

Synthese und Charakterisierung von Cyanidoboraten und -phosphaten

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung neuer cyanidreicher Anionen. Der Fokus wurde hierbei auf die Synthese von Cyanido(fluorido)phosphat-Anionen der allgemeinen Formel $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ mit $n = 1 - 6$ gelegt. Es konnten die Anionen $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ mit $n = 1 - 4$ in guten Ausbeuten synthetisiert und vollständig charakterisiert werden.

Im Zuge dessen wurde eine sehr milde Syntheseroute entwickelt, die Lewis-Säure katalysiert abläuft. Auch gelang es, das $[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$ -Anion NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Weiterhin wurden die experimentell ermittelten Daten mit den Ergebnissen von DFT-Rechnungen gegenübergestellt. Abschließend wurde das Potential der synthetisierten Cyanido-(fluorido)phosphat-Anionen in Hinblick auf deren Einsatz in ILs oder als Baustein für neue Koordinationspolymere mit Lewis-sauren Gegenionen untersucht.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die im ersten Teil entwickelte Lewis-Säure katalysierte Cyanido/Fluorido-Austauschreaktion auf Tetrafluoridoborat-Salze angewendet. Dadurch konnte eine sehr effiziente Syntheseroute ausgearbeitet werden, die einen wesentlichen Fortschritt bei der Synthese des vielseitig verwendeten $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions darstellt. Auf diesem Weg konnten alle Borate der allgemeinen Formel $[\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]^-$ mit $n = 1 - 4$ rein und in guten Ausbeuten isoliert werden.

Synthesis and Characterization of Cyanidoborates and -phosphates

This thesis deals with the preparation of new cyano-rich anions. The focus was located on the synthesis of cyanido(fluorido)phosphate anions of the general formula $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ with $n = 1 - 6$. The synthesis and fully characterization of $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ anions with $n = 1 - 4$ was possible.

Thereby, a very mild synthesis route, including Lewis acid catalysis, was developed. It was also possible to detect the $[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$ anion via nmr spectroscopy. Furthermore, the experimentally determined data were contrasted with the results of DFT-calculations. Finally, the potential of the synthesized cyanidophosphate anions with respect to the application in ILs and as building block in coordination polymers with Lewis acidic counterions was determined.

In the second part of this thesis the new developed Lewis acid catalyzed fluorido/cyanido substitution reaction was applied for tetrafluoridoborates. Thus, a remarkably efficient synthesis route could be elaborated, which represents a significant advance for the synthesis of the versatile utilized $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ anion. By this method all cyanidoborate anions of the general formula $[\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]^-$ with $n = 1 - 4$ could be isolated pure and in good yields.