trialkylsilylethynyl)borate (Kapitel D). Es bietet sich an, die dort verwendeten Lithium- oder Magnesiumacetylide einzusetzen, um auf diese Weise Ethynylfunktionen in das Skorpionatsystem einzuführen. Als zusätzlicher Donor erweitert das π -System der Dreifachbindung die Koordinationsvarianten des Liganden. Eine geringe Modifikation des Startmaterials ermöglicht zudem die Synthese von neuartigen Hybridsorpionaten der Art $[(R-C\equiv C)_2Bpz_2]^-$, die über zwei Pyrazolyl-Substituenten und die π -Systeme der Ethynylgruppen an Übergangsmetallionen koordinieren können. Durch die unterschiedliche Natur der Donorgruppen – harte σ - und weiche π -Donoren – ist es denkbar, Koordinationspolymere mit unterschiedlichen Metallzentren zu erzeugen.

E.2 Nomenklatur und schematische Bezeichnung

In diesem Kapitel werden Skorpionat-Liganden mit den Substituenten C_6F_5 (**a**), C_6H_5 (**b**) und $C\equiv C-TMS$ (**c**) diskutiert. Die verwendete schematische Bezeichnung setzt sich aus drei Teilen zusammen:

Kapitel - Reaktionsstufe - Substituent

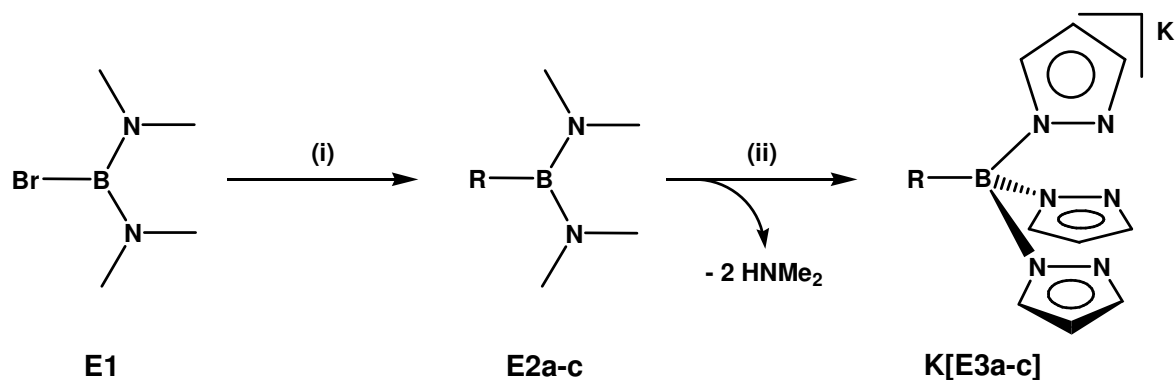
Für die Diskussion und NMR-spektroskopische Charakterisierung wird Schema 31 zur Benennung der unterschiedlichen Positionen im Molekül verwendet:



Schema 31: Bezeichnung der Positionen in Skorpionatliganden.

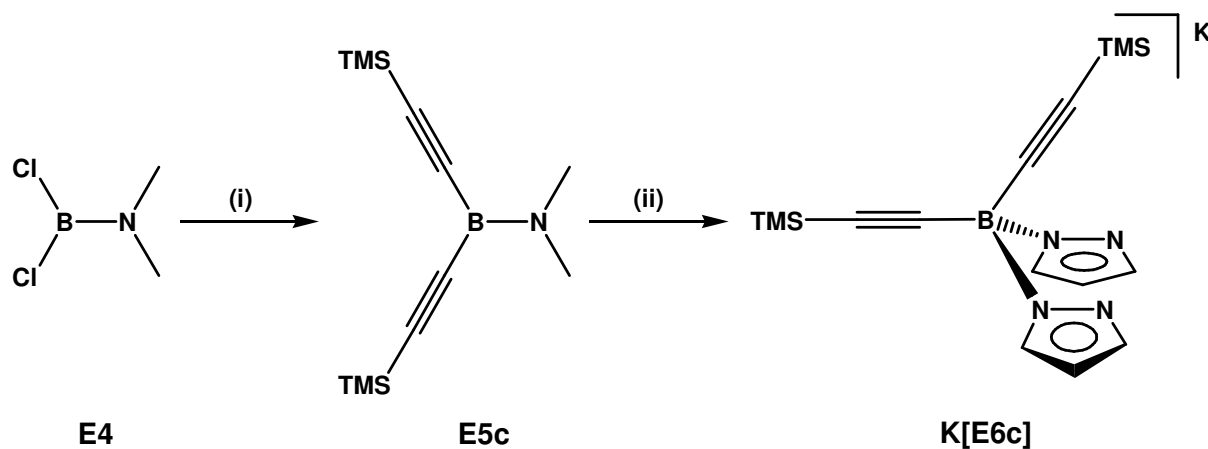
E.3 Synthese und Charakterisierung der Liganden und deren Vorstufen

Skorpionate des Typs $[R'Bpz_3]K$ ($R' = \text{Aryl}$) sind über eine Synthese von Bieller et al. zugänglich.^[22] Über die gleiche Route (Schema 32) lassen sich auch andere organische Gruppen in das Tris(pyrazol-1-yl)borat einführen. Im ersten Schritt wird Bis(dimethylamino)bromboran (**E1**) mit einem Äquivalent einer metallorganischen Spezies (LiR , $RMgX$ oder R_2Mg , $R = C_6H_5$, C_6F_5 , $C\equiv C-TMS$) bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in Et_2O umgesetzt. Im Falle des C_6F_5 -Substituenten wird aufgrund der höheren thermischen Stabilität und der besser zu steuernden Reaktivität die Grignard-Spezies verwendet (die thermische Zersetzung von LiC_6F_5 erfolgt explosionsartig oberhalb von $-20\text{ }^\circ\text{C}$!). Das Produkt Bis(dimethylamino)organoboran (Me_2N)B-R (**E2a-c**) lässt sich in der Regel destillativ reinigen und ist auf diese Weise in guten Ausbeuten und großer Reinheit zu erhalten. Die Reaktion von **E2a-c** mit zwei Äquivalenten Pyrazol (Hpz) und einem Äquivalent Kaliumpyrazolid (Kpz) in siedendem Toluol führt unter Freisetzung von $HNMe_2$ zur Bildung des Skorpionats $K[RBpz_3]$ (**K[E3a-c]**) in Ausbeuten $> 75\%$.



Schema 32: Darstellung substituierter Tris(pyrazol-1-yl)borate ($R = C_6F_5$ (**a**), C_6H_5 (**b**), $C\equiv C-TMS$ (**c**)); (i) 1 eq LiR, RMgX oder 0.5 eq R_2Mg , Et_2O , $0\text{ }^\circ C$; (ii) 1 eq Kpz, 2 eq Hpz, Toluol, Δ .

Durch Variation des Startmaterials kann auf ähnliche Weise das Hybridskorpionat $K[(TMS-C\equiv C)_2Bpz_2]$ (**K[E6c]**) synthetisiert werden (Schema 33). Ausgehend von Dichlor(dimethylamino)boran $Cl_2B(NMe_2)^{[141]}$ (**E4**), das leicht aus zwei Äquivalenten BCl_3 und einem Äquivalent $B(NMe_2)_3$ zugänglich ist, erfolgt die Reaktion mit einem Äquivalent $(TMS-C\equiv C)_2Mg$ in einem Pentan/ Et_2O -Gemisch bei $0\text{ }^\circ C$. Das Zwischenprodukt Bis(trimethylsilyl-ethinyl)(dimethylamino)boran $(TMS-C\equiv C)_2B(NMe_2)$ (**E5c**) lässt sich ebenfalls mittels Destillation reinigen und im Anschluss mit je einem Äquivalent Hpz und Kpz in siedendem Toluol zu **K[E6c]** umsetzen.



Schema 33: Darstellung von **K[E6c]**; (i) 1 eq R_2Mg , Pentan/ Et_2O , $0\text{ }^\circ C$; (ii) 1 eq Kpz, 1 eq Hpz, Toluol, Δ .

E.3.1 Charakterisierung der Liganden und deren Vorstufen

Die Verbindungen **E2a**^[142], **E2b**^[143], **K[E3a]**^[142] und **K[E3b]**^[22] wurden bereits an anderer Stelle vollständig charakterisiert und werden im Folgenden nicht weiter beschrieben. Die analytischen Daten sind dennoch im experimentellen Teil dieser Arbeit aufgeführt.

E.3.1.1 Charakterisierung von Bis(dimethylamino)(trimethylsilylethynyl)-boran (E2c)

Aufgrund seiner hohen Hydrolyse- und Luftempfindlichkeit konnte Bis(dimethylamino)-(trimethylsilylethynyl)boran (E2c) nur NMR-spektroskopisch anhand der Kerne ^1H , ^{11}B und ^{13}C charakterisiert werden. Die aufgeführten Werte beziehen sich auf das Lösungsmittel C_6D_6 . Der Siedebereich der farblosen, an Luft rauchenden Flüssigkeit beträgt 50 - 55 °C/< 1 mm Hg. Im ^1H NMR-Spektrum sind zwei Singulets bei $\delta = 0.22$ (9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) und 2.70 (12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) zu beobachten. Das Signal bei höherem Feld weist die typischen ^{29}Si Satelliten ($^2J_{\text{SiH}} = 7.0$ Hz) auf. Die Tatsache, dass die Protonen der NMe_2 -Gruppen nur ein Singulett erzeugen, deutet darauf hin, dass keine Rotationshinderung der B-N Bindung besteht und demnach nur ein geringer Doppelbindungsanteil vorliegt.

Der dreifach koordinierte ^{11}B Kern ergibt ein Singulett bei $\delta = 23.8$ ($h_{1/2} = 90$ Hz), das in den erwarteten Bereich des ^{11}B NMR-Spektrums fällt.

Die Kohlenstoffatome der TMS-Gruppe kommen im ^{13}C NMR-Spektrum bei $\delta = 0.2$ zur Resonanz, die ^{29}Si Satelliten ($^1J_{\text{SiC}} = 55.8$ Hz) sind zu erkennen. Ein Signal bei $\delta = 40.8$ ist den Kohlenstoffatomen der Dimethylaminogruppen zuzuordnen. Die Resonanzen von C_α und C_β des Ethynylsubstituenten sind aufgrund der starken Verbreiterung durch die J_{BC} -Kopplung nicht vom Untergrund des NMR-Spektrums zu unterscheiden.

E.3.1.2 Charakterisierung von Kalium[(trimethylsilylethynyl)-tris(pyrazol-1-yl)borat] (K[E3c])

Mittels NMR-Spektroskopie an den Kernen ^1H , ^{11}B und ^{13}C (C_6D_6 -Lösung mit ca. 10 vol.% THF) erfolgte die Charakterisierung von Kalium[(trimethylsilylethynyl)-tris(pyrazol-1-yl)borat] (K[E3c]). Massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen den Strukturvorschlag.

Im ^1H NMR-Spektrum sind vier Signale unterschiedlicher Multiplizität zu erkennen. Bei $\delta = 0.15$ erzeugen die Protonen der TMS-Gruppe ein Singulett mit einem Integral von 9 H. Im Aromatenbereich des Spektrums kommen die Protonen der Pyrazolylsubstituenten zur Resonanz: $\delta = 6.13$ (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1, 1.6$ Hz, pzH(4)), 7.42 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, pzH(3/5)) und 8.18 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, pzH(5/3)).

Das ^{11}B NMR-Spektrum zeigt im typischen Bereich für vierfach koordiniertes Bor ein scharfes Signal bei $\delta = -3.8$ ($h_{1/2} = 60$ Hz).

Der Signalsatz des Bpz_3 -Fragments bei $\delta = 103.9$ (pzC(4)), 135.3 und 139.9 (pzC(3,5)) wird im ^{13}C NMR-Spektrum durch das Signal der TMS-Gruppe bei $\delta = 0.2$ ergänzt. Resonanzen

von C_α und C_β sind aufgrund der starken Verbreiterung durch die J_{BC} -Kopplung nicht zu beobachten.

Bei $M/z = 309.0$ (100 %) erscheint das Signal des Anions $[\mathbf{E3c}]^-$ im ESI Massenspektrum (Abb. 62). Ein Peak bei $M/z = 657.4$ (7.6 %) entspricht dem Dimer $[\mathbf{K}(\mathbf{E3c})_2]^-$. Hinzu kommt ein Signal des Fragments $[\text{pz}_2\text{B-C}\equiv\text{C}]^-$ bei $M/z = 168.8$ (4.2 %).

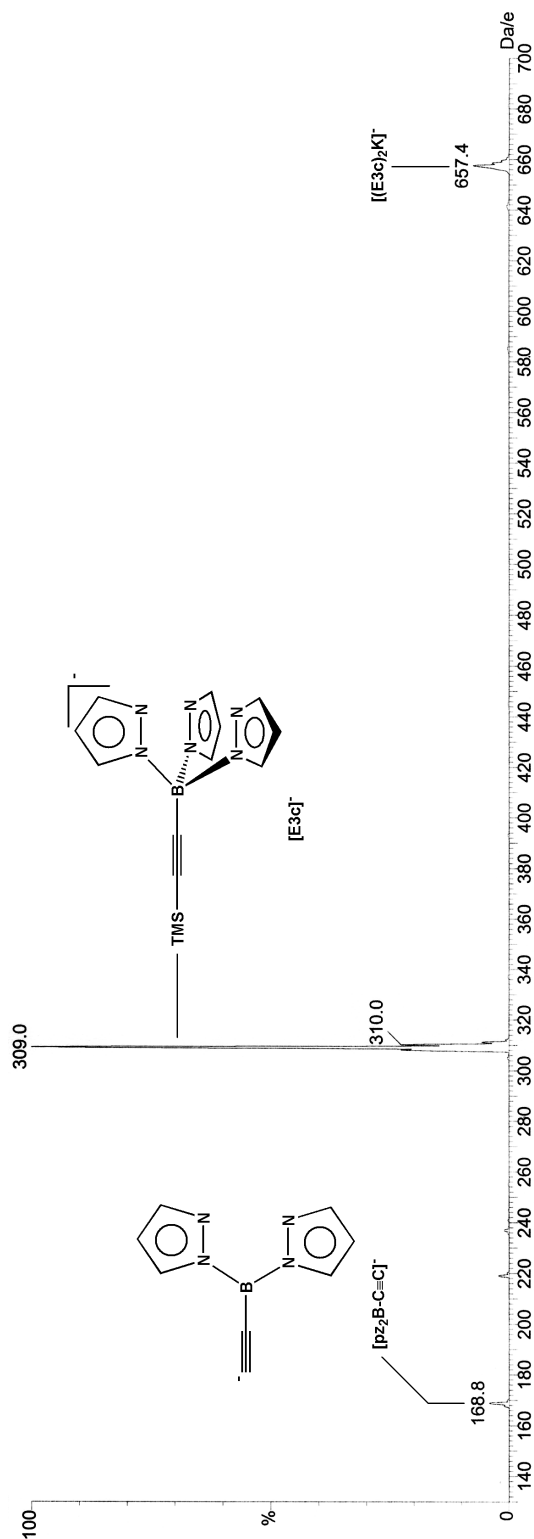


Abb. 62: ESI MS-Spektrum von $\mathbf{K}[\mathbf{E3c}]$.

E.3.1.3 Charakterisierung von Bis(trimethylsilylethynyl)(dimethylamino)-boran (E5c)

Bis(trimethylsilylethynyl)(dimethylamino)boran (**E5c**) wurde anhand von NMR-spektroskopischen Daten der Kerne ^1H und ^{11}B identifiziert. In einem Temperaturbereich zwischen 70 - 90 °C/< 1 mm Hg siedet die zunächst farblose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit kristallisiert.

Im ^1H NMR-Spektrum beobachtet man zwei Singulets, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen und ihres Integralverhältnisses leicht zuzuordnen sind: $\delta = 0.12$ (18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) und 2.71 (6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Das dreifach koordinierte Boratom kommt im erwarteten Bereich bei $\delta = 21.7$ ($h_{1/2} = 230$ Hz) zur Resonanz.

E.3.1.4 Charakterisierung von Kalium[bis(trimethylsilylethynyl)-bis(pyrazol-1-yl)borat] (K[E6c])

Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen an den Kernen ^1H , ^{11}B und ^{13}C erfolgte die Charakterisierung von Kalium[bis(trimethylsilylethynyl)-bis(pyrazol-1-yl)borat] (**K[E6c]**), die durch massenspektrometrische Untersuchungen abgesichert wurde. Kristalle von **K[E6c]** eigneten sich für eine Röntgenstrukturanalyse.

Der Signalsatz von **K[E6c]** im ^1H NMR-Spektrum ähnelt qualitativ dem von Verbindung **K[E3c]**, lediglich die Integralverhältnisse unterscheiden sich. Die Protonen der TMS-Gruppen ergeben ein Singulett bei $\delta = 0.13$ (18 H), während die ^1H Kerne der Pyrazoly substituenten drei Multipletts bilden: $\delta = 6.17$ (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.2, 1.7$ Hz, pzH(4)), 7.55 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, pzH(3/5)) und 8.50 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, pzH(5/3)).

Das tetrakoordinierte Boratom kommt im ^{11}B NMR-Spektrum bei $\delta = -10.7$ ($h_{1/2} = 140$ Hz) zur Resonanz, was einer Verschiebung von $\Delta\delta = -6.9$ in Richtung des Hochfelds im Vergleich zu **K[E3c]** entspricht.

Vier der sechs zu erwartenden Signale sind im ^{13}C NMR-Spektrum zu erkennen. Die Kohlenstoffatome der TMS-Gruppen ergeben eine Resonanz bei $\delta = 0.4$. Die ^{13}C Kerne der Pyrazoly substituenten weisen eine Verschiebung von $\delta = 104.5$ (pzC(4)), 135.3 und 140.6 (pzC(3,5)) auf.

Das ESI Massenspektrum zeigt bei $M/z = 339.2$ (100 %) den Massenpeak von **[E6c]** (Abb. 63). Weiterhin konnte dem Signal $M/z = 220.9$ (%) das Hydrolyse-Fragment [(TMS-

$\text{C}\equiv\text{C})_2\text{BO}]^-$ zugeordnet werden. Die weiteren Massenpeaks korrelieren mit keinen plausiblen Zersetzungsprodukten des Liganden.

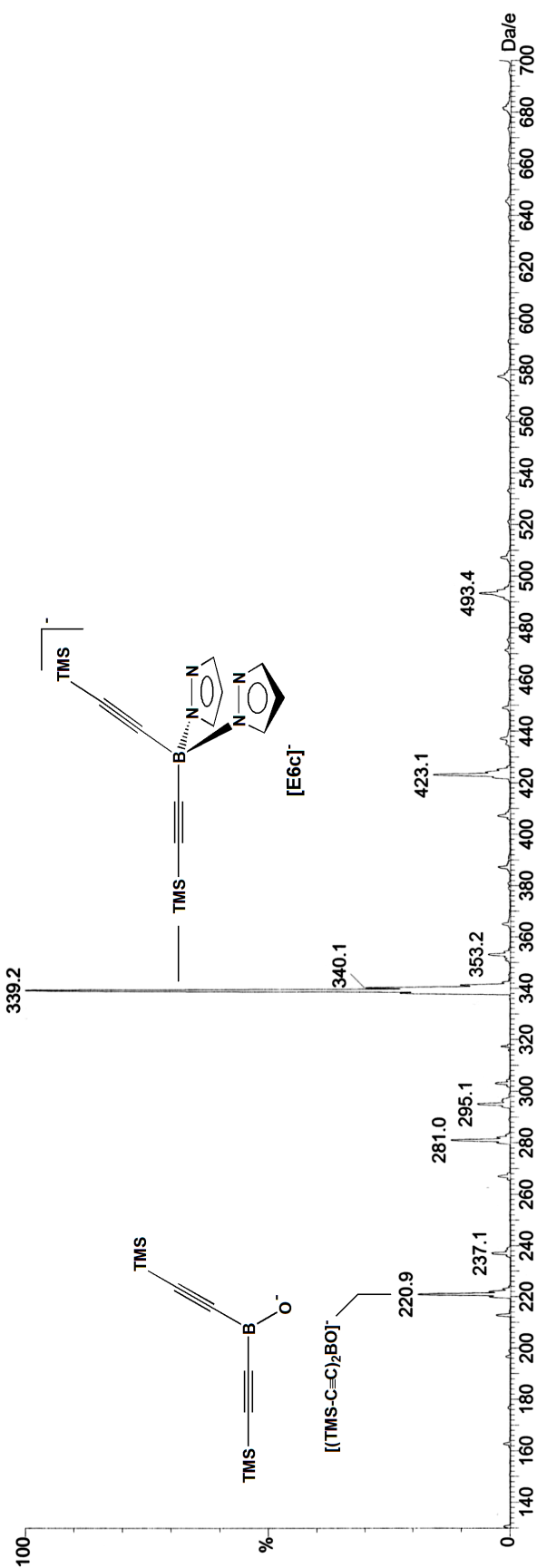


Abb. 63: ESI MS-Spektrum von K[E6c].

Durch Diffusion von Pentan in eine Et₂O-Lösung von **K[E6c]** kristallisiert die Verbindung in Form von farblosen Nadeln. Im Tabellenanhang finden sich Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten. Die asymmetrische Einheit der monoklinen Elementarzelle (Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$) entspricht einer Formeleinheit **K[E6c]** (Abb. 64). Die tetraedrische Koordinationssphäre um das zentrale Boratom B(1) weicht nur geringfügig von der idealen Geometrie ab. Die entsprechenden Winkel liegen in einem engen Bereich zwischen 107.0° und 111.8° um den idealen Tetraederwinkel von 109.5°. Auffällig ist, dass der Ethinylsubstituent C(1,2) eine lineare Konfiguration einnimmt ($B(1)-C(1)-C(2) = 177.9(2)^\circ$, $C(1)-C(2)-Si(1) = 178.0(2)^\circ$), während die zweite Ethinylgruppe C(6,7) deutlich davon abweicht ($B(1)-C(6)-C(7) = 175.7(3)^\circ$, $C(6)-C(7)-Si(2) = 170.2(2)^\circ$). Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei den Festkörperstrukturen der Tetrakis(trialkylsilylethynyl)borate gemacht (vgl. Kapitel D.4, D.5). Die restlichen Bindungswinkel und -längen weisen keine Besonderheiten auf und sind in Tab. 25 zusammengefasst.

Jedes **[E6c]**-Anion bindet das zugehörige K^+ -Kation über beide Pyrazolyringsysteme und einen Ethinylsubstituenten. Die Pyrazolylgruppen dienen als σ -Donoren in einem κ^2-N,N Koordinationsmodus ($K(1)-N(12) = 2.806(2) \text{ \AA}$, $K(1)-N(22) = 2.723(2) \text{ \AA}$). Über das π -System der Mehrfachbindung koordiniert der Ethinylarm C(1,2) ebenfalls an das Kation K(1) ($K(1)-COG[C(1)C(2)] = 3.180 \text{ \AA}$). Die Ligandensphäre von K(1) wird durch zwei weitere π -Wechselwirkungen zu den Ethinylgruppen eines benachbarten Moleküls vervollständigt ($K(1)-COG[C(1)^{\#}C(2)^{\#}] = 3.122 \text{ \AA}$, $K(1)-COG[C(6)^{\#}C(7)^{\#}] = 3.269 \text{ \AA}$). Die Koordinations-sphäre entspricht einer verzerrten quadratisch-pyramidalen Geometrie, die sich ebenfalls bei den Derivaten **K[E3a]**^[142] und **K[E3b]**^[22] findet. Die beschriebene σ,σ,π -Koordination des Liganden ist nicht nur in den oben erwähnten Verbindungen zu beobachten, sondern auch bei anderen Kalium-Skorpionaten der Art $K[RB(aryl)pz_2]$ ^[124, 144] und scheint ein generelles Strukturmotiv dieser Verbindungsklasse zu sein.

Die supramolekulare Organisation im Festkörper von **K[E6c]** lässt sich als Koordinationspolymer beschreiben. In Richtung der kristallographischen c -Achse sind die K^+ -Kationen über die π -Systeme der Ethinylsubstituenten C(1,2) miteinander verbunden und verknüpfen auf diese Weise die **K[E6c]**-Einheiten miteinander (Abb. 65).

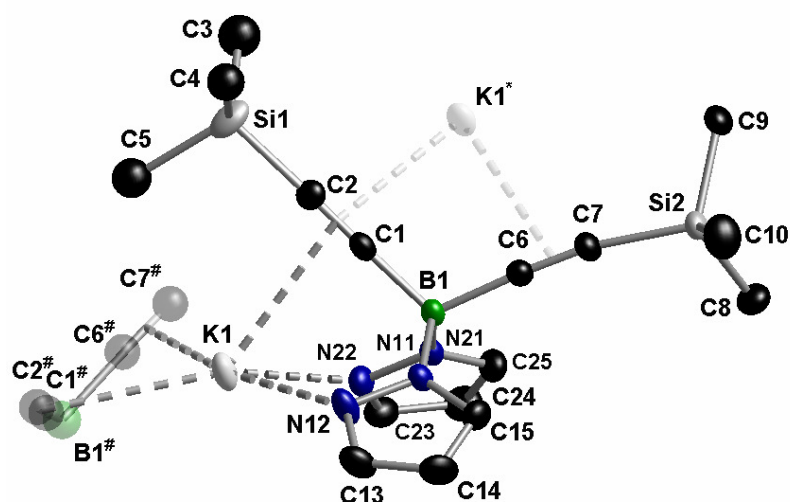


Abb. 64: Festkörperstruktur von **K[E6c]**, die asymmetrische Einheit ist hervorgehoben dargestellt; die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Methylgruppen an Si(1) sind fehlgeordnet; nur eine Konformation ist dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieoperationen # = $(x, 1.5 - y, 0.5 + z)$, * = $(x, 1.5 - y, -0.5 + z)$.

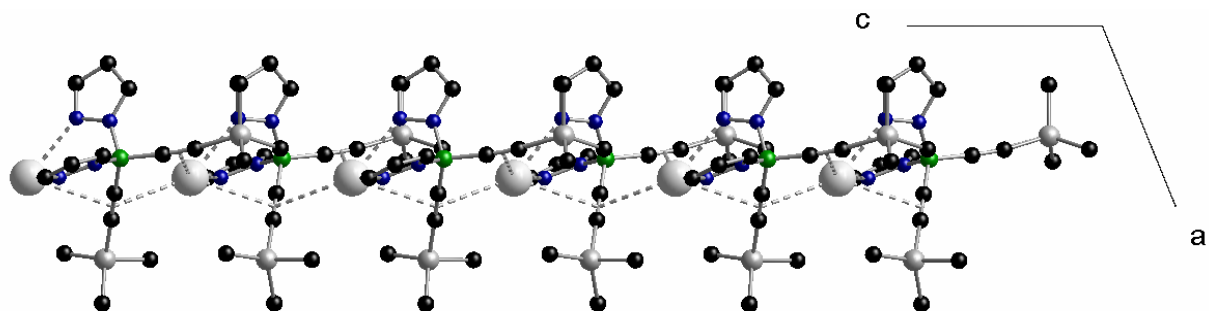


Abb. 65: Ausschnitt aus dem Kristallgitter von **K[E6c]**, die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die molekularen Einheiten bilden ein Koordinationspolymer entlang der kristallographischen *c*-Achse.

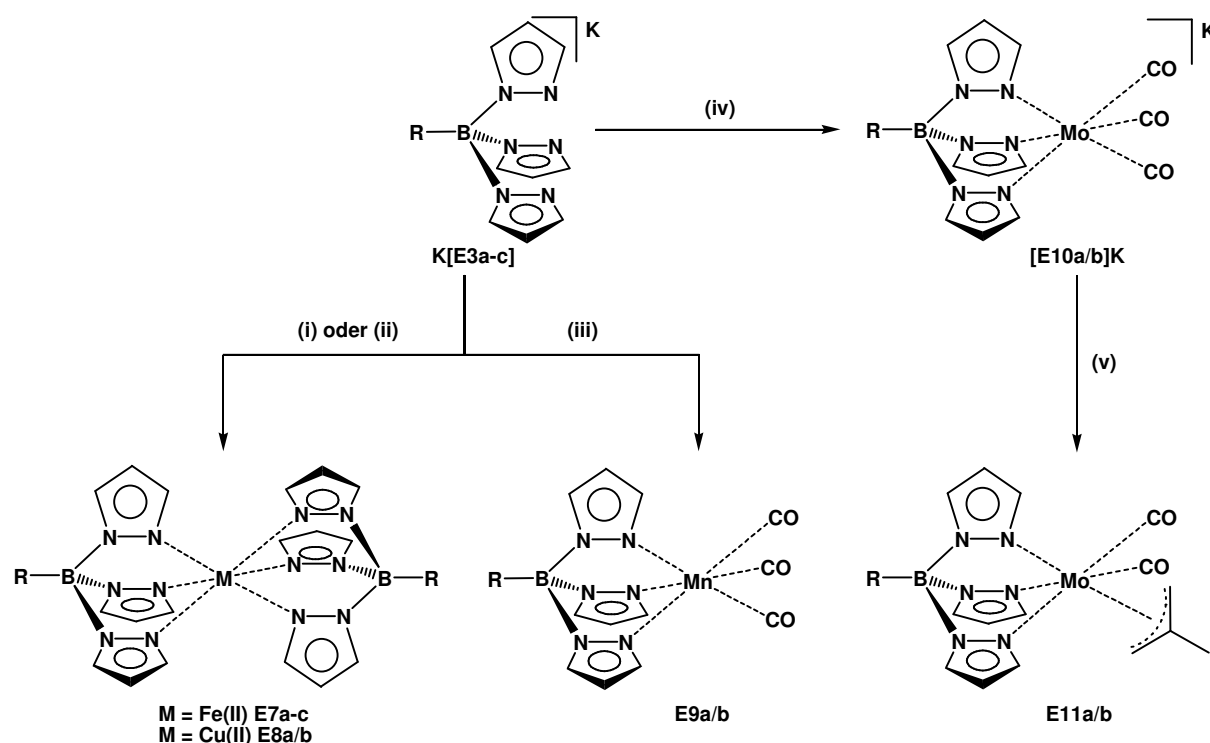
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
B(1)-N(11)	1.560(3)	N(11)-B(1)-N(21)	110.6(2)
B(1)-N(21)	1.568(4)	N(11)-B(1)-C(1)	109.2(2)
B(1)-C(1)	1.607(4)	N(11)-B(1)-C(6)	108.4(2)
B(1)-C(6)	1.598(3)	N(21)-B(1)-C(1)	109.7(2)
C(1)-C(2)	1.218(4)	N(21)-B(1)-C(6)	107.0(2)
C(6)-C(7)	1.219(4)	C(1)-B(1)-C(6)	111.8(2)
C(2)-Si(1)	1.849(3)	B(1)-C(1)-C(2)	177.9(2)
C(7)-Si(2)	1.845(3)	B(1)-C(6)-C(7)	175.7(3)
K(1)-N(12)	2.806(2)	C(1)-C(2)-Si(1)	178.0(2)
K(1)-N(22)	2.723(2)	C(6)-C(7)-Si(2)	170.2(2)

Tab. 25: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **K[E6c]** im Festkörper.

E.4 Metathesereaktionen und Charakterisierung der Komplexe

Für die angestrebte Evaluation des Einflusses der Fluorierung am Substituenten R wurden zahlreiche Übergangsmetallkomplexe ausgehend von **K[E3a]** und **K[E3b]** dargestellt (Schema 34). Ebenso wurden erste Metatheseexperimente mit **K[E3c]** unternommen.

Die Umsetzung von **K[E3a-c]** mit FeCl_2 in THF bei RT führt zu den Diskorpionatkomplexen **E7a-c**. Eine alternative Syntheseroute zu **E7b** wurde bereits durch Sohrin et al. beschrieben.^[145] Nach demselben Syntheseprotokoll lassen sich bei Verwendung von CuBr_2 die korrespondierenden Komplexe **E8a/b** darstellen.



Schema 34: Metathesereaktionen ausgehend von **K[E3a-c]**; (i) 0.5 eq FeCl_2 , THF, RT; (ii) 0.5 eq CuBr_2 , THF, RT; (iii) 1.0 eq $\text{BrMn}(\text{CO})_5$, THF, RT; (iv) 1.2 eq $\text{Mo}(\text{CO})_6$, THF, Δ ; (v) 4.0 eq 3-Brom-2-methylprop-1-en, THF, Δ .

Die neutralen $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Komplexe **E9a/b**, wie auch deren anionische $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Analoge **[E10a/b]⁻K⁺**, wurden durch die Reaktion der freien Liganden **K[E3a]** und **K[E3b]** mit $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ oder $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in THF erhalten. Im Falle der extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen **[E10a/b]⁻K⁺** musste die Reaktionsmischung für zwölf Stunden zum Rückfluss erhitzt werden, um die Umsetzung zu vervollständigen. Die Derivatisierung der Verbindungen **[E10a/b]⁻K⁺** durch die Reaktion mit 3-Brom-2-methylprop-1-en in siedendem THF zu den neutralen Komplexen **E11a/b** erleichterte die Handhabung der Mo-Carbonyle.

E.4.1 Charakterisierung der Komplexe

Die Verbindungen **E7a/b**, **[E10a/b]K** und **E11a/b** wurden bereits an anderer Stelle charakterisiert^[142] und werden im Folgenden nicht weiter beschrieben. Die analytischen Daten sind jedoch im experimentellen Teil dieser Arbeit aufgeführt.

E.4.1.1 Charakterisierung von Bis[(trimethylsilylethynyl)-tris(pyrazol-1-yl)borat]eisen(II) (**E7c**)

Bislang liegen lediglich die ¹H und ¹¹B NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung Bis[(trimethylsilylethynyl)-tris(pyrazol-1-yl)borat]eisen(II) (**E7c**) vor. Die diskutierten Werte beziehen sich auf das Lösungsmittel CDCl₃. Kristalle von **E7c** × **THF** eigneten sich für eine Röntgenstrukturanalyse.

Die Protonen der TMS-Gruppen ergeben bei $\delta = 0.35$ ein Singulett mit einem Integral von 18 H. Die Multipletts der Pyrazolyl-ständigen Protonen sind nicht aufgelöst und erscheinen als sehr breite Signale bei $\delta = 6.87$ (6 H, pzH(4)), 7.10 (ca. 6 H, pzH(3/5), überlagert mit dem Restsignal des deuterierten Lösungsmittels) und 8.19 (6 H, pzH(5/3)). Die Resonanz von pzH(4) erfährt im Vergleich zum Kaliumsalz **K[E3c]** eine Verschiebung zu tiefem Feld um $\Delta\delta = 0.74$. Die gleichen Beobachtungen wurden ebenfalls bei den Verbindungen **E7a/b** gemacht und sind möglicherweise auf einen Anteil von Molekülen **E7c** zurückzuführen, die bei RT im high-spin Zustand vorliegen. Mittels der Evans-Methode^[146-148] konnte gezeigt werden, dass bei RT in einer Probe von **E7a** bereits Paramagnetismus nachzuweisen ist, der mit steigender Temperatur zunimmt und mit einer zunehmenden Tieffeldverschiebung des Signals von pzH(4) korreliert.

Im ¹¹B NMR-Spektrum kommen die vierfach koordinierten Boratome bei $\delta = -9.3$ ($h_{1/2} = 95$ Hz) zur Resonanz. Verglichen mit **K[E3c]** entspricht das einer deutlichen Verlagerung von $\Delta\delta = -5.5$ zu hohem Feld. Eine weniger stark ausgeprägte Verschiebung von $\Delta\delta = -3.7$ bzw. -4.8 zu hohem Feld ist bei den Verbindungen **E7a/b** im Vergleich zu **K[E3a/b]** zu verfolgen.

Durch Diffusion von Hexan in eine THF-Lösung von **E7c** bilden sich violette Kristalle von **E7c** × **THF**. Die trigonale Elementarzelle (Raumgruppe $R\bar{3}c$) beinhaltet drei Formeleinheiten **E7c** × **THF**. Die asymmetrische Einheit umfasst ein Sechstel des zentrosymmetrischen Moleküls und ist in Abb. 66 hervorgehoben dargestellt.

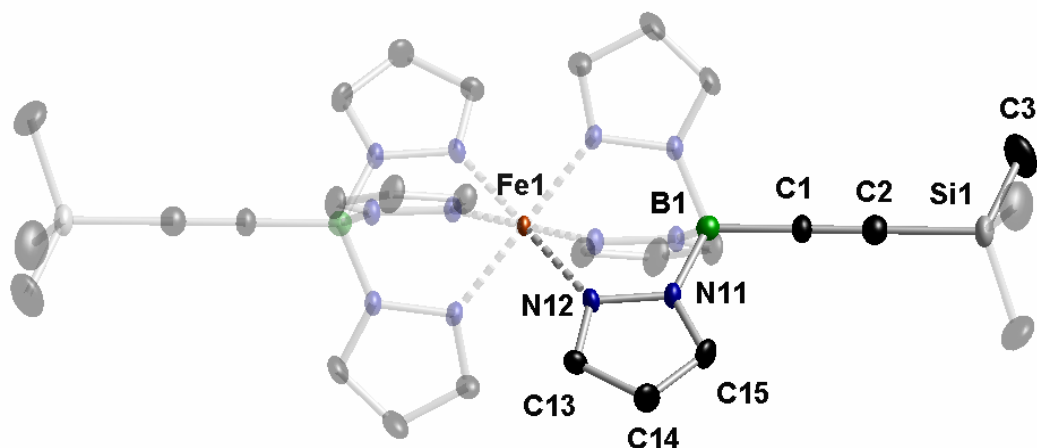


Abb. 66: Festkörperstruktur von **E7c** × **THF**, asymmetrische Einheit hervorgehoben dargestellt; die Wasserstoffatome sowie ein fehlgeordnetes THF Molekül werden zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Fe(II)-Ion befindet sich in einem oktaedrischen Ligandenfeld und ist durch zwei tridentate Tris(pyrazol-1-yl)borate umgeben, die über das Stickstoffatom N(12) und dessen Symmetrieäquivalente an Fe(1) binden. Die Bindungslänge Fe(1)-N(12) beträgt 1.974(4) Å und liegt damit im typischen Bereich für Fe(II) low-spin Komplexe.^[145] Die übrigen Bindungslängen und -winkel weisen keine Besonderheiten auf und sind in Tab. 26 zusammengefasst.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Fe(1)-N(12)	1.974(4)	N(11)-B(1)-C(1)	111.5(4)
B(1)-N(11)	1.542(5)	N(11)-B(1)-N(11)*	107.4(4)
B(1)-C(1)	1.581(11)	N(12)-Fe(1)-N(12)*	88.7(2)
C(1)-C(2)	1.225(13)	N(12) [#] -Fe(1)-N(12)	91.3(2)
Si(1)-C(2)	1.842(9)	C(1)-C(2)-Si(1)	180.0
Si(1)-C(3)	1.850(7)	C(2)-C(1)-B(1)	180.0
		C(2)-Si(1)-C(3)	107.9(2)

Tab. 26: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **E7c** × **THF** im Festkörper; Symmetrioperationen # = (x, x - y, -z), * = (x - y, -y, z).

E.4.1.2 Charakterisierung von Bis[pentafluorphenyl-tris(pyrazol-1-yl)borat]kupfer(II) (**E8a**)

Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung von Bis[pentafluorphenyl-tris(pyrazol-1-yl)borat]kupfer(II) (**E8a**) war aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung nicht möglich. Kristalle von **E8a** wiesen eine ausreichende Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse auf. Das Ergebnis wurde durch eine Elementaranalyse bestätigt.

E8a kristallisiert aus dem Gemisch Et₂O/Hexan in Form von blau-violetten Blöcken. Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten finden sich im Tabellenanhang. Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe *P*2₁/*n* enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle **E8a** in der asymmetrischen Einheit, deren molekulare Struktur sehr ähnlich ist, so dass es ausreicht, eines der beiden Moleküle zu beschreiben (Abb. 67). Die Molekülgerüste der Skorpionatliganden zeigen keine erwähnenswerten Besonderheiten, interessant ist jedoch die Koordination des Metallzentrums. Das Cu(II)-Ion Cu(1) ist von fünf Pyrazolyl-Stickstoffatomen umgeben, von denen vier die Ecken einer leicht verzerrten quadratisch-planaren Ebene besetzen und kurze Bindungen zum Metallzentrum bilden (Tab. 27, $\text{O}(\text{Cu-N}) = 2.002(2) \text{ \AA}$). Der fünfte Stickstoffdonor N(32) nimmt eine axiale Position ein und ist mit $2.226(2) \text{ \AA}$ deutlich weiter von Cu(1) entfernt. Demzufolge weist die Struktur von **E8a** die typischen Charakteristika einer Jahn-Teller-verzerrten quadratischen Pyramide auf. Die Bindungswinkel sind in Tab. 27 aufgeführt. Einer der beiden C₆F₅-Substituenten deutet vom Cu(II)-Zentrum weg, während sich die zweite C₆F₅-Gruppe zum Cu(II)-Ion hin orientiert (C(81)-Cu(1) = 3.093 \AA).

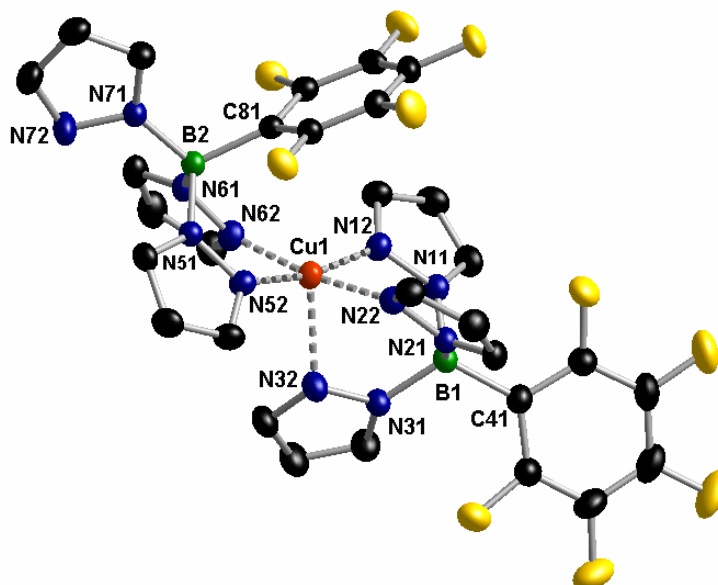


Abb. 67: Ausschnitt aus der asymmetrischen Einheit der Festkörperstruktur von **E8a**; die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cu(1)-N(12)	2.029(2)	N(12)-Cu(1)-N(22)	88.20(9)
Cu(1)-N(22)	1.984(2)	N(12)-Cu(1)-N(32)	89.35(8)
Cu(1)-N(32)	2.226(2)	N(12)-Cu(1)-N(52)	168.96(8)
Cu(1)-N(52)	2.009(2)	N(12)-Cu(1)-N(62)	89.46(9)
Cu(1)-N(62)	1.984(2)	N(22)-Cu(1)-N(32)	85.62(8)
		N(22)-Cu(1)-N(52)	92.67(8)
		N(22)-Cu(1)-N(62)	171.76(9)
		N(32)-Cu(1)-N(52)	101.69(8)
		N(32)-Cu(1)-N(62)	102.25(8)
		N(52)-Cu(1)-N(62)	88.14(9)

Tab. 27: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **E8a** im Festkörper.

E.4.1.3 Charakterisierung von Bis[phenyl-tris(pyrazol-1-yl)borat]kupfer(II) (**E8b**)

Aufgrund des paramagnetischen Verhaltens von Bis[phenyl-tris(pyrazol-1-yl)borat]kupfer(II) (**E8b**) war keine NMR-spektroskopische Charakterisierung möglich. Kristalle von **E8b** eigneten sich für eine Röntgenstrukturanalyse, deren Ergebnis von einer Elementaranalyse abgesichert wurde.

E8b kristallisiert durch langsames Einengen einer CH₂Cl₂-Lösung in Form blauer Kristalle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten finden sich im Tabellenanhang. Die monokline Elementarzelle (Raumgruppe *P2₁/c*) beinhaltet zwei Formeleinheiten **E8b**, während die asymmetrische Einheit lediglich eine halbe Formeleinheit umfasst. Abb. 68 zeigt die zentrosymmetrische Molekülstruktur von **E8b**; die asymmetrische Einheit ist hervorgehoben dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel des [PhBpz₃]⁻-Fragments liegen in den üblichen Bereichen. Das Cu(II)-Zentrum Cu(1) befindet sich in einer quadratisch-planaren Koordinationssphäre mit einer durchschnittlichen Cu-N Bindungslänge von 1.961(2) Å (Tab. 28). Im Gegensatz zur Struktur von **E8a**, gibt es keine Wechselwirkung mit einem Donoratom in axialer Position. Die dort befindlichen Pyrazolringe pzN(31) und pzN(31)[#] sind räumlich so orientiert, dass sie lediglich mit den Flächen ihrer π-Systeme auf das Metallzentrum weisen (C(41)-B(1)-N(31)-N(32) = 110.3(3)°; kürzester Abstand: Cu(1)⋯N(32) = 2.986(2) Å).

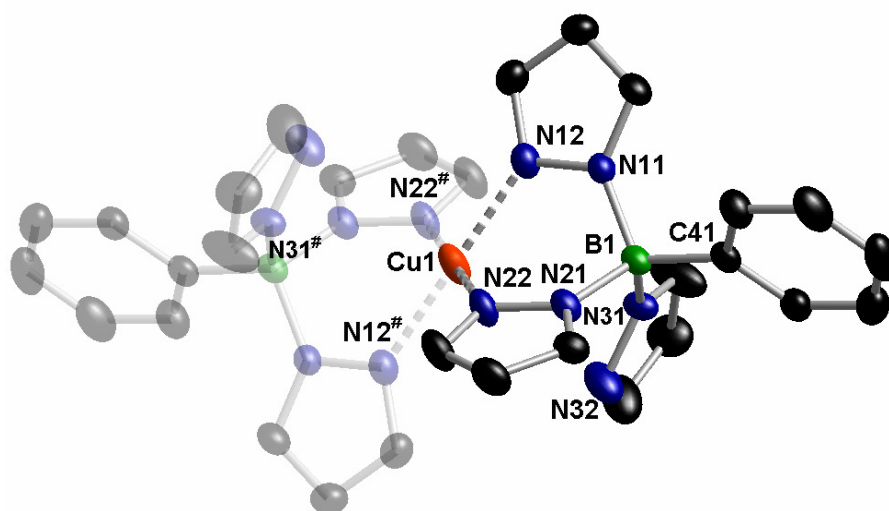


Abb. 68: Festkörperstruktur von **E8b**, asymmetrische Einheit hervorgehoben. Die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperation # = $(-x + 1, -y + 1, -z + 1)$.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cu(1)-N(12)	1.994(2)	N(12)-Cu(1)-N(22)	88.21(8)
Cu(1)-N(22)	1.978(2)	N(12)-Cu(1)-N(22) [#]	91.79(8)

Tab. 28: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **E8b** im Festkörper; Symmetrieoperation # = $(-x + 1, -y + 1, -z + 1)$.

E.4.1.4 Charakterisierung von [Pentafluorphenyl-tris(pyrazol-1-yl)borat]mangan(I)tricarbonyl (**E9a**)

Die Charakterisierung der Verbindung [Pentafluorphenyl-tris(pyrazol-1-yl)borat]mangan(I)tricarbonyl (**E9a**) erfolgte über NMR-Spektroskopie an den Kernen ^1H , ^{11}B , ^{13}C und ^{19}F . Alle aufgeführten Werte beziehen sich auf das Lösungsmittel THF- d_8 . Kristalle von **E9a** eigneten sich für eine Röntgenstrukturanalyse.

Im ^1H NMR-Spektrum ist der typische Signalsatz der Pyrazolylprotonen zu erkennen: $\delta = 6.27$ (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.2, 1.4$ Hz, pzH(4)), 7.67 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, pzH(3/5)) und 8.05 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, pzH(5/3)). Die Multipletts der Protonen pzH(3,5) sind zu schlecht aufgelöst, um die $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung zu erkennen.

Die chemische Verschiebung von $\delta = -1.5$ ($h_{1/2} = 40$ Hz) des vierfach koordinierten Boratoms im ^{11}B NMR-Spektrum liegt im erwarteten Bereich.

Die Signale der Pyrazolyl-Kohlenstoffatome erscheinen im ^{13}C NMR-Spektrum bei $\delta = 106.9$ (pzC(4)), 137.5 und 146.6 (pzC(3,5)). Die Resonanzen der Fluor-substituierten Kohlenstoffatome und des B-ständigen Atoms C_{ipso} sind aufgrund der starken Verbreiterung durch die J_{CF} -Kopplungen bzw. die J_{BC} -Kopplung nicht vom Untergrund zu unterscheiden. Das Signal der Carbonyl-Kohlenstoffatome wurde ebenfalls nicht beobachtet.

Die Fluoratome der C_6F_5 -Gruppe bilden ein AA`BB`C Spinsystem. Die Kopplungskonstanten wurden durch eine Simulation des ^{19}F NMR-Spektrums ermittelt (Abb. 69): $\delta = -163.1$ (2 F, $^3J_{\text{FF}} = 24.0, 20.4$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 5.5$ Hz, $^5J_{\text{FF}} = -8.5$ Hz, F_{meta}), -155.4 (1 F, $^3J_{\text{FF}} = 20.4$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 3.7$ Hz, F_{para}) und -122.3 (2 F, $^3J_{\text{FF}} = 24.0$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 3.7, 1.4$ Hz, $^5J_{\text{FF}} = -8.5$ Hz, F_{ortho}).

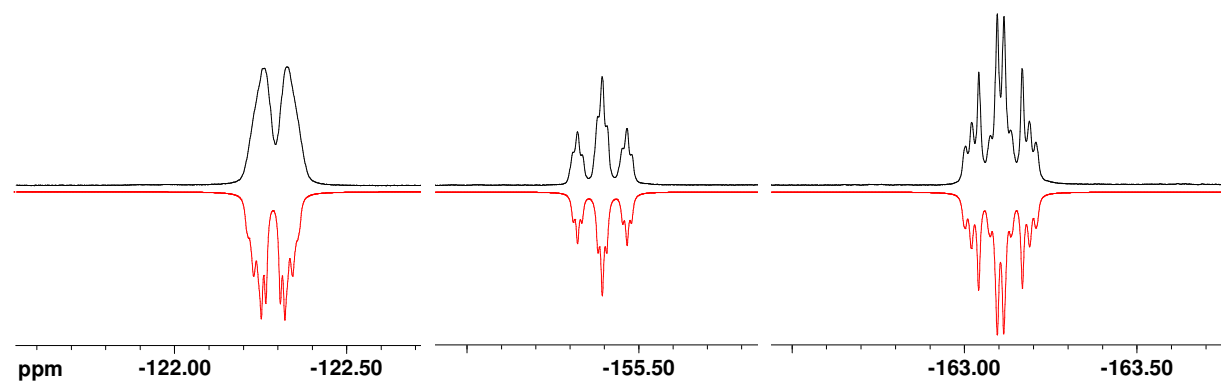


Abb. 69: ^{19}F NMR-Spektrum (THF- d_8 , 282.28 MHz) von **E9a** (schwarz), sowie die Simulation^[57] (rot). Das Multiplett von F_{ortho} ist schlecht aufgelöst.

Durch langsames Einengen einer THF-Lösung kristallisiert **E9a** in Form gelblicher Nadeln. Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten finden sich im Tabellenanhang. Die asymmetrische Einheit entspricht einer Formeleinheit **E9a**; vier Einheiten finden sich in der monoklinen Elementarzelle (Raumgruppe $P2_1/n$). Das Mn(I)-Kation weist eine oktaedrische Koordinationssphäre auf, die Bindungswinkel des Mn(I)-Ions

weichen um weniger als 5° von den idealen Werten (90° und 180°) ab. Die durchschnittliche Mn-N Bindungslänge beträgt $2.055(3)$ Å und liegt damit am unteren Ende einer Reihe verwandter Skorpionatkomplexe: $[\text{HB}(3\text{-(CF}_3\text{)pz})_3]\text{Mn}(\text{CO})_3$ ^[149] ($2.125(3)$ Å), $[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3\text{)}_2\text{pz})_3]\text{Mn}(\text{CO})_3$ ^[149] ($2.122(3)$ Å) und $[\text{HB}(3,5\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{pz})_3]\text{Mn}(\text{CO})_3$ ^[150] ($2.073(4)$ Å). Durch die Fluorierung der Pyrazoly substituenten kommt es offensichtlich zu einer Zunahme der Mn-N Abstände, die möglicherweise auf eine verminderte Donorfähigkeit des fluorierten Skorpionats zurückzuführen ist. Dieser Trend ist in den Festkörperstrukturen von **E9a** und **E9b** nicht zu beobachten. Der Unterschied zwischen den gemittelten Mn-N Bindungslängen der Komplexe **E9a** und **E9b** liegt innerhalb der Fehlergrenzen (**E9b**: $\text{Ø}(\text{Mn-N}) = 2.048(15)$ Å, siehe Kapitel E.4.1.5).

Im Skorpionatgerüst beträgt der Winkel zwischen den Ebenen, die durch den Pyrazoly substituenten pzN(21) und den Aromaten ArC(41) aufgespannt werden, nur 22.7° . Aus der daraus erwachsenden intramolekularen Wechselwirkung der beiden Gruppen resultiert der ungewöhnlich große C(41)-B(1)-N(21) Winkel von $120.6(3)^\circ$.

Zwischen den C_6F_5 -Gruppen zweier benachbarter Moleküle bestehen *face-to-face* π -Wechselwirkungen ($\text{C}(45)\cdots\text{F}(45)^\# = 2.953$ Å), woraus sich eine Kopf-Kopf-Verknüpfung der Moleküle (**E9a**) und (**E9a**)[#] ergibt.

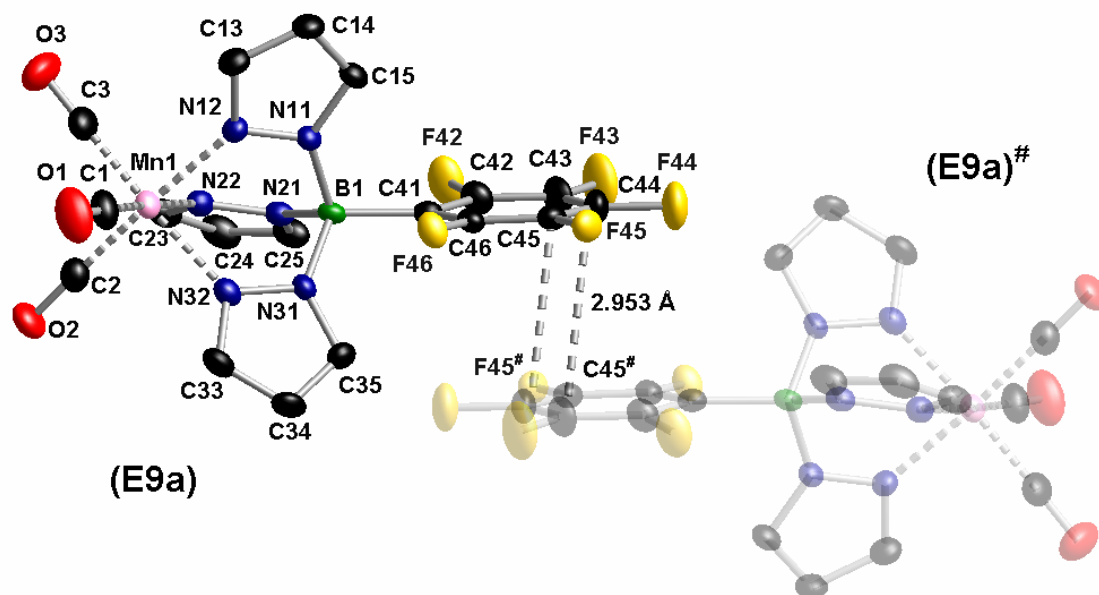


Abb. 70: Festkörperstruktur von **E9a**, asymmetrische Einheit hervorgehoben. Die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperation # = $(2 - x, 1 - y, 1 - z)$.

E.4.1.5 Charakterisierung von [Phenyl-tris(pyrazol-1-yl)borat]mangan(I)-tricarbonyl (**E9b**)

Mittels NMR-Spektroskopie an den Kernen ^1H , ^{11}B und ^{13}C wurde [Phenyl-tris(pyrazol-1-yl)borat]mangan(I)tricarbonyl (**E9b**) charakterisiert. Alle aufgeführten Werte beziehen sich auf das Lösungsmittel THF- d_8 . Kristalle von **E9b** wiesen eine ausreichende Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse auf.

Die Werte der chemischen Verschiebungen im ^1H NMR-Spektrum der Bpz₃-Fragmente von **E9a** und **E9b** sind nahezu identisch: $\delta = 6.25$ (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.2, 1.6$ Hz, pzH(4)), 7.64 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, pzH(3/5)) und 8.03 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, pzH(5/3)). Ähnlich wie bei **E9a** sind die Multipletts der Protonen pzH(3,5) zu schlecht aufgelöst, um die $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung zu erkennen. Ergänzt wird der Signalsatz von **E9b** durch die Resonanzen der Phenylgruppe bei $\delta = 7.48 - 7.55$ (m, 3 H) und $7.92 - 7.97$ (m, 2 H).

Das ^{11}B NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = -0.8$ ($h_{1/2} = 85$ Hz), welches mit der chemischen Verschiebung von **E9a** in Einklang steht.

Auch im ^{13}C NMR-Spektrum sind die Resonanzen des Bpz₃-Fragments im Vergleich zu **E9a** nur marginal zu höherem Feld verschoben: $\delta = 106.6$ (pzC(4)), 137.1 und 145.9 (pzC(3,5)). Hinzu kommen die Signale des Phenylsubstituenten bei $\delta = 129.1$ (C_{para}), 129.4 (C_{meta}) und 135.7 (C_{ortho}). Die Zuordnung erfolgt durch den Vergleich mit den ^{13}C NMR-Verschiebungen von **K[E3b]**^[22]. Die Resonanzen von C_{ipso} und der Carbonyl-Kohlenstoffatome wurden nicht beobachtet.

Kristalle von **E9b** wachsen durch Gasphasendiffusion von Et₂O in eine konzentrierte THF-Lösung der Verbindung. Einzelheiten zur Strukturbestimmung und die wichtigsten kristallographischen Daten finden sich im Tabellenanhang. In der monoklinen Elementarzelle (Raumgruppe $P2_1/m$) befinden sich zwei Moleküle **E9b**. Die Moleküle besitzen eine Spiegelebene, die den Pyrazolyrest pzN(11) und die Carbonylgruppe C(2)O(2) enthält, so dass die asymmetrische Einheit nur eine Hälfte eines Moleküls umfasst (Abb. 71). **E9b** besitzt sehr ähnliche strukturelle Eigenschaften wie **E9a**. So beträgt der mittlere Mn-N Abstand $2.048(15)$ Å; auch die Geometrie der oktaedrischen Koordinationssphäre des Mn(I)-Zentrums weicht um weniger als 5° von den idealen Winkeln (90° und 180°) ab. Wesentliche Unterschiede zwischen **E9a** und **E9b** findet man jedoch hinsichtlich der Kristallpackung. Entlang der kristallographischen c -Achse reihen sich die Moleküle von **E9b** in einer Kopf-Schwanz-Anordnung auf und sind durch eine Wechselwirkung $\text{H}(34)\cdots\text{O}(2)^\# = 2.690$ Å verknüpft. In Richtung der a -Achse ist eine *face-to-edge* π -Wechselwirkung mit einem Abstand von 2.705 Å zwischen $\text{H}(14)$ und $\text{COG}(\text{Ph})^*$ zu beobachten ($\text{COG}(\text{Ph})^* =$

Schwerpunkt der Phenylgruppe eines direkt benachbarten Moleküls **E9b**), so dass sich in der *ac*-Ebene eine Schicht bildet (Abb. 72). Entlang der *b*-Achse stapeln sich diese Schichten in einer ABAB Folge, wobei sich A durch eine Drehspiegelung in B überführen lässt (Abb. 72).

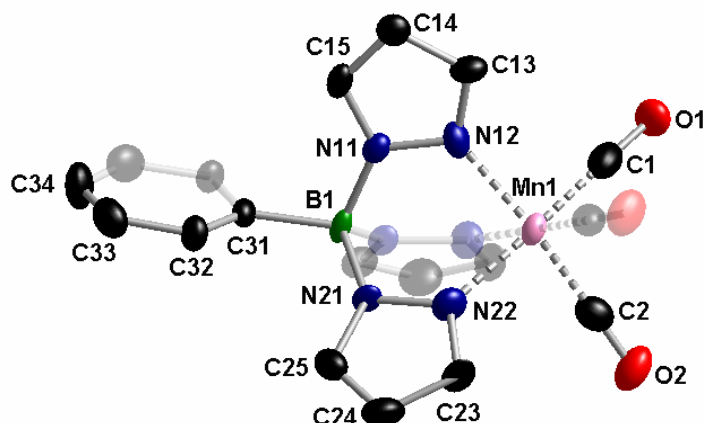


Abb. 71: Festkörperstruktur von **E9b**, asymmetrische Einheit hervorgehoben. Die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

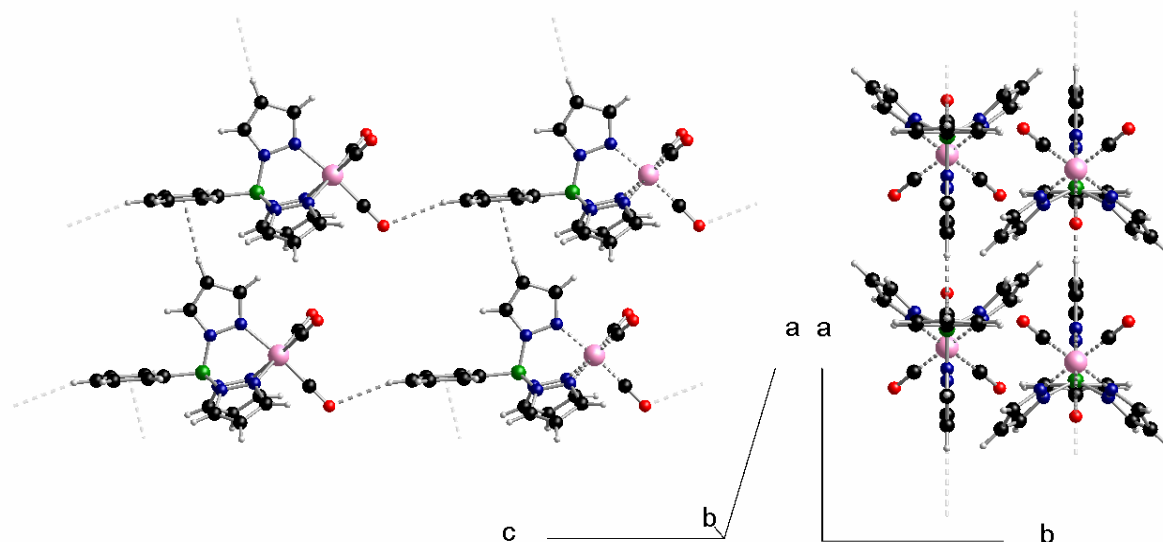


Abb. 72: Ausschnitte aus dem Kristallgitter von **E9b**, die Wasserstoffatome wurden mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. **Links:** Intermolekulare Wechselwirkungen in der *ac*-Ebene. **Rechts:** AB-Stapelung der Schichten entlang der kristallographischen *b*-Achse.

E.5 Vergleich der Donorstärke der Liganden [E3a]⁻ und [E3b]⁻

Die Übergangsmetallkomplexe **E7a/b**, **E8a/b**, **E9a/b**, [E10a/b]K und **E11a/b** enthalten nützliche funktionelle Gruppen zur Bestimmung der relativen Donorstärke der Liganden [E3a]⁻ und [E3b]⁻, um den Einfluss des Substituenten R auf die Koordinationseigenschaften von Skorpionatliganden der Art [RBpz₃]⁻ zu beschreiben. Cyclovoltammetrische Messungen und IR-Spektroskopie erlauben es, durch Messung (i) der charakteristischen Redox-Potentiale und (ii) der Carbonyl-Streckschwingung (Anteil der M→CO π-Rückbindung in den Carbonyl-Komplexen) die Ladungsdichten an den Übergangsmetallzentren abzuschätzen.^[151, 152]

E.5.1 Elektrochemische Untersuchungen an den Komplexen E7a/b, E8a/b, E9a/b, [E10a/b]K und E11a/b

Alle Cyclovoltammogramme wurden unter identischen Bedingungen (CH₂Cl₂/0.05 M Bu₄N[TFAB], 2 mm Pt-Scheibenelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 0.1 V/s) aufgenommen. Die aufgeführten Werte sind gegen den Standard FcH/FcH⁺ geeicht, die elektrochemischen Daten sind in Tab. 29 zusammengefasst.

Die Fe-Komplexe **E7a** und **E7b** durchlaufen einen elektrochemisch reversiblen Redox-Übergang bei $E_{1/2} = -0.21$ V bzw. -0.37 V. Durch die Fluorierung des Liganden verschiebt sich das Fe(II)/Fe(III)-Potential demnach um $\Delta E_{1/2} = 0.16$ V in den anodischen Bereich, was auf eine Abnahme der Ladungsdichte am Fe-Zentrum hindeutet.

Die Redox-Übergänge der Cu-Komplexe **E8a** und **E8b** verlaufen irreversibel. Die Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) erfolgt bei $E_{pc} = -1.01$ V (**E8a**) bzw. -1.86 V (**E8b**), die Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) wird bei $E_{pa} = -0.73$ V (**E8a**) bzw. -0.78 V (**E8b**) beobachtet. Der Einfluss der Fluorierung beläuft sich für die Reduktion auf $\Delta E_{pc} = 0.85$ V, während sich das oxidative Peakpotential E_{pa} um lediglich $\Delta E_{pa} = 0.05$ V zum anodischen Bereich hin verschiebt. Ein derart unterschiedlich starker Einfluss auf die Redox-Halbreaktionen der beiden Komplexe lässt sich nicht allein durch elektronische Effekte der Fluorierung des Substituenten R erklären. Vielmehr sind Unterschiede in der Konfiguration der Komplexe zu berücksichtigen, wie sie bereits in den Festkörperstrukturen von **E8a** und **E8b** gefunden wurden (vgl. Kapitel E.4.1.2 und E.4.1.3). Üblicherweise bevorzugen vierfach koordinierte Cu(II)-Komplexe eine quadratisch-planare Konfiguration, während Cu(I)-Komplexe in tetraedrischer Geometrie vorliegen. Nach der Reduktion von **E8a** und **E8b** folgt demnach eine Reorganisation der

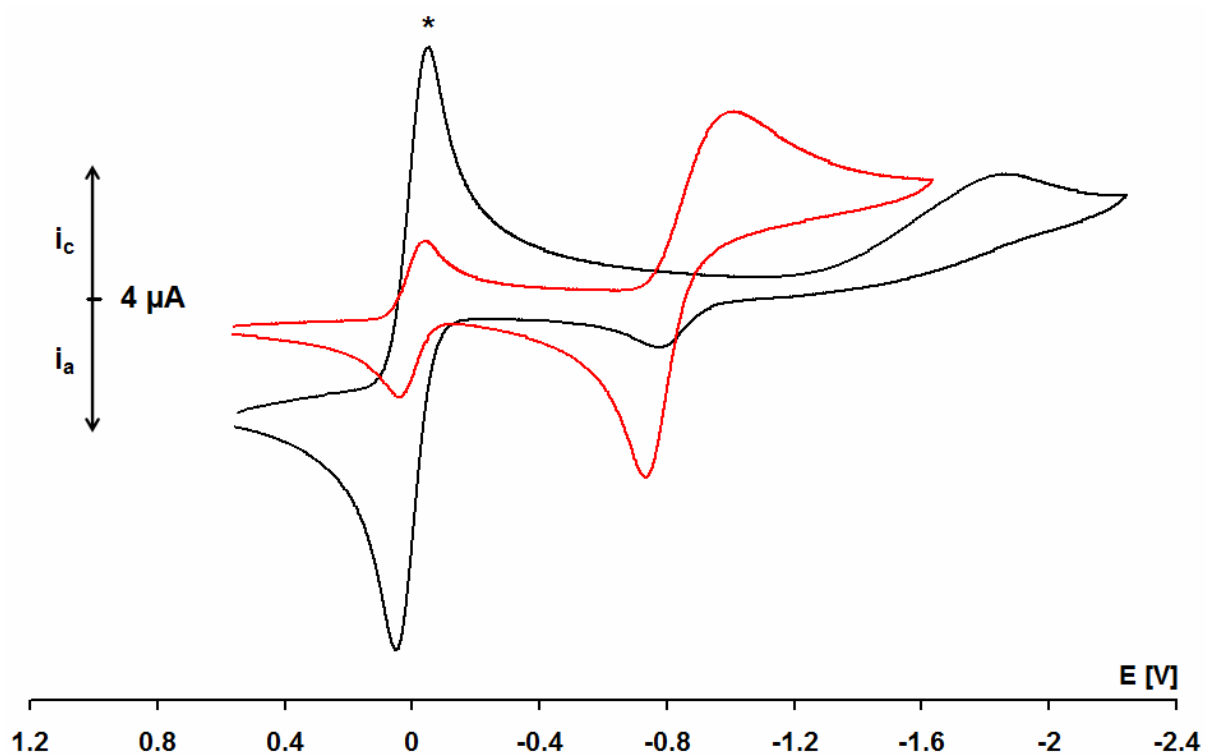
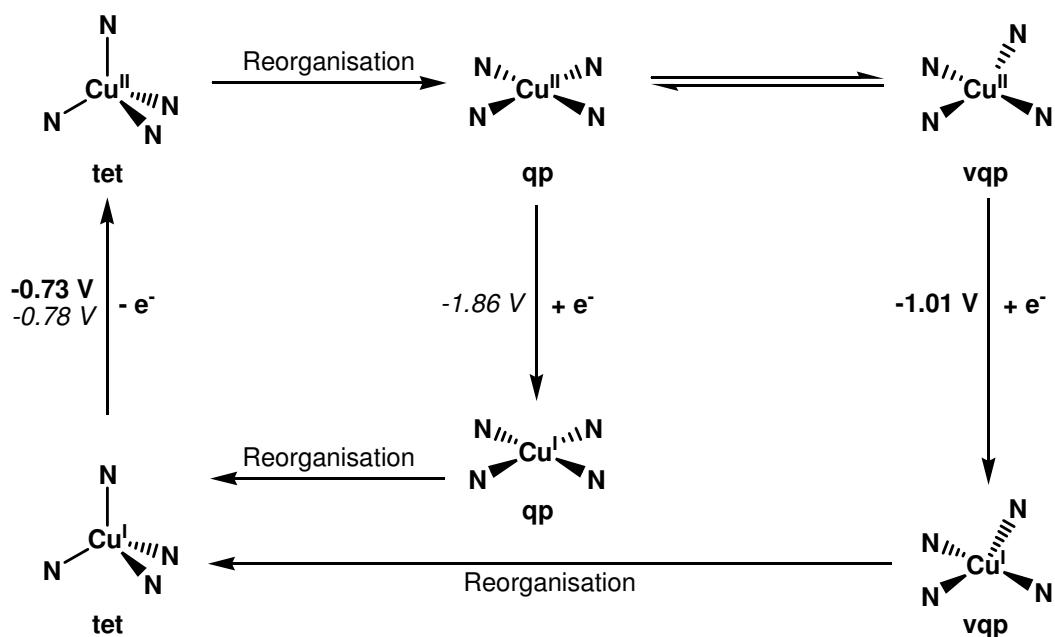


Abb. 73: Cyclovoltammogramme von **E8a** (schwarz) und **E8b** (rot) in CH_2Cl_2 (0.05 M $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$); (*) interner FcH/FcH^+ -Standard.

Ligandensphäre, was zunächst nur das irreversible Verhalten im Cyclovoltammogramm im Allgemeinen erklärt, da mit dem Umbau der Komplexgeometrie eine Änderung des Redox-Potentials einhergeht,^[153, 154] die für beide Komplexe sehr ähnlich sein sollte. Zusätzlich können Gleichwichte zwischen verschiedenen Konformationen in Lösung eine bedeutende Rolle spielen.^[154, 155]



Schema 35: Mögliche Reaktionen während der cyclovoltammetrischen Experimente von **E8a** (fett) und **E8b** (*kursiv*); tet = tetraedrisch, qp = quadratisch-planar, vqp = verzerrt quadratisch-planar.

Liegt beispielsweise **E8a** in Lösung zu einem Teil in einer stark verzerrten quadratisch-planaren Konfiguration vor (**E8a^{vqp}**), ist die Verbindung aus dieser Konfiguration heraus leichter zu reduzieren, als **E8a** mit perfekt quadratisch-planarer Geometrie (**E8a^{qp}**). Durch ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren wird **E8a^{vqp}** aus **E8a^{qp}** nachgebildet sobald **E8a^{vqp}** elektrochemisch reduziert wurde, so dass die Diffusionsschicht an **E8a^{qp}** verarmt und im Voltammogramm nicht mehr nachzuweisen ist (Schema 35). Ein derartiges Gleichgewicht könnte daher die enorme Differenz zwischen den Reduktionspotentialen E_{pc} , wie sie im Experiment beobachtet wurde, erklären.^[155]

Die Mn(I)-Komplexe **E9a** und **E9b** werden bei $E_{pa} = 0.84$ V bzw. 0.74 V irreversibel oxidiert, was einer Verschiebung von $\Delta E_{pa} = 0.1$ V in anodischer Richtung durch die Fluorierung entspricht.

Die anionischen Mo(0)-Komplexe [**E10a**]K und [**E10b**]K durchlaufen je zwei Redox-Übergänge, wobei die Redox-Wellen von [**E10a**]K reversible ($E_{1/2} = -0.72$ V) und quasi-reversible ($E_{1/2} = 0.33$ V, $E_{pa} = 0.40$ V) Charakteristika aufweisen und [**E10b**]K quasi-reversibles ($E_{1/2} = -0.68$ V) und irreversibles ($E_{pa} = 0.95$ V) Verhalten zeigt. Hieraus ergibt sich eine geringe Verschiebung der ersten Welle von $\Delta E_{1/2} = -0.04$ V in Richtung des kathodischen Bereichs, während der Vergleich der anodischen Peakpotentiale E_{pa} eine deutliche Verlagerung von $\Delta E_{pa} = -0.55$ V in die gleiche Richtung offenbart.

Das Cyclovoltammogramm von **E11a** zeigt eine irreversible Oxidation des Mo-Allyl-Komplexes bei $E_{pa} = 0.46$ V. Dieser Redox-Übergang verläuft für **E11b** quasireversibel bei $E_{1/2} = 0.16$ V ($E_{pa} = 0.24$ V). Für den Vergleich werden die anodischen Peakpotentiale E_{pa} herangezogen, so dass sich eine Differenz von $\Delta E_{pa} = 0.22$ V ergibt.

Die Fluorierung des Arylsubstituenten R bewirkt eine Abnahme der Ladungsdichte an den Metallzentren der Komplexe **E7a**, **E9a** und **E11a**, was sich in einer erhöhten Oxidationsstabilität um 0.10 - 0.22 V im Vergleich zu den Phenyl-substituierten Derivaten **E7b**, **E9b** und **E11b** widerspiegelt. Weiterhin hat die Fluorierung einen Effekt auf die Komplexgeometrien in Lösung, was an der deutlichen Verlagerung des Reduktionspotentials des Komplexpaares **E8a/b** von 0.85 V zu verfolgen ist.

Ein Grund für das gegenläufige Verhalten (kathodische Verschiebung) der anionischen Verbindungen **10a/b** ist noch nicht ersichtlich und Gegenstand weiterer Untersuchungen. DFT-Rechnungen an den hier aufgeführten Skorpionat-Systemen stehen im Einklang mit den experimentellen Daten und reproduzieren insbesondere auch das elektrochemische Verhalten des Komplex-Paares **10a/b**.^[156]

	$E_{1/2}$ [V]	ΔE [mV]	E_{pa} [V]	E_{pc} [V]	$\Delta E_{1/2}$	$\Delta E_{pa}/\Delta E_{pc}$
E7a	-0.21	78			0.16	
E7b	-0.37	64				
E8a			-0.73 ^b	-1.01 ^b		0.05/0.85
E8b			-0.78 ^b	-1.86 ^b		
E9a			0.84 ^b			0.10/ -
E9b			0.74 ^b			
[E10a]K	-0.72	75				
	0.33 ^a	146	0.40			
[E10b]K	-0.68 ^a	155			-0.04	-0.55/ -
			0.95 ^b			
E11a			0.46 ^b			0.22/ -
E11b	0.16 ^a	170	0.24			

Tab. 29: Übersicht der ermittelten elektrochemischen Daten (vs. FcH/FcH⁺); ^aquasi-reversibler Redox-Übergang, ^birreversibler Redox-Übergang.

E.5.2 IR-spektroskopische Untersuchungen an den Komplexen E9a/b, [E10a/b]K und E11a/b

Die CO-Schwingungsfrequenzen von Carbonylkomplexen ermöglichen eine Aussage über die Stärke der π -Rückbindung aus besetzten d -Orbitalen des Metallzentrums in die antibindenden π^* -Orbitale der Carbonylliganden.^[157] Eine ausgeprägte π -Rückbindung schwächt die C \equiv O Bindung, was sich an einer niedrigeren Schwingungsfrequenz ablesen lässt.^[157] Ist die Ladungsdichte am Metallatom durch die Fluorierung des Restes R der Skorpionate herabgesetzt, könnte dies zu einer schwächeren Metall-CO Rückbindung führen, was die Stärkung der C \equiv O Mehrfachbindung zur Folge hätte. Dementsprechend sollte eine Zunahme der CO Schwingungsfrequenz bei fluorierten Verbindungen zu beobachten sein.

Tab. 30 zeigt eine Übersicht der gemessenen CO-Schwingungsfrequenzen der Verbindungen **E9a/b**, **[E10a/b]K** und **E11a/b** und Literaturwerte verwandter Derivate. Beim Vergleich der Frequenzen der Komplexpaare ist der prognostizierte Trend zu erkennen. Der Einfluss der Fluorierung des Restes R ist jedoch sehr gering und bewirkt lediglich eine Zunahme von 1 - 6 Wellenzahlen.

Generell hat die Natur des Restes R (H, pz, Bu, C₆H₅, C₆F₅) wenig Auswirkungen auf das Ligandenfeld der Skorpionate, was beispielsweise die Gegenüberstellung der Carbonylfrequenzen der Komplex-Familie [RBpz₃]Mo(CO)₂-2-methylallyl zeigt. Alle Schwingungsbanden liegen in einem engen Bereich um $\tilde{\nu}_{CO} = 1955 \text{ cm}^{-1}$ und 1872 cm^{-1} (+/- 3 cm^{-1}).

Hingegen bewirken unterschiedliche Substitutionsmuster an den Pyrazolyringen eine deutliche Veränderung der Donoreigenschaften des [HBpz₃^R]⁻-Fragments. Beispielsweise hat die Fluorierung der Methylgruppen von [HB(3,5-(Me)₂pz)₃]Mn(CO)₃^[150, 158] ($\tilde{\nu}_{CO} = 2023, 1912 \text{ cm}^{-1}$) eine Zunahme der Frequenzen um 42 cm^{-1} bzw. 63 cm^{-1} zur Folge ([HB(3,5-(CF₃)₂pz)₃]Mn(CO)₃^[149, 158]: $\tilde{\nu}_{CO} = 2065, 1975 \text{ cm}^{-1}$).

	Matrix	$\tilde{\nu}_{CO}$ [cm ⁻¹]
[HB(3,5-(CF ₃) ₂ pz) ₃]Mn(CO) ₃ ^[149, 158]	KBr	2065, 1975
[HB(3-(CF ₃)pz) ₃]Mn(CO) ₃ ^[149, 158]	KBr	2054, 1963
E9a	KBr	2034, 1950, 1912
E9b	KBr	2033, 1944, 1906
[HBpz ₃]Mn(CO) ₃ ^[150, 158]	KBr	2026, 1932, 1915
[HB(3,5-(Me) ₂ pz) ₃]Mn(CO) ₃ ^[150, 158]	KBr	2023, 1912
[Bpz ₄]Mn(CO) ₃ ^[159, 160]	Cyclohexan	2042, 1941
[HBpz ₃]Mn(CO) ₃ ^[158, 161]	Cyclohexan	2041, 1941
E9a	Cyclohexan	2037, 1939
E9b	Cyclohexan	2035, 1936
[HB(3,5-(Me) ₂ pz) ₃]Mn(CO) ₃ ^[159, 160]	Cyclohexan	2032, 1927
[E10a]K	KBr	1889, 1761, 1747
[E10b]K	KBr	1885, 1765, 1742
{[Bpz ₄]Mo(CO) ₃ }Et ₄ N ^[161]	MeCN	1898, 1765
{[HBpz ₃]Mo(CO) ₃ }Et ₄ N ^[161]	MeCN	1897, 1761
{[HB(3,5-Me ₂ pz) ₃]Mo(CO) ₃ }Et ₄ N ^[161]	MeCN	1891, 1751
{[HBpz ₃]Mo(CO) ₃ }Et ₄ N ^[159, 162]	MeCN	1888, 1752
{[HB(3,5-Me ₂ pz) ₃]Mo(CO) ₃ }Et ₄ N ^[159, 162]	MeCN	1881, 1745
[Bpz ₄]Mo(CO) ₂ -2-methylallyl ^[161]	Cyclohexan	1958, 1875
[Bpz ₄]Mo(CO) ₂ -allyl ^[161]	Cyclohexan	1958, 1875
[HBpz ₃]Mo(CO) ₂ -2-methylallyl ^[161]	Cyclohexan	1958, 1874
[HBpz ₃]Mo(CO) ₂ -allyl ^[161]	Cyclohexan	1958, 1874
[BuBpz ₃]Mo(CO) ₂ -allyl ^[161]	Cyclohexan	1955, 1872
E11a	Cyclohexan	1955, 1871
E11b	Cyclohexan	1952, 1869

Tab. 30: Carbonyl-Schwingungen der Verbindungen **E9a/b**, **[E10a/b]K** und **E11a/b** sowie literaturbekannter Derivate.

E.6 Einfluss des Substituenten R

Der Einfluss des Substituenten R auf Tris(pyrazol-1-yl)borate ($[\text{RBpz}_3]^-$) wurde anhand der Festkörperstrukturen sowie der elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften ausgewählter Übergangsmetallkomplexe der Skorpionat-Liganden $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Bpz}_3]^-$ (**[E3a]**) und $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Bpz}_3]^-$ (**[E3b]**) untersucht.

Trotz des isostrukturellen Molekülbaus der Liganden sind deutliche Unterschiede in der supramolekularen Anordnung der Moleküle im Kristallgitter erkennbar. Die fluorierten Derivate bilden bevorzugt π -*face-to-face* Wechselwirkungen aus, während in den Festkörpern der Phenyl-Analoga T-förmige π -*face-to-edge* Anordnungen beobachtet werden. Aus diesem Grund kommt es beispielsweise zu einer Kopf-Kopf-Orientierung der Moleküle im Festkörper von $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Bpz}_3]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**E9a**), während eine Kopf-Schwanz-Anordnung im Festkörper des Derivats $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Bpz}_3]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**E9b**) vorliegt. Auch die Konfiguration der Moleküle selbst kann durch die Fluorierung beeinflusst werden, was die Festkörperstrukturen der Cu(II)-Komplexe $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Bpz}_3]_2\text{Cu}$ (**E8a**) und $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Bpz}_3]_2\text{Cu}$ (**E8b**) sowie elektrochemische Untersuchungen dieser Systeme belegen. So scheint die Fluorierung des Phenylrestes auch in Lösung Einfluss auf die Geometrien der Cu(II)-Komplexe zu haben und bewirkt eine Verlagerung des Cu(II)/Cu(I)-Reduktionspotentials von 0.85 V. Der elektronische Einfluss (ohne Unterschiede in der Konfiguration) der Fluorierung auf neutrale Skorpionat-Komplexe spiegelt sich in der Zunahme der oxidativen Stabilität um 0.05 - 0.22 V wider, was mit Abnahme von Ladungsdichte an den Metallzentren gleichzusetzen ist. Ein deutlicher Effekt auf das Ausmaß der π -Rückbindung der zentralen Metalle zu den Carbonyl-Liganden der Komplexe $[\text{RBpz}_3]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**E9a/b**), $\{[\text{RBpz}_3]\text{Mo}(\text{CO})_3\}\text{K}$ (**[E10a/b]K**) und $[\text{RBpz}_3]\text{Mo}(\text{CO})_2$ -2-methylallyl (**E11a/b**) (R = C_6F_5 (**a**), C_6H_5 (**b**)) war anhand der Carbonyl-Schwingungsfrequenzen jedoch nicht zu beobachten.

F Experimenteller Teil

F.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Umsetzungen erfolgten, soweit notwendig, unter Anwendung der Schlenk-Technik an einer Ganzglasvakuumlinie mit Stickstoff oder Argon des Reinheitsgrades 5.0 als Inertgas. Bei Arbeiten unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss wurde die Apparatur vor Versuchsbeginn im Trockenschrank vorgetrocknet, im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Stickstoff oder Argon befüllt.

Alle Lösungsmittel wurden in p.A.-Qualität bezogen, absolutiert (CaH₂: CH₂Cl₂, CHCl₃, TMEDA; Na/Benzophenon: Pentan, Hexan, Benzol, Toluol, Et₂O, THF) und vor Gebrauch frisch destilliert.

Soweit nicht anders erwähnt, wurden alle Startmaterialien von kommerziellen Quellen bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

F.2 Charakterisierung und Analytik der Verbindungen

F.2.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden in über Molekularsieb (4 Å) getrockneten, perdeutierten Lösungsmittel aufgenommen. Die NMR-Messungen erfolgten an Geräten der Firma Bruker: AM250, DPX250, Avance300 und Avance400. Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm angegeben. Bei ¹H NMR-Messungen diente das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels als interner Standard, bei ¹³C NMR-Messungen wurde die chemische Verschiebung auf das Lösungsmittelsignal bezogen. Bei ¹¹B NMR-Messungen diente BF₃·Et₂O als externer Standard. ¹⁹F NMR-Spektren sind auf CFCl₃ (externer Standard) geeicht.

Skalierung ¹H/¹³C: 7.26/77.0 (CDCl₃); 7.15/128.02 (C₆D₆); 1.73/25.5 (THF-d₈); 2.05/30.83 (Aceton-d₆). Für die Multiplizitäten der einzelnen Signale finden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multipllett, br = breit, n.a. = nicht aufgelöst, n.b. = nicht beobachtet. Die Beträge der Kopplungskonstanten sind in Hertz [Hz] angegeben.

F.2.2 Massenspektrometrie

ESI-Massenspektren wurden an einem VG PLATFORM II Massenspektrometer der Firma Fisons aufgenommen.

F.2.3 Elementaranalysen

Alle Elementaranalysen wurden durch das Mikroanalytische Labor der Universität Frankfurt an einem CHN-O-Rapid Gerät der Firma Heraeus durchgeführt.

F.2.4 Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturdaten wurden auf einem STOE-IPDS-II Zweikreis-Diffraktometer mit monochromatischer MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Empirische Absorptionskorrekturen wurden über die MULABS^[163] Funktion im Programm PLATON^[164] durchgeführt. Zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden die Programme SHELXS-97^[165] und SHELXL-97^[165] benutzt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Auslenkungsparametern für nicht-H-Atome gegen F^2 verfeinert. Alle H-Atome, die nicht an Wasserstoffbrücken beteiligt sind, wurden an die idealen Positionen gesetzt und mit definierten isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reiter-Modell verfeinert.

F.2.5 IR-Spektroskopie

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Jasco FT/IR-420 und Nicolet MAGNA-IR 550 Series II Spektrometer durchgeführt.

F.2.6 Elektrochemische Untersuchungen

Alle cyclovoltammetrischen Messungen wurden mit einem EG&G Princeton Applied Research 263A Potentiostat durchgeführt. Als Arbeitselektrode fand eine 2 mm Pt-Scheibenelektrode Verwendung. Sorgfältig absolutiertes und entgastes CH_2Cl_2 wurde als Lösungsmittel mit $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (0.05 M) oder $\text{Bu}_4\text{N}[\text{PF}_6]$ (0.10 M) als Leitsalz verwendet. Als interne Standards dienten FcH oder FcH^* (FcH^* : $E_{1/2} = -0.614 \text{ V}$ (0.05 M $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$), -0.548 V (0.10 M $\text{Bu}_4\text{N}[\text{PF}_6]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)); alle aufgeführten Potentiale sind gegen FcH/FcH^+ referenziert.

F.3 Arbeitsvorschriften und analytische Daten - Catecholborate

F.3.1 Synthese von *ortho*-substituierten Catecholderivaten

F.3.1.1 1,2-Diallyloxybenzol (C1d)

Die Darstellung von **C1d** ist literaturbekannt.^[84] Die verwendete Vorschrift wurde folgendermaßen modifiziert: 1,2-Dihydroxybenzol (11.562 g, 105.0 mM) wird zusammen mit K₂CO₃ (34.553 g, 250.0 mM) in DMF (200.0 ml) suspendiert. Zu der Suspension wird bei RT Allylbromid (30.245 g, 250.0 mM) gegeben und 12 h gerührt. Es wird mit H₂O (150.0 ml) und CH₂Cl₂ (100.0 ml) verdünnt. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung digeriert und über MgSO₄ getrocknet. Durch eine Destillation (Sdp. 86 °C/< 1mm Hg.) erhält man das Produkt (17.223 g, 86 %) als farblose viskose Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit kristallisiert.

¹H NMR (CDCl₃, 250.13 MHz): δ 4.60 (ddd, 4 H, ³J_{HH} = 5.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5, 1.5 Hz, OCH₂CHCHH), 5.26 (ddt, 2 H, ²J_{HH} = 2.1 Hz, ³J_{HH} = 10.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, OCH₂CHCHH), 5.41 (ddt, 2 H, ²J_{HH} = 2.1 Hz, ³J_{HH} = 17.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, OCH₂CHCHH), 6.08 (ddt, 2 H, ³J_{HH} = 17.0, 10.6, 5.3 Hz, OCH₂CHCHH), 6.89 (br, 4 H, ArH). ¹³C NMR (CDCl₃, 62.90 MHz): δ 69.8 (OCH₂CHCH₂), 114.2 (C(3,6)), 117.3 (OCH₂CHCH₂), 121.1 (C(4,5)), 133.4 (OCH₂CHCH₂), 148.5 (C(1,2)).

F.3.1.2 1-TMS-2,3-dimethoxybenzol (C2a)

Die Darstellung ist literaturbekannt.^[55] Die verwendete Vorschrift wurde folgendermaßen modifiziert: 1,2-Dimethoxybenzol (15.320 g, 111.0 mM) wird in einem Gemisch aus Hexan (20.0 ml) und TMEDA (15.0 ml) gelöst und bei 0 °C mit einer *n*-BuLi-Lösung (75.0 ml, 1.6 M in Hexan, 120.0 mM) versetzt. Es wird 18 h bei RT gerührt, bevor die Reaktionslösung auf -78 °C gekühlt wird. In der Kälte wird Trimethylsilylchlorid (15.2 ml, 120.0 mM) zugetropft und das Reaktionsgemisch über 5 h auf RT erwärmt. Bei RT wird mit Wasser gequench, mit Hexan extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das Rohprodukt[‡] durch eine fraktionierte Destillation (Sdp. 110 °C/10 mm Hg) gereinigt. Man erhält **C2a** (24.120 g, 115.0 mM, 96 %) als farblose Flüssigkeit.

¹H NMR (CDCl₃, 250.13 MHz): δ 0.34 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 3.89 (s, 3 H, OCH₃), 3.91 (s, 3 H, OCH₃), 6.96 – 7.16 (m, 3 H, H(4,5,6)). ¹³C NMR (CDCl₃, 62.90 MHz): δ -0.6 (Si(CH₃)₃),

[‡] Erfolgt im Anschluss eine zweite Silylierung, kann das Rohprodukt auch ohne Reinigung weiter umgesetzt werden.

55.3 (C(3)OCH₃), 60.4 (C(2)OCH₃), 113.9 (C(4)), 123.8 (C(5)), 126.2 (C(6)), 133.1 (C(1)), 151.8 (C(3)), 153.7 (C(2)).

F.3.1.3 1-TIPS-2,3-dimethoxybenzol (C2b)

1,2-Dimethoxybenzol (3.320 g, 24.0 mM) wird in einem Gemisch aus Hexan (8.0 ml) und TMEDA (4.0 ml) gelöst und bei 0 °C mit einer *n*-BuLi-Lösung (16.5 ml, 1.6 M in Hexan, 26.4 mM) versetzt. Es wird 18 h bei RT gerührt, dann Triisopropylsilylchlorid (5.090 g, 5.6 ml, 26.4 mM) hinzu dosiert und 24 h zum Sieden erhitzt. Es wird mit Wasser gequenchet, mit Hexan extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wird chromatographisch weiter aufgereinigt (Laufmittel Hexan). **C2b** (3.590 g, 51 %) wird als farblose viskose Flüssigkeit erhalten.

¹H NMR (CDCl₃, 250.13 MHz): δ 1.10 (d, 18 H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, SiCH(CH₃)₂), 1.46 (sept, 3 H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, SiCH(CH₃)₂), 3.86 (s, 3 H, OCH₃), 3.88 (s, 3 H, OCH₃), 6.95 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, H(4)), 7.00 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, H(6)), 7.03 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H(5)). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 62.90 MHz): δ 12.0 (SiCH(CH₃)₂), 19.1 (SiCH(CH₃)₂), 55.4 (C(3)OCH₃), 60.1 (C(2)OCH₃), 113.7 (C(4)), 123.1 (C(5)), 128.1 (C(1)), 128.2 (C(6)), 151.7 (C(3)), 154.2 (C(2)).

F.3.1.4 1,4-Bis(TMS)-2,3-dimethoxybenzol (C3a)

Die Darstellung ist literaturbekannt.^[55] Die verwendete Vorschrift wurde folgendermaßen modifiziert: **C2a** (23.137 g, 110.0 mM) wird in TMEDA (20.0 ml) gelöst und bei 0 °C mit einer *n*-BuLi-Lösung (75.0 ml, 1.6 M in Hexan, 120.0 mM) versetzt. Es wird 18 h bei RT gerührt, bevor die Reaktionslösung auf -78 °C gekühlt wird. In der Kälte wird Trimethylsilylchlorid (15.2 ml, 120.0 mM) zugegeben und das Reaktionsgemisch über 5 h auf RT erwärmt. Bei RT wird mit Wasser gequenchet, mit Hexan extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das Rohprodukt durch eine fraktionierte Destillation (Sdb. 80 - 90 °C/< 1 mm Hg) gereinigt. Man erhält **C3a** (29.675 g, 105.0 mM, 95 %) als farblose, leicht viskose Flüssigkeit, die durch einen Kristallisationsreiz schlagartig in Form von farblosen Nadeln kristallisiert.

¹H NMR (CDCl₃, 250.13 MHz): δ 0.30 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 3.85 (s, 6 H, OCH₃), 7.13 (s, 2 H, H(5,6)). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 62.90 MHz): δ -0.4 (Si(CH₃)₃), 59.4 (OCH₃), 129.5 (C(5,6)), 135.9 (C(1,4)), 156.8 (C(2,3)).

F.3.1.5 1,4-Bis(TIPS)-2,3-dimethoxybenzol (C3b)

C2b (5.890 g, 20.0 mM) wird in TMEDA (7.5 ml) gelöst und bei 0 °C mit einer *n*-BuLi-Lösung (13.8 ml, 1.6 M in Hexan, 22.0 mM) versetzt. Es wird 18 h bei RT gerührt, dann Triisopropylsilylchlorid (5.090 g, 5.6 ml, 22.0 mM) hinzu dosiert und 24 h zum Sieden erhitzt. Es wird mit Wasser gequenchet, mit Hexan extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wird chromatographisch weiter aufgereinigt (Laufmittel Hexan). **C3b** (2.345 g, 5.2 mM, 26 %) kristallisiert durch Einengen des Laufmittels in Form von farblosen stabförmigen Kristallen.

EA (C₂₆H₅₀O₂Si₂ gef.(ber.)): C, 69.01 (69.27); H, 10.93 (11.18) %. ¹H NMR (CDCl₃, 250.13 MHz): δ 1.09 (d, 36 H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, SiCH(CH₃)₂), 1.43 (sept, 6 H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, SiCH(CH₃)₂), 3.73 (s, 6 H, OCH₃), 7.06 (s, 2 H, H(5,6)). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 62.90 MHz): δ 12.0 (SiCH(CH₃)₂), 19.1 (SiCH(CH₃)₂), 58.7 (OCH₃), 130.1 (C(1,4)), 130.4 (C(5,6)), 157.0 (C(2,3)).

F.3.1.6 1,4-Diiod-2,3-dimethoxybenzol (C3c)

Die Darstellung ist literaturbekannt.^[55] Die verwendete Vorschrift wurde folgendermaßen modifiziert: **C3a** (10.000 g, 35.4 mM) wird in CH₂Cl₂ (60 ml) gelöst und bei 0 °C eine Lösung aus ICl (11.495 g, 17.8 mM) in CH₂Cl₂ (40 ml) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird auf RT erwärmt und 1 h gerührt. Es wird mit einer wässrigen Na₂O₅S₂ gequenchet, mit CH₂Cl₂ extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das ölige Rohprodukt chromatographisch gereinigt (Laufmittel Hexan:EE/20:1). **C3c** (12.717 g, 92 %) bildet farblose Kristalle durch Einengen des Lösungsmittels.

¹H NMR (CDCl₃, 300.03 MHz): δ 3.86 (s, 6 H, OCH₃), 7.23 (s, 2 H, H(5,6)). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 75.45 MHz): δ 60.6 (OCH₃), 92.8 (C(1,4)), 135.4 (C(5,6)), 153.0 (C(2,3)).

F.3.1.7 1,4-Bis(TMS)-2,3-dihydroxybenzol (C5a)

C3a (1.000 g, 3.5 mM) wird in CH₂Cl₂ (15.0 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. In der Kälte erfolgt die Zugabe von BBr₃ (2.650 g, 10.6 mM), so dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über -70 °C steigt. Im Anschluss wird 30 min bei -78 °C gerührt, dann die Mischung in eine eisgekühlte Acetat-Pufferlösung (100.0 ml, 1 M, pH 4.5) gekippt und 20 min gerührt. Es wird mit CH₂Cl₂ extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Reste von Essigsäure werden am Hochvakuum entfernt.

Das zurückgebliebene gelbliche Öl wird chromatographisch gereinigt (Laufmittel Hexan:EE:Ethanol/8:1:1). Reines **C5a** (0.102 mg, 11 %) kristallisiert in Form von farblosen Nadeln.

EA (C₁₂H₂₂O₂Si₂ gef.(ber.)): C, 56.85 (56.64); H, 8.55 (8.71) %. ¹H NMR (CDCl₃, 250.13 MHz): δ 0.34 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 5.15 (s, 2 H, OH), 6.92 (s, 2 H, H(5,6)). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 62.90 MHz): δ -0.8 (Si(CH₃)₃), 126.3 (C(5,6)), 126.8 (C(1,4)), 147.6 (C(2,3)).

F.3.1.8 1,4-Bis(TIPS)-2,3-dihydroxybenzol (C5b)

C3b (1.000 g, 2.2 mM) wird in CH₂Cl₂ (15.0 ml) gelöst und auf -40 °C gekühlt. In der Kälte erfolgt die Zugabe von BBr₃ (1.653 g, 6.6 mM), so dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über -35 °C steigt. Im Anschluss wird 45 min bei -35 °C gerührt, dann die Mischung in eine eisgekühlte Acetat-Pufferlösung (100.0 ml, 1 M, pH 4.5) gekippt und 1 h gerührt. Es wird mit CH₂Cl₂ extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Reste von Essigsäure werden am Hochvakuum entfernt. Der zurückgebliebene amorphe Feststoff wird chromatographisch gereinigt (Laufmittel Hexan:EE:Ethanol/8:1:1). Reines **C5b** (0.080 g, 0.2 mM, 9 %) liegt in Form eines amorphen farblosen Feststoffs vor.

¹H NMR (CDCl₃, 250.13 MHz): δ 1.11 (d, 36 H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, SiCH(CH₃)₂), 1.46 (sept, 6 H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, SiCH(CH₃)₂), 5.21 (s, 2 H, OH), 6.87 (s, 2 H, H(5,6)). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100.63 MHz): δ 11.9 (SiCH(CH₃)₂), 18.8 (SiCH(CH₃)₂), 121.3 (C(1,4)), 127.7 (C(5,6)), 148.2 (C(2,3)).

F.3.1.9 1,4-Diiod-2,3-dihydroxybenzol (C5c)

Die Darstellung ist literaturbekannt.^[55] Die verwendete Vorschrift wurde folgendermaßen modifiziert: **C3c** (10.000 g, 25.6 mM) werden in CH₂Cl₂ (100 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. In der Kälte wird BBr₃ (19.540 g, 7.4 ml, 78 mM) zugetropft, 30 min gerührt und im Anschluss auf RT erwärmt. Nach weiteren 30 min rühren bei RT wird mit Eiswasser gequench, mit CH₂Cl₂ extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (Laufmittel EE). Aus dem erhaltenen farblosen Öl kristallisiert **C5c** (5.390 g, 53 %) als farbloser Feststoff.

¹H NMR (CDCl₃, 300.03 MHz): δ 5.63 (s, 2 H, OH), 6.99 (s, 2 H, H(5,6)). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 75.45 MHz): δ 83.4 (C(1,4)), 131.1 (C(5,6)), 142.9 (C(2,3)).

F.3.1.10 3,6-Diallyl-1,2-dihydroxybenzol (C5d)

Eine Lösung aus **C3d** (6.088 g, 32 mM) in Benzol (20.0 ml) wird in einer Ampulle für 2 h auf 200 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (Laufmittel Hexan:EE/2:1). Man erhält **C5d** (4.018 g, 66 %) als farbloses Öl.

^1H NMR (CDCl_3 , 250.13 MHz): δ 3.40 (ddd, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$, 1.5 Hz, $\text{ArCH}_2\text{CHCHH}$), 5.14 (ddt, 2 H, $^2J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, $\text{ArCH}_2\text{CHCHH}$), 5.17 (ddt, 2 H, $^2J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $\text{ArCH}_2\text{CHCHH}$), 5.40 (s, 2 H, OH), 6.02 (ddt, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$, 10.0, 6.4 Hz, $\text{ArCH}_2\text{CHCHH}$), 6.64 (s, 2 H, H(4,5)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 62.90 MHz): δ 34.8 ($\text{ArCH}_2\text{CHCH}_2$), 116.2 ($\text{ArCH}_2\text{CHCH}_2$), 121.4 (C(4,5)), 124.0 (C(3,6)), 136.6 ($\text{ArCH}_2\text{CHCH}_2$), 142.2 (C(1,2)).

F.3.2 Synthese von *ortho*-substituierten Catecholboraten

F.3.2.1 $\text{HNEt}_3\{\text{Bis}[1\text{-TIPS-2,3-benzodiolato-O,O'}]\text{borat}\}$ ($\text{HNEt}_3[\text{C6b}]$)

Im Ultraschallbad werden **C4b** (0.266 g, 1.0 mM) und $\text{B}(\text{OH})_3$ (0.031 g, 0.5 mM) in Aceton (20.0 ml) gelöst, dann NEt_3 (0.051 g, 0.5 mM) zupipettiert und das Gemisch für 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, zurück bleibt ein farbloser amorpher Feststoff. Kristallisation aus Aceton ergibt farblose Blöcke (0.231 g, 72 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 1.04 - 1.09 (m, 36 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 1.17 (t, 9 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, NCH_2CH_3), 1.49 (sept, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 3.06 (q, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, NCH_2CH_3), 6.58 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H(4)), 6.60 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 7.1 Hz, H(5)), 6.78 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, H(6)), 9.62 (br, NH). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128.38 MHz): δ 13.8 ($h_{1/2} = 60$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.63 MHz): δ 8.3 (NCH_2CH_3), 11.4 ($\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 18.9 ($\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 46.0 (NCH_2CH_3), 108.2 (C(4)), 114.3 (C(1)), 116.7 (C(5)), 126.0 (C(6)), 148.7 (C(3)), 157.6 (C(2)).

F.3.2.2 $\text{HNEt}_3[\text{Bis}(1,4\text{-bis}(\text{TMS})\text{-2,3-benzodiolato-O,O'})\text{borat}]$ ($\text{HNEt}_3[\text{C7a}]$)

Im Ultraschallbad werden **C5a** (1.000 g, 3.9 mM) und $\text{B}(\text{OH})_3$ (0.118 g, 1.9 mM) in Aceton (20.0 ml) gelöst, dann NEt_3 (0.192 g, 0.265 ml, 1.9 mM) zupipettiert und das Gemisch für 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, zurück bleibt ein farbloser amorpher Feststoff.

^1H NMR (CDCl_3 , 250.13 MHz): δ 0.26 (s, 36 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 1.11 (t, 9 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, NCH_2CH_3), 2.90 (q n.a., 6 H, NCH_2CH_3), 6.71 (s, 4 H, H(5,6)), n.b. (NH). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 96.26 MHz): δ 14.0 ($h_{1/2} = 50$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75.45 MHz): δ -0.8 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 8.6 (NCH_2CH_3), 46.3 (NCH_2CH_3), 118.8 (C(1,4)), 122.7 (C(5,6)), 155.6 (C(2,3)). ESI MS: $M/z = 515.4$ (100 %, $M([\text{C7a}]^-)$), 533.4 (3.2 %, $M([\text{C7a}]^- + \text{H}_2\text{O})$), 547.4 (20.0 %, $M([\text{C7a}]^- + \text{MeOH})$).

F.3.2.3 K[Bis(1,4-bis(TMS)-2,3-benzodiolato-O,O')borat] (K[C7a])

Im Ultraschallbad werden **C5a** (1.000 g, 3.9 mM) und $\text{B}(\text{OH})_3$ (0.118 g, 1.9 mM) in Aceton (20.0 ml) gelöst, dann eine Lösung aus KOH (0.106 g, 1.9 mM) in H_2O (0.5 ml) zupipettiert und das Gemisch für 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, zurück bleibt ein farbloser amorpher Feststoff. Ausbeute[§] > 85 %.

^1H NMR (THF-d_8 , 250.13 MHz): δ 0.25 (s, 36 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.59 (s, 4 H, H(5,6)). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF-d_8 , 96.26 MHz): δ 15.9 ($h_{1/2} = 40$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF-d_8 , 100.62 MHz): δ -0.5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 118.3 (C(1,4)), 123.0 (C(5,6)), 156.8 (C(2,3)).

^1H NMR (Aceton- d_6 , 250.13 MHz): δ 0.22 (s, 36 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.53 (s, 4 H, H(5,6)). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (Aceton- d_6 , 96.26 MHz): δ 14.3 ($h_{1/2} = 20$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (Aceton- d_6 , 62.90 MHz): δ -0.5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 118.1 (C(1,4)), 122.9 (C(5,6)), 158.7 (C(2,3)).

F.3.2.4 HNEt₃[Bis(1,4-bis(TIPS)-2,3-benzodiolato-O,O')borat] (HNEt₃[C7b])

Im Ultraschallbad werden **C5b** (1.000 g, 2.4 mM) und $\text{B}(\text{OH})_3$ (0.074 g, 1.2 mM) in Aceton (20.0 ml) gelöst, dann NEt_3 (0.121 g, 0.167 ml, 1.2 mM) zupipettiert und das Gemisch für 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, zurück bleibt ein farbloser amorpher Feststoff.

^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 1.08 (d, 72 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 1.19 (t, 9 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, NCH_2CH_3), 1.54 (sept, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 3.03 (q, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, NCH_2CH_3), 7.01 (s, 4 H, H(5,6)), ≈ 10.2 (br, NH). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128.38 MHz): δ 13.7 ($h_{1/2} = 85$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.63 MHz): δ 8.4 (NCH_2CH_3), 11.3 ($\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 18.7 ($\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 46.1 (NCH_2CH_3), 118.8 (C(1,4)), 128.1 (C(5,6)), 152.1 (C(2,3)). ESI MS: $M/z = 852.1$ (100 %, $M([\text{C7b}]^-)$), 870.0 (24.5 %, $M([\text{C7b}]^- + \text{H}_2\text{O})$), 884.1 (33.9 %, $M([\text{C7b}]^- + \text{MeOH})$).

[§] Die Ausbeute wurde anhand der Signalintensitäten im ^1H NMR-Spektren berechnet, da die Verbindung nicht von Nebenprodukten getrennt werden konnte.

F.3.2.5 HNEt₃[Bis(1,4-diiod-2,3-benzodiolato-O,O`)]borat (HNEt₃[C7c])

C5c (1.000 g, 2.8 mM) und B(OH)₃ (0.087 g, 1.4 mM) werden in Aceton (20.0 ml) gelöst, dann NEt₃ (0.141 g, 0.2 ml, 1.4 mM) zupipettiert und das Gemisch für 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert. In einer THF-Lösung, überschichtet mit Et₂O, bildet **HNEt₃[C7c]** (0.700 g, 60 %) farblose Kristalle.

¹H NMR (Aceton-d₆, 400.13 MHz): δ 1.37 (t, 9 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, NCH₂CH₃), 3.35 (q, 6 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, NCH₂CH₃), 6.72 (s, 4 H, H(5,6)), n.b. (NH). ¹¹B{¹H} NMR (Aceton-d₆, 96.30 MHz): δ 12.5 (*h*_{1/2} = 20 Hz). ¹³C{¹H} NMR (Aceton-d₆, 100.63 MHz): δ 10.4 (NCH₂CH₃), 48.8 (NCH₂CH₃), 73.9 (br, C(1,4)), 129.6 (C(5,6)), 154.1 (C(2,3)).

F.3.2.6 K[Bis(1,4-diiod-2,3-benzodiolato-O,O`)]borat (K[C7c])

C5c (1.000 g, 2.8 mM) und B(OH)₃ (0.087 g, 1.4 mM) werden in Aceton (20.0 ml) gelöst, dann wird eine Lösung aus KOH (0.079 g, 1.4 mM) in H₂O (0.5 ml) zupipettiert und das Gemisch für 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und **K[C7c]** (0.765 g, 71 %) aus THF kristallisiert.

¹H NMR (Aceton-d₆, 300.03 MHz): δ 6.71 (s, H(5,6)). ¹¹B NMR (Aceton-d₆, 96.26 MHz): δ 12.5 (*h*_{1/2} = 20 Hz). ¹³C{¹H} NMR (Aceton-d₆, 75.45 MHz): δ 73.9 (br, C(1,4)), 129.5 (C(5,6)), 154.1 (C(2,3)).

F.3.2.7 HNEt₃[Bis(3,6-diallyl-1,2-benzodiolato-O,O`)]borat (HNEt₃[C7d])

Im Ultraschallbad werden **C5d** (1.000 g, 5.3 mM) und B(OH)₃ (0.161 g, 2.6 mM) in THF (20.0 ml) gelöst, dann NEt₃ (0.263 g, 0.362 ml, 2.6 mM) zupipettiert und das Gemisch für 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und zurück bleibt ein zähes Öl (1.158 g, 91 %).

¹H NMR (CDCl₃, 300.03 MHz): δ 1.17 (t, 9 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, NCH₂CH₃), 2.94 (q, 6 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, NCH₂CH₃), 3.36 (ddd, 8 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8, 1.5 Hz, ArCH₂CHCHH), 5.02 (ddt, 4 H, ²J_{HH} = 2.3 Hz, ³J_{HH} = 10.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, ArCH₂CHCHH), 5.08 (ddt, 4H, ²J_{HH} = 2.3 Hz, ³J_{HH} = 17.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ArCH₂CHCHH), 6.00 (ddt, 4H, ³J_{HH} = 17.1, 10.0, 6.5 Hz, ArCH₂CHCHH), 6.49 (s, 4 H, H(4,5)), 9.00 (br, ca. 1 H, NH). ¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃, 96.26 MHz): δ 14.2 (*h*_{1/2} = 35 Hz). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100.63 MHz): δ 8.3 (NCH₂CH₃), 33.3 (ArCH₂CHCH₂), 45.7 (NCH₂CH₃), 115.2 (ArCH₂CHCH₂), 118.3 (C(3,6)), 119.1 (C(4,5)), 137.4 (ArCH₂CHCH₂), 148.1 (C(1,2)). ESI MS: *M/z* = 387.2 (100 %, (*M*[**C7d**]⁺)), 405.1 (10.0 %, (*M*[**C7d**]⁺ + H₂O)), 419.2 (2.1 %, (*M*[**C7d**]⁺ + MeOH)).

F.4 Arbeitsvorschriften und analytische Daten - Tetrakis(trialkylsilyl-ethinyl)borate

F.4.1 Synthese von Tritertertbutylsilylacetylen (D1c)

Die Darstellung von **D1c** ist in der Literatur beschrieben,^[103] jedoch wurde die Vorschrift modifiziert: Eine Suspension aus Lithiumacetylid \times Ethylendiamin (1.105 g, 12.0 mM) und Tritertertbutylsilylbromid (2.793 g, 10.0 mM) in DMSO (30.0 ml) wird 5 Tage bei RT gerührt. Nach Quenchen mit Eiswasser und Extraktion mit Hexan wird die organische Phase über wenig Kieselgel gefiltert und das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in Aceton aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile (TTBS-C \equiv C-TTBS) abgetrennt. Das Extrakt wird eingeeengt und man erhält **D1c** (1.571 g, 70 %) in als farblosen amorphen Feststoff, der noch \approx 3 % TTBS-C \equiv C-TTBS enthält.

^1H NMR (C_6D_6 , 250.13 MHz): δ 1.19 (s, 27 H, Si(C(CH $_3$) $_3$)), 2.04 (s, 1 H, HC \equiv C). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 62.90 MHz): δ 21.6 (SiC(CH $_3$) $_3$), 30.4 (SiC(CH $_3$) $_3$), 86.7 (SiC \equiv C), 96.1 (HC \equiv C).

F.4.2 Synthese von Li[B(C \equiv C-SiR $_3$) $_4$] ([Li[D3x)])

Trialkylsilylacetylen wird in Toluol gelöst und bei -78 °C mit *t*-BuLi (1.6 M in Pentan) versetzt. Das Gemisch wird nach 20 min auf RT erwärmt und 10 h gerührt. Bei -78 °C wird BF $_3$ ·Et $_2$ O^{**} zugetropft und nach 30 min auf RT erwärmt, wobei ein farbloser Feststoff entsteht.

Wasserfreie Aufarbeitung

Das Lösungsmittel wird soweit wie möglich im Vakuum entfernt und das erhaltene Öl auf einer Glasplatte ausgestrichen. Der an Luft getrocknete farblose Feststoff wird in Hexan aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Durch langsames Einengen der Hexan-Lösung erhält man einen farblosen kristallinen Feststoff.

Wässrige Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird mit Hexan verdünnt (1:1) und im Anschluss wässrig aufgearbeitet, wobei bereits Li[B(C \equiv C-SiR $_3$) $_4$] \times 4 H $_2$ O teilweise ausfällt. Der Feststoff wird abfiltriert und die organische Phase im Vakuum eingeeengt. Die Rekrystallisation von Li[B(C \equiv C-SiR $_3$) $_4$] \times 4 H $_2$ O aus Essigsäureethylester (EE) ermöglichte die Überführung des Hydrats in das Essigsäureethylester-Solvat Li[B(C \equiv C-SiR $_3$) $_4$] \times 2 EE.

^{**} Alternativ können auch BCl $_3$ (1.0 M in Heptan) oder BBr $_3$ verwendet werden.

F.4.2.1 Li[B(C≡C-TMS)₄] (Li[D3a])

Die Synthese von **Li[D3a]** (1.444 g, 88 %) erfolgte nach Vorschrift F.4.2 (wasserfreie Aufarbeitung) aus Trimethylsilylacetylen (1.572 g, 16.0 mM), *t*-BuLi (16.0 mM, 1.6 M in Hexan) und BCl₃ (4.0 mM, 1.0 M in Heptan) in Toluol (20.0 ml).

¹H NMR (C₆D₆, 250.13 MHz): δ 0.29 (s, Si(CH₃)₃). ¹H NMR (THF-d₈, 250.13 MHz): δ 0.01 (s, Si(CH₃)₃). ¹¹B{¹H} NMR (THF-d₈, 128.38 MHz): δ -33.1 (*h*_{1/2} = 10 Hz). ¹³C{¹H} NMR (THF-d₈, 62.90 MHz): δ 1.5 (Si(CH₃)₃), 92.5 (q, ²J_{BC} = 12.2 Hz, C_β), 131.5 (q, ¹J_{BC} = 66.9 Hz, C_α). ESI MS: *M/z* = 399.3 (100 %, *M*([E3a]⁺)).

F.4.2.2 Li[B(C≡C-TIPS)₄] (Li[D3b])

Die Synthese von **Li[D3b]** (3.344 g, 90 %) erfolgte nach Vorschrift F.4.2 (wasserfreie Aufarbeitung) aus Triisopropylsilylacetylen (3.648 g, 20.0 mM), *t*-BuLi (20.0 mM, 1.6 M in Pentan) und BF₃·Et₂O (0.710 g, 5.0 mM) in Toluol (20.0 ml). Kristalle von **Li[D3b] × 4 H₂O** wurden durch langsames Einengen einer gekühlten Hexan-Lösung in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit erhalten.

EA (C₄₄H₈₄BLiSi₄ × 5.5 H₂O gef.(ber.)): C, 62.72(62.74); H, 11.45(11.37) %. ¹H NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): δ 1.07 (m, 12 H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, SiCH(CH₃)₂), 1.21 (d, 72 H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, SiCH(CH₃)₂). ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 96.26 MHz): δ -33.1 (*h*_{1/2} = 5 Hz). ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 62.90 MHz): δ 12.4 (SiCH(CH₃)₂), 19.2 (SiCH(CH₃)₂), 89.0 (q, ²J_{BC} = 12.0 Hz, C_β), 134.0 (q, ¹J_{BC} = 66.5 Hz, C_α). ESI MS: *M/z* = 735.8 (100 %, *M*([E3b]⁺)).

F.4.2.3 Li[B(C≡C-TTBS)₄] (Li[D3c])

Die Synthese von **Li[D3c]** (1.496 g, 82 %) erfolgte nach Vorschrift F.4.2 (wasserfreie Aufarbeitung) aus **D1** (1.796 g, 8.0 mM), *t*-BuLi (8.0 mM, 1.6 M in Pentan) und BF₃·Et₂O (0.284 g, 2.0 mM) in Toluol (10.0 ml). Kristalle von **Li[D3c] × 2 EE** bilden sich aus einer Hexan/Essigsäureethylester-Lösung des Rohprodukts durch langsames Einengen.

EA (C₅₆H₁₀₈BLiSi₄ × 4.0 EE gef.(ber.)): C, 68.56(68.42); H, 11.29(11.16) %. ¹H NMR (C₆D₆, 300.03 MHz): δ 1.32 (s, Si(C(CH₃)₃)). ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 96.26 MHz): δ -32.7 (*h*_{1/2} = 10 Hz). ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 75.45 MHz): δ 22.2 (SiC(CH₃)₃), 31.0 (SiC(CH₃)₃), n.b. (C_α, C_β). ESI MS: *M/z* = 904.2 (100 %, *M*([E3c]⁺)).

F.4.3 Metathesereaktionen mit Li[D3b]

F.4.3.1 Synthese von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C-TIPS})_4]$ ($\text{Bu}_4\text{N}[\text{D3b}]$)

Zu einer Lösung aus $\text{Li}[\text{D3b}]$ (7.432 g, 10.0 mM) in Hexan (40 ml)^{††} wird eine wässrige Lösung (20 ml) von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Br}]$ (3.869 g, 12.0 mM) getropft. Nach vollständiger Zugabe wird 1 h gerührt und im Anschluss die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Verunreinigungen von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Br}]$ werden durch Umkristallisieren aus Hexan entfernt. Ausbeute: 8.122 g (83 %).

EA ($\text{C}_{60}\text{H}_{120}\text{BNSi}_4 \times 0.1 \text{ LiBr}$ gef.(ber.)): C, 72.79(72.98); H, 12.12(12.25); N, 1.61(1.42) %.
 ^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 0.93 (sept, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.01 (t, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.06 (d, 72 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 (qt, 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3, 7.5$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.73 (m n.a., 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.34 (m n.a., 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128.38 MHz): δ -32.6 ($h_{1/2} = 10$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.63 MHz): δ 12.0 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 13.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.0 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 24.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 59.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 90.1 (q, $^2J_{\text{BC}} = 11.9$ Hz, C_β), 133.7 (q, $^1J_{\text{BC}} = 66.4$ Hz, C_α).

F.4.3.2 Synthese von $\text{HNEt}_3[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C-TIPS})_4]$ ($\text{HNEt}_3[\text{D3b}]$)

Zu einer Lösung aus $\text{Li}[\text{D3b}]$ (1.486 g, 2.0 mM) in CH_2Cl_2 (10 ml) wird $\text{HNEt}_3[\text{Cl}]$ (0.275 g, 2.0 mM) gegeben und 2 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wird aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ umkristallisiert. Ausbeute: 1.207 g, 72 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 0.95 (sept, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.05 (d, 72 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.44 (t, 9 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, NCH_2CH_3), 3.47 (m, 6 H, NCH_2CH_3), 8.34 (br, NH). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128.38 MHz): δ -32.9 ($h_{1/2} = 10$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.62 MHz): δ 9.0 (NCH_2CH_3), 12.0 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 18.9 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 46.6 (NCH_2CH_3), 93.1 (q, $^2J_{\text{BC}} = 12.0$ Hz, C_β), 131.3 (q, $^1J_{\text{BC}} = 66.0$ Hz, C_α).

F.4.3.3 Synthese von $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{N}[\text{B}(\text{C}\equiv\text{C-TIPS})_4]$ ($(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{N}[\text{D3b}]$)

Zu einer Lösung aus $\text{Li}[\text{D3b}]$ (1.115 g, 1.5 mM) in Et_2O (10 ml) wird $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{N}[\text{Br}]$ (1.000 g, 1.5 mM) gegeben und 1 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und die

^{††} Es kann ebenfalls CH_2Cl_2 verwendet werden.

Lösung eingeengt. Das viskose Öl wird in Hexan aufgenommen, die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und im Vakuum eingeengt. Zurück bleibt ein farbloses, stark viskoses Öl. Ausbeute: 1.813 g (92 %).

EA ($C_{84}H_{168}BNSi_4 \times 1.3 H_2O$ gef.(ber.)): C, 75.38(75.36); H, 12.84(12.84); N, 1.23(1.05) %.
 1H NMR (C_6D_6 , 400.13 MHz): δ 0.95 (12 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $NCH_2CH_2C_7H_{14}CH_3$), 1.23 (sept, 12 H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $SiCH(CH_3)_2$), 1.32 - 1.48 ($NCH_2CH_2C_7H_{14}CH_3$) 1.39 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $SiCH(CH_3)_2$), 1.58 (m, 8 H, $NCH_2CH_2C_7H_{14}CH_3$), 3.10 (m, 8 H, $NCH_2CH_2C_7H_{14}CH_3$).
 $^{11}B\{^1H\}$ NMR (C_6D_6 , 128.38 MHz): δ -32.2 ($h_{1/2} = 10$ Hz). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (C_6D_6 , 100.62 MHz): δ 12.7 ($SiCH(CH_3)_2$), 14.3 ($NCH_2C_8H_{16}CH_3$), 19.6 ($SiCH(CH_3)_2$), 22.8, 23.1, 26.9, 29.8, 29.8, 30.0, 30.1, 32.3, 59.9 ($NCH_2C_8H_{16}CH_3$), 90.9 (q, $^2J_{BC} \approx 11$ Hz, C_β), n.b. (C_α).

F.5 Arbeitsvorschriften und analytische Daten - Skorpionate

F.5.1 Synthese der Skorpionat-Liganden

Die Darstellung von C_6F_5MgBr ^[166], C_6H_5MgBr ^[167], $(TMS-C\equiv C)_2Mg$ ^[168] und $K[E3b]$ ^[22] erfolgte nach Literaturvorschrift.

F.5.1.1 (C_6F_5)B(NMe₂)₂ (E2a)

Eine frisch hergestellte Lösung von C_6F_5MgBr ^[166] (4.340 g, 16.0 mM) in Et_2O (20.0 ml) wird vorgelegt und bei 0 °C $BrB(NMe_2)_2$ (2.862 g, 16.0 mM) zugetropft. Nach 1 h Rühren in der Kälte wird das Gemisch auf RT erwärmt und weitere 12 h gerührt. Nach Filtration wird die Lösung fraktioniert destilliert (Sdb. 55 - 65 °C/1 mm Hg) und **E2a** (3.602 g, 85 %) als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit erhalten.

1H NMR (C_6D_6 , 250.13 MHz): δ 2.39 (s, $N(CH_3)_2$). ^{11}B NMR (C_6D_6 , 128.38 MHz): δ 28.4 ($h_{1/2} = 100$ Hz). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 62.90 MHz): δ 40.1 (CH_3), 113.3 (C_{ipso}), 137.6 (dm, $^1J_{CF} \approx 250$ Hz, $C_{metalortho}$), 141.3 (dm, $^1J_{CF} \approx 250$ Hz, C_{para}), 146.7 (dm, $^1J_{CF} \approx 240$ Hz, $C_{ortho/meta}$). ^{19}F NMR (C_6D_6 , 235.33 MHz): δ -162.6 (m, 2 F, $^3J_{FF} = 24.5$ Hz, 20.3 Hz, $^4J_{FF} = 10.6$ Hz, F_{meta}), -155.3 (m, 1 F, $^3J_{FF} = 20.3$ Hz, F_{para}), -133.9 (m, 2 F, $^3J_{FF} = 24.5$ Hz, $^4J_{FF} = 10.6$ Hz, F_{ortho}).

F.5.1.2 (C_6H_5)B(NMe₂)₂ (E2b)

E2b ist literaturbekannt.^[143] Die Darstellung erfolgte jedoch nach dem Syntheseprotokoll von **E2a** unter Verwendung von C_6H_5MgBr (2.901 g, 16.0 mM), Et_2O (20.0 ml) und $BrB(NMe_2)_2$ (2.862 g, 16.0 mM). Durch fraktionierte Destillation (Sdb. 96 - 104 °C/1 mm Hg) wird **E2b** (1.437 g, 51 %) als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit erhalten.

^1H NMR (C_6D_6 , 400.13 MHz): δ 2.58 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 7.22 (tt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, H_{para}), 7.29 (m, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, 7.3 Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, H_{meta}), 7.46 (m, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, H_{ortho}). ^{11}B NMR (C_6D_6 , 128.38 MHz): δ 32.8 ($h_{1/2} = 120$ Hz). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 100.63 MHz): δ 41.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 127.9 ($\text{C}_{\text{metalpara}}$), 127.9 ($\text{C}_{\text{paralmeta}}$), 133.9 (C_{ortho}), n.b. (C_{ipso}).

F.5.1.3 (TMS-C \equiv C)B(NMe $_2$) $_2$ (E2c)

Zu einer Suspension aus (TMS-C \equiv C) $_2$ Mg (1.750 g, 8.0 mM) in Et $_2$ O (30.0 ml) wird bei 0 °C BrB(NMe $_2$) $_2$ (2.862 g, 16.0 mM) getropft und 30 min in der Kälte gerührt. Nach 30 min Rühren bei RT wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert (Sdb. 50 - 55 °C/< 1 mm Hg). Man erhält **E2c** (1.978 g, 63 %) als luftempfindliche, farblose Flüssigkeit.

^1H NMR (C_6D_6 , 300.03 MHz): δ 0.22 (s, 9 H, Si(CH $_3$) $_3$), 2.70 (s, 12 H, N(CH $_3$) $_2$). ^{11}B NMR (C_6D_6 , 96.26 MHz): δ 23.8 ($h_{1/2} = 90$ Hz). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 72.45 Hz): δ 0.2 (Si(CH $_3$) $_3$), 40.8 (N(CH $_3$) $_2$), n.b. (C_α , C_β).

F.5.1.4 K[(C $_6$ F $_5$)Bpz $_3$] (K[E3a])

Eine Mischung aus Hpz (1.362 g, 20.0 mM), Kpz (1.062 g, 10.0 mM) und **E2a** (2.660 g, 10.0 mM) werden in Toluol (50.0 ml) gegeben und die entstandene Suspension 16 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der zurückgebliebene farblose Rückstand in THF (10.0 ml) aufgenommen. Nach Filtration wird auf ein Volumen von ca. 5 ml aufkonzentriert und mit dem vierfachen Volumen Toluol oder Hexan überschichtet. **K[E3a]** (3.180 g, 76 %) kristallisiert in Form farbloser Platten.

EA (C $_{15}$ H $_9$ BF $_5$ KN $_6$ gef.(ber.)): C, 43.28(43.08); H, 2.36(2.17); N, 20.18(20.10) %. ^1H NMR (THF-d $_8$, 250.13 MHz): δ 6.05 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$, 1.7 Hz, pzH(4)), 7.43 (m, 6 H, pzH(3,5)). ^{11}B NMR (THF-d $_8$, 128.38 MHz): δ -1.8 ($h_{1/2} = 25$ Hz). ^{13}C NMR (THF-d $_8$, 100.62 MHz): δ 104.0 (pzC(4)), 135.3 (pzC(3/5)), 137.9 (dm, $^1J_{\text{CF}} \approx 250$ Hz, $\text{C}_{\text{metalortho}}$), 139.9 (pzC(5/3)), 140.8 (dm, $^1J_{\text{CF}} \approx 250$ Hz, C_{para}), 150.0 (dm, $^1J_{\text{CF}} \approx 250$ Hz, $\text{C}_{\text{ortholmeta}}$), n.b. (C_{ipso}). ^{19}F NMR (THF-d $_8$, 235.33 MHz): δ -169.2 (m, 2 F, F_{meta}), -163.6 (m, 1 F, F_{para}), -136.1 (m, 2 F, F_{ortho}).

F.5.1.5 K[(C $_6$ H $_5$)Bpz $_3$] (K[E3b])

K[E3b] ist literaturbekannt.^[22] Die Darstellung erfolgte unter Verwendung von Hpz (1.362 g, 20.0 mM), Kpz (1.062 g, 10.0 mM), **E2b** (1.760 g, 10.0 mM) und Toluol (50.0 ml).

^1H NMR (THF- d_8 , 400.13 MHz): δ 6.01 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.3, 1.6$ Hz, pzH(4)), 6.92 - 6.96 (m, 2 H, H_{ortho}), 7.11 - 7.15 (m, 3 H, $H_{\text{metalpara}}$), 7.34 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, pzH(3/5)), 7.42 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, pzH(5/3)). ^{11}B NMR (THF- d_8 , 128.38 MHz): δ 3.6 ($h_{1/2} = 95$ Hz). ^{13}C NMR (THF- d_8 , 100.63 MHz): δ 103.3 (pzC(4)), 127.0 (C_{para}), 127.5 (C_{meta}), 135.2 (pzC(3/5)), 136.1 (C_{ortho}), 139.7 (pzC(5/3)), n.b. (C_{ipso}).

F.5.1.6 K[(TMS-C \equiv C)Bpz $_3$] (K[E3c])

Zu einer Suspension aus Hpz (0.680 g, 10.0 mM) und Kpz (0.531 g, 5.0 mM) in Toluol (50.0 ml) wird **E2c** (0.981 g, 5.0 mM) gegeben und das Gemisch 1 h zum Sieden erhitzt. Der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. **K[E3c]** (0.940 g, 54 %) kristallisiert in Form farbloser feiner Nadel aus einem THF/Hexan Diffusionsansatz.

^1H NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$ (10 vol%), 250.13 MHz): δ 0.15 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.13 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1, 1.6$ Hz, pzH(4)), 7.42 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, pzH(3/5)), 8.18 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, pzH(5/3)). ^{11}B NMR (C_6D_6 , 96.26 MHz): δ -3.8 ($h_{1/2} = 60$ Hz). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 62.90 Hz): δ 0.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 103.9 (pzC(4)), 135.3 (pzC(3/5)), 139.9 (pzC(5/3)). ESI MS: $M/z = 309.0$ (100 %, $M([\text{E3c}]^-)$), 657.4 (7.6 %, $M([\text{K}(\text{E3c})_2]^-)$).

F.5.1.7 Cl $_2$ B(NMe $_2$) (E4)

Die Darstellung von **E4** ist in der Literatur beschrieben.^[141] Die verwendete Vorschrift wurde folgendermaßen modifiziert: B(NMe $_2$) $_3$ (1.144 g, 8.0 mM) wird in Pentan (15.0 ml) gelöst und bei -78 °C mit BCl $_3$ (16.0 ml, 1.0 M in Heptan, 16.0 mM) versetzt. Das Gemisch wird in der Kälte 3 h gerührt, dann langsam auf RT erwärmt. Nach Filtration und NMR-spektroskopischer Kontrolle (Umsatz quantitativ) wird die Pentan-Lösung von **E4** sofort weiterverwendet.

^1H NMR (C_6D_6 , 400.13 MHz): δ 2.42 (s, N(CH $_3$) $_2$). ^{11}B NMR (C_6D_6 , 128.38 MHz): δ 30.6 ($h_{1/2} = 45$ Hz). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 100.63 Hz): δ 39.4 (N(CH $_3$) $_2$).

F.5.1.8 (TMS-C \equiv C) $_2$ B(NMe $_2$) (E5c)

Zu einer Suspension aus (TMS-C \equiv C) $_2$ Mg (5.250 g, 24.0 mM) und Et $_2$ O (50.0 ml) wird bei 0 °C **E4** (3.019 g, 24.0 mM, gelöst in Pentan) getropft. Nach 15 min wird das Eisbad entfernt und 12 h bei RT gerührt. Das Gemisch wird filtriert und fraktioniert destilliert (Sdb. 70 - 90

$^{\circ}\text{C}/< 1 \text{ mm Hg}$). Man erhält **E5c** (2.034 g, 34 %) als luftempfindliche, farblose Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit kristallisiert.

^1H NMR (C_6D_6 , 300.03 MHz): δ 0.12 (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.71 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). ^{11}B NMR (C_6D_6 , 96.26 MHz): δ 21.7 ($h_{1/2} = 230 \text{ Hz}$).

F.5.1.9 $\text{K}[(\text{TMS}-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Bpz}_2]$ (**K[E6c]**)

Eine Mischung aus Hpz (0.340 g, 5.0 mM), Kpz (0.531 g, 5.0 mM) und **E5c** (1.247 g, 5.0 mM) in Toluol (20.0 ml) wird 2 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der erhaltene Feststoff aus Et_2O /Pentan umkristallisiert. **K[E6c]** (1.211 g, 64 %) bildet farblose, nadelförmige Kristalle.

^1H NMR (C_6D_6 , 300.03 MHz): δ 0.13 (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.17 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.2, 1.7 \text{ Hz}$, pzH(4)), 7.55 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}$, pzH(3/5)), 8.50 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}$, pzH(5/3)). ^{11}B NMR (C_6D_6 , 96.26 MHz): δ -10.7 ($h_{1/2} = 140 \text{ Hz}$). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 75.45 MHz): δ 0.4 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 104.5 (pzC(4)), 135.3 (pzC(3/5)), 140.6 (pzC(5/3)). ESI MS: $M/z = 339.2$ (100 %, $M([\text{E6c}]^+)$).

F.5.2 Synthese der Skorpionat-Komplexe

Die Synthesen von **E7a/b**, **[E10a/b]K** und **E11a/b** wurden bereits an anderer Stelle beschrieben,^[142] weshalb lediglich die analytischen Daten aufgeführt werden.

F.5.2.1 $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Bpz}_3]_2\text{Fe}$ (**E7a**)

EA ($\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{F}_{10}\text{FeN}_{12}$ gef.(ber.)): (C, 44.48(44.27); H, 2.36(2.23); N, 20.82(20.64) %. ^1H NMR (THF- d_8 , 250.13 MHz): δ 6.91 (n.a., 6 H, pzH(4)), 7.45 (n.a., 6 H, pzH(3/5)), 7.94 (n.a., 6 H, pzH(5/3)). ^{11}B NMR (THF- d_8 , 128.38 MHz): δ -5.5 ($h_{1/2} = 65 \text{ Hz}$). ^{13}C NMR (THF- d_8 , 62.90 MHz): δ 113.1 (pzC(4)), 149.6 (pzC(3/5)), 160.8 (pzC(5/3)), n.b. (C_{ipso} , C_{ortho} , C_{meta} , C_{para}). ^{19}F NMR (THF- d_8 , 235.33 MHz): δ -163.7 (m, 2 F, F_{meta}), -156.0 (m, 1 F, F_{para}), -122.3 (m, 2 F, F_{ortho}).

F.5.2.2 $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Bpz}_3]_2\text{Fe}$ (**E7b**)

^1H NMR (THF- d_8 , 400.13 MHz): δ 6.27 (n.a., 6 H, pzH(4)), 6.94 (n.a. 6 H, pzH(3/5)), 7.53 (t, 1 H, H_{para}), 7.59 (t, 2 H, H_{meta}), 7.89 (n.a., 6 H, pzH(5/3)), 8.18 (d, 2 H, H_{ortho}). ^{11}B NMR

(THF-d₈, 96.26 MHz): δ -1.2 ($h_{1/2}$ = 155 Hz). ¹³C NMR (THF-d₈, 75.45 MHz): δ 107.8 (pzC(4)), 128.9 (*C_{meta}*), 129.0 (*C_{para}*), 136.0 (*C_{ortho}*), 140.3 (pzC(3/5)), 151.2 (pzC(5/3)), n.b. (*C_{ipso}*).

F.5.2.3 [(TMS-C≡C)Bpz₃]₂Fe (E7c)

Bei RT wird zu einer Lösung aus **K[E3c]** (0.697 g, 2.0 mM) in THF (5.0 ml) wasserfreies FeCl₂ (0.126 g, 1.0 mM) gegeben, woraufhin sich das Gemisch violett färbt. Nach 12 h rühren wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **E7c** (0.088 g, 13 %) bildet violette Kristalle durch Diffusion von Hexan in eine THF-Lösung.

¹H NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ 0.35 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 6.87 (n.a., 6 H, pzH(4)), 7.10 (n.a., 6 H, pzH(3/5)), 8.19 (n.a., 6 H, pzH(5/3)). ¹¹B NMR (CDCl₃, 96.26 MHz): δ -9.3 ($h_{1/2}$ = 95 Hz).

F.5.2.4 [(C₆F₅)Bpz₃]₂Cu (E8a)

Bei RT wird zu einer Lösung aus **K[E3a]** (0.418 g, 1.0 mM) in THF (5.0 ml) wasserfreies CuBr₂ (0.112 g, 0.5 mM) gegeben. Das blaue Gemisch wird 2 h bei RT gerührt, dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. **E8a** (0.189 g, 46 %) kristallisiert aus dem Gemisch Et₂O/Hexan in Form blau-violetten Blöcken.

EA (C₃₀H₁₈B₂CuF₁₀N₁₂ gef.(ber.)): C, 44.14(43.85); H, 2.04(2.21); N, 20.30(20.46) %.

F.5.2.5 [(C₆H₅)Bpz₃]₂Cu (E8b)

Die Synthese von **E8b** (0.154 g, 48 %) erfolgt nach dem Syntheseprotokoll von **E8a** ausgehend von **K[E3b]** (0.328 g, 1.0 mM) und CuBr₂ (0.112 g, 0.5 mM).

EA (C₃₀H₂₈B₂CuN₁₂ x 0.3 THF gef.(ber.)): C, 56.43(56.49); H, 4.55(4.62); N, 25.32(25.34) %.

F.5.2.6 [(C₆F₅)Bpz₃]₂Mn(CO)₃ (E9a)

Eine Lösung von **K[E3a]** (0.418 g, 1.0 mM) und BrMn(CO)₅ (0.275 g, 1.0 mM) in THF (20.0 ml) wird 24 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Das Gemisch wird filtriert und das Filtrat bis zur Trockene im Vakuum eingengt. Gasphasendiffusion von Hexan in eine THF-Lösung des Rohprodukts ergibt luft- und lichtempfindliche farblose Nadeln von **E9a** (0.431 g, 83 %).

IR: $\tilde{\nu}$ (KBr)/cm⁻¹: 2034, 1950, 1912 (CO). ¹H NMR (THF-d₈, 300.03 MHz): δ 6.27 (dd, 3 H, ³J_{HH} = 2.2, 1.4 Hz, pzH(4)), 7.67 (d, 3 H, ³J_{HH} = 2.2 Hz, pzH(3/5)), 8.05 (d, 3 H, ³J_{HH} = 1.4 Hz, pzH(5/3)). ¹¹B NMR (THF-d₈, 96.26 MHz): δ -1.5 (*h*_{1/2} = 40 Hz). ¹³C NMR (THF-d₈, 75.45 MHz): δ 106.9 (pzC(4)), 137.5 (pzC(3/5)), 146.6 (pzC(5/3)), n.b. (C_{ipso}, C_{ortho}, C_{meta}, C_{para}, CO). ¹⁹F NMR (THF-d₈, 282.28 MHz): δ -163.1 (m, 2 F, ³J_{FF} = 24.0, 20.4 Hz, ⁴J_{FF} = 5.5 Hz, ⁵J_{FF} = -8.5 Hz, F_{meta}), -155.4 (m, 1 F, ³J_{FF} = 20.4 Hz, ⁴J_{FF} = 3.7 Hz, F_{para}), -122.3 (m, 2 F, ³J_{FF} = 24.0 Hz, ⁴J_{FF} = 3.7, 1.4 Hz, ⁵J_{FF} = -8.5 Hz, F_{ortho}).

F.5.2.7 [(C₆H₅)Bpz₃]Mn(CO)₃ (E9b)

Die Synthese von **E9b** wurde nach dem gleichen Syntheseprotokoll wie **E9a** unter Verwendung von **K[E3b]** (0.328 g, 1.0 mM) und BrMn(CO)₅ (0.275 g, 1.0 mM) durchgeführt. Luft- und lichtempfindliche Kristalle von **E9b** (0.396 g, 92 %) erhält man durch Gasphasendiffusion von Et₂O in eine THF-Lösung des Rohprodukts.

IR: $\tilde{\nu}$ (KBr)/cm⁻¹: 2033, 1944, 1906 (CO). ¹H NMR (THF-d₈, 300.03 MHz): δ 6.25 (dd, 3 H, ³J_{HH} = 2.2, 1.6 Hz, pzH(4)), 7.48 - 7.55 (m, 3 H, H_{metalpara}), 7.64 (d, 3 H, ³J_{HH} = 2.2 Hz, pzH(3/5)), 7.92 - 7.97 (m, 2 H, H_{ortho}), 8.03 (d, 3 H, ³J_{HH} = 1.6 Hz, pzH(5/3)). ¹¹B NMR (THF-d₈, 96.26 MHz): δ -0.8 (*h*_{1/2} = 85 Hz). ¹³C NMR (THF-d₈, 75.45 MHz): δ 106.6 (pzC(4)), 129.1 (C_{para}), 129.4 (C_{meta}), 135.7 (C_{ortho}), 137.1 (pzC(3/5)), 145.9 (pzC(5/3)), n.b. (C_{ipso}, CO).

F.5.2.8 {[(C₆F₅)Bpz₃]Mo(CO)₃}K ([E10a]K)

IR: $\tilde{\nu}$ (KBr)/cm⁻¹ 1889, 1760, 1747 (CO). ¹H NMR (THF-d₈, 300.03 MHz): δ 5.99 (n.a., 3 H, pzH(4)), 7.38 (n.a., 3 H, pzH(3/5)), 7.78 (n.a., 3 H, pzH(5/3)). ¹¹B NMR (THF-d₈, 96.26 MHz): δ -0.8 (*h*_{1/2} = 50 Hz). ¹³C NMR (THF-d₈, 75.45 MHz): δ 104.7 (pzC(4)), 135.2 (pzC(3/5)), 145.0 (pzC(5/3)), 232.0 (CO), n.b. (C_{ipso}, C_{ortho}, C_{meta}, C_{para}). ¹⁹F NMR (THF-d₈, 282.28 MHz): δ -163.9 (m, 2 F, F_{meta}), -156.9 (m, 1 F, F_{para}), -121.7 (m, 2 F, F_{ortho}). ESI-MS: *M/z* = 561.1 (100 %, *M*[**E10a**]⁺).

F.5.2.9 {[(C₆H₅)Bpz₃]Mo(CO)₃}K ([E10b]K)

IR: $\tilde{\nu}$ (KBr)/cm⁻¹: 1885, 1765, 1742 (CO). ¹H NMR (THF-d₈, 400.13 MHz): δ 5.95 (dd, 3 H, ³J_{HH} = 2.3, 1.8 Hz, pzH(4)), 7.39 (d, 3 H, ³J_{HH} = 2.3 Hz, pzH(3/5)), 7.41 - 7.48 (m, 3 H, C_{metalpara}), 7.77 (d, 3 H, ³J_{HH} = 1.8 Hz, pzH(5/3)), 7.93 - 7.97 (m, 2 H, H_{ortho}). ¹¹B NMR (THF-

d₈, 128.38 MHz): δ - 0.1 ($h_{1/2}$ = 110 Hz). ¹³C NMR (THF-d₈, 100.6 MHz): δ 104.1 (pzC(4)), 128.5 (C_{para}), 128.6 (C_{meta}), 135.2 (C(3/5)/C_{ortho}), 136.2 (C_{ortho}/C(3/5)), 144.4 (pzC(5/3)), 232.0 (CO), n.b. (C_{ipso}). ESI MS: M/z = 471.1 (100 %, M[E10b]).

F.5.2.10 [(C₆F₅)Bpz₃]Mo(CO)₂-2-methylallyl (E11a)

EA (C₂₁H₁₆BF₅MoN₆O₂ × 0.66 H₂O gef.(ber.)): C, 42.18(42.17); H, 3.18(2.92); N, 14.00(14.05) %. IR: $\tilde{\nu}$ (KBr)/cm⁻¹: 1939, 1851 (CO). ¹H NMR (THF-d₈, 300.03 MHz): δ 1.34 (n.a., 2 H, allyl-CHH), 1.65 (s, 3 H, allyl-CH₃), 3.58 (n.a., 2 H, allyl-CHH), 6.22 (dd, 3 H, pzH(4)), 7.48 (n.a., 3 H, pzH(3/5)), 8.25 (n.a., 3 H, pzH(5/3)). ¹¹B NMR (THF-d₈, 128.38 MHz): δ -1.2 ($h_{1/2}$ = 35 Hz). ¹³C NMR (THF-d₈, 100.63 MHz): δ 19.1 (allyl-CH₃), 60.1 (allyl-CHH), 84.6 (CCH₃), 106.5 (pzC(4)), 228.4 (CO), n.b. (C_{ipso}, C_{ortho}, C_{meta}, C_{para}, C(3,5)). ¹⁹F NMR (THF-d₈, 235.33 MHz): δ -163.2 (m, 2 F, F_{meta}), -155.6 (m, 1 F, F_{para}), -122.3 (m, 2 F, F_{ortho}).

F.5.2.11 [(C₆H₅)Bpz₃]Mo(CO)₂-2-methylallyl (E11b)

EA (C₂₁H₂₁BMoN₆O₂ (gef.(ber.)): C, 51.08(50.83); H, 4.49(4.27); N, 16.82(16.93) %. IR: $\tilde{\nu}$ (KBr)/cm⁻¹: 1935, 1836 (CO). ¹H NMR (THF-d₈, 300.03 MHz): δ 1.32 (n.a., 2 H, allyl-CHH), 1.64 (s, 3 H, allyl-CH₃), 3.58 (s, 2 H, allyl-CHH), 6.19 (n.a., 3 H, pzH(4)), 7.29 (br, 3 H, pzH(3/5)), 7.47 (m, 3 H, H_{metalpara}), 7.88 (d, 2 H, H_{ortho}), 8.20 (br, 3 H, pzH(5/3)). ¹¹B NMR (THF-d₈, 128.38 MHz): δ -0.7 ($h_{1/2}$ = 95 Hz). ¹³C NMR (THF-d₈, 100.62 MHz): δ 19.1 (allyl-CH₃), 59.9 (allyl-CHH), 84.1 (CCH₃), 105.9 (pzC(4)), 129.0 (C_{meta}), 129.2 (C_{para}), 135.9 (C_{ortho}), 136.5 (br, pzC(3/5)), 144.0 (br, pzC(5/3)), 228.5 (CO), n.b. (C_{ipso}).

G Zusammenfassung

Diese Arbeit teilt sich in zwei Themenblöcke, deren zentrales Element Borat-Anionen darstellen, die unterschiedlichste Funktionen erfüllen. Durch entsprechende Wahl der Substituenten am Bor können sowohl Anionen mit schwach koordinierenden Eigenschaften erzeugt werden, als auch Borate, die sich zum Einsatz als Ligand in der Koordinationschemie eignen.

ortho-Silylierte Catecholborate und Tetrakis(trialkylsilylethynyl)borate

Anionen mit schwacher Koordinationsneigung sind durch zahlreiche Einsatzmöglichkeiten (Metallocen-katalysierte Polymerisation, Elektrochemie, Lithium-Ionen-Batterien, ionische Flüssigkeiten) in den Fokus intensiver Forschung getreten. Etablierte Vertreter der Verbindungsklasse dieser schwach koordinierenden Anionen (*Weakly Coordinating Anions*, WCAs) sind meist perfluorierte Verbindungen. Aufgrund hoher Herstellungskosten und ökologischer Bedenken angesichts ihrer Persistenz in der Umwelt wird nach Fluor-freien Alternativen gesucht. *ortho*-Silylierte Catecholborate ([C7]⁻, Abb. 74) und Tetrakis(trialkylsilylethynyl)borate ([D3]⁻, Abb. 74) stellen vielversprechende Kandidaten dar, da sie wegen ihres annähernd kugelförmigen Molekülbaus, einer nicht-nukleophilen Oberfläche und steuerbarer sterischer Abschirmung des anionischen Zentrums die wesentlichen Prinzipien zur Konzeption von WCAs erfüllen. Zudem erzeugen Trialkylsilyl-Gruppen eine stark lipophile Oberfläche, so dass gute Löslichkeitseigenschaften in unpolaren organischen Medien zu erwarten sind.

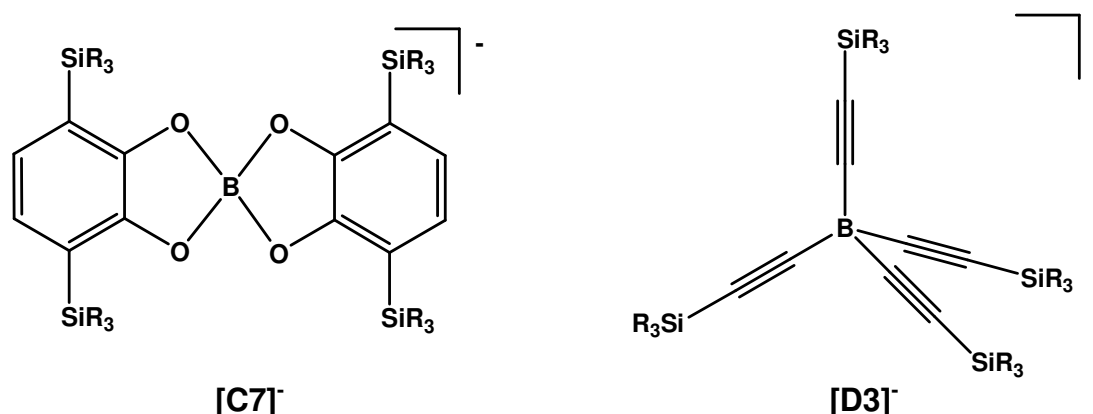
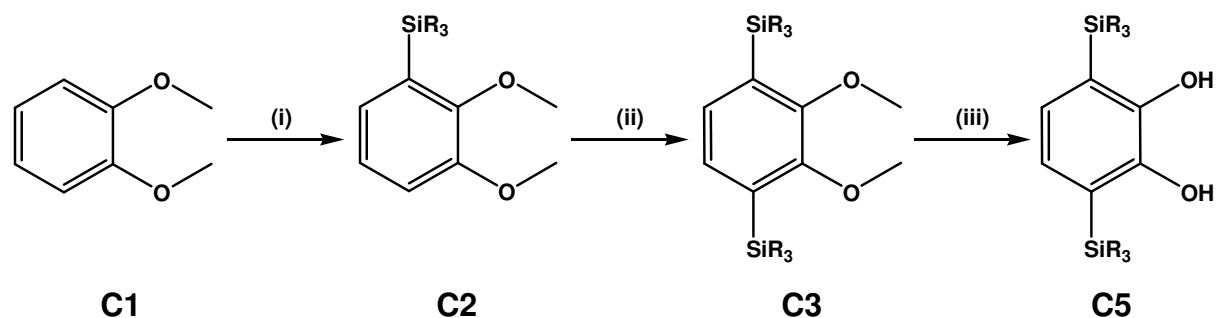


Abb. 74: Die Zielstrukturen Bis[1,4-bis(trialkylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O']borat ([C7]⁻) und Tetrakis(trialkylsilylethynyl)borat ([D3]⁻).

Es galt, zunächst eine generelle Synthese für *ortho*-silylierte Catechole zu entwickeln (C5, Schema 36) und die Verbindungen zu charakterisieren. Hierzu wurde auf eine gerichtete *ortho*-Lithiierung zurückgegriffen, um die Silylgruppen in den entsprechenden Positionen einzuführen. Es stellte sich heraus, dass vor allem Methyl-geschütztes Catechol (C1, Schema

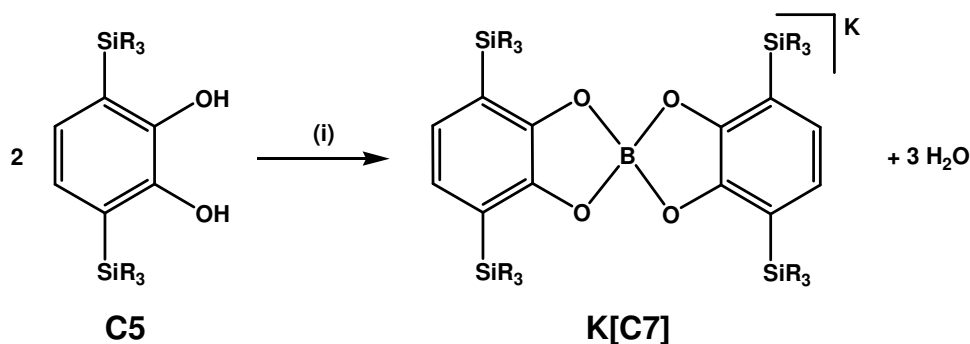
36) diese *ortho*-Lithiierung in guten bis sehr guten Ausbeuten ermöglicht; die folgende Abspaltung der Methylschutzgruppen mit BBr_3 gestaltete sich aufgrund von Nebenreaktionen (B-Si Austausch) jedoch problematisch.



Schema 36: Darstellung *ortho*-silylierter Catecholderivate (R = Me (**a**), *i*-Pr (**b**)); (i) 1.1 eq *n*-BuLi/TMEDA, 1.1 eq R_3SiCl in Hexan; (ii) 1.05 eq *n*-BuLi/TMEDA, 1.05 eq R_3SiCl in Hexan; (iii) 3.0 eq BBr_3 in CH_2Cl_2 , -78°C .

Der Einsatz von alternativen Schutzgruppen, die sich unter mildereren Bedingungen abspalten lassen, scheiterte angesichts hoher Ausbeuteverluste bei der *ortho*-Substitution. Ein weiteres generelles Problem ergab sich bei der Reinigung der entschützten Catecholderivate (**C5**, Schema 36). Catechole bilden mit Kieselsäure oxidationsempfindliche Chelatkomplexe der Art $[\text{Si}(\text{cat})_3]^{2-}$, so dass bei der chromatographischen Reinigung über Kieselgel starke Ausbeuteeinbußen zu beklagen waren. Letztendlich konnten jedoch über den in Schema 37 dargestellten Syntheseweg 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dihydroxybenzol (**C5a**) sowie 1,4-Bis(triisopropylsilyl)-2,3-dihydroxybenzol (**C5b**) dargestellt und charakterisiert werden.

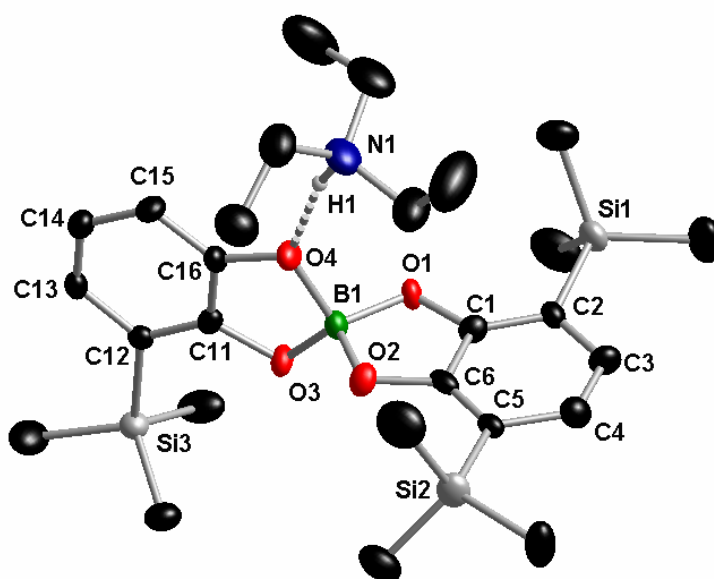
Catecholborate bilden sich durch eine Kondensationsreaktion zwischen Catechol und $\text{B}(\text{OH})_3$ in Anwesenheit eines Äquivalents Base.



Schema 37: Kondensationsreaktion von *ortho*-silylierten Catecholen mit $\text{B}(\text{OH})_3$; R = Me (**a**), *i*-Pr (**b**); (i) 1.0 eq $\text{B}(\text{OH})_3$, 1.0 eq KOH, THF.

Über diese Reaktionssequenz erfolgte die Darstellung der Anionen Bis[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O']borat (**[C7a]**) und Bis[1,4-bis(triisopropylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O']borat (**[C7b]**). Es zeigte sich, dass im Fall des Borats **[C7a]** die Natur des Kations starken Einfluss auf die Stabilität des Anions hat. So wurde im Fall von $\text{HNET}_3[\text{C7a}]$ die Abspaltung einer TMS-Gruppe beobachtet und das dreifach substituierte Derivat Triethylammonium{[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O'] [1-(trimethyl-

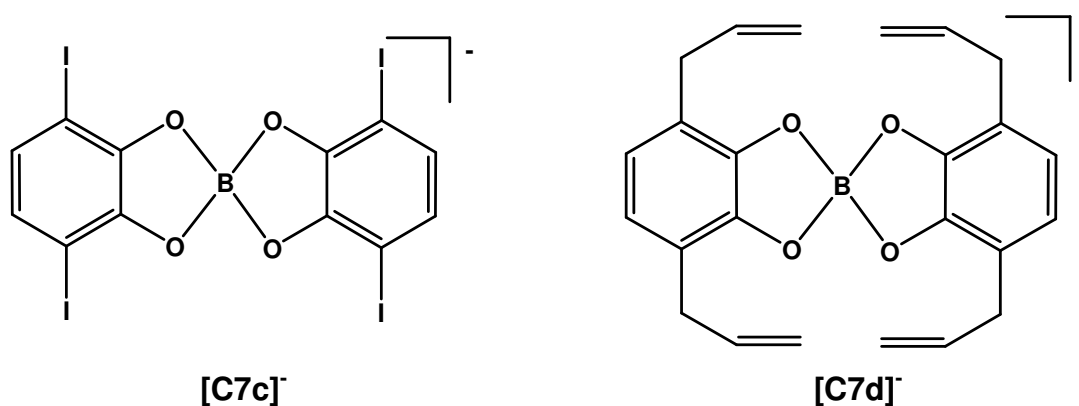
silyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borat} (HNEt₃[C8a], Abb. 75) isoliert. Hingegen ist das entsprechende Kalium-Salz K[C7a] in Lösung über Monate stabil, was NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben.



HNEt₃[C8a]

Abb. 75: Festkörperstruktur von Triethylammonium{[1,4-bis(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`][1-(trimethylsilyl)-2,3-benzodiolato-O,O`]borat} (HNEt₃[C8a]).

Infolge der aufgeführten Probleme bei der Entschützung, der Reinigung und wegen der Labilität der Ar-Si-Bindung wurden alternative Routen eingeschlagen, die in der Synthese von Bis(1,4-diiod-2,3-benzodiolato-O,O`)borat ([C7c]⁻) und Bis(3,6-diallyl-1,2-benzodiolato-O,O`)borat ([C7d]⁻) mündeten. Diese ebenfalls *ortho*-substituierten Catechol-borate stellen vielversprechende Ausgangspunkte für Derivatisierungen mittels Sonogashira-Kupplung oder Hydrosilylierung dar, über die weitere Substituenten in die Peripherie der Catecholborate eingeführt werden können.



[C7c]⁻

[C7d]⁻

Abb. 76: Alternative *ortho*-substituierte Catecholborate: Bis(1,4-diiod-2,3-benzodiolato-O,O`)borat ([C7c]⁻) und Bis(3,6-diallyl-1,2-benzodiolato-O,O`)borat ([C7d]⁻).

Das Strukturmotiv der Tetrakis(trialkylsilyl)ethynyl)borate (Li[D3], Schema 38) ist durch eine

Funktionalitäten. Durch Metathese-Reaktionen konnten Ammonium-Salze (HNEt_3^+ , Bu_4N^+ und $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{N}^+$) von $[\text{D3b}]^-$ generiert werden. Das Salz $\text{Bu}_4\text{N}[\text{D3b}]$ eignete sich als Leitsalz für elektrochemische Experimente in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante ($\epsilon < 10$) und wurde mit den etablierten Leitsalzen $\text{Bu}_4\text{N}[\text{PF}_6]$ und $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ im Lösungsmittel CH_2Cl_2 verglichen. $\text{Bu}_4\text{N}[\text{D3b}]$ weist von allen drei Leitsalzen die geringste oxidative Stabilität auf, übertrifft jedoch die Leitfähigkeit der anderen Elektrolyt-kompositionen deutlich. Eine qualitative Aussage über die Koordinationsfähigkeit von $[\text{D3b}]^-$ konnte anhand von elektrochemischen Messungen am gekoppelten Redox-System von $\text{Li}[\text{Fc}_2\text{BPh}_2]$ getroffen werden. So nimmt die Intensität der Wechselwirkung zwischen den Anionen und dem elektrochemisch erzeugten Fe(III)-Fragment in der Reihenfolge $[\text{PF}_6]^- > [\text{D3b}]^- > [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ab.

Skorpionate

Aufgrund der traditionellen Syntheseroute ($\text{KBH}_4 + 3 \text{Hpz} \rightarrow \text{K}[\text{HBpz}_3] + 3 \text{H}_2$) tragen viele Tris(pyrazol-1-yl)borate als vierten Substituenten ein Wasserstoffatom. Dies kann nicht nur zu Komplikationen aufgrund der Reaktivität des BH-Fragments führen, sondern brachte auch mit sich, dass man sich bislang auf den Einfluss von Substituenten an den Pyrazolylingen auf die Ligandeneigenschaften konzentrierte. Die vierte Gruppe am Boratom blieb hinsichtlich möglicher Effekte auf das Ligandenfeld der Tris(pyrazol-1-yl)borate meist unberücksichtigt. Der Einfluss des Substituenten R^* auf die Ligandeneigenschaften von Tris(pyrazol-1-yl)boraten ($[\text{R}^*\text{Bpz}_3]^-$ ($[\text{E3}]^-$), $\text{R}^* = \text{C}_6\text{F}_5$ (**a**), C_6H_5 (**b**)) wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand der Festkörperstrukturen sowie der elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften ausgewählter Übergangsmetallkomplexe der Skorpionat-Liganden $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Bpz}_3]^-$ ($[\text{E3a}]^-$) und $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Bpz}_3]^-$ ($[\text{E3b}]^-$) untersucht. Trotz des isostrukturellen Molekülbaus der Liganden sind deutliche Unterschiede in der supramolekularen Anordnung der Moleküle im Kristallgitter erkennbar. Die fluorierten Derivate bilden bevorzugt π -face-to-face Wechselwirkungen aus, während in den Festkörpern der Phenyl-Analoga T-förmige π -face-to-edge Anordnungen zu beobachten sind. Auch die Konfiguration der Moleküle selbst kann durch die Fluorierung beeinflusst werden, was die Festkörperstrukturen der Cu(II)-Komplexe $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Bpz}_3]_2\text{Cu}$ (**E8a**, Abb. 78) und $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Bpz}_3]_2\text{Cu}$ (**E8b**, Abb. 78) sowie elektrochemische Untersuchungen dieser Systeme belegen. So scheint die Fluorierung des Phenylrests auch in Lösung Einfluss auf die Geometrien der Cu(II)-Komplexe zu haben. Der elektronische Einfluss (ohne

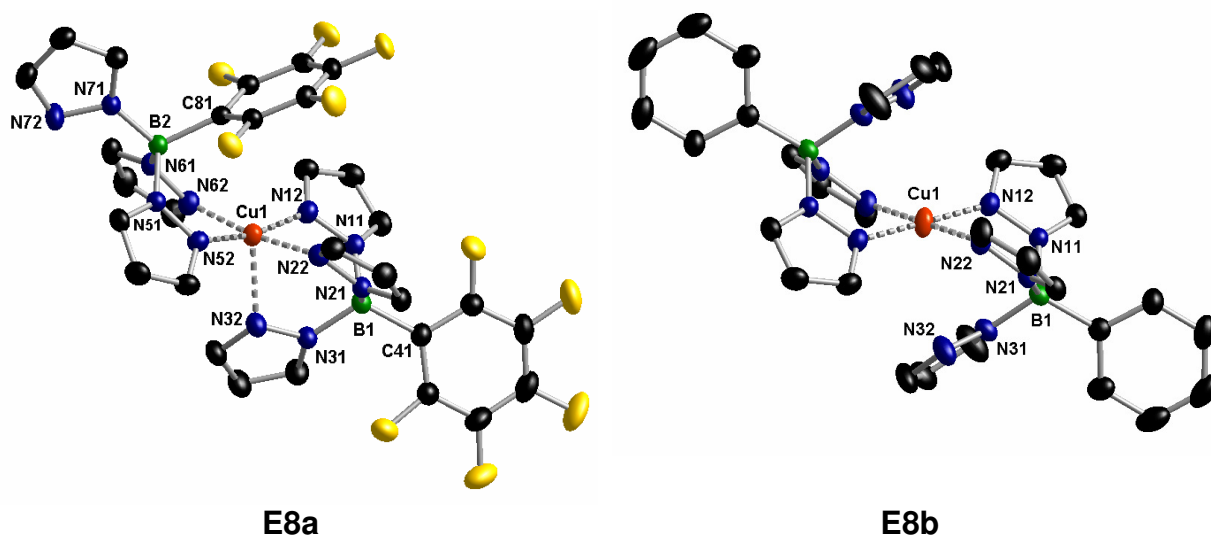


Abb. 78: Strukturelle Unterschiede in den Festkörperstrukturen der Cu(II)-Komplexe $[(C_6F_5)Bpz_3]_2Cu$ (**E8a**) und $[(C_6H_5)Bpz_3]_2Cu$ (**E8b**).

Unterschiede in der Konfiguration) der Fluorierung auf neutrale Skorpionat-Komplexe spiegelt sich in der Zunahme der oxidativen Stabilität um 0.05 - 0.22 V wider, was mit der Abnahme von Ladungsdichte an den Metallzentren gleichzusetzen ist. Ein deutlicher Effekt auf das Ausmaß der π -Rückbindung der zentralen Metallionen zu den Carbonyl-Liganden der Komplexe $[RBpz_3]Mn(CO)_3$ (**E9a/b**), $\{[RBpz_3]Mo(CO)_3\}K$ (**[E10a/b]K**) und $[RBpz_3]Mo(CO)_2$ -2-methylallyl (**E11a/b**) war anhand der Carbonyl-Schwingungsfrequenzen jedoch nicht zu beobachten.

Durch geringe Modifikationen der Startmaterialien und der Synthese konnten erstmals die Hybridsorpionat-Liganden $[(TMS-C\equiv C)Bpz_3]^-$ (**[E3c]⁻**) und $[(TMS-C\equiv C)_2Bpz_2]^-$ (**[E6c]⁻**) erzeugt werden, die durch das π -System der Ethynyl-Gruppen weitere Donor-Funktionalitäten aufweisen. Im Festkörper bildet **K[E6c]** ein Koordinationspolymer, was das Potential dieser Liganden als Ausgangspunkt für Übergangsmetall-haltige Koordinationspolymere unterstreicht.

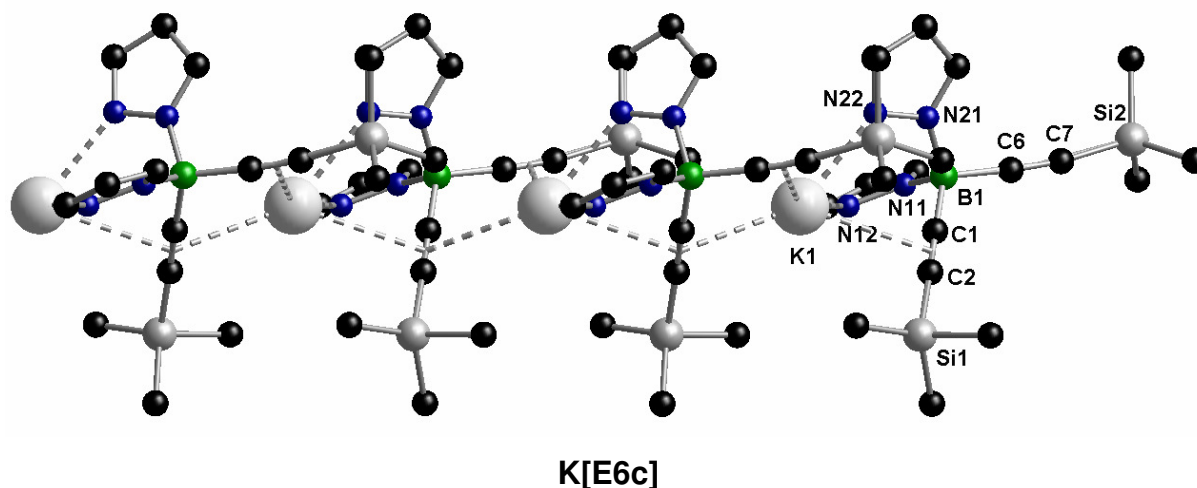


Abb. 79: Koordinationspolymer im Festkörper von **K[E6c]**.

H Literatur

- [1] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066.
- [2] M. Saez, P. de Voogt, J. R. Parsons, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2008**, *15*, 472.
- [3] F. M. Hekster, R. Laane, P. de Voogt, in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Vol 179, Vol. 179*, Springer-Verlag, New York, **2003**, pp. 99.
- [4] B. D. Key, R. D. Howell, C. S. Criddle, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2445.
- [5] J. P. Giesy, K. Kannan, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1339.
- [6] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245.
- [7] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Burger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696.
- [8] J. Barthel, R. Buestrich, E. Carl, H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3572.
- [9] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490.
- [10] W. Lange, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1928**, *61*, 799.
- [11] E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- [12] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143.
- [13] W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345.
- [14] G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883.
- [15] X. M. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623.
- [16] B. Rieger, C. Troll, J. Preuschen, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5742.
- [17] M. Schlogl, S. Riethmueller, C. Troll, M. Moller, B. Rieger, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4004.
- [18] R. J. LeSuer, C. Buttolph, W. E. Geiger, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 6395.
- [19] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842.
- [20] S. Trofimenko, *Scorpionates; The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, UK, **1999**.
- [21] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 3170.
- [22] S. Bieller, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 319.
- [23] J. Böeseken, A. Obreen, A. v. Haeften, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1917**, *37*, 184.
- [24] A. Rosenheim, H. Vermehren, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1924**, *57*, 1337.
- [25] P. H. Hermans, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *142*, 83.
- [26] I. Williams, A. M. Neal, *US1975890* **1935**.
- [27] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1942**, *250*, 127.
- [28] H. Schäfer, *Z. Anorg. Chem.* **1949**, *259*, 86.

- [29] CAS, *Chemical Abstracts*.
- [30] G. Saischek, K. Wegleitner, F. Heu, R. Wohlmuth, *EP5497* **1979**.
- [31] N. Yamamoto, K. Akimoto, Y. Kobayashi, Y. Yamamoto, *JP02298532* **1990**.
- [32] V. Hilarius, U. Heider, M. Schmidt, *EP1160249* **2001**.
- [33] R. Moulton, *US2004007693* **2004**.
- [34] M. Adachi, S. Fujita, M. Aoki, H. Akashi, Y. Naruse, *EP1487047* **2004**.
- [35] K. Iwamoto, H. Koshina, H. Shimamura, Y. Nitta, *US6824920* **2004**.
- [36] Y. Sasaki, S. Sekiya, M. Handa, K. Usami, *J. Power Sources* **1999**, 79, 91.
- [37] J. Barthel, M. Wuhr, R. Buestrich, H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 2527.
- [38] R. Taube, J. P. Gehrke, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, 419.
- [39] R. Taube, J. P. Gehrke, P. Bohme, K. Scherzer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 410, 403.
- [40] R. Taube, E. Weckmann, P. Bohme, J. P. Gehrke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 577, 245.
- [41] X. M. He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1696.
- [42] S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, R. T. Baker, N. J. Jones, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 304.
- [43] C. Y. Dai, E. G. Robins, A. J. Scott, W. Clegg, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **1998**, 1983.
- [44] C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Can. J. Chem.* **2006**, 84, 146.
- [45] R. T. Baker, P. Nguyen, T. B. Marder, S. A. Westcott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1336.
- [46] P. Nguyen, R. B. Coapes, A. D. Woodward, N. J. Taylor, J. M. Burke, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 652, 77.
- [47] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8863.
- [48] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2175.
- [49] T. Miyazaki, M. Sugawara, H. Danjo, T. Imamoto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 9341.
- [50] M. Albrecht, M. Fiege, M. Baumert, M. de Groot, R. Frohlich, L. Russo, K. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 609.
- [51] S. H. Chikkali, D. Gudat, F. Lissner, M. Nieger, T. Schleid, *Dalton Trans.* **2007**, 3906.
- [52] N. Kameta, K. Hiratani, *Chem. Commun.* **2005**, 725.
- [53] B. F. Abrahams, D. J. Price, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 806.
- [54] D. W. Slocum, S. Dumbris, S. Brown, G. Jackson, R. LaMastus, E. Mullins, J. Ray, P. Shelton, A. Walstrom, J. M. Wilcox, R. W. Holman, *Tetrahedron* **2003**, 59, 8275.

- [55] Z. G. Zhu, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3471.
- [56] G. P. Crowther, R. J. Sundberg, A. M. Sarpeshkar, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4657.
- [57] MestReC, 4.9.9.6 ed.
- [58] Spectral Database for Organic Compounds (SDBS), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan.
- [59] E. H. Vickery, L. F. Pahler, E. J. Eisenbraun, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4444.
- [60] M. C. Haberecht, J. B. Heilmann, A. Haghiri, M. Bolte, J. W. Bats, H. W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 904.
- [61] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 901.
- [62] D. W. Barnum, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1942.
- [63] D. W. Barnum, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1424.
- [64] D. A. Loy, J. H. Small, K. J. Shea, *Organometallics* **1993**, 12, 1484.
- [65] M. Wühr, *EP698301* **1994**.
- [66] R. Goddard, C. M. Niemeyer, M. T. Reetz, *Acta Cryst. C* **1993**, 49, 402.
- [67] S. Mohr, G. Heller, U. Timper, K. H. Woller, *Z. Naturforsch. Sect. B* **1990**, 45, 308.
- [68] R. A. Baber, J. P. H. Charmant, J. D. Moore, N. C. Norman, A. G. Orpen, *Acta Cryst. E* **2004**, 60, O1140.
- [69] W. Clegg, A. J. Scott, F. J. Lawlor, N. C. Norman, T. B. Marder, C. Y. Dai, P. Nguyen, *Acta Cryst. C* **1998**, 54, 1875.
- [70] M. Padeloup, C. Brisson, *Org. Magn. Reson.* **1981**, 16, 164.
- [71] K. Yoshino, M. Kotaka, M. Okamoto, H. Kakihana, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 3005.
- [72] R. K. Momii, Nachtrie.Nh, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1189.
- [73] H. D. Smith, R. J. Wiersema, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1152.
- [74] P. Johansson, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 12077.
- [75] P. Johansson, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 1378.
- [76] M. R. Crampton, I. A. Robotham, *J. Chem. Res.* **1997**, 22.
- [77] I. M. Kolthoff, Chantoon.Mk, S. Bhowmik, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 23.
- [78] W. H. Perkin, V. M. Trikojus, *J. Chem. Soc.* **1927**, 1663.
- [79] M. Murata, K. Ota, H. Yamasaki, S. Watanabe, Y. Masuda, *Synlett* **2007**, 1387.
- [80] M. Murata, H. Yamasaki, T. Ueta, M. Nagata, M. Ishikura, S. Watanabe, Y. Masuda, *Tetrahedron* **2007**, 63, 4087.
- [81] Y. Yamanoi, H. Nishihara, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 7157.
- [82] N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murrayrust, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4308.
- [83] V. Mlynarik, *Prog. Nucl. Magn. Reson.* **1986**, 18, 277.

- [84] M. Hayashida, M. Ishizaki, H. Hara, *Chem. Pharm. Bull.* **2006**, *54*, 1299.
- [85] G. Vasapollo, A. Scarpa, G. Mele, L. Ronzini, B. El Ali, *Appl. Organometal. Chem.* **2000**, *14*, 739.
- [86] U. Krüerke, *Z. Naturforsch. Sect. B* **1956**, *11*, 676.
- [87] V. A. Sazonova, N. Y. Kronrod, *Zh. Obshch. Khim.* **1956**, *26*, 1876.
- [88] W. E. Davidsohn, M. C. Henry, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 73.
- [89] A. I. Gusev, M. G. Los, A. F. Zhigach, R. A. Svitsin, E. S. Sobolev, *J. Struct. Chem.* **1976**, *17*, 466.
- [90] A. I. Gusev, D. Y. Nesterov, A. F. Zhigach, R. A. Svitsyn, E. S. Sobolev, *J. Struct. Chem.* **1978**, *19*, 161.
- [91] G. A. Kukina, M. A. Poraikoshits, I. N. Shevchenko, *Dokl. Akad. Nauk* **1990**, *311*, 640.
- [92] G. A. Kukina, M. A. Poraikoshits, Y. N. Shevchenko, *Koord. Khim.* **1995**, *21*, 318.
- [93] M. A. Porai-Koshits, G. A. Kukina, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1431.
- [94] M. Sugimoto, J. Fujita, H. Ito, K. Toriumi, T. Ito, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 955.
- [95] M. Sugimoto, M. Nonoyama, T. Ito, J. Fujita, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 950.
- [96] S. Murphy, B. Sauerwein, H. G. Drickamer, G. B. Schuster, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13476.
- [97] G. Boche, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 731.
- [98] A. I. Tolmachov, A. K. Zaitsev, N. Koska, G. B. Schuster, *J. Photochem. Photobiol A-Chem.* **1994**, *77*, 237.
- [99] V. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, Vorontsov, II, M. Y. Antipin, A. Y. Lebedev, A. S. Belov, A. V. Palchik, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 1552.
- [100] M. R. V. Sahyun, R. C. Patel, *US005260180* **1993**.
- [101] M. Armand, *FR2527610* **1983**.
- [102] H. W. Lerner, J. Röder, H. Vitze, M. Wagner, U. Wietelmann, *DE102007047812* **2007**.
- [103] T. P. Vaid, A. S. Veige, E. B. Lobkovsky, W. V. Glassey, P. T. Wolczanski, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10067.
- [104] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. Sect. B* **1982**, *37*, 788.
- [105] A. Goswami, H. Pritzkow, F. Rominger, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4223.
- [106] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- [107] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456.
- [108] T. Ohmura, S. Yorozuya, Y. Yamamoto, N. Miyaura, *Organometallics* **2000**, *19*, 365.
- [109] R. Köster, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 765.
- [110] B. Wrackmeyer, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 125.

- [111] J. A. Sinclair, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1078.
- [112] D. A. Alonso, C. Najera, M. C. Pacheco, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1146.
- [113] F. Barrière, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3980.
- [114] L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2007**, *26*, 1771.
- [115] C. J. Pickett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 323.
- [116] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, 2. ed., John Wiley & Sons, Inc., **2001**.
- [117] A. P. Abbott, G. A. Griffith, J. C. Harper, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 577.
- [118] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.
- [119] H. V. R. Dias, X. Y. Wang, H. V. K. Diyabalanage, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7322.
- [120] D. L. Reger, M. E. Tarquini, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 840.
- [121] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6288.
- [122] C. P. Brock, M. K. Das, R. P. Minton, K. Niedenzu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 817.
- [123] F. Jäkle, K. Polborn, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 603.
- [124] S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H. W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 2107.
- [125] F. F. deBiani, F. Jakle, M. Spiegler, M. Wagner, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2103.
- [126] F. Zhang, T. Morawitz, S. Bieller, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2007**, 4594.
- [127] S. Bieller, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9489.
- [128] A. H. Ilkhechi, J. M. Mercero, I. Silanes, M. Bolte, M. Scheibitz, H. W. Lerner, J. M. Ugalde, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10656.
- [129] A. H. Ilkhechi, M. Scheibitz, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2597.
- [130] D. L. Reger, J. R. Gardinier, M. D. Smith, A. M. Shahin, G. J. Long, L. Rebbouh, F. Grandjean, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1852.
- [131] D. L. Reger, J. R. Gardinier, W. R. Gemmill, M. D. Smith, A. M. Shahin, G. J. Long, L. Rebbouh, F. Grandjean, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2303.
- [132] J. M. Casas, B. E. Diosdado, L. R. Falvello, J. Fornies, A. Martin, A. J. Rueda, *Dalton Trans.* **2004**, 2733.
- [133] K. Reichenbacher, H. I. Suss, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 22.

- [134] G. Althoff, J. Ruiz, V. Rodriguez, G. Lopez, J. Perez, C. Janiak, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 662.
- [135] H. V. R. Dias, W. C. Jin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 267.
- [136] H. V. R. Dias, W. C. Jin, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 815.
- [137] H. V. R. Dias, W. C. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11381.
- [138] H. V. R. Dias, W. C. Jin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3687.
- [139] C. K. Chang, F. Ebina, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 778.
- [140] H. V. R. Dias, R. G. Browning, S. A. Richey, C. J. Lovely, *Organometallics* **2004**, *23*, 1200.
- [141] A. J. Banister, N. N. Greenwood, J. Walker, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc.* **1964**, 995.
- [142] H. Vitze, Diplomarbeit thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität (Frankfurt am Main), **2005**.
- [143] K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 738.
- [144] D. Roitershtein, A. Domingos, N. Marques, *Organometallics* **2004**, *23*, 3483.
- [145] Y. Sohrin, H. Kokusen, M. Matsui, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3928.
- [146] D. H. Live, S. I. Chan, *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 791.
- [147] D. Ostfeld, I. A. Cohen, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 829.
- [148] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [149] H. V. R. Dias, H. J. Kim, H. L. Lu, K. Rajeshwar, N. R. deTacconi, A. DerecskeiKovacs, D. S. Marynick, *Organometallics* **1996**, *15*, 2994.
- [150] J. E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Maier, N. Marques, D. Meyer, J. Muller, A. P. Dematos, B. Nuber, J. Rebizant, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 119.
- [151] F. A. Cotton, Kraihanz.Cs, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432.
- [152] C. A. Kraihanzel, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 533.
- [153] M. Albrecht, K. Hubler, S. Zalis, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4731.
- [154] E. A. Ambundo, M. V. Deydier, A. J. Grall, N. Aguera-Vega, L. T. Dressel, T. H. Cooper, M. J. Heeg, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4233.
- [155] K. Ruth, S. Tullmann, H. Vitze, M. Bolte, H. W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6754.
- [156] H. Vitze, J. Borowka, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Holthausen, M. Wagner, **in preparation**.
- [157] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4 ed., **2003**.

-
- [158] L. A. Graham, A. R. Fout, K. R. Kuehne, J. L. White, B. Mookherji, F. M. Marks, G. P. A. Yap, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2005**, 171.
- [159] D. M. Tellers, S. J. Skoog, R. G. Bergman, T. B. Gunnoe, W. D. Harman, *Organometallics* **2000**, *19*, 2428.
- [160] A. R. Schoenberg, W. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 85.
- [161] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 588.
- [162] V. Skagestad, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5077.
- [163] R. H. Blessing, *Acta Cryst. A* **1995**, *51*, 33.
- [164] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7.
- [165] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112.
- [166] C. Tamborski, E. J. Soloski, J. P. Ward, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4230.
- [167] L. A. Jones, S. L. Kirby, D. M. Kean, G. L. Campbell, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *284*, 159.
- [168] B. Schubert, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2640.

I Anhang**I.1.1 Kristallographische Daten in Bezug auf Kapitel C****Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von C3a (C.4.1.3)**

Empirical formula	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ Si ₂	
Formula weight	282.53	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 6.3579(6)$ Å	$\alpha = 92.383(7)^\circ$
	$b = 11.7973(10)$ Å	$\beta = 99.036(7)^\circ$
	$c = 12.1242(11)$ Å	$\gamma = 102.698(7)^\circ$
Volume	873.40(14) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.074 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.197 mm ⁻¹	
$F(000)$	308	
Crystal size	0.47 × 0.36 × 0.21 mm ³	
Theta range for data collection	3.61 to 27.14°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	16593	
Independent reflections	3835 [$R(\text{int}) = 0.0863$]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9597 and 0.9129	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3835 / 0 / 166	
Goodness-of-fit on F^2	1.028	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0371$, $wR_2 = 0.1003$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0414$, $wR_2 = 0.1031$	
Extinction coefficient	0.020(4)	
Largest diff. peak and hole	0.394 and -0.374 e·Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von C3b (C.4.1.4)

Empirical formula	$C_{26}H_{50}O_2Si_2$	
Formula weight	450.84	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 7.9467(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.9028(17)$ Å	$\beta = 91.740(10)^\circ$
	$c = 36.219(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2848.9(7)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.051 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.143 mm ⁻¹	
$F(000)$	1000	
Crystal size	$0.18 \times 0.07 \times 0.05$ mm ³	
Theta range for data collection	2.13 to 25.15°.	
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -42 \leq l \leq 40$	
Reflections collected	20621	
Independent reflections	5033 [$R(\text{int}) = 0.2273$]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9929 and 0.9748	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5033 / 48 / 354	
Goodness-of-fit on F^2	0.853	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0794, wR_2 = 0.1623$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.2160, wR_2 = 0.2023$	
Extinction coefficient	0.0098(11)	
Largest diff. peak and hole	0.343 and -0.309 e·Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von C3c (C.6.1.1)

Empirical formula	C ₈ H ₈ I ₂ O ₂
Formula weight	389.94
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	$a = 15.0937(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 4.6074(3) \text{ \AA}$ $\beta = 114.404(4)^\circ$ $c = 17.1658(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	1087.10(11) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	2.383 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.748 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	712
Crystal size	0.19 × 0.17 × 0.16 mm ³
Theta range for data collection	3.56 to 25.67°.
Index ranges	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected	21392
Independent reflections	2062 [<i>R</i> (int) = 0.0801]
Completeness to theta = 25.00°	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.4599 and 0.4081
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	2062 / 0 / 109
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.130
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0593, <i>wR</i> ₂ = 0.1370
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0631, <i>wR</i> ₂ = 0.1406
Largest diff. peak and hole	2.702 and -2.405 e·Å ⁻³

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von C4b (C.4.2.1)

Empirical formula	C ₁₅ H ₂₆ O ₂ Si	
Formula weight	266.45	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 7.6622(8)$ Å	$\alpha = 78.569(9)^\circ$
	$b = 14.0283(18)$ Å	$\beta = 82.793(8)^\circ$
	$c = 14.9669(16)$ Å	$\gamma = 89.937(9)^\circ$
Volume	1563.9(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.132 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.144 mm ⁻¹	
$F(000)$	584	
Crystal size	0.24 × 0.24 × 0.21 mm ³	
Theta range for data collection	3.36 to 25.64°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	20275	
Independent reflections	5850 [$R(\text{int}) = 0.0968$]	
Completeness to theta = 25.00°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9704 and 0.9662	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5850 / 2 / 336	
Goodness-of-fit on F^2	1.011	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0811$, $wR_2 = 0.2190$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.1083$, $wR_2 = 0.2372$	
Largest diff. peak and hole	0.613 and -0.510 e·Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von C5a (C.4.2.2)

Empirical formula	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	
Formula weight	254.48	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 9.2093(10)$ Å	$\alpha = 109.776(8)^\circ$
	$b = 12.2527(13)$ Å	$\beta = 91.689(8)^\circ$
	$c = 14.5293(15)$ Å	$\gamma = 92.765(8)^\circ$
Volume	1539.2(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.098 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.217 mm ⁻¹	
$F(000)$	552	
Crystal size	0.35 × 0.28 × 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	3.54 to 25.67°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	18541	
Independent reflections	5756 [$R(\text{int}) = 0.0793$]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9892 and 0.9278	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5756 / 4 / 305	
Goodness-of-fit on F^2	0.979	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0425$, $wR_2 = 0.0885$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0705$, $wR_2 = 0.0972$	
Largest diff. peak and hole	0.257 and -0.316 e·Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von C5c (C.6.1.2)

Empirical formula	C ₆ H ₄ I ₂ O ₂	
Formula weight	361.89	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 10.5076(19) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 4.2580(6) Å	<i>β</i> = 102.618(14)°
	<i>c</i> = 19.154(4) Å	<i>γ</i> = 90°
Volume	836.3(3) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	2.874 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.460 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	648	
Crystal size	0.19 × 0.04 × 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	4.09 to 25.66°.	
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -5 ≤ <i>k</i> ≤ 4, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	
Reflections collected	3994	
Independent reflections	1554 [<i>R</i> (int) = 0.0987]	
Completeness to theta = 25.00°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8072 and 0.3314	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	1554 / 0 / 91	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.027	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0541, <i>wR</i> ₂ = 0.1186	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0870, <i>wR</i> ₂ = 0.1316	
Largest diff. peak and hole	1.202 and -0.862 e·Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von HNet₃[C6b] (C.5.1.1)

Empirical formula	C ₃₆ H ₆₄ BNO ₄ Si ₂	
Formula weight	641.87	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 9.6518(8)$ Å	$\alpha = 82.328(7)^\circ$
	$b = 12.9142(10)$ Å	$\beta = 75.568(7)^\circ$
	$c = 16.8057(16)$ Å	$\gamma = 73.846(7)^\circ$
Volume	1943.9(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.097 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.127 mm ⁻¹	
$F(000)$	704	
Crystal size	0.19 × 0.17 × 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	3.44 to 25.68°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	20748	
Independent reflections	7257 [$R(\text{int}) = 0.0827$]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9800 and 0.9764	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	7257 / 1 / 401	
Goodness-of-fit on F^2	0.964	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0523$, $wR_2 = 0.1133$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0898$, $wR_2 = 0.1270$	
Largest diff. peak and hole	0.383 and -0.372 e·Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von K[C7c] (C.6.1.3)

Empirical formula	C ₁₂ H ₄ BI ₄ KO ₄	
Formula weight	769.66	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Ccca</i>	
Unit cell dimensions	$a = 10.4091(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 22.0245(13) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 9.2153(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2112.7(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.420 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.106 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	1376	
Crystal size	0.27 × 0.23 × 0.17 mm ³	
Theta range for data collection	3.70 to 25.58°.	
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	
Reflections collected	17124	
Independent reflections	998 [<i>R</i> (int) = 0.0441]	
Completeness to theta = 25.00°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4234 and 0.2895	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	998 / 1 / 67	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.071	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0756, <i>wR</i> ₂ = 0.1828	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0814, <i>wR</i> ₂ = 0.1873	
Extinction coefficient	0.0013(2)	
Largest diff. peak and hole	4.215 and -2.571 e·Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von HNet₃[C8a] (C.5.1.5)

Empirical formula	C ₂₇ H ₄₈ BNO ₄ Si ₃	
Formula weight	545.74	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁	
Unit cell dimensions	$a = 8.5895(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.4970(17) \text{ \AA}$	$\beta = 102.264(7)^\circ$
	$c = 10.2051(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1670.0(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.085 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.171 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	592	
Crystal size	0.34 × 0.33 × 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	3.49 to 25.57°.	
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 9	
Reflections collected	12364	
Independent reflections	5847 [<i>R</i> (int) = 0.0585]	
Completeness to theta = 25.00°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9699 and 0.9442	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	5847 / 1 / 325	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.114	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0830, <i>wR</i> ₂ = 0.2312	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0897, <i>wR</i> ₂ = 0.2347	
Absolute structure parameter	-0.1(2)	
Largest diff. peak and hole	1.114 and -0.432 e·Å ⁻³	

I.1.2 Kristallographische Daten in Bezug auf Kapitel D

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Li[D3b] × 4 H₂O (D.4.2)

Empirical formula	C ₄₄ H ₉₂ B LiO ₄ Si ₄	
Formula weight	815.29	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	$a = 13.8730(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.3269(12) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 26.846(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	5708.3(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	0.949 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.136 mm ⁻¹	
F(000)	1808	
Crystal size	0.33 × 0.15 × 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	3.40 to 25.68°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 16, -27 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	30961	
Independent reflections	10667 [R(int) = 0.1363]	
Completeness to theta = 25.00°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9825 and 0.9565	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10667 / 0 / 487	
Goodness-of-fit on F ²	0.931	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0711, wR ₂ = 0.1311	
R indices (all data)	R ₁ = 0.1324, wR ₂ = 0.1533	
Absolute structure parameter	-0.05(17)	
Largest diff. peak and hole	0.419 and -0.369 e·Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Li[D3c] × 2 EE (D.4.3)

Empirical formula	C ₆₄ H ₁₂₄ BLiO ₄ Si ₄	
Formula weight	1087.74	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	$a = 15.0018(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.8719(8) \text{ \AA}$	$\beta = 91.199(4)^\circ$
	$c = 30.8847(16) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	7352.3(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	0.983 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.119 mm ⁻¹	
F(000)	2416	
Crystal size	0.35 × 0.31 × 0.28 mm ³	
Theta range for data collection	1.97 to 25.03°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -18 ≤ k ≤ 18, -36 ≤ l ≤ 36	
Reflections collected	81344	
Independent reflections	12969 [R(int) = 0.1054]	
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9674 and 0.9594	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12969 / 0 / 678	
Goodness-of-fit on F ²	1.007	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.1011, wR ₂ = 0.2703	
R indices (all data)	R ₁ = 0.1768, wR ₂ = 0.3017	
Extinction coefficient	0.0120(12)	
Largest diff. peak and hole	0.495 and -0.284 e·Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Bu₄N[D3b] (D.5.1)

Empirical formula	C ₆₀ H ₁₂₀ BNSi ₄	
Formula weight	978.74	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Unit cell dimensions	$a = 11.0897(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 23.619(3)$ Å	$\beta = 95.280(7)^\circ$
	$c = 25.440(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	6635.2(12) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	0.980 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.122 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	2192	
Crystal size	0.34 × 0.30 × 0.28 mm ³	
Theta range for data collection	1.61 to 25.65°.	
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	
Reflections collected	52038	
Independent reflections	12476 [<i>R</i> (int) = 0.2535]	
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9665 and 0.9596	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	12476 / 0 / 605	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.211	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.2224, <i>wR</i> ₂ = 0.5144	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.3480, <i>wR</i> ₂ = 0.5438	
Largest diff. peak and hole	0.926 and -0.373 e·Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von HNEt₃[D3b] (D.5.2)

Empirical formula	C ₁₀₀ H ₂₀₀ B ₂ N ₂ Si ₈	
Formula weight	1676.96	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁	
Unit cell dimensions	$a = 14.1471(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 28.9031(12) \text{ \AA}$	$\beta = 93.213(4)^\circ$
	$c = 28.2442(13) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	11530.8(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	0.966 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.132 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	3744	
Crystal size	0.42 × 0.19 × 0.17 mm ³	
Theta range for data collection	1.73 to 25.28°.	
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 33	
Reflections collected	72471	
Independent reflections	39729 [<i>R</i> (int) = 0.0782]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9779 and 0.9466	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	39729 / 17 / 2017	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.009	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0923, <i>wR</i> ₂ = 0.2409	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1407, <i>wR</i> ₂ = 0.2776	
Absolute structure parameter	-0.06(14)	
Largest diff. peak and hole	0.488 and -0.408 e·Å ⁻³	

I.1.3 Kristallographische Daten in Bezug auf Kapitel E

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von K[E6c] (E.3.1.4)

Empirical formula	$C_{16}H_{24}BKN_4Si_2$	
Formula weight	378.48	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 14.0572(12)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.5919(10)$ Å	$\beta = 112.073(6)^\circ$
	$c = 11.4978(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2185.6(3)$ Å ³	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	1.150 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.358 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	800	
Crystal size	$0.19 \times 0.09 \times 0.07$ mm ³	
Theta range for data collection	3.38 to 25.03°.	
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 17, -13 \leq l \leq 13$	
Reflections collected	20473	
Independent reflections	3852 [<i>R</i> (int) = 0.0979]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9754 and 0.9352	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	3852 / 18 / 215	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.965	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	$R_1 = 0.0445, wR_2 = 0.0991$	
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.0702, wR_2 = 0.1074$	
Largest diff. peak and hole	0.523 and -0.334 e·Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von E7c (E.4.1.1)

Empirical formula	$C_{80}H_{120}B_4Fe_2N_{24}O_6Si_4$	
Formula weight	1781.30	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal	
Space group	$R\bar{3}c$	
Unit cell dimensions	$a = 12.6150(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.6150(9)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 51.568(4)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Volume	7107.0(9) Å ³	
Z	3	
Density (calculated)	1.249 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.418 mm ⁻¹	
$F(000)$	2832	
Crystal size	0.20 × 0.20 × 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	3.23 to 26.02°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -63 ≤ l ≤ 63	
Reflections collected	31434	
Independent reflections	1554 [$R(\text{int}) = 0.0643$]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9210 and 0.9210	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	1554 / 0 / 96	
Goodness-of-fit on F^2	1.230	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1010$, $wR_2 = 0.1906$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.1138$, $wR_2 = 0.1952$	
Largest diff. peak and hole	0.817 and -0.656 e·Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von E8a (E.4.1.2)

Empirical formula	$C_{30}H_{18}B_2CuF_{10}N_{12}$	
Formula weight	821.72	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 10.3358(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.1167(5)$ Å	$\beta = 92.232(3)^\circ$
	$c = 34.8163(14)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$6514.4(4)$ Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.676 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.774 mm ⁻¹	
$F(000)$	3288	
Crystal size	$0.31 \times 0.14 \times 0.12$ mm ³	
Theta range for data collection	2.25 to 26.00°.	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -22 \leq k \leq 19, -42 \leq l \leq 42$	
Reflections collected	63595	
Independent reflections	12686 [$R(\text{int}) = 0.0721$]	
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9129 and 0.7955	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	12686 / 0 / 992	
Goodness-of-fit on F^2	0.939	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0385, wR_2 = 0.0883$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0589, wR_2 = 0.0947$	
Extinction coefficient	0.00227(14)	
Largest diff. peak and hole	0.375 and -0.475 e·Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von E8b (E.4.1.3)

Empirical formula	$C_{30}H_{28}B_2CuN_{12}$	
Formula weight	641.80	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 8.0615(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.3934(9)$ Å	$\beta = 92.139(8)^\circ$
	$c = 17.4801(16)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1463.6(2) Å ³	
<i>Z</i>	2	
Density (calculated)	1.456 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.791 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	662	
Crystal size	0.27 × 0.27 × 0.19 mm ³	
Theta range for data collection	2.28 to 25.66°.	
Index ranges	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	
Reflections collected	7194	
Independent reflections	2735 [<i>R</i> (int) = 0.0396]	
Completeness to theta = 25.00°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8642 and 0.8147	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	2735 / 0 / 205	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.001	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0438, <i>wR</i> ₂ = 0.1061	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0587, <i>wR</i> ₂ = 0.1117	
Largest diff. peak and hole	0.472 and -0.670 e·Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von E9a (E.4.1.4)

Empirical formula	$C_{18}H_9BF_5MnN_6O_3$	
Formula weight	518.06	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 7.8294(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.7926(15)$ Å	$\beta = 92.893(8)^\circ$
	$c = 13.2183(13)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2045.8(3)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.682 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.726 mm ⁻¹	
$F(000)$	1032	
Crystal size	$0.16 \times 0.15 \times 0.07$ mm ³	
Theta range for data collection	3.45 to 25.61°.	
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9, -24 \leq k \leq 21, -15 \leq l \leq 16$	
Reflections collected	12624	
Independent reflections	3810 [$R(\text{int}) = 0.0788$]	
Completeness to theta = 25.00°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9510 and 0.8927	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3810 / 0 / 308	
Goodness-of-fit on F^2	0.970	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0470, wR_2 = 0.0911$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0811, wR_2 = 0.1010$	
Extinction coefficient	0.0052(9)	
Largest diff. peak and hole	0.349 and -0.343 e·Å ⁻³	

Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von E9b (E.4.1.5)

Empirical formula	$C_{18}H_{14}BMnN_6O_3$	
Formula weight	428.10	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/m$	
Unit cell dimensions	$a = 7.7896(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.9196(11)$ Å	$\beta = 106.633(9)^\circ$
	$c = 13.1612(15)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$974.41(19)$ Å ³	
<i>Z</i>	2	
Density (calculated)	1.459 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.710 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	436	
Crystal size	$0.18 \times 0.13 \times 0.04$ mm ³	
Theta range for data collection	3.42 to 25.02°.	
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 11, -15 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	6819	
Independent reflections	1823 [<i>R</i> (int) = 0.1382]	
Completeness to theta = 25.00°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9722 and 0.8829	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	1823 / 0 / 149	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.150	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	$R_1 = 0.1567, wR_2 = 0.3778$	
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.1815, wR_2 = 0.3893$	
Extinction coefficient	0.091(18)	
Largest diff. peak and hole	1.266 and -1.021 e·Å ⁻³	

I.2 Publikationsliste

I.2.1 Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Journalen

1. M. C. Haberecht, H. Vitze, H. W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2004**, *E60*, o329; „4-(Trimethylsilyl)benzoic acid“.
2. H. Vitze, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m2299; „Dinitratotetrapyrazolezinc(II)“.
3. H. Vitze, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m2853; „Di- μ -bromobis[(tetrahydrofuran)lithium(I)]“.
4. H. Vitze, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o3462; „Dimethylammonium 3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolide“.
5. H. Vitze, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o4621; „Dimethylammonium nitrate“.
6. L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2007**, *26*, 1771; „Experimental Assessment of the Relative Affinities of Benzene and Ferrocene toward the Li^+ Cation“.
7. K. Kunz, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2007**, *26*, 4663; „ $\text{Mn}(\text{CO})_2$ Complexes of Cyclopentadienyl/Scorpionate Hybrid Ligands“.
8. B. Kern, H. Vitze, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1830; „Crystal Structure of the Lithium-Trimethylsilanolate $[\text{Li}_7(\text{OSiMe}_3)_7(\text{THF})]$ “.
9. S. Scheuermann, T. Kretz, H. Vitze, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2590; „Redox-Active *p*-Quinone-Based Bis(pyrazol-1-yl)methane Ligands: Synthesis and Coordination Behaviour“.
10. K. Ruth, S. Tüllmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6754; „Copper Complexes of Mono- and Ditopic [(Methylthio)methyl]borates: Missing Links and Linked Systems En Route to Copper Enzyme Models“.

11. L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, 27, 6215; „9-Ferrocenyl-9-borafluorene – a Redox-Switchable Main Group Lewis Acid”.
12. L. Kaufmann, A. Haghiri Ilkhechi, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 466; „Ferrocene-Mn^{II} π -interaction in the Complex [Fc₂Bpz^{Ph}₂Mn(Cl)THF]”.
13. H. Vitze, U. Wietelmann, A. Murso, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 223; „Supersilyliertes Ethen *trans*-(*t*Bu₃Si)HC=CH(Si*t*Bu₃) und Ethin (*t*Bu₃Si)C=C(Si*t*Bu₃)”.
14. L. Kaufmann, J.-M. Breunig, H. Vitze, F. Schödel, I. Nowik, M. Pichlmaier, M. Bolte, H.-W. Lerner, R. F. Winter, R. H. Herber, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2009**, 2940–2950; „Electronic Communication in Oligonuclear Ferrocene Complexes with Anionic Four-coordinate Boron Bridges”.
15. H. Vitze, J. Borowka, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Holthausen, M. Wagner, *in preparation*; „The Pentafluorophenyl-Substituted Scorpionate Ligand (C₆F₅Bpz₃)⁻: Synthesis and Ligand Properties“.

I.2.2 Patente

1. H. W. Lerner, J. Röder, H. Vitze, M. Wagner, U. Wietelmann, *DE102007047812* **2007**; „Koordinationsverbindungen der Borgruppe“.
2. H. W. Lerner, J. Röder, H. Vitze, M. Wagner, U. Wietelmann, *DE102008041748* **2008**; „Sauerstoffverbindungen der Borgruppe“.

I.2.3 Vorträge

1. H. Vitze, M. Wagner, 5. Ferrocen Tagung, 25.02. – 27.02.2007, TU Kaiserslautern; „Tetrakis(trialkylsilylethinyl)borate”
2. H. Vitze, M. Wagner, 235th ACS National Meeting, 06.04. – 10.04.2008, New Orleans, Louisiana, USA; "Pentafluorophenyl-substituted scorpionate ligands",

I.3 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Hannes Vitze
Geburtsdatum	06.04.1979
Geburtsort	Mainz
Staatsangehörigkeit	deutsch
Eltern	Wolfgang Vitze und Uta Vitze, geb. Blaser
Familienstand	ledig

Schulbildung

Grundschule	08/1985 – 07/1989	Taubenbergschule Idstein
Förderstufe	08/1989 – 06/1991	Limesschule Idstein
Gymnasium	08/1991 – 07/1998	Pestalozzischule Idstein

Wehrersatzdienst

07/1998 – 07/1999	Sozialpädagogisches Zentrum Kalmenhof, Werkstätten für Behinderte, Hofgut Gassenbach
-------------------	--

Studium

Grundstudium	10/1999 – 10/2001	Goethe-Universität Frankfurt am Main, Vordiplomprüfungen 10/2001
Hauptstudium	10/2001 – 11/2005	Goethe-Universität Frankfurt am Main, Diplomprüfungen 03/2005
	05/2005 – 11/2005	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Wagner in Kooperation mit der Chemetall GmbH: „Entwicklung borhaltiger Lewis-Säuren und nicht koordinierender Anionen“
Promotion	11/2005 – 12/2008	Goethe-Universität Frankfurt am Main, Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Wagner in Kooperation mit der Chemetall GmbH: „Entwicklung borhaltiger Lewis-Säuren und schwach koordinierender Anionen“
Studienaufenthalt	05/2006 – 07/2006	an der University of Vermont (USA) in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. William Geiger; „Advanced Electrochemical Techniques“

I.4 Eidesstattliche Versicherung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation über

Entwicklung borhaltiger Lewis-Säuren und schwach koordinierender Anionen

selbständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass aus Schriften Entlehnungen, soweit sie in der Dissertation nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der betreffenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.

Frankfurt am Main, 18.12.08

.....
Hannes Vitze

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich mich bisher keiner Doktorprüfung unterzogen habe.

Frankfurt am Main, den 18.12.2008

.....

Hannes Vitze