Universität Bremen

Unkonventionelle Lewis-Paare zwischen der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ mit sauerstoffatomhaltigen Lewis-Basen

Inauguraldissertation zum Erreichen des Hochschulgrades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

eingereicht

im Fachbereich 2 Biologie / Chemie

der Universität Bremen

vorgelegt von

Ralf Kather

aus Rostock

Februar 2018

Diese Doktorarbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von Prof. Dr. Jens Beckmann im Zeitraum von November 2012 bis Dezember 2016 am Institut für Anorganische Chemie und Kristallographie im Fachbereich 2 Biologie / Chemie der Universität Bremen angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Beckmann

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Hartwig

Datum der Disputation: 27.04.2018

„Der Wahrheitsgehalt eines Satzes ist

unabhängig von demjenigen der es sagt.“

(Prof. Dr. Rainer Schnell)

Danksagung

Die Danksagung ist aus Gründen des Datenschutzes in der elektronischen Version nicht enthalten.

Kurzfassung

Aktuelle Forschungsschwerpunkte beschäftigen sich mit der Synthese stabiler, deaggregierter Element-Sauerstoffverbindungen der schweren *p*-Blockelemente, von denen einige z.B. in der Lage sind das Treibhausgas Kohlenstoffdioxid zu binden. Zudem wird nach neuen, stärkeren Brønsted-Säuren geforscht, die Anwendungen in der chemischen Synthese und Katalyse finden sollen. Vor diesem Hintergrund wird in dieser kumulativen Promotionsarbeit die durch $B(C_6F_5)_3$ säureinduzierte Deaggregation von den dimeren Antimonoxiden $(Ph_3SbO)_2$ und $[2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3SbO]_2$ unter Ausbildung von $Ph_3SbOB(C_6F_5)_3$ und $2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3SbOB(C_6F_5)_3$ beschrieben. Darüber hinaus wird gezeigt, dass sich die Brønsted-Azidität von $Ph_2P(O)OH$ signifikant durch $B(C_6F_5)_3$ erhöht und sich die metastabile Säure $Ph_2(HO)POB(C_6F_5)_3$ bildet. Durch Autoprotolyse der Säure wird der achtgliedrige Boraphosphinatring $[Ph_2POB(C_6F_5)_2O]_2$ unter Abspaltung von C_6F_5H gebildet. Die Reaktion von Ph_2PHO und $B(C_6F_5)_3$ mit (tht)AuCl führt zu der Bildung des „push-pull"-Komplexes $[\{(C_6F_5)_3BOPPh_2\}Au(tht)]$, welcher ein zwitterionisches „$OPPh_2Au$" Fragment enthält und durch eine harte Lewis-Säure und eine weiche Lewis-Base stabilisiert wird. Des Weiteren wird die Synthese von sechs Addukten zwischen $B(C_6F_5)_3$ und typischen Alkoholaten und Carboxylaten, wie z.B. $[Na(15\text{-Krone-}5)][CH_3O\cdot B(C_6F_5)_3]$ und $[Na(15\text{-Krone-}5)][HCO_2\cdot B(C_6F_5)_3]$ beschrieben.

Abstract

Current research focuses on the synthesis of stable disaggregated *p*-block element-oxygen compounds. It was shown that some of them are capable of binding the greenhouse gas carbon dioxide. Furthermore, research has been conducted for more acidic Brønsted acids, to be used in chemical synthesis and catalysis. Against this background this PhD thesis describes the Lewis acid induced disaggregation of dimeric antimony oxides $(Ph_3SbO)_2$ and $[2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3SbO]_2$ by $B(C_6F_5)_3$ and the formation of $Ph_3SbOB(C_6F_5)_3$ and $2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3SbOB(C_6F_5)_3$. In addition, it is shown that the Brønsted acidity of $Ph_2P(O)OH$ can be increased significantly by $B(C_6F_5)_3$ resulting in the formation of the metastable acid $Ph_2(HO)POB(C_6F_5)_3$. Elimination of C_6F_5H by autoprotolysis gave rise to the eight-membered boraphosphinate ring $[Ph_2POB(C_6F_5)_2O]_2$. Furthermore, the reaction of Ph_2PHO and $B(C_6F_5)_3$ with (tht)AuCl provided the push-pull complex $[\{(C_6F_5)_3BOPPh_2\}Au(tht)]$ containing a zwitterionic "$OPPh_2Au$" unit, being stabilized by a hard pulling Lewis acid and a soft pushing Lewis base. Finally, the formation of six adducts between $B(C_6F_5)_3$ and archetypical alcoholates and carboxylates are described, e.g. $[Na(15\text{-crown-}5)][CH_3O\cdot B(C_6F_5)_3]$ and $[Na(15\text{-crown-}5)][HCO_2\cdot B(C_6F_5)_3]$.

Publikationsliste

[1] Kather, R.; Svoboda, T.; Wehrhahn, M.; Rychagova, E.; Lork, E.; Dostál, L.; Ketkov, S.; Beckmann, J. *Chem. Commun*. **2015**, *51*, 5932−5935.

[2] Kather, R.; Rychagova, E.; Camacho, P. S.; Ashbrook, S. E.; Woolins, J. D.; Robben, L.; Lork, E.; Ketkov, S.; Beckmann, J. *Chem. Commun*. **2016**, *52*, 10992−10995.

[3] Kather, R.; Lork, E.; Raţ, C.-I.; Silvestru, C.; Beckmann, J. *Main Group Met. Chem.* **2017**, *40*, 47-51.

[4] Kather, R.; Lork, E.; Beckmann, J. *Main Group Met. Chem.* **2017**, *40*, 53-55.

[5] Kather, R.; Lork, E.; Beckmann, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2595-2599.

[6] Kather, R.; Lork, E.; Vogt, M.; Beckmann, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 636-641.

[7] Hupf, E.; Kather, R.; Vogt, M.; Lork, E.; Mebs, S.; Beckmann, J. *Inorg. Chem*. **2016,** *55*, 11513-11521.

Vortragsbeiträge

Kather, R.; Beckmann, J. *Unkonventionelle Lewis-Paare* GDCh Jungchemikerforum Bremen **2013**, Bremen, Germany.

Kather, R.; Lork, E.; Beckmann, J. *Erhöhung der Brønsted-Azidität und Deaggregation von Antimonoxiden durch Tris(pentafluorphenyl)boran* 17. Norddeutsches Doktorandenkollegium **2014**, Rostock, Germany.

Kather, R.; Beckmann, J. *Unconventional Lewis-Pairs between $B(C_6F_5)_3$ and organoantimony oxides, Brønsted acids and other Lewis bases* Vortrag im Rahmen des Instituts für Anorganische Chemie und Kristallographie **2015**, Bremen, Germany.

Posterbeitäge

Kather, R.; Svoboda, T.; Lork, E.; Vogt, M.; Dostál, L.; Beckmann, J. *Reaction of the Lewis Acid $B(C_6F_5)_3$ with $[Ph_3SbO]_2$, $Ph_2P(O)OH$ and other Lewis Bases Containing Oxygen Acceptor Atoms* IRIS 14 (International Symposium on Inorganic Ring Systems) **2015**, Regensburg, Germany.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Solvensabhängige pH-Werte von *p*-TsOH und AcOH mit Bezug zum $\mu_{abs}(H^+)$ und pH_{abs}. 6
Abbildung 2: Strukturen vom Phosphanoxid, Hydroxylphosphan und ausgewählten Phosphorsäuren. 8
Abbildung 3: Strukturen vom Diphenylphosphanoxid, Diphenylphosphin- und Diphenylthiophosphinsäure. 9
Abbildung 4: Modellvorstellungen zur Bindungssituation in Phosphinoxiden R_3PO. 11
Abbildung 5: Ausgewählte starke Lewis-Säuren. 15
Abbildung 6: Ausgewählte Lewis-Borsäuren und Vergleich ihrer Aziditäten. 20
Abbildung 7: Wasseraddukte von Tris(pentafluorphenyl)boran. 22
Abbildung 8: Phenylelementoxide der 4., 5. und 6. Hauptgruppe und ihre Tendenz zur Aggregation. 26
Abbildung 9: Beispiele isolierter Si=O Spezies (oben) und Deaggregation eines Sb(III)-Oxids (unten). 27
Abbildung 10: Resonanzstrukturen: Donor-Akzeptor-Verbindungen (links) und das PPN-Kation (rechts). 28
Abbildung 11: Literaturbekannte Boraphosphinatverbindungen mit $[POBO]_2$-Ringen. 33
Abbildung 12: Auszug aus den Röntgenstrukturen der Verbindungen **62** (links) und **65** (rechts). 33

Formelverzeichnis

Formel 1: Hammettsche-Aziditätsfunktion. 3
Formel 2: Gleichung zur Bindungsenergie ΔE und Wechselwirkungsenergie ΔE_{int}. 19

Schemenverzeichnis

Schema 1: Säure-Base-Reaktion nach dem Brønsted-Lowry-Konzept. 1

Schema 2: Brønsted-Säure-katalysierte asymmetrische Morita-Baylis-Hillman-Reaktion. .. 2

Schema 3: Dissoziation der Säure SH und Definition von pH- und pK_s-Wert. 2

Schema 4: Born-Fajans-Haber-Kreis zur Bestimmung der Gas-Phasen-Azidität. 4

Schema 5: Synthese und Struktur eines aziden Zeolithen. 7

Schema 6: Unterschiedliche Lewis-Säure-Base-Reaktionen. 13

Schema 7: Bi- und monomolekulare FLP-Systeme und die heterolytische Spaltung von Wasserstoff. 16

Schema 8: Definition des FIA-Wertes und die Azidität von SbF_5 stellt Grenze zur Lewis-Superazidität dar. 17

Schema 9: $B(C_6F_5)_3$ als C_6F_5-Transferreagenz (oben) und als Cokatalyst bei der Polymerisation (unten). 20

Schema 10: Erhöhung der Brønsted-Azidität von Wasser, Carbonsäuren und Imidazol durch $B(C_6F_5)_3$. 23

Schema 11: Geplantes Ziel: Die Deaggregation von Elementoxiden mit der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$. 24

Schema 12: Untersuchung des Einflusses von $B(C_6F_5)_3$ auf die Brønsted-Azidität von $Ph_2P(O)OH$. 24

Schema 13: Lewis-Säure induzierte Deaggregation von dimeren Sb- und Bi-Oxiden. 27

Schema 14: Reaktionen von $Ph_2P(O)OH$ mit Lewis-Säuren. 32

Schema 15: Versuch der Synthese von $[Ph_2POB(C_6F_5)_2S]_2$ (**66**). 36

Schema 16: Umsetzung von $Ph_2P(S)OH$ (**13**) und $Ph_2P(S)SH$ (**68**) mit $^tBu_3Ga$. 36

Schema 17: Reaktion von Ph_2PHO mit Me_2SAuCl (Literaturbekannt) und mit $B(C_6F_5)_3$ (Zielsynthese). 41

Schema 18: Metallfreie Hydrierung von CO_2. 44

Schema 19: Synthese eines stabilisierten Germanon-Komplexes. 47

Schema 20: Zusammenfassung der im Rahmen dieser Promotionsarbeit veröffentlichten Publikationen. 48

Scheme 21: Synthesis of a germanone-stabilized complex. 49

Scheme 22: Summary of publications related to this PhD thesis. 50

Abkürzungsverzeichnis

a	Aktivität
Å	Ångström
Ac	Acetat
atm	physikalische Atmosphäre
d	Distanz
ELF	Elektron Lokalisierungsfunktion (electron localization function)
δ	chemische Verschiebung
DMSO	Dimethylsulfoxid
Eind	1,1,3,3,5,5,7,7-octaethyl-s-hydrindacen-4-yl
et al.	und andere (lateinisch, *et alii*)
g	Gas
H_0	Hammett-Funktion
kJ	Kilojoule
K_s	Säuregleichgewichtskonstante
Me	Methyl
mol	Stoffmenge
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonanz)
p	Para
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
solv.	solvatisiert
THF	Tetrahydrofuran
^{t}Bu	*tert*-Butylgruppe
tht	Tetrahydrothiophen
Ts	Tosylat
VdW	Van-der-Waals
$\omega_{1/2}$	Halbwertsbreite
z.B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis ---------- VII

Formelverzeichnis ---------- VII

Schemenverzeichnis ---------- VIII

Abkürzungsverzeichnis ---------- IX

1. Einleitung ---------- 1

1.1 Brønsted-Säuren ---------- 1

1.2 Arten von Brønsted-Säuren ---------- 7

1.2.1 Anorganische Oxosäuren ---------- 7

1.2.2 Organische Oxosäuren ---------- 9

1.2.3 Carboransäuren ---------- 12

1.3 Lewis-Säuren ---------- 13

1.3.1 Lewis-Konzept ---------- 13

1.3.2 Lewis-Säurestärke ---------- 16

1.4 Tris(pentafluorphenyl)boran ---------- 19

2. Zielsetzung ---------- 24

3. Ergebnisse ---------- 25

3.1 Deaggregation von Elementoxiden ---------- 25

3.1.1 Einleitung ---------- 25

3.1.2 Lewis-acid induced disaggregation of dimeric arylantimony oxides ---------- 30

3.2 Erhöhung der Brønsted-Azidität von $Ph_2P(O)OH$ durch $B(C_6F_5)_3$ ---------- 32

3.2.1 Einleitung ---------- 32

3.2.2 Increasing the Brønsted acidity of Ph_2PO_2H by the Lewis acid $B(C_6F_5)_3$. Formation of an eight-membered boraphosphinate ring $[Ph_2POB(C_6F_5)_2O]_2$ ---------- 34

3.3 Synthese und Struktur von [Na(15-Krone-5)][$Ph_2P(S)OB(C_6F_5)_3$] und [Na(15-Krone-5)$_2$][$Ph_2P(S)O$···$HO(S)PPh_2$] ---------- 36

3.3.1 Einleitung ---------- 36

3.3.2 Synthesis and structure of [Na(15-crown-5)][$Ph_2P(S)OB(C_6F_5)_3$] and [Na(15-crown-5)$_2$][$Ph_2P(S)O$· · ·$HO(S)PPh_2$] ---------- 37

3.4 Synthese und Struktur von [*t*-$Bu_2Sn(OH)OPPh_2O$]$_2$ ---------- 39

3.4.1 Einleitung ---------- 39

3.4.2 Synthesis and structure of the dimeric diorganotinhydroxyphosphinate [*t*-$Bu_2Sn(OH)OPPh_2O)]_2$ ---------- 39

3.5 Synthese und Struktur von $Ph_2(H)POB(C_6F_5)_3$ und des „push-pull"-Komplexes [{$(C_6F_5)_3BOPPh_2$}Au(tht)] ---------- 41

3.5.1 Einleitung ---------- 41

3.5.2 A Zwitterionic Gold(I) Diphenylphosphane Oxide Complex Stabilized by a Hard Pulling Lewis Acid and a Soft Pushing Lewis Base ---------- 42

3.6 Stabile Boran-Addukte von Alkoholaten und Carboxylaten ---------- 44

3.6.1 Einleitung ---------- 44

3.6.2 Stable Borane Adducts of Alcoholates and Carboxylates ---------- 45

4. Zusammenfassung und Ausblick ---------- 47

4.1 Conclusion ---------- 49

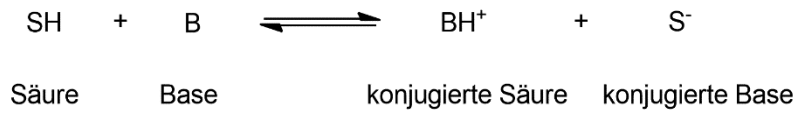
5. Literaturverzeichnis ---------- 51

6. Anhang ---------- 62

1. Einleitung

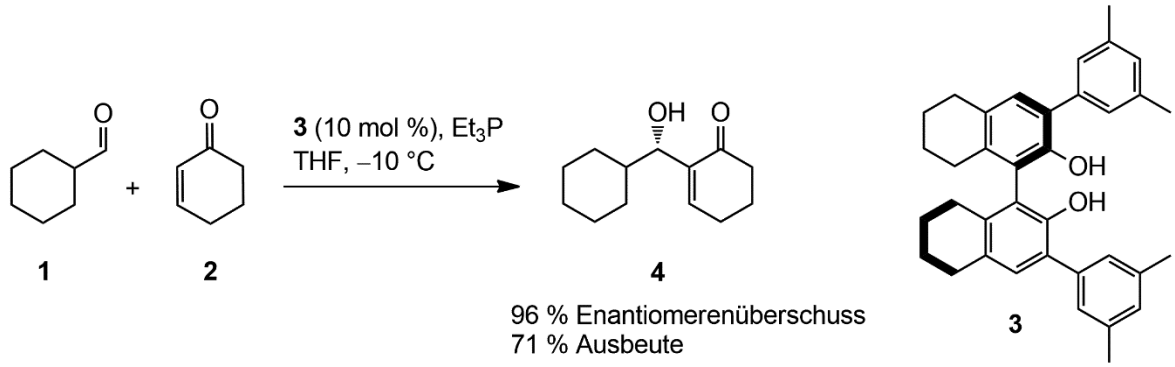
1.1 Brønsted-Säuren

Das älteste bekannte Säurekonzept stammt aus dem antiken Griechenland und diente dazu, die physiologischen Eigenschaften, wie den Geschmack von Speisen und Getränken zu beschreiben (Latein: acidus - sauer, acetum - Essig).[1] Heutzutage kennt jeder Beispiele für Säuren, die uns im Alltag begegnen: Milch-, Wein- und Zitronensäure als Genusssäuren, die in Menschen und Tieren enthaltenen Magen-, Ameisen- und Aminosäuren; Batteriesäuren oder die als Reinigungsmittel verwendete Essigsäure. Was aber sind Säuren? Erste allgemeingültige Definitionen des Säuren- und Basen-Begriffes wurden 1887 von Svante Arrhenius[2] und 1923 unabhängig voneinander von Johannes Nicolaus Brønsted[3] und Thomas Martin Lowry aufgestellt.[4] Eine Brønsted-Lowry-Säure SH ist ein Protonendonor, wohingegen die Base B einen Protonenakzeptor darstellt (siehe Schema 1).



Schema 1: Säure-Base-Reaktion nach dem Brønsted-Lowry-Konzept.

In der modernen organischen, anorganischen und metallorganischen Chemie sind die nach dem Brønsted-Lowry-Konzept besser bekannten Brønsted-Säuren von fundamentaler Bedeutung.[1,5] Fanden die Säuren früher hauptsächlich Anwendung in katalytischen Hydrolyse-Reaktionen und in der Bildung von Estern oder Acetalen,[6] so werden starke Säuren heutzutage unter anderem bei Cycloadditionen,[7] Synthesen von 1,3,5-Arylbenzolen,[8] Hetero-Michael-Additionen mit Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Nukleophilen,[9] Cyclisierungen von Siloxyalkinen mit Arenen oder Alkenen[10] und bei enantioselektiven Synthesen in der asymmetrischen Katalyse als chirale Wasserstoff-Brücken-Donoren eingesetzt.[11-18] Als Beispiel für die asymmetrische Katalyse ist in Schema 2 die Morita-Baylis-Hillman-Reaktion von Cyclohexancarbaldehyd (**1**) mit 2-Cyclohexen-1-on (**2**) zum α-Hydroxyvinylcarbonylen (**4**), katalysiert durch das Brønsted-azide Binaphtolderivat (**3**), abgebildet.[19] Darüber hinaus finden Brønsted-Säuren Anwendung in den Chemie-verwandten Disziplinen, wie den Materialwissenschaften,[20] der Energiespeicherung,[21] den Umweltwissenschaften[22] sowie der Molekularbiologie.[23]



Schema 2: Brønsted-Säure-katalysierte asymmetrische Morita-Baylis-Hillman-Reaktion.

Die große Bandbreite an Reaktionen und Anwendungen von Brønsted-Säuren ist dem einzigartigen Wesen des Protons H^+ zuzuschreiben. Das Proton ist das einzige einfach geladene Ion, welches ein leeres 1*s*-Orbital und damit keine Valenzelektronen enthält, wodurch das Proton nicht anfällig für Elektronenabstoßung ist. Da nur die 1*s*-Orbitale bei Protonenbindungen relevant sind, lassen sich Protonen-Transfers als einfache chemische Reaktionen, ohne komplizierte Reorganisationen der Valenzelektronen beschreiben. Aufgrund des großen Ladungs/Radius-Verhältnisses (Protonenradius liegt in der Größenordnung von 10^{-5} Å),[5] übt H^+ einen sehr starken Polarisationseffekt auf seine Nachbarmoleküle und/oder Ionen aus. Dieser Effekt begründet auch, weshalb in der kondensierten Phase kein freies Proton existiert, sondern ein solvatisiertes Proton $H_{(solv)}^+$ wie z.B. in wässriger Lösung das $H(H_2O)_n^+$ vorliegt.[24] Freie Protonen können nur in sehr verdünnten Gasen existieren.[1]

Alle Brønsted-Säuren SH haben die Eigenschaft, in Medien zumindest zum geringen Anteil in $H_{(solv)}^+$ und dem Gegenion $S_{(solv)}^-$ zu dissoziieren (siehe Schema 3).[25] Dabei kann das Medium ein Lösungsmittel wie Wasser oder die Brønsted-Säure selbst sein (Autoprotolyse).

$$SH_{(solv)} \overset{K_s}{\rightleftharpoons} H_{(solv)}^+ + S_{(solv)}^- \qquad \begin{aligned} pH &= -\lg a(H^+ \cdot L \cdot mol^{-1}) \\ pK_s &= -\lg (K_s \cdot L \cdot mol^{-1}) \end{aligned}$$

Schema 3: Dissoziation der Säure SH und Definition von pH- und pK_s-Wert.

Konventionell wird die Brønsted-Azidität durch den pH-Wert ausgedrückt (siehe Schema 3).[26] Dabei beschreibt $a(H^+)$ die Aktivität des solvatisierten Protons in realen Lösungen.[27] Während in idealen Lösungen die Wechselwirkungen der gelösten Teilchen als vernachlässigbar betrachtet werden, muss in realen Lösungen die Bildung von Ionenpaaren und Aggregaten, die die „effektive Protonenkonzentration“ verringern, berücksichtigt werden. Nach dem IUPAC Gold Book lässt sich

die Aktivität über das chemische Potential μ definieren.[28] Die Verringerung des chemischen Potentials einer Substanz ist die Triebkraft von Reaktionen. Ein größeres Potential μ des Protons bedeutet eine höhere Aktivität und einen niedrigeren pH-Wert. Nach dieser Sichtweise kann „*Azidität, die durch den pH-Wert quantifiziert ist, als Fähigkeit bzw. Potential des Protons betrachtet werden, in einen bestimmten Medium einen Reaktionspartner zu protonieren*.“[29]

Hauptsächlich wird die pH-Skala für verdünnte und wässrige Systeme verwendet. Deswegen hat sich in der Literatur zusätzlich der pK_s-Wert für wässrige[25,30,31] und nicht wässrige Lösungsmittel wie THF,[32-34] DMSO,[35] Acetonitril[30,36,37] und Dichlorethan[30,37] zur Quantifizierung von Aziditäten etabliert. Der pK_s-Wert entspricht dem negativen dekadischen Logarithmus der Säurekonstante K_s (siehe Schema 3) und ist umso kleiner, je größer die Dissoziation der Säure ist. Im Gegensatz zum pH-Wert beschreibt der pK_s-Wert nicht das chemische Potential der Protonen, einen Reaktionspartner in einem bestimmten Medium zu protonieren, er verdeutlicht den Grad an Dissoziation der Säure in diesem Medium.[29]

Zur Beschreibung konzentrierter Lösungen sehr starker Säuren hat sich die Hammett-Funktion H_0 als zweckmäßig erwiesen.[38,39] Dabei erfolgt die Aziditätsmessung mit Hilfe schwacher bis sehr schwacher Indikatorbasen B (wie z.B. Nitroanilin), die bei der Protonierung zu [BH^+] ihre Farbe verändern. Spektrophotometrisch lässt sich aus dem Protonierungsgrad von [BH^+] zu [B] und bei Kenntnis des pK(BH^+)-Wertes des Indikatorsystems, der H_0-Wert bestimmen (siehe Formel 1).

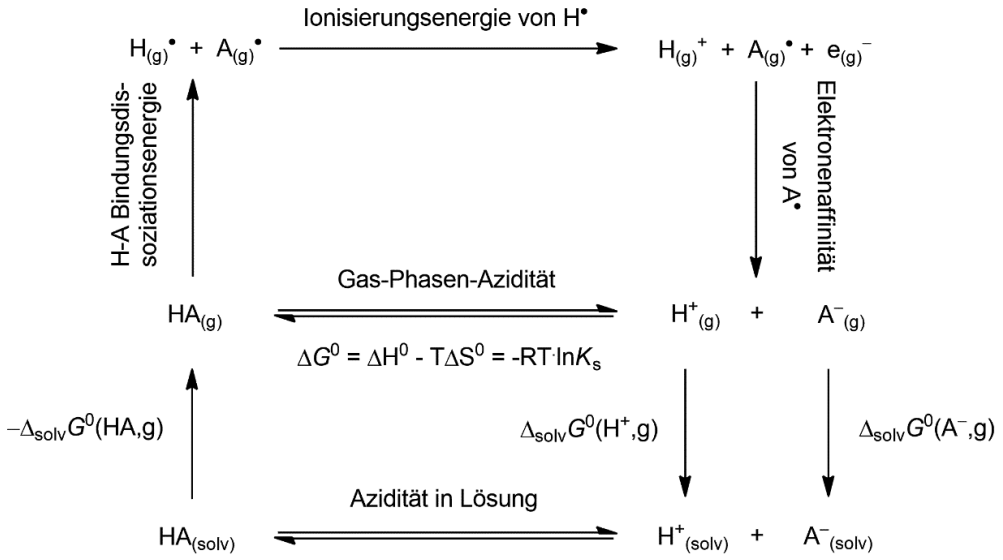
$$H_0 = pK(BH^+) - \lg([BH^+] / [B])$$

Formel 1: Hammettsche-Aziditätsfunktion.

1927 bemerkten Hall und Conant, dass Schwefelsäure und Perchlorsäure in essigsaurer Lösung schwache Basen wie Ketone und Aldehyde protonieren und bezeichneten die Systeme als „supersaure Lösungen“.[40] Später definierte Gillespie willkürlich alle Säuren als Supersäuren, die azider als 100 %ige Schwefelsäure sind ($H_0 \leq -12$).[41,42] Die Hammett-Gleichung mit H_0 hat sich in der Literatur als gebräuchlicher Parameter zur Quantifizierung von Supersäuren etabliert.[1,43,44] Beispiele für Brønsted-Supersäuren sind die Fluorsulfonsäure FSO_3H (H_0 = − 15.1),[42] die Flusssäure HF (H_0 = − 15.1)[45] und die Trifluormethansulfonsäure CF_3SO_3H (H_0 = − 14.1).[46] Für die „magische Säure“ HSO_3F-SbF_5 mit 90 mol% SbF_5 wurde durch dynamische NMR Studien ein Wert von $H_0 \approx -26.5$ abgeschätzt.[47] Allerdings liegen Quantifizierungen von Säurestärken azider als $H_0 \approx -24$ eher indirekten Abschätzungen als direkten Säure-Base-Gleichgewichtsbestimmungen zugrunde.[48]

Zur experimentellen Bestimmung von Säure-Base-Gleichgewichten können eine Vielzahl unterschiedlicher analytischer Verfahren eingesetzt werden. Spektrophotometrisch wurden in den 1930er Jahren die Intensitäten beim Farbumschlag einer Probenlösung mit Indikator gegen eine Referenzlösung mit Hilfe eines Kolorimeters in Bezug gesetzt und dadurch der Protonierungsgrad bestimmt.[38] Heutzutage werden Gleichgewichtskonzentrationen üblicherweise durch die IR-,[49] NMR-[50-52] und UV/Vis-Spektroskopie[37,53] sowie durch elektrochemische Methoden ermittelt.[54]

Als problematisch bei der Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten hat sich ihre Systemabhängigkeit erwiesen, sie gelten nur für das jeweilige Referenzsystem. So sind K_s- und pK_s-Werte nicht nur abhängig von Druck und Temperatur, sondern vor allem von den Wechselwirkungen mit anderen Molekülen. Das solvatisierte Proton $H^+_{(solv)}$ wird in der kondensierten Phase von Lösungsmitteln unterschiedlich stark umgeben und stabilisiert. Daher können Aziditäten, die in einem Medium bestimmt wurden nicht auf andere Systeme extrapoliert werden. Wichtige Informationen über die intrinsischen, lösungsmittelunabhängigen Eigenschaften von Säuren liefert die Gas-Phasen-Azidität (GA), die die Änderung der freien Enthalpie (ΔG) der Säure-Base-Reaktion angibt. Siehe dazu den Born-Fajans-Haber-Kreisprozess in Schema 4. Definitionsgemäß ist die Gas-Phasen-Azidität einer neutralen Säure HA gleich der Gas-Phasen-Basizität (GB) der konjugierten Base A^- und ist umso größer, je kleiner der Wert für ΔG wird. GA-Werte lassen sich experimentell über Ionenfallen-Massenspektrometer[55-60] (FT-ICR) oder über theoretische Berechnungen[30,61-65] bestimmen und im Gegensatz zu pK_s-Werten miteinander vergleichen, da sie lösungsmittelunabhängig sind.



Schema 4: Born-Fajans-Haber-Kreis zur Bestimmung der Gas-Phasen-Azidität.

Ein Nachteil der Gas-Phasen-Aziditäten ist, dass mögliche Assoziatbildungen nicht berücksichtigt werden. So ist die tatsächliche Azidität einer gasförmigen Säure von ihrem Partialdruck abhängig und der möglichen Entstehung unterschiedlicher Spezies. Beim HCl-Gas können beispielsweise in Abhängigkeit zum HCl-Gesamtdruck komplexierte Protonen wie $H(HCl)^+$, $H(HCl)_2^+$ und $H(HCl)_3^+$ mit unterschiedlichen Aziditäten entstehen.[66] Dies berücksichtigt die von Krossing *et al*. 2010 veröffentlichte Arbeit mit dem Titel: „*Eine vereinheitlichte pH-Skala für alle Phasen*.“[67] Dabei wird die Absenkung des chemischen Potentials $\mu(H^+)$ des Protons als „ultimativer“ Grund für die Säurereaktion angesehen. Um Vergleichbarkeit zu erreichen, wurde willkürlich dem idealen Protonengas bei 1 bar und 298.15 K der hypothetische Zustand maximaler Azidität mit absolutem chemischen Potential $\mu_{abs}(H^+, g) = 0$ kJ·mol^{-1} und einem absoluten pH-Wert $pH_{abs}(H^+, g) = 0$ zugeordnet. Durch Komplexierungen des Protons H^+ mit Molekülen in der festen, flüssigen oder in der gasförmigen-Phase wird das chemische Potential abgesenkt. Je negativer der Wert für $\mu(H^+)$, das heißt je mehr das chemische Potential des Protons durch Wechselwirkungen mit anderen Molekülen abgesenkt wird, desto mehr wird das Proton stabilisiert und umso weniger azide ist es. So wird beispielsweise gezeigt, dass durch den nivellierenden Effekt des Lösungsmittels keine Supersäuren in Dimethylsulfoxid (Me_2SOH^+) und Acetonitril ($MeCNH^+$) existieren können, wohingegen dies in Benzol ($C_6H_7^+$) und Dichlormethan ($CH_2Cl_2H^+$) möglich ist. Dabei liegt die Grenze zur Superazidität bei $\mu_{abs}(H^+$, 100 %ige $H_2SO_4) = -975$ kJ·mol^{-1} und pH_{abs}(100 %ige H_2SO_4) = 170.8, und „*eine Brønsted-Supersäure ist ein Medium, in dem das chemische Potential des Protons höher als in reiner Schwefelsäure ist*.“ Eine Änderung des chemischen Potentials um 5.71 kJ·mol^{-1} entspricht einer Differenz von einer pH-Einheit.[67] So lässt sich jedes System, sobald das absolute chemische Potential bestimmt ist, einem vergleichbaren pH_{abs}-Wert zuordnen. Anschaulich zeigt Abbildung 1, dass Säuren mit einem konventionellen pH-Wert von pH = 13.0 in Acetonitril, von pH = 4.0 in Wasser und pH = 1.8 in Dimethylsulfoxid, absolut gesehen, die gleiche Azidität von pH_{abs} = 197.9 haben (vertikal gestrichelte Linie). Genauso werden die pH-Werte von 0.1 M *p*-Toluolsulfonsäure und 0.1 M Essigsäure in CH_3CN, H_2O und DMSO miteinander in Bezug gesetzt.[67] So hat z.B. 0.1 M *p*-Toluolsulfonsäure in Wassser einen geringeren pH-Wert als in Acetonitril, absolut betrachtet ist die Säure in Acetonitril jedoch stärker.

Ein ausführlicher Review-Artikel zu der Thematik Säurestärke mit dem Titel „*Basic Remarks on Acidity*“ ist kürzlich von der Arbeitsgruppe Krossing veröffentlicht worden.[29]

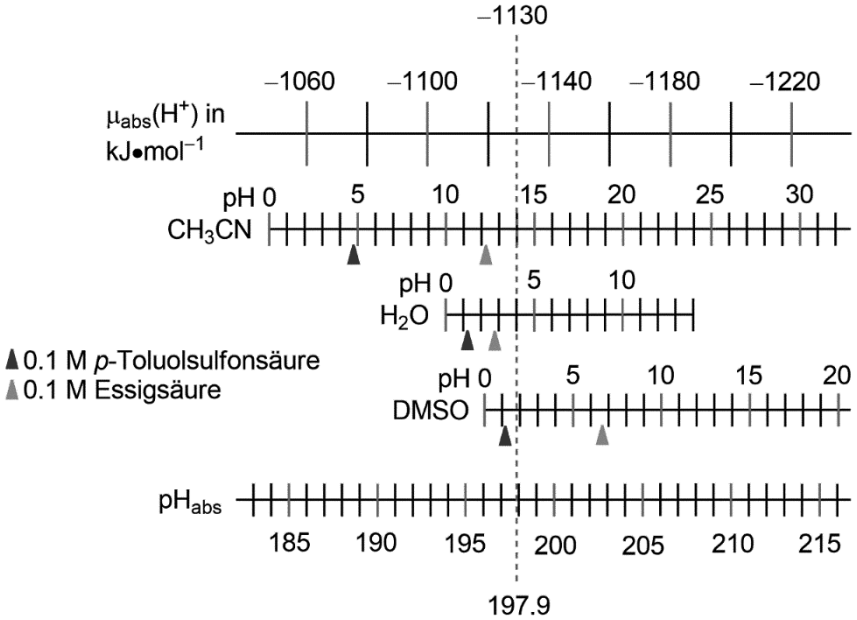
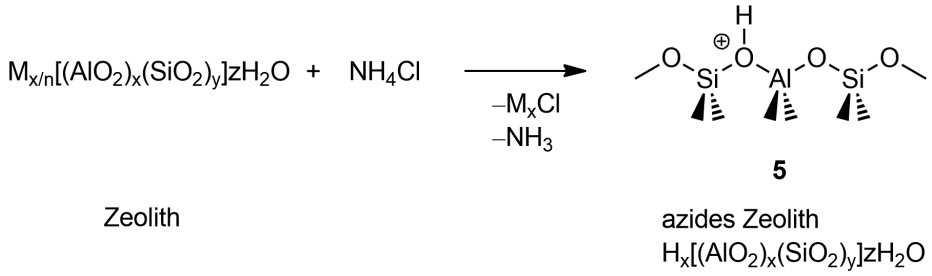


Abbildung 1: Solvensabhängige pH-Werte von *p*-TsOH und AcOH mit Bezug zum $\mu_{abs}(H^+)$ und pH_{abs}.

1.2 Arten von Brønsted-Säuren

Es existiert eine Vielzahl an Brønsted-Säuren, wie z.B. die Halogenwasserstoffsäuren, metallorganische Säuren, Polymersäuren und azide Zeolithe (siehe Schema 5, **5**).[1] Im folgenden Kapitel werden die anorganischen und organischen Oxosäuren, vor allem des Phosphors, vorgestellt, da sie im Zusammenhang zu dieser Arbeit stehen. Des Weiteren werden kurz die Carboransäuren beschrieben, da sie einen aktuellen Forschungsschwerpunkt im Bereich der Superazidität und der schwach koordinierenden Anionen darstellen.



Schema 5: Synthese und Struktur eines aziden Zeolithen.

1.2.1 Anorganische Oxosäuren

Oxosäuren sind chemische Verbindungen, die aus Wasserstoff, Sauerstoff und mindestens einem weiteren Element bestehen. Typische alltagsbezogene anorganische Oxosäuren sind die Borsäure (H_3BO_3), in der Lebensmittelchemie besser bekannt als Konservierungsmittel E 284; die in vielen handelsüblichen Getränken enthaltene Kohlensäure H_2CO_3 und die zur Herstellung von Düngern oder Nitrolacken verwendete Salpetersäure HNO_3. Die Oxosäuren des Siliciums werden als Kieselsäuren bezeichnet. Einfachster Vertreter ist die *Orthokieselsäure* H_4SiO_4, welche nur in stark verdünnter wässriger Lösung kondensationsbeständig ist ($c(H_4SiO_4 < 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l).[68] Aggregierte Polykieselsäuren werden als „gefällte“ Kieselsäuren bezeichnet und finden unter anderem Anwendung als Proteinadsorber bei der Bierherstellung. Eine der im großen Maßstab produzierten Chemikalien ist die Schwefelsäure H_2SO_4, deren Produktionsmenge, neben der von Chlor, als Indikator für den Leistungsstandard der chemischen Industrie eines Landes gilt und hauptsächlich zur Gewinnung von Kunstdünger eingesetzt wird. Die Perchlorsäure $HClO_4$ gehört zu den stärksten konventionellen Brønsted-Säuren ($pK_s = -10$) und ihre Chlorate werden als Oxidationsmittel in Sprengstoffen und Raketentreibstoffen verwendet.[68] Bekannte Beispiele für die anorganischen Oxosäuren der schweren *p*-Blockelemente sind die Arsensäure H_3AsO_4, die Selensäure H_2SeO_4, die Antimonsäure $H[Sb(OH)_6]$ und die Orthotellursäure H_6TeO_6.[68]

Von besonders hoher Relevanz sind in dieser Arbeit die Säuren des Phosphors. Ein einfacher Vertreter ist das instabile Phosphanoxid H_3PO (siehe Abbildung 2, **6**),[69-71] welches in Lösung zur Phosphinsäure H_3PO_2 und Phosphan H_3P disproportioniert.[72] Phosphanoxid steht im Gleichgewicht mit seinem Tautomer, dem Brønsted-aziden Hydroxylphosphan H_2POH (siehe Abbildung 2, **7**). Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass H_3PO in der Gasphase lediglich um 1 kcal•mol^{-1} stabiler ist als H_2POH. Aufgrund der Ausbildung stärkerer Wasserstoffbrücken ist H_3PO in Lösung jedoch um 10 kcal•mol^{-1} energetisch bevorzugt gegenüber H_2POH.[73] Trotzdem lässt sich nach elektrochemischer Synthese von H_3PO das Gleichgewicht durch Zugabe von $[CpRu(pta)(CH_3CN)_2]PF_6$ verschieben und Hydroxylphosphan als isolierbarer $[CpRu(pta)(CH_3CN)\{H_2P(OH)\}]PF_6$-Komplex erhalten.[72]

Stabilere Sauerstoffsäuren des Phosphors haben unter anderem die Summenformeln H_3PO_n (n = 2, 3, 4, 5 und 6; *Orthosäuren*), HPO_n (n = 2 und 3; *Metasäuren*), $H_4P_2O_n$ (n = 4, 5, 6, 7 und 8; *Disäuren*). Zusätzlich dazu gibt es eine große Anzahl an Polyphosphorsäuren mit drei oder mehr Phosphoratomen je Molekül, wie z.B. die Triphosphorsäure $H_5P_3O_{10}$.[68] Das Phosphanoxid (**6**), Hydroxylphosphan (**7**) und ausgewählte *Orthosäuren* sind in Abbildung 2 aufgeführt. Die Namen leiten sich von der konventionellen Bestimmung der Oxidationsstufe des Phosphors ab. Definitionsgemäß, zum Teil aber entgegen den wahren Bindungsverhältnissen, kommt dem an Nichtmetallen gebundenen Wasserstoff die Oxidationsstufe +1 zu. In Phosphorsäuren ist allerdings der an Phosphor gebundene Wasserstoff aufgrund seiner Elektronegativität (H = 2.20, P = 2.06; Allred-Rochow-Skala)[74] negativ polarisiert und besitzt demnach die formale Oxidationsstufe −1. Experimentell kann der hydridische Charakter durch die Wasserstoffbildung bei H_3PO_2 und H_3PO_3 unter stark alkalischen Bedingungen beobachtet werden.[75]

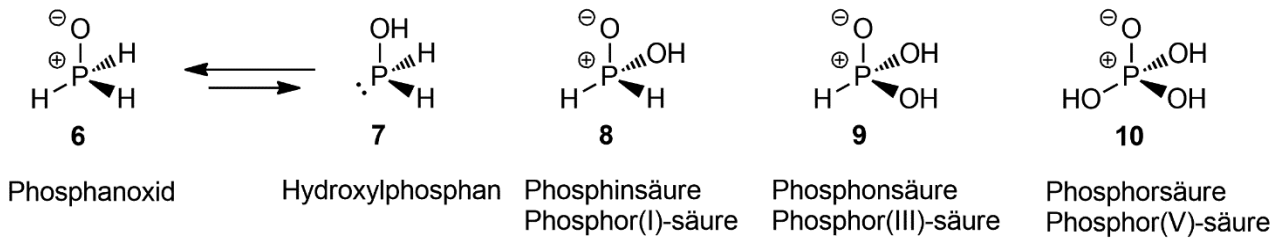


Abbildung 2: Strukturen vom Phosphanoxid, Hydroxylphosphan und ausgewählten Phosphorsäuren.

1.2.2 Organische Oxosäuren

Zu den Vertretern der organischen Oxosäuren gehören beispielsweise die Carbonsäuren, welche sich in aliphatische und aromatische Carbonsäuren unterteilen lassen. Zu den in dieser Arbeit verwendeten aliphatischen Carbonsäuren zählen die Ameisensäure HCOOH ($pK_s = 3.75$ in H_2O), die Essigsäure CH_3COOH ($pK_s = 4.76$ in H_2O) sowie die Trifluoressigsäure CF_3COOH ($pK_s = 0.23$ in H_2O). Die analoge schwefelhaltige, hygroskopische und stark azide Trifluormethansulfonsäure CF_3SO_3H gehört zur Klasse der Perfluoroalkansulfonsäuren RSO_3H. Durch UV-Vis Spektroskopie konnte eine Säurestärke von $H_0 = -14.1$ bestimmt werden, womit CF_3SO_3H zu den stärksten einfachen protischen Säuren zählt.[1] Zu den aromatischen Carbonsäuren zählen z.B. die im Benzoeharz vorkommende Benzoesäure C_6H_5COOH und ihr schmerzstillendes Derivat, die Acetylsalicylsäure $HOOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOCH_3$.

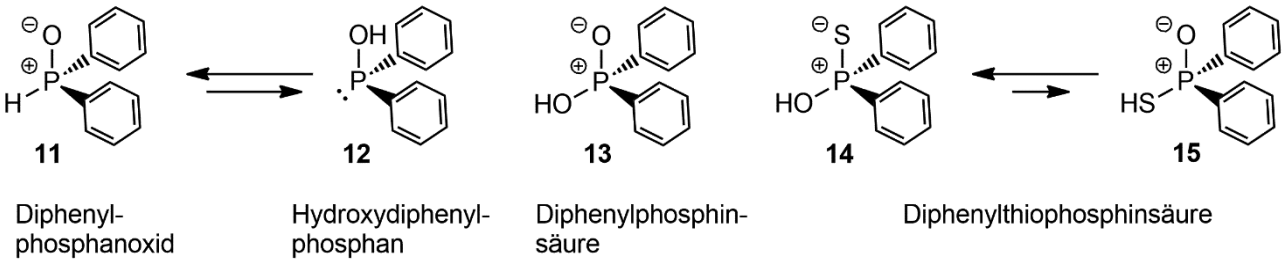


Abbildung 3: Strukturen vom Diphenylphosphanoxid, Diphenylphosphin- und Diphenylthiophosphinsäure.

Die in dieser Arbeit verwendeten organischen Analoga des Phosphanoxids H_3PO (**6**) und der Phosphinsäure $H_2P(O)OH$ (**8**), sind das Diphenylphosphanoxid Ph_2PHO (**11**) sowie die Diphenylphosphinsäure $Ph_2P(O)OH$ (**13**) und die Diphenylthiophosphinsäure $Ph_2P(S)OH$ (siehe Abbildung 3, **14**). Diese Verbindungen werden in den nächsten Absätzen kurz vorgestellt.

Das Diphenylphosphanoxid Ph_2PHO ist im Gegensatz zum Phosphanoxid H_3PO stabil und gehört zur Klasse der sekundären Phosphanoxide (eng. *Secondary Phosphane Oxide*). Analog zu H_3PO steht auch Ph_2PHO im Gleichgewicht mit seinem Tautomer, dem Hydroxydiphenylphosphan Ph_2POH (siehe Abbildung 3, **12**), wobei dieses stark auf der Seite von Ph_2PHO liegt.[76,77] Durch Zugabe von Lewis-Basen[78,79] oder Metallkomplexen lässt sich das Gleichgewicht zum Hydroxydiphenylphosphan verschieben.[80-84] So lassen sich mit Dimethylsulfidgold(I)chlorid [$(Me_2S)AuCl$] und dem Pentafluorphenylgold(I)tetrahydrothiophen-Komplex [$(C_6F_5)Au(tht)$] die Verbindungen [$(Ph_2POH)AuCl$][85,86] und [$(HOPPh_2)Au(PPh_2O)$] erhalten.[87] Erstmals konnte das Diphenylphosphanoxid durch die Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid und Diethylhydrogenphosphit isoliert werden.[88] Heutzutage wird Diphenylphosphanchlorid mit

stöchiometrischen Mengen Wasser hydrolysiert und Ph_2PHO in Ausbeuten von bis zu 72% erhalten.[89] Diphenylphosphanoxid findet in Katalyse-, Kreuzkupplungs- und Isomerisationsreaktionen Anwendung.[90-95]

Das formale Oxidationsprodukt zum Diphenylphosphanoxid, die Diphenylphosphinsäure $Ph_2P(O)OH$, stellt eine interessante Verbindung für die Biochemie dar. Zum einen benötigt der menschliche Körper Phosphororganyle für den Knochen- und Zahnaufbau sowie zum Aufbau der Zellstruktur und des genetischen Codes. Zudem dienen Phosphorverbindungen als Energieträger. Zum anderen benötigt der Organismus Alkali- und Erdalkalimetalle zur Aufrechterhaltung wichtiger biologischer Funktionen. Aus diesem Grund sind Metallphosphate von großem Interesse in der Biochemie und der Pharmakologie.[96,97] In dem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass das Anion der Diphenylphosphinsäure, das Diphenylphosphinat $Ph_2P(O)O^-$, mit Alkalimetallen (Li^+ und Na^+) und Erdalkalimetallen (Mg^{2+}, Ca^{2+} und Ba^{2+}) Metallphosphinate bildet.[98]
Außerdem wird $Ph_2P(O)OH$ bei hochselektiven Kopf-Schwanz Dimerisierungen von terminalen Alkinen,[99,100] als Baustein für molekulare Strukturen bei Wirt-Gast-Komplexen,[101] als effizienter Promoter bei Palladium–Phenanthrolin katalysierten Carboxylierung[102] und als Ligand für lumineszierende Verbindungen verwendet.[103] Synthetisch lässt sich die Diphenylphosphinsäure durch Hydrolyse von Diphenylphosphanchlorid darstellen.[104,105] Nach kryoskopischen Molekülmassenbestimmungen liegt $Ph_2P(O)OH$ als Dimer in Benzol und Monomer in Essigsäure vor.[106] Im kristallinen Zustand ist Diphenylphosphinsäure über Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten verknüpft, wobei der nichtbindende Abstand d(O···O) des POHOP-Fragments 2.468(8) Å beträgt[107] und damit zu den stärksten intermolekularen Bindungen gehört, die von neutralen Molekülen ausgebildet werden.[108,109] Infolge der sehr kurzen Wasserstoffbrückenbindungen findet ein gewisser Bindungsausgleich statt, welcher den geringen Längenunterschied zwischen den beiden nicht äquivalenten P−O-Bindungen erklärt (d(P=O) = 1.486(6) Å und d(P−OH) = 1.526(6) Å).[107] Die formale P=O-Doppelbindung in Phosphinoxiden $R_3P{=}O$ wurde früher mit der Rückbindung freier Elektronenpaare des Sauerstoffs in leere, tiefliegende *d*-Orbitale des Phosphors erklärt. Die Vorstellung, dass *d*-Orbitale des Phosphors an der Hybridisierung beteiligt sind, hat sich als falsch herausgestellt.[110] Neuere Studien bedienen sich zur Erklärung der Bindungssituation dreier unterschiedlicher Modellvorstellungen, indem bei (***a***) die P–O-Bindung als dative Bindung bzw. Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung beschrieben wird. Das freie Elektronenpaar des Phosphors (R_3P, Lewis-Base) bildet mit dem Sauerstoff (Lewis-Säure) eine σ-Bindung aus und von den freien Elektronenpaaren des Saustoffs findet die Rückbindung in passende antibindende Orbitale des R_3P-Fragments statt (siehe Abbildung 4, **a**, nur eine der zwei π-Rückbindungen abgebildet). Modell (***b***)

hingegen beschreibt eine starke ionische $R_3P^+–O^-$ σ-Bindung mit drei äquivalenten Orbitalen am Sauerstoff, die Richtung Phosphor polarisiert sind und sich in gestaffelter Konformation zu den RP-Bindungen befinden. Von den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs findet negative Hyperkonjugation in antibindende σ-Orbitale der PR-Bindungen statt (siehe Abbildung 4, **b**). Modell (***c***) geht von drei Bananenbindungen (Ω-Bindungen) zwischen P−O aus, die stark zum Sauerststoff polarisiert sind. Das zusätzlich vorhandene freie Elektronenpaar am Sauerstoff ist dabei vom R_3P-Rest weggerichtet (siehe Abbildung 4, **c**).[110] Bei Phosphinoxiden werden die Bindungsverhältnisse am besten durch die bipolare Schreibweise $R_3P^+–O^-$ und Modell (***b***) repräsentiert.[111] Auch bei der Diphenylphosphinsäure konnte durch Berechnung der ELF (electron localization function) gezeigt werden, dass sich benachbart zum Sauerstoff des formalen P=O-Fragments drei freie Elektronenpaare in gestaffelter Orientierung zu –Ph und –OH befinden und die Schreibweise $Ph_2(HO)P^+–O^-$ eher der Realität entspricht als $Ph_2(HO)P=O$.[112]

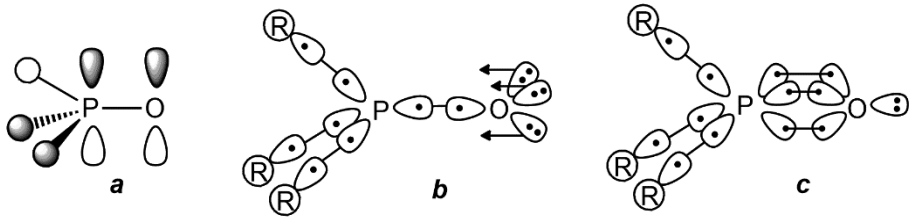


Abbildung 4: Modellvorstellungen zur Bindungssituation in Phosphinoxiden R_3PO.

Analog zur Diphenylphosphinsäure wird auch die Diphenylthiophosphinsäure $Ph_2P(S)OH$ als Ligand in der chemischen Synthese verwendet. Das ambidente Diphenylthiophosphinat $[Ph_2PSO]^-$ bindet über Sauerstoff oder über Schwefel an Hauptgruppen-[113-118] und Nebengruppenelementen.[119-122] Dabei kann $[Ph_2PSO]^-$ als monodentater, bidentater oder verbrückender Ligand fungieren.[123] Synthetisch lässt sich $Ph_2P(S)OH$ aus der Oxidation von Ph_2PCl mit elementarem Schwefel und anschließender basischer Hydrolyse darstellen.[124] Berechnungen zeigen, dass $Ph_2P(S)OH$ in der Gasphase um 10.8 kcal•mol^{-1} stabiler ist als sein Tautomer $Ph_2P(O)SH$ mit formaler P=O-Doppelbindung (siehe Abbildung 3, **15**).[79] Auch im Festkörper konnte die Struktur $Ph_2(OH)P=S$ für die Diphenylthiophosphinsäure bestätigt werden, wobei der P=S-Bindungsabstand 1.956(1) Å beträgt[125] und sich damit im Bereich einer P=S-Doppelbindung befindet (d(P=S) = 1.96 Å).[126] Im Gegensatz zu $(CH_3)_2P(S)OH$ und $(cyclo\text{-}C_6H_{11})_2P(S)OH$[127] liegt $Ph_2P(S)OH$ nicht als Dimer im Festkörper vor, sondern bildet polymere Ketten, verknüpft über starke intermolekulare O–H···S-Wasserstoffbrückenbindungen mit einem nichtbindenden O···S-Abstand von 3.138(2) Å (d_{vdW}(O···S) = 3.32 Å).[125,128]

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass die Säuren und Salze der schwereren Homologen zur Diphenylphosphin- und Diphenylthiophosphinsäure ebenso bekannt sind: $Ph_2P(Se)OH$, $Ph_2P(O)TeLi$, $Ph_2P(S)SH$, $Ph_2P(Se)SH$, $Ph_2P(S)TeLi$, $Ph_2P(Se)SeH$, $Ph_2P(Se)TeLi$, $Ph_2P(Te)TeLi$.[129-134]

1.2.3 Carboransäuren

Nach aktuellem Forschungsstand gehören die Carborane, wie $H(CB_{11}HR_5X_6)$ (X = Cl, Br, I; R = H, Me) oder $H(CB_{11}HX_{11})$ (X = F, Cl) zu den stärksten bekannten Brønsted-Säuren.[44] Die Anionen sind aufgrund der geringen Nukleophilie äußerst inert, nicht redoxaktiv und zudem äußerst stabil gegenüber thermischer Zersetzung. Die geringe Nukleophilie lässt sich durch die Größe der Carborananionen erklären. Die negative Ladung ist über das große Volumen des CB_{11}-Ikosaeders verteilt und wird zusätzlich von den wenig basischen Substituenten an den Boratomen maskiert. Die Stabilität der Carborane beruht auf der 3-dimensionalen σ-Aromatizität des CB_{11}-Käfigs. Beispielsweise lässt sich $H(CHB_{11}Cl_{11})$ unzersetzt sublimieren, die Benzeniumsalze $[C_6H_7^+][\text{Carboran}^-]$ sind stabil bis zu 150°C und bei dem isoelektrischen *closo*-dodecaborat Anion $B_{12}H_{12}^{2-}$ wurde eine geringe orale Toxizität bei Ratten, vergleichbar mit der von Natriumchlorid, beobachtet.[44,135] Die Säurestärken der Carborane lassen sich aufgrund ihres festen Aggregatzustandes nicht mit der konventionellen Hammettschen-Aziditätsfunktion beschreiben. Gasphasenberechnungen belegen aber die hohe Brønsted-Azidität.[63] Zusätzlich konnte in der kondensierten Phase durch IR-Spektroskopie mit einem Trioctylammonium-Gegenion die geringe Nukleophilie der Carborananionen[136] und durch ^{13}C-NMR-Spektroskopie (Δδ Mesityloxid Skala)[136,137] die hohe Brønsted-Azidität nachgewiesen werden. Carboransäuren sind in der Lage, Arene[44] und Fullerene[138] zu protonieren, und die stärkste Säure $H(CHB_{11}F_{11})$ protoniert Alkane schon bei Raumtemperatur[139] und bildet mit dem schwach basischen Kohlenstoffdioxid das Salz $[H(CO_2)_2][CHB_{11}F_{11}]$.[140] 2009 gelang es Reed und Mitarbeitern die lösungsmittelfreien *closo*-dodecaborat-Säuren $H_2(B_{12}X_{12})$ (X = Cl, Br) durch Reaktion von $(Et_3Si)_2(B_{12}X_{12})$ mit HCl darzustellen. Die ersten zweiprotonigen Supersäuren besitzen eine Säurestärke vergleichbar der von Carboransäuren $H(CHB_{11}X_{11})$.[141]

1.3 Lewis-Säuren

1.3.1 Lewis-Konzept

Eine Erweiterung zum Brønsted-Säure-Base-Konzept wurde 1923 von Gilbert Newton Lewis vorgestellt. Seiner Definition nach ist eine Lewis-Säure ein Elektronenpaarakzeptor und eine Lewis-Base ein Elektronenpaardonor.[142] Dieses Konzept stellt das am weitesten verbreitete Säure-Base-Konzept dar, weil es sich auf eine Vielzahl von Reaktionen anwenden lässt. Im Gegensatz zum Brønsted-Konzept umfasst die Definition nach Lewis auch Reaktionen ohne Protonentransfer bzw. Reaktionen bei denen keine Ionen entstehen oder übertragen werden. So kann das Konzept zur Beschreibung von Säure-Base-Addukten (Donor-Akzeptor Paare) wie $F_3B{\leftarrow}NH_3$, Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln wie $SnCl_4{\bullet}2THF$ oder der Bildung von Koordinationsverbindungen wie $[Ag(NH_3)_2]^+$ angewendet werden (siehe Schema 6).

Lewis-Säure		Lewis-Base		Lewis-Addukt
H^+	+	NH_3	$\longrightarrow$	NH_4^+
BH_3	+	NH_3	$\longrightarrow$	H_3BNH_3
Ni^0	+	4 CO	$\longrightarrow$	$Ni(CO)_4$
$SnCl_2$	+	2 THF	$\longrightarrow$	$SnCl_2 \bullet 2\ THF$
Ag^+	+	2 NH_3	$\longrightarrow$	$[Ag(NH_3)_2]^+$

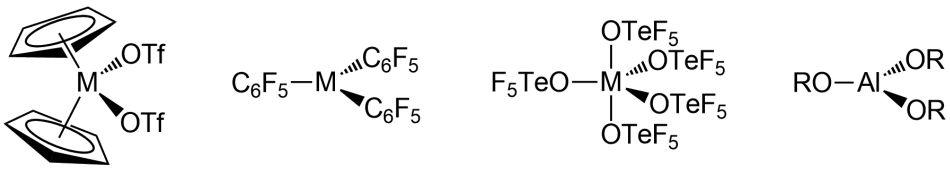
Schema 6: Unterschiedliche Lewis-Säure-Base-Reaktionen.

Dem Schema 6 ist zu entnehmen, dass die beiden Säure-Base-Konzepte zwar unterschiedlich, aber komplementär zueinander sind. Jede Lewis-Base ist auch eine Brønsted-Base, wohingegen nicht jede Lewis-Säure eine Brønsted-Säure sein muss. Triebkraft der Säure-Base Reaktionen ist die Energieminimierung bei der Kombination des HOMOs (*highest occupied molecular orbital*) der Lewis-Base mit dem LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) der Lewis-Säure unter Ausbildung eines neuen HOMOs und LUMOs des Lewis-Säure-Base-Addukts. Klassische Lewis-Säuren stellen die Elektronenmangelverbindungen der Borgruppe, wie beispielsweise $B(CH_3)_3$, $B(OH)_3$, BF_3, BCl_3, $Al(Me)_3$, $AlCl_3$ und $GaCl_3$ dar. Zudem gehören Metallkationen, die als Zentralatome in Komplexverbindungen auftreten können (Co^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} *etc.*), Moleküle mit polarisierten Doppelbindungen (CO_2, SO_3 etc.) und Elementhalogenide mit einer „ungesättigten Koordination“ (SiF_4, TiF_4, PF_5, AsF_5, SbF_5) zu den klassischen Lewis-Säuren. Klassische Lewis-

Basen sind hingegen Verbindungen mit mindestens einem freien Elektronenpaar, welches zur Ausbildung einer Bindung geeignet ist, wie z.B. NH_3, PH_3, H_2O, F^-, CN^- oder CO. Auch Moleküle mit Mehrfachbindungen, wie Ethen oder Ethin, können als Lewis-Basen fungieren, indem sie mit Lewis-Säuren π-Komplexe formen. Große industrielle Bedeutung gewannen die Lewis-Säuren durch den Einsatz als Ziegler-Natta-Katalysatoren in der Olefinpolymerisation.[143] Heutzutage wird nach neuen, nachhaltigen, umweltverträglichen und vor allem stabileren und stärkeren Lewis-Säuren geforscht, die Anwendungen in der chemischen Synthese und Katalyse (z.B. Acylierungen, Glykosylierungen, Thioestersynthesen, Cyclotrimerisierungen von Ketonen, Aldolreaktionen und Mannich-Reaktionen) finden sollen.[144-152] Problematisch ist dabei, dass zur Steigerung der katalytischen Aktivität Lewis-Säuren mit einer möglichst hohen Azidität benötigt werden, diese allerdings meist empfindlich gegenüber Hydrolyse und Zersetzung sind. Die Metallocene Cp_2MCl_2 ($Cp = C_6H_5$, M = Ti, Zr, Hf) sind luftstabil,[153] werden aber aufgrund ihrer geringen Säurestärke kaum als Katalysatoren in der organischen Synthese eingesetzt. Wohingegen die Lewis azideren Derivate $Cp_2M(OTf)_2$ ($Tf = CF_3SO_2$) (siehe Abbildung 5, **16-18**) erfolgreich als Katalysatoren bei C-C-Bindungsbildungsreaktionen verwendet werden, allerdings nur unter streng wasserfreien Bedingungen.[154-157] Hauptgruppen-Lewis-Säuren, wie die perfluorierten Triarylelement-verbindungen der Gruppe 13, z.B. $M(C_6F_5)_3$ (M = B, Al, Ga), haben in den letzten Jahrzehnten große Aufmerksamkeit wegen ihres Einsatzes als Co-Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation erhalten (siehe Abbildung 5, **19-21**).[158-171] Dabei wird ebenfalls angenommen, dass die katalytische Aktivität mit der Azidität korreliert.[161,163] Es konnte gezeigt werden, dass die Einführung der elektronenziehenden perfluorierten Arylgruppen einen signifikanten Anstieg der Azidität und Stabilität gegenüber den Triarylverbindungen $M(C_6H_6)_3$ (M = B, Al, Ga) zur Folge hat und die Lewis-Azidität vergleichbar ist mit der der Elementtrichloride MCl_3 (M = B, Al, Ga).[172]

Trotz der aufwendigen Herstellung von F_5TeOH aus FSO_3H und $BaTeO_4$ bzw. H_6TeO_6,[173,174] hat sich zudem die Pentafluororthotelluratgruppe F_5TeO^- bei der Synthese sehr starker Lewis-Säuren etabliert. Der Ligand dient zur Stabilisierung reaktiver Verbindungen,[175-178] ist robust gegenüber Elektrophilen, schützt das Metallzentrum durch den voluminösen F_5TeO^--Rest und hat elektronenziehende Eigenschaften, vergleichbar mit F^-.[179-181] Beispiele solcher Lewis-Säuren stellen die Verbindungen $B(OTeF_5)_3$,[182] $Al(OTeF_5)_3$,[183] $As(OTeF_5)_5$, $Sb(OTeF_5)_5$[184,185] und $Bi(OTeF_5)_5$ dar.[186] Die erst kürzlich hergestellte Verbindung $Al(OTeF_5)_3$ (siehe Abbildung 5, **27)** ist unter inerten Bedingungen stabil bis –25 °C, liegt im Festkörper vermutlich als sauerstoffverbrücktes Dimer $[Al(OTeF_5)_3]_2$ vor und zeichnet sich durch eine höhere Lewis-Azidität im Vergleich zu SbF_5 aus.[183] Durch Umsetzung von $Al(OTeF_5)_3$ mit Pentafluororthotellursäure $HOTeF_5$ lässt sich die Brønsted-Supersäure $H[Al(OTeF_5)_4]_{(solv)}$ erhalten. Diese ist imstande, die schwach basischen Verbindungen

Benzol und Mesitylen unter Bildung der Carbokationensalze $C_6H_7[Al(OTeF_5)_4]$ bzw. $C_9H_{13}[Al(OTeF_5)_4]$ zu protonieren.[183] $Al(OR)_3$ mit R = $C(CF_3)$ bzw. $^tBu^F$, C_6F_5 und $C(H)(CF_3)_2$ sind weitere aluminiumhaltige Lewis-Säuren, die in neuerer Zeit in den Fokus gerückt sind (siehe Abbildung 5, **24**-**26**).[187-190] Aufgrund der hohen Azidität am Metallzentrum kommt es teilweise, wie bei $Al(O^tBu^F)_3$, zur Koordination der Fluoratome an das Metallzentrum und damit zu einer intramolekularen CF-Aktivierung. So zersetzt sich $Al(O^tBu^F)_3$ schon bei niedriger Temperatur unter Epoxidabspaltung zu $[FAl(O^tBu^F)_2]_3$.[188] Jedoch lässt sich durch Koordination von Fluorbenzol das Addukt PhF→$Al(O^tBu^F)_3$ erhalten, welches in verdünnter Fluorbenzollösung selbst bei Raumtemperatur für mehrere Tage stabil ist.[187] Die hohe Lewis-Azidität des Addukts PhF→$Al(O^tBu^F)_3$ konnte durch Umsetzung mit der Verbindung [BMIM]$[SbF_6]$ (BMIM = 1-butyl-3-Methylimidazolium) bestätigt werden. Die Fluoridabstraktion von $[SbF_6]^-$ und die Bildung von $[FAl(O^tBu^F)_3]^-$ verdeutlicht die höhere Azidität von PhF→$Al(O^tBu^F)_3$ gegenüber SbF_5.[187] Des Weiteren konnte kürzlich die im Festkörper lösemittelfreie und monomere Lewis-Säure $Al[N(C_6F_5)_2]_3$ synthetisiert werden, welche bis 167.8 °C thermisch stabil ist und ebenfalls eine höhere Lewis-Azidität als SbF_5 besitzt.[191]



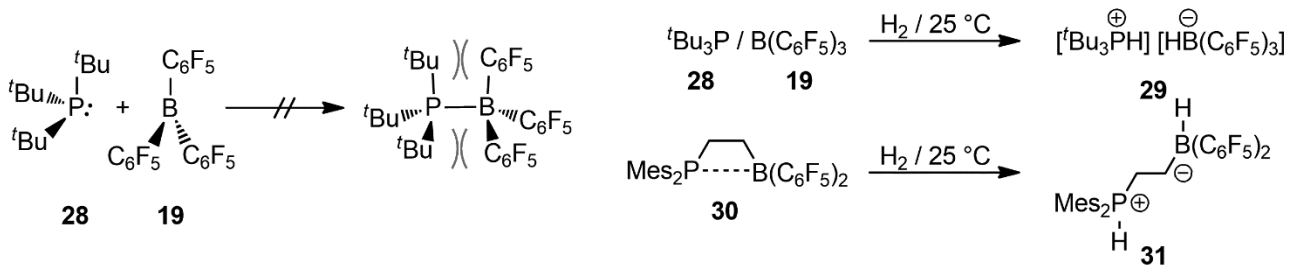
M = Ti (**16**), Zr (**17**), Hf (**18**) | M = B (**19**), Al (**20**), Ga (**21**) | M = As (**22**), Bi (**23**) | R = $C(CF_3)$ (**24**), C_6F_5 (**25**), $C(H)(CF_3)_2$ (**26**), TeF_5 (**27**)

Abbildung 5: Ausgewählte starke Lewis-Säuren.

Die Anionen von starken Lewis-Säuren, wie z.B. $[SbF_6]^-$, $[B(C_6F_5)_4]^-$, $[Sb(OTeF_5)_6]^-$, und $[Al(OR)_4]^-$ besitzen aufgrund starker Ladungsdelokalisierung eine sehr geringe Basizität. Sie werden als schwach koordinierende Anionen bezeichnet (eng. *weakly coordinating anion*) und sind in der Lage, sehr reaktive, hoch elektrophile Kationen wie $[H(OEt)_2]^+$, $[Xe_2]^+$, $[ECl_4]^+$ (E = As, Sb; X = Cl, Br), $[CX_3]^+$ (X = Cl, Br, I), $[P_5Br_2]^+$, $[Ag(CO)_2]^+$ und $[Au(Xe)_2]^+$ zu stabilisieren. Sie finden Anwendungen in der homogenen Katalyse, bei Polymerisationen, in der Elektrochemie, in ionischen Flüssigkeiten und in Li-Ionen-Batterien.[180,192,193]

Azide, voluminöse borhaltige Lewis-Säuren haben sich durch die Arbeiten von Stephan und Erker im Bereich der frustrierten Lewis-Paare etabliert (FLPs *frustrated Lewis pairs*).[194-196] Während typische Lewis-Paare wie BH_3 und NH_3 ein Addukt bilden (H_3B←NH_3), ist dies zwischen der Säure

$B(C_6F_5)_3$ und der Base P^tBu_3 aufgrund sterischer Hinderung nicht möglich (siehe Schema 7, **19**, **28**). Im Gegensatz zu den bimolekularen FLP-Systemen ist es auch möglich, das saure und basische Zentrum in demselben Molekül anzuordnen und durch eine inerte Brücke voneinander zu trennen. Bekannte Literaturbeispiele sind die Verbindungen $Mes_2PCH_2CH_2B(C_6F_5)_2$ (siehe Schema 7, **30**) und $Mes_2PC_6F_4B(C_6F_5)_2$.[196] Die FLP-Systeme wirken ähnlich wie dies vorher nur von Übergangsmetallen bzw. Übergangsmetall-Komplexen bekannt war. Sie können Wasserstoff binden, heterolytisch spalten und teilweise auch reversibel wieder molekularen Wasserstoff bilden (siehe Schema 7).[196] Des Weiteren lassen sich durch FLPs CO_2, Alkene und Aldehyde metallfrei aktivieren, was in Bezug auf Kostenersparnisse und bessere Umweltverträglichkeit relevant sein kann.[197]



Schema 7: Bi- und monomolekulare FLP-Systeme und die heterolytische Spaltung von Wasserstoff.

1.3.2 Lewis-Säurestärke

Die Bestimmung der Säurestärke bei Lewis-Säuren erweist sich im Vergleich zu den Brønsted-Säuren als komplizierter. Allen Brønsted-Säure-Base-Reaktionen liegt ein reversibler oder irreversibler Protonentransfer zu Grunde, eine derartige Gemeinsamkeit ist bei Lewis-Säure-Base-Reaktionen nicht zu finden. In Abhängigkeit der Lewis-Basen haben sich viele unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der Säurestärke etabliert. In Anlehnung an die Gas-Phasen-Azidität einer Brønsted-Säure, welche von der Protonenaffinität der konjugierten Base abhängt (siehe Kapitel 1.1), hat sich die Elektronenaffinität (EA) als ein Maß für die Gas-Phasen-Azidität von Lewis-Säuren bewährt. Lewis-Säuren mit großen Elektronenaffinitäten sollten demnach starke Säuren sein. Besonders hilfreich ist dieses Konzept beim Vergleich von Metallkationen. So hat etwa Co^{3+} eine höhere Elektronenaffinität (EA = 3232 kJ•mol^{-1}) als Mn^{2+} (EA = 1509 kJ•mol^{-1}) und als K^+ (EA = 419 kJ•mol^{-1}).[75] Komplikationen treten allerdings auf, wenn Verbindungen hohe Elektronenaffinitäten besitzen, wie z.B. Radikale, jedoch nicht über tiefliegende, vollständig unbesetzte Orbitale für die Aufnahme eines Elektronenpaares verfügen und daher keine Lewis-Säuren sind. In neuerer Zeit hat sich die Fluoridionenaffinität (FIA) von Bartlett *et al.* in der Literatur als Indikator für die Lewis-Säurestärke etabliert.[198] Das Fluoridion F^- kann ebenfalls wie das

Elektron e^- als anionisches Analogon des Protons betrachtet werden und bildet mit vielen starken, in der präparativen Chemie wichtigen, Lewis-Säuren $A_{(g)}$ (wie z.B. BCl_3 BF_3, PF_5, AsF_5, SbF_5) stabile Verbindungen. Dabei gehen diese in die entsprechend einfach geladenen Anionen $AF^-_{(g)}$ über (z.B. $FBCl_3^-$ BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^-), und die in der Gasphase freiwerdende Reaktionsenthalpie gilt als Fluoridionenaffinität (siehe Schema 8).

$$A_{(g)} + F^-_{(g)} \longrightarrow AF^-_{(g)} \qquad FIA = -\Delta H$$

$$SbF_{5(g)} + F^-_{(g)} \longrightarrow SbF_6^-{}_{(g)} \qquad FIA = 489\ kJ{\bullet}mol^{-1}$$

Schema 8: Definition des FIA-Wertes und die Azidität von SbF_5 stellt Grenze zur Lewis-Superazidität dar.

Je größer der FIA-Wert, desto stärker ist die dazugehörige Säure in Bezug auf die Fluoridabstraktion und umso stabiler ist das korrespondierende Anion gegenüber Zersetzungen. Antimonpentafluorid hat einen FIA-Wert von 489 kJ•mol^{-1} und gilt als eine der stärksten, stabilen, klassischen Lewis-Säuren. In Analogie zur Definition von Brønsted-Supersäuren, welche stärker sind als 100%ige H_2SO_4, werden Lewis-Supersäuren als „*Molekulare Lewis-Säuren, die stärker sind als monomeres SbF_5*“ definiert.[187] Die FIA-Werte lassen sich experimentell bestimmen,[199,200] aber die zuverlässigsten Daten werden in neuerer Zeit durch quantenchemische Berechnungen erhalten.[201] Aus solchen Berechnungen ergeben sich steigende FIA-Werte für $Al(O^tBu^F)_3$ (FIA = 537 kJ•mol^{-1}), $As(OTeF_5)_5$ (FIA = 593 kJ•mol^{-1}) und $CB_{11}F_{11}$ (FIA = 716 kJ•mol^{-1}), welche laut Definition zu den Lewis-Supersäuren gehören.[187] Stark abhängig sind die FIA-Werte von der Aggregation der jeweiligen Verbindung. $AlI_{3(g)}$ und $AlBr_{3(g)}$ besitzen in der Gasphase FIA-Werte von 499 kJ•mol^{-1} bzw. 489 kJ•mol^{-1} und sind nach der Definition Supersäuren, während die festen Verbindungen durch Aggregation stabilisiert und die Azidität deutlich reduziert wird (FIA ($AlI_{3(f)}$) = 393 kJ•mol^{-1} und FIA ($AlBr_{3(g)}$) = 393 kJ•mol^{-1}).[187] Da die Bestimmung der Lewis-Azidität über die Ermittlung der FIA-Werte sehr spezifisch ist (bezieht sich nur auf die Base F^-) haben sich in Analogie zu den Fluoridionenaffinitäten die Chloridionenaffinitäten (CIA), die Hydridionenaffinitäten (HIA) und die Methylionenaffinitäten (MIA) in der Literatur etabliert.[172,187,202,203] Ebenfalls kann die Azidität experimentell durch Umsetzung der zu bestimmenden Lewis-Säure mit der Lewis-Base Et_3PO und Vergleich der ^{31}P-NMR Verschiebungen erfolgen (Gutmann-Beckett-Methode), wobei eine hohe Tieffeld-Verschiebung ein Indikator für eine hohe Azidität ist.[204-206] Ähnlich lassen sich auch die ^{1}H- und ^{13}C-NMR Verschiebungen von Crotonaldehyd bei der Umsetzung mit Lewis-Akzeptoren in Bezug zur Säurestärke setzen (Methode von Childs *et al.*).[207-209]

Eine allgemeinere Theorie zur Vorhersage der relativen Stabilitäten und Affinitäten von unterschiedlichen Säure-Base-Addukten wurde 1963 von Ralph Pearson eingeführt.[210] In dem qualitativen Modell werden Säuren und Basen in „hart“ und „weich“ eingeteilt (HASB-Konzept, „**H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases“). Harte Säuren und Basen sind kleine, wenig polarisierende Teilchen mit einem großen Ladungs/Radien-Verhältnis, während weiche Säuren und Basen größere und stärker polarisierbare Teilchen mit eher geringem Ladungs/Radien-Verhältnis sind. Die Pearson Regel besagt, dass „*harte Säuren sich bevorzugt mit harten Basen; weiche Säuren sich bevorzugt mit weichen Basen verbinden*.“ Die harte Säure H^+ bildet mit der harten Base F^- die in Wasser relativ schwach dissoziierende Flusssäure HF, während H^+ mit der schwachen Base Cl^- die in Wasser starke Säure HCl bildet. Die weiche Säure Ag^+ bildet mit der weichen Base Cl^- das stabile und schwerlösliche AgCl, wohingegen Ag^+ mit der harten Base F^- das leicht lösliche AgF bildet. Die Bindung zwischen Lewis-Säuren und Basen kann als polare kovalente Bindung aufgefasst werden, die in ihren Grenzfällen fast nur aus ionischen bzw. kovalenten Anteilen besteht (auf die Diskussion über die dative Bindung, repräsentiert durch den Elektronenpfeil D→A vs. kovalente Bindung, repräsentiert durch die kanonische Formel $^+D—A^-$ wird in Kapitel 3.1.1 eingegangen). Bei Wechselwirkungen zwischen harten Säuren und harten Basen ist die Energiedifferenz zwischen dem energetisch tiefer liegenden HOMO der Säure und dem energetisch höher liegenden LUMO der Base groß und die Bindung eher ionisch, während bei Wechselwirkungen zwischen weichen Säuren und weichen Basen die HOMO-LUMO Energiedifferenz kleiner und die Bindung vorwiegend kovalent ist. Die Wechselwirkungsenergie (ΔE_{int}) zwischen der Lewis-Säure A und Lewis-Base B kommt durch elektrostatische Wechselwirkungen (ΔE_{elstat}) zwischen dem freien Elektronenpaar der Base B und dem Nukleus des Akzeptoratoms von Säure A sowie Orbitalüberlappungen von A und B (ΔE_{orb}) zustande und wird zum Teil kompensiert von der Pauli-Abstoßung zwischen den sich nähernden Fragmenten A und B ($\Delta E_{Pauli)}$ (siehe Formel 2). Theoretische Berechnungen von Bessac und Frenking ergaben, dass die kovalenten Wechselwirkungsanteile in Hauptgruppen-Lewis-Addukten (X_3BNX_3, X_3BPX_3, X_3AlNX_3, X_3AlPX_3; X = H, Me, Cl) im Wesentlichen aus der σ-Hinbindung A←B und zu etwa 10-25 % aus π-Rückbindungen A→B neben einem minimalen Beitrag der δ-Bindung bestehen.[211] Um die Bindungsenergie (ΔE) bzw. die Bindungsdissoziationsenergie ($-D_e$) zwischen A und B noch genauer beschreiben zu können, muss neben ΔE_{int} noch die Energie berücksichtigt werden, die erforderlich ist um die Fragmente A und B aus ihren geometrischen Gleichgewichtszuständen und elektronischen Grundzuständen in die Geometrie und den elektrischen Zustand des Adukkts AB zu überführen (ΔE_{prep}). Von den von Bessac und Frenking untersuchten Addukten entfällt dabei für ΔE_{prep} der größte Anteil auf die Pyramidalisierung der ursprünglich planaren Lewis-Säuren.[211]

$$\Delta E = (-D_e) = \Delta E_{prep} + \Delta E_{int}$$

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb} + \Delta E_{Pauli}$$

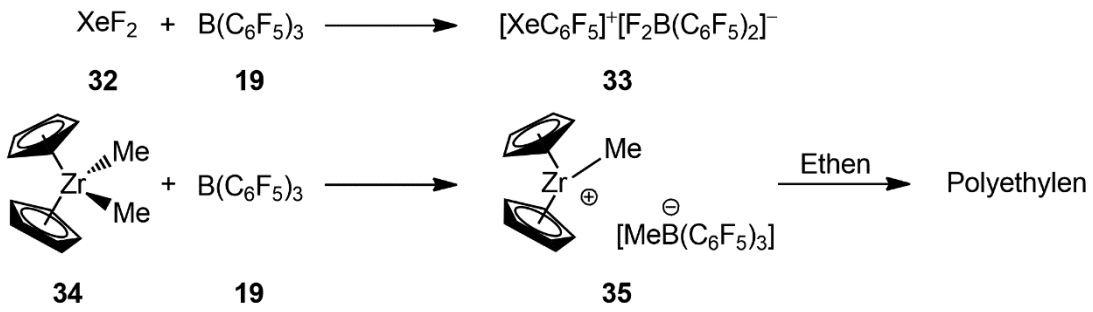
Formel 2: Gleichung zur Bindungsenergie ΔE und Wechselwirkungsenergie ΔE_{int}.

Die Bindungsenergie ΔE zwischen der Lewis-Säure A und Base B kann als Maß für die Azidität bzw. Basizität der beteiligten Komponenten angesehen werden und ist ein Maß für die thermische Stabilität des Addukts AB.

1.4 Tris(pentafluorphenyl)boran

Die Chemie der Boranhalogenide BX_3 (X = F, Cl, Br, I) ist gekennzeichnet durch das Vorhandensein eines vakanten *p*-Orbitals und dem damit verbundenen Elektronenmangel. Die Boranhalogenide stellen typische Lehrbuchbeispiele von Lewis-Säuren dar und finden in der chemischen Synthese Anwendung als Katalysatoren. Ihre Einsatzfähigkeit wird jedoch stark durch Toxizität, Flüchtigkeit, Feuchtigkeits- und Luftempfindlichkeit eingeschränkt. Diese Nachteile veranlassten die Synthesen von perfluorierten Alkylboranen $B(R^F)_3$ in den 1950er Jahren. Es wurde vermutet, dass der elektronenziehende Rest R^F zu einer großen Azidität am Borzentrum führt und die Bor-Kohlenstoffbindung weniger hydrolyse anfällig ist. Jedoch stellte sich heraus, dass diese Verbindungen thermisch instabil waren und sich zu Bortrifluorid BF_3 und perfluorierten Alkenen bzw. Difluorcarben zersetzten.[212,213] Im Gegensatz zu den perfluorierten Alkyboranen haben sich die Arylborane als wesentlich stabiler herausgestellt. Die Synthese der ersten Pentafluorphenylboranderivate gelang 1963 Massey *et al.* mit $B(C_6F_5)_3$[212,214] und 1964/1965 Chambers und Chivers mit $X_2B(C_6F_5)$ und $XB(C_6F_5)_2$ (X = F, Cl).[215,216] Trotz der vielen Vorteile von Tris(pentafluorphenyl)boran $B(C_6F_5)_3$, wie dessen Stabilität und hohe Azidität, wurde in den folgenden 25 Jahren in der Literatur von der Verbindung kaum Notiz genommen.[217] Danach gewann $B(C_6F_5)_3$ durch den Einsatz als C_6F_5-Transferreagenz bei der Synthese von Xenonkationen mit stabilen Xenon-Kohlenstoffverbindungen an Bedeutung (siehe Schema 9, **33**).[218-220] Zusätzlich erfolgte im Jahr 1991 die unabhängige Feststellung von Ewen und Marks, dass $B(C_6F_5)_3$ einen sehr effektiven Initiator bei der Olefinpolymerisation mit Zirkonocenen darstellt (siehe Schema 9, **35**).[169,221] Stand 08.01.2018 gibt es bei SciFinder über 23900 Reaktionseinträge und Referenzen, darunter über 1270 angemeldete Patente, die $B(C_6F_5)_3$ beinhalten. $B(C_6F_5)_3$ verfügt über eine hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff und Wasser, zudem über eine thermische Beständigkeit bis

zu 270 °C und eine gute Löslichkeit in den meisten gängigen organischen Lösungsmitteln.[213,217] Hydrolyse unter Eliminierung von C_6F_5H findet nur sehr langsam oder unter Anwesenheit starker Brønsted-Säuren statt.[213]



Schema 9: $B(C_6F_5)_3$ als C_6F_5-Transferreagenz (oben) und als Cokatalyst bei der Polymerisation (unten).

Anwendung findet $B(C_6F_5)_3$ zudem in einer Vielzahl von chemischen Reaktionen als Lewis-Säure-Katalysator,[213,222-226] bei Borierungsreaktionen,[227] Transferreaktionen[224,228,229] und bei der Synthese von heterozyklischen und aromatischen Verbindungen.[230] Das Anion $[B(C_6F_5)_4]^-$ dient als schwach koordinierendes Anion (wca) zur Stabilisierung reaktiver Kationen.[180] Zusätzlich ist $B(C_6F_5)_3$ die gebräuchlichste Lewis-Säure in der FLP-Chemie.[195-197,231-233] Aufgrund der großen Anwendungsbreite von Tris(pentafluorphenyl)boran haben sich viele ähnliche Borane in der Literatur etabliert (siehe Abbildung 6, **19** und **36-38**).

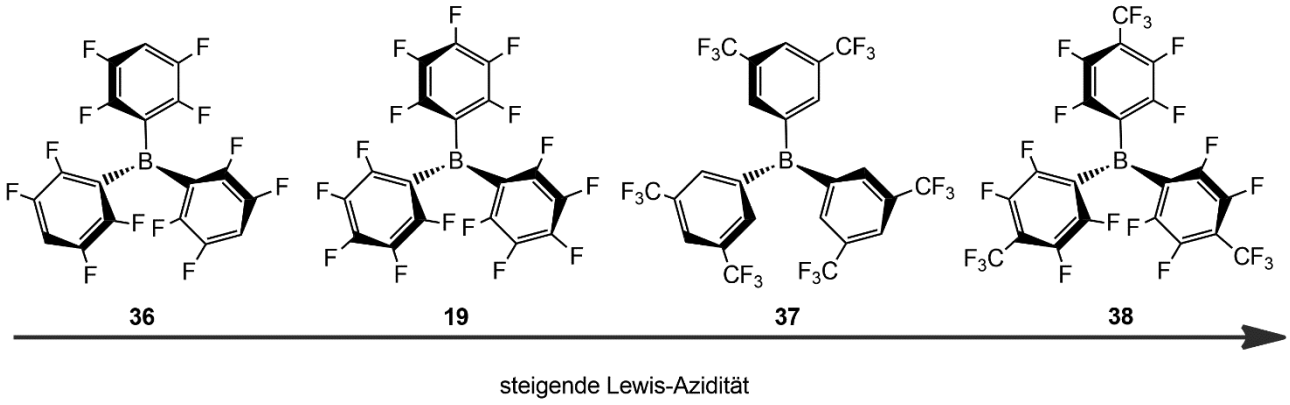


Abbildung 6: Ausgewählte Lewis-Borsäuren und Vergleich ihrer Aziditäten.

Die erste Synthese von Tris(pentafluorphenyl)boran erfolgte durch *in situ* hergestelltes Pentafluorphenyllithium mit Bortrichlorid bei –78 °C.[212,214] Aufgrund der Explosivität von C_6F_5Li bei Temperaturen über –20 °C wird zur großtechnischen Darstellung häufig das ungefährliche Grignardreagenz C_6F_5MgBr und ein Bortrihalogenid verwendet.[234-237] Auf Basis der Gutmann-

Beckett- und Childs-Skalen wurde die Lewis-Azidität von $B(C_6F_5)_3$ mit einer Säurestärke vergleichbar der von BF_3 aber geringer als die von BCl_3 bestimmt.[224,227] Mit einem FIA-Wert von 452 kJ•mol^{-1} gehört Tris(pentafluorphenyl)boran zu den starken Lewis-Säuren, aber laut Definition nicht zu den Lewis-Supersäuren.[202] Im Gegensatz zu $B(C_6H_5)_3$ besitzt $B(C_6F_5)_3$ eine um 31 % höhere Fluoridionenaffinität, was den großen Einfluss der elektronenziehenden C_6F_5-Gruppen verdeutlicht.[172] Andererseits stehen die freien Elektronenpaare der *ortho*- und *para*-Fluoratome von den C_6F_5-Gruppen in Konjugation mit dem Borzentrum und erniedrigen so die Azidität. Durch Substitution der drei *para*-Fluoratome, wie bei der Lewis-Supersäure Tris(perfluortolyl)boran (siehe Abbildung 6, **38**, FIA = 499 kJ•mol^{-1}), kann die Azidität um 10 % gesteigert werden (bestimmt durch den FIA-Wert).[238] Im Gegensatz dazu besitzen die Verbindungen $B(p\text{-}HC_6F_4)_3$ und $B(o\text{-}HC_6F_4)_3$ entgegen der Erwartung eine geringere Azidität als $B(C_6F_5)_3$ (bestimmt durch die Gutmann-Beckett- und Childs-Methode).[239] Auch die sukzessive Substitution der C_6F_5-Gruppen durch die elektronenziehenderen C_6Cl_5-Gruppen zeigt durch experimentelle Messungen und quantenchemische Berechnungen, dass die Ladung und Elektrophilie am Boratom der Verbindungen $B(C_6F_5)_{3-n}(C_6Cl_5)_n$ (n = 0 – 3) von n = 0 bis n = 3 zwar zunimmt, die Azidität jedoch abnimmt.[240,241] Als Ursache wird der größere sterische Anspruch der Pentachlorphenylgruppen und der dadurch erhöhte Energieaufwand des Borzentrums von der sp^2-Hybridisierung der freien Säure zur sp^3-Hybridisierung im Säure-Base-Addukt angeführt.[241] In einem 2008 veröffentlichten Artikel von Timoshkin und Frenking wurden die Gas-Phasen-Lewis-Aziditäten von $E(C_6F_5)_3$ (E = B, Al, Ga) bezüglich der Donoren NH_3, H_2O, PH_3, CH_3^- und H^- berechnet und festgestellt, dass die Akzeptorfähigkeit der Säuren in der Reihenfolge Al > Ga > B allgemein sinkt. Übereinstimmend mit dem HSAB-Konzept besitzt $Al(C_6F_5)_3$ im Vergleich mit $B(C_6F_5)_3$ zu allen aufgeführten Donoren, außer zum Hydridion H^- die größte Affinität. Während die harte Aluminiumverbindung eine höhere Affinität (berechnet wurde die Dissoziationsenergie D_e des jeweiligen Anions) zum harten Fluoridion besitzt ($D_e([FAl(C_6F_5)_3]^-)$ = 552.1 kJ•mol^{-1}, $D_e([HAl(C_6F_5)_3]^-)$ = 513.6 kJ•mol^{-1}), zeigt die im Vergleich weichere Borverbindung eine größere Affinität zur weichen Base H^- ($D_e([FB(C_6F_5)_3]^-)$ = 454.0 kJ•mol^{-1}, $D_e([HB(C_6F_5)_3]^-)$ = 528.1 kJ•mol^{-1}).[172] Diese starke Hydridionenaffinität ist die Ursache dafür, dass $B(C_6F_5)_3$ eine herausragende Stellung bei der H_2-Aktivierung in der FLP-Chemie einnimmt.

Tris(pentafluorphenyl)boran bildet mit einer Vielzahl von Basen, unter anderem Nitrile, Isonitrile, Imine, Aziridine, Amine, Carbonyle, Ether, Epoxide, Alkohole, Phosphoroxide, Phosphine, Carbene, Germylene und einer großen Anzahl an Übergangsmetallkomplexen Lewis-Addukte der Form $L•B(C_6F_5)_3$ (L = Donorverbindungen).[213,226,242-249] Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass die Bindung in $L•B(C_6F_5)_3$ Komplexen (L = $CNCH_3$, $NCCH_3$, PH_3 und CO) hauptsächlich durch

elektrostatische Wechselwirkung dominiert wird.[244] Mit Wasser als Donormolekül bildet Tris(pentafluorphenyl)boran die drei Aqua-Addukte $[(C_6F_5)_3B(OH_2)]$, $[(C_6F_5)_3B(OH_2)]\bullet H_2O$ und $[(C_6F_5)_3B(OH_2)]\bullet 2H_2O$ (siehe Abbildung 7, **39**-**41**).[250-257]

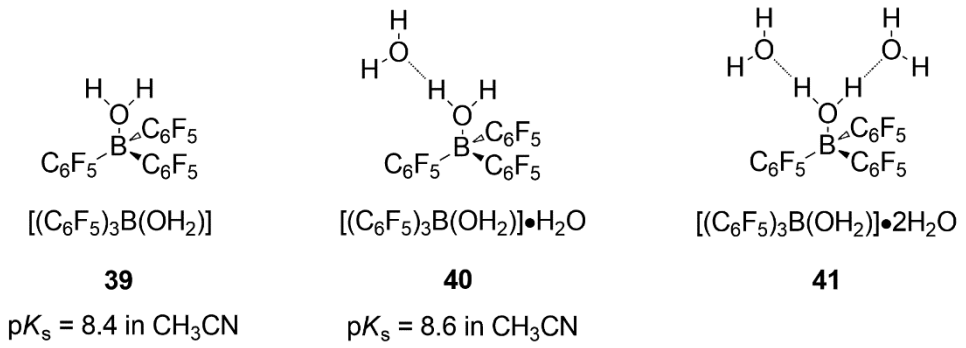
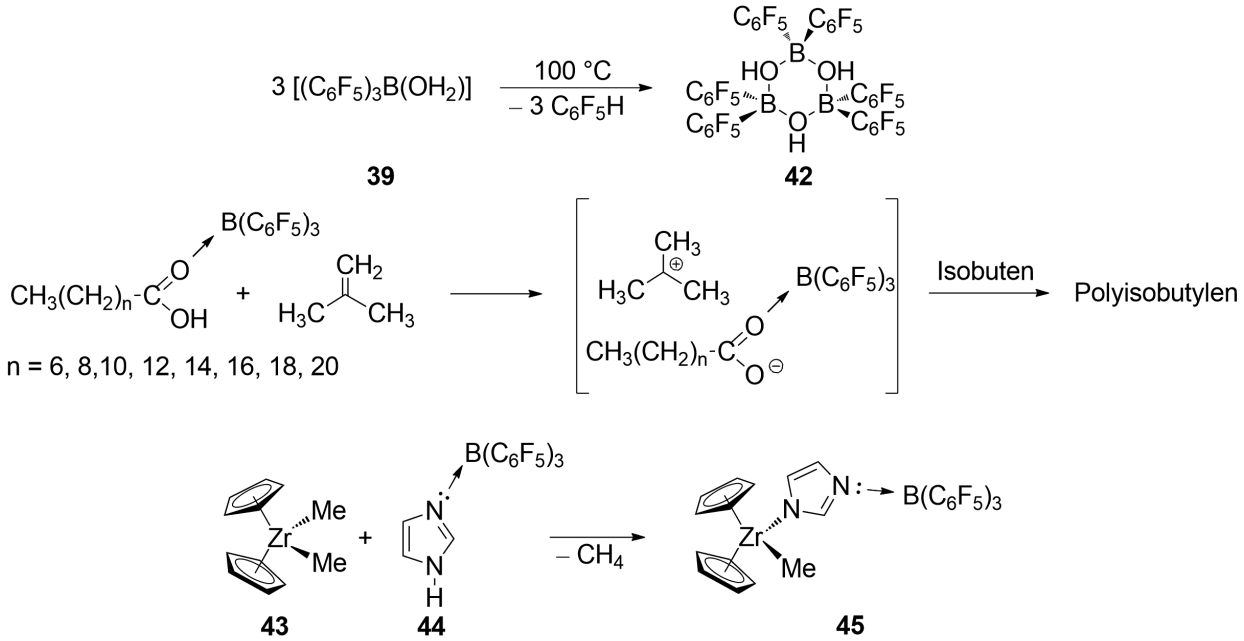


Abbildung 7: Wasseraddukte von Tris(pentafluorphenyl)boran.

Tief- und Raumtemperatur NMR-spektroskopische Messungen bei der Titration von $B(C_6F_5)_3$ mit stöchiometrischen Mengen H_2O in Toluol-d_8 zeigten die stufenweise Bildung des mono-, di- und tri-Aqua-Adukktes.[254] Während das erste Molekül Wasser direkt am Boratom gebunden ist, sind die beiden weiteren Wassermoleküle in der zweiten Koordinationssphäre über Wasserstoffbrücken gebunden. NMR-Studien belegen, dass in Toluol immer mindestens zwei der drei Spezies nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen,[254] während in Acetonitril nur die Bildung des di-Aqua-Addukts $[(C_6F_5)_3B(OH_2)]\bullet H_2O$ beobachtet wurde.[252] Quantenchemische Berechnungen in der Gasphase und in Acetonitril zeigen, dass die Bildung der drei Aqua-Addukte $[(C_6F_5)_3B(OH_2)]$, $[(C_6F_5)_3B(OH_2)]\bullet H_2O$ und $[(C_6F_5)_3B(OH_2)]\bullet 2H_2O$ exotherm verläuft[252] und es Anhaltspunkte dafür gibt, dass $[(C_6F_5)_3B(OH_2)]\bullet 2H_2O$ in Toluol noch weitere Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet und sich eine dritte Koordinationssphäre von Wassermolekülen anlagert.[254]

Typische Lehrbuchbeispiele für die Aziditätssteigerung von Brønsted-Säuren durch Lewis-Säuren stellen die binären Systeme $HF\bullet SbF_5$ und $FSO_3H\bullet SbF_5$ dar.[1] Analog kann die Azidität der Brønsted-Säure H_2O durch die Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ signifikant verstärkt werden. Experimentelle Gleichgewichtsuntersuchungen bei der Deprotonierung von $[(C_6F_5)_3B(OH_2)]\bullet H_2O$ (**40**) mit 2,6-^{t}Bu$_2$C$_5$H$_3$N in Acetonitril ergaben einen pK_s-Wert von 8.6 und quantenchemische Berechnungen bestimmten für $[(C_6F_5)_3B(OH_2)]$ (**39**) einen pK_s-Wert von 8.4 in Acetonitril. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Azidität von HCl in Acetonitril (pK_s = 8.5) und verdeutlicht die hohe Säurestärke von $[(C_6F_5)_3B(OH_2)]$.[252] $[(C_6F_5)_3B(OH_2)]$ wird verwendet, um organische Verbindungen zu protonieren, Alkyl- oder Arylreste von Metallzentren abzuspalten und Metallocene zu oxidieren.[243,251,253,258-261] Erst einmal gebildet ist $[(C_6F_5)_3B(OH_2)]$ bei Raumtemperatur zwar kinetisch

stabil, aber aus thermodynamischer Sicht instabil. Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass die Bildung von $[(C_6F_5)_2B(OH)]$, unter intramolekularer Abspaltung von C_6F_5H, mit –93 kJ•mol^{-1} stark exotherm ist.[172] Ebenfalls belegen NMR-Messungen die langsame Autoprotolyse bei 100 °C von $[(C_6F_5)_3B(OH_2)]$ zu C_6F_5H und $[(C_6F_5)_2B(OH)]$, wobei letzteres im Festkörper das Trimer $[(C_6F_5)_2B(OH)]_3$ bildet (siehe Schema 10, **42**).[262,263] Analog dazu bildet auch $[H_2OAl(O^tBu^F)_3]$ unter Eliminierung von HO^tBu^F das Trimer $[HOAl(O^tBu^F)_2]_3$.[264]

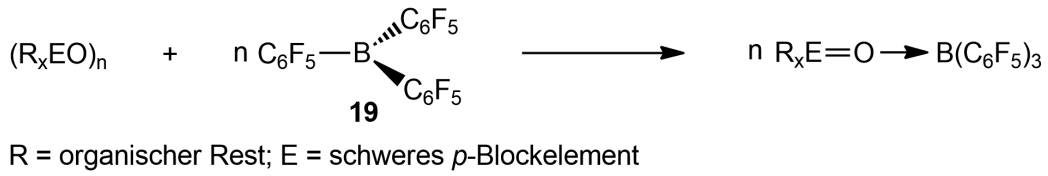


Schema 10: Erhöhung der Brønsted-Azidität von Wasser, Carbonsäuren und Imidazol durch $B(C_6F_5)_3$.

Carbonsäuren reagieren mit Tris(pentafluorphenyl)boran und bilden 1:1 Addukte der Form $RCOOH•B(C_6F_5)_3$ (R = Alkyl- oder Arylrest), wobei durch den elektronenziehenden Effekt der Lewis-Säure die Brønsted-Azidität deutlich erhöht wird und die Verbindungen in der Lage sind, Isobuten zu protonieren und damit die carbokationische Polymerisation zu initiieren (siehe Schema 10, mitte).[265] Bei einem gescheiterten Versuch, das Benzoesäureaddukt $C_6H_5COOH•B(C_6F_5)_3$ zu kristallisieren, bildete sich unter Einfluss von Restwasser und unter C_6F_5H-Eliminierung der sechsgliedrige Heterozyklus $[(\mu\text{-}C_6H_5CO_2)(\mu\text{-}OH)\{B(C_6F_5)_2\}_2]$.[265] Zusätzlich bilden Thiole, Silanole, Oxime,[266,267] Ammoniak,[255,268] Alkohole,[163,252] Imidazole[224,269-271] und N-Heterozyklen[250] weitere protische Lewis-Basen, deren Brønsted-Azidität durch $B(C_6F_5)_3$ verstärkt wird.

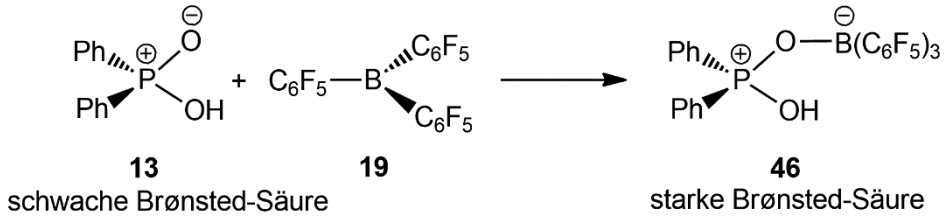
2. Zielsetzung

Die Lewis-Base Ph_3PO bildet mit der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ das prototypische Lewis-Paar $Ph_3POB(C_6F_5)_3$.[247] Während Ph_3PO im Festkörper als Monomer vorliegt, aggregieren die schwereren Homologen $(Ph_3MO)_n$ (M = Sb, Bi) und besitzen im Festkörper eine dimere oder polymere Struktur.[272-275] Ziel dieser Arbeit war es herauszufinden, ob sich die $(Ph_3MO)_n$ (M = Sb, Bi) Elementoxide durch starke Lewis-Säuren, wie z.B. $B(C_6F_5)_3$, unter Adduktbildung von $Ph_3MOB(C_6F_5)_3$ deaggregieren lassen. Des Weiteren sollten literaturbekannte und unbekannte schwere *p*-Block Elementoxide der Form $(R_xEO)_n$ (R = organischer Rest; E = schweres *p*-Block Element) synthetisiert werden, wobei es galt, den Aggregationsgrad n durch kinetisch oder thermodynamisch stabilisierende Reste R möglichst gering zu halten und durch den Einsatz von $B(C_6F_5)_3$ weiter zu verringern (siehe Schema 11).



Schema 11: Geplantes Ziel: Die Deaggregation von Elementoxiden mit der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$.

Im zweiten Teil der Promotionsarbeit sollten Brønsted-Lewis-Säure-Addukte untersucht werden. Ausgehend von dem bekannten $Ph_3POB(C_6F_5)_3$ bestand die Frage, ob Tris(pentafluorphenyl)boran auch mit der Diphenylphosphinsäure $Ph_2P(O)OH$ ein Lewis-Paar der Form $Ph_2(HO)POB(C_6F_5)_3$ bildet und ob die starke Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ einen signifikanten Einfluss auf die Brønsted-Azidität von $Ph_2P(O)OH$ hat. Zusätzlich sollten Untersuchungen zur Reaktivität von $Ph_2(HO)POB(C_6F_5)_3$ angestellt werden (siehe Schema 12, **46**).



Schema 12: Untersuchung des Einflusses von $B(C_6F_5)_3$ auf die Brønsted-Azidität von $Ph_2P(O)OH$.

3. Ergebnisse

3.1 Deaggregation von Elementoxiden

3.1.1 Einleitung

Ziel des ersten Teils der Promotionsarbeit war, metallorganische Elementoxide der schweren *p*-Blockelemente zu synthetisieren und ihrer Aggregation entgegenzuwirken, also aus polymeren, oligomeren oder dimeren Einheiten möglichst monomere Einheiten von Elementoxiden zu isolieren.

CO_2 mit zwei C=O-Doppelbindungen ist eine monomere, gasförmige Verbindung, wohingegen $(SiO_2)_n$ eine feste, polymere Verbindung mit Si-O-Einfachbindungen ist. Ketone und Aldehyde R_2CO mit sp^2-hybridisiertem Kohlenstoff und terminalem Sauerstoff sind sehr geläufige Strukturmotive in der organischen Chemie, während die schwereren Homologen R_2EO (E = Si, Ge, Sn, Pb) als dimere, oligomere oder polymere Verbindungen $(–R_2EO–)_n$ vorliegen. Wurde früher die „klassische Doppelbindungsregel“ mit dem Argument der zunehmenden Bindungslängen E=O (von C zu Pb) und der damit einhergehenden geringeren Überlappung der *p*-Orbitale begründet,[276-278] so wird in neuerer Zeit die größer werdende Differenz der radialen Ausdehnung von *s*- und *p*-Orbitalen bei steigender Ordnungszahl zur Erklärung angeführt.[279-281] Dies führt zu einer weniger effektiven Hybridisierung der *s*- und *p*-Orbitale, bis hin zu „Hybridisierungsdefekten“. Zusätzlich ist die größer werdende Elektronegativitätsdifferenz bei steigender Ordnungszahl zwischen Sauerstoff und den Elementen der Gruppe 14 Ursache für eine starke Zunahme der Bindungspolarität und damit sehr reaktiven E=O- bzw. $^{+}E–O^{–}$-Bindungen, die häufig Zersetzung unter Öffnung der Element-Sauerstoff-Doppelbindungen induziert. So gibt es zwar einige Verbindungen mit formaler E=X-Doppelbindung (E = Si, Ge, Sn, Pb; X = S, Se, Te),[282-284] doch Verbindungen mit Sauerstoff sind rar.[285] Im Jahr 2012 wurde von Matsuo, Tamao *et al.* die Synthese des stabilen Germanons $(Eind)_2Ge=O$ (Eind = 1,1,3,3,5,5,7,7-octaethyl-s-hydrindacen-4-yl), des ersten isolierten „schweren Ketons“ (heavy ketone) mit terminalen Sauerstoff, beschrieben.[286] Auch die schwereren Pniktogen- und Chalkogensauerstoffverbindungen aggregieren. So ist in den Gruppen ein qualitativer Strukturwechsel der Arylelementsauerstoffverbindungen beim Übergang von der vierten zur fünften Periode zu beobachten (siehe Abbildung 8).[287,288] Während beispielsweise Ph_3PO und Ph_3AsO als Monomere vorliegen,[111] liegt $(Ph_3SbO)_2$ als kristallines, asymmetrisches Dimer[272,273] oder amorphes Polymer $(Ph_3SbO)_n$ vor,[274] wohingegen von Bismut nur die polymere Form $(Ph_3BiO)_n$ bekannt ist.[275]

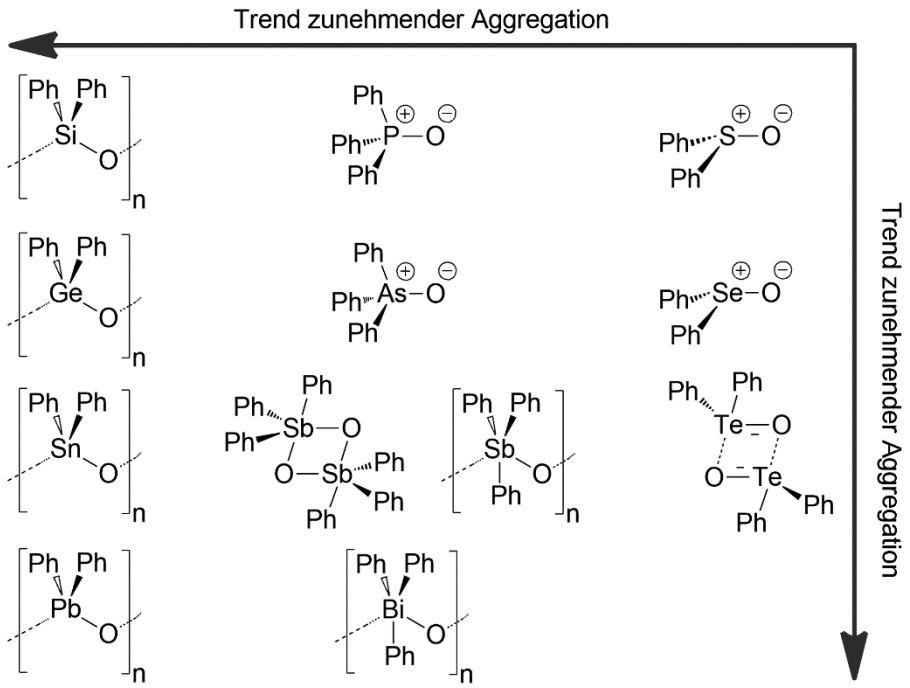


Abbildung 8: Phenylelementoxide der 4., 5. und 6. Hauptgruppe und ihre Tendenz zur Aggregation.

Um der Aggregation entgegenzuwirken, haben sich unterschiedliche Strategien etabliert. Reaktive Verbindungen lassen sich durch sterisch anspruchsvolle Reste am Metallatom kinetisch stabilisieren, und ihre Sauerstoffverbindungen deaggregieren. $(Ph_2SiO)_n$,[289] $(Ph_2GeO)_n$[290] und $(Ph_2SnO)_n$[291] besitzen polymere Strukturen, während analoge Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten als Dimer $(Mes_2SiO)_2$,[292,293] Monomer $(Eind)_2Ge{=}O$[286] und Trimer $(^tBu_2SnO)_3$ vorliegen.[294,295] Bei den Pniktogenoxiden des Antimons und Bismuts sind die dimeren Verbindungen $[(2\text{-}MeOC_6H_4)_3SbO]_2$[296] und $[(2\text{-}MeOC_6H_4)_3BiO]_2$[275] bekannt. Eine weitere Strategie, der Aggregation entgegenzuwirken, besteht in der thermischen Stabilisierung der Elementoxide. Durch den Einsatz zusätzlicher Lewis-Basen, wie N-heterozyklische Carbene, konnten monomere E=O-Doppelbindungsspezies (E= Si, Ge) erhalten werden.[297-300] Eine andere Möglichkeit besteht in der thermischen Stabilisierung der Elementoxide durch intramolekular koordinierende Pinzetten-Liganden, mit deren Hilfe es gelang, Sn(II)O und Pb(II)O, die schwereren Homologen von Kohlenstoffmonoxid, zu isolieren.[301] Ebenfalls lassen sich die dimeren E(III)-Verbindungen $(ArEO)_2$ (E = Sb, Bi, Ar = 2,6-$(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$, 2,6-$[MeN(CH_2CH_2)_2NCH_2]_2C_6H_3$) durch Pinzetten-Liganden stabilisieren (siehe Schema 13).[302-304] Abbildung 9 zeigt zwei Beispiele zur Stabilisierung von Si=O-Doppelbindungspezies durch N-Donoren und der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ (abgebildet sind nur die in der jeweiligen Literatur angegeben Resonanzstrukturen, **47**, **48a**, **48b**),[305,306] zudem ist die

Umsetzung des Dimers $[2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3SbO]_2$ mit der Lewis-Säure CO_2 zum mononuklearen Carbonat $2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3SbCO_3$ abgebildet (siehe Abbildung 9, **50**).[302]

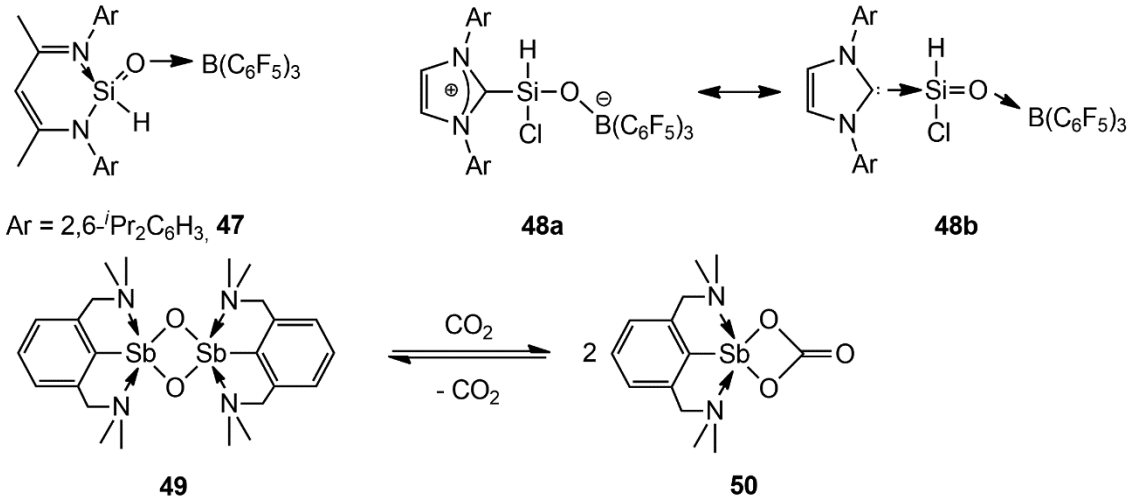
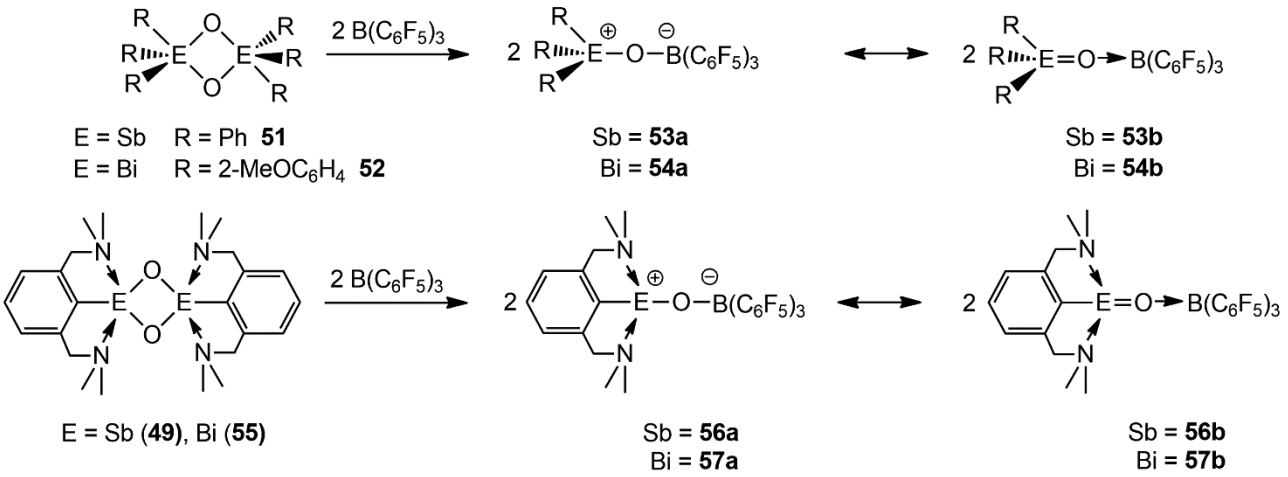


Abbildung 9: Beispiele isolierter Si=O Spezies (oben) und Deaggregation eines Sb(III)-Oxids (unten).

Eine zentrale Fragestellung der vorliegenden Arbeit war, ob sich aggregierte *p*-Blockelementoxide mit starken Lewis-Säuren, wie $B(C_6F_5)_3$, deaggregieren und stabilisieren lassen. Dazu wurde sich zunächst auf die literaturbekannten dimeren Antimon- und Bismutoxide (siehe Schema 13, **51**, **52**) beschränkt, um systematisch die Synthesestrategie auf andere Elementoxide und höher aggregierte Verbindungen anwenden zu können.



Schema 13: Lewis-Säure induzierte Deaggregation von dimeren Sb- und Bi-Oxiden.

In Anlehnung an die Diskussion zwischen Krossing und Frenking[307-309] war es zusätzlich ein Ziel, die Bindungssituation der Produkte (siehe Schema 13, **53**, **54**, **56**, **57**) zu untersuchen, um Aussagen

über die Relevanz der Resonanzstrukturen treffen zu können. Bindungspfeile „→“, welche vom Liganden (Donor D) zum Zentralatom (Akzeptor A) D→A zeigen, haben sich seit der Gründung der Koordinationschemie von Nebengruppenverbindungen (Ende des 19. Jahrhunderts)[310] lange etabliert und werden inzwischen auch häufiger zur Beschreibung von Hauptgruppenverbindungen verwendet.[307] In einem Aufsatz von Himmel, Krossing und Schnepf mit dem Titel: „Dative Bindungen bei Hauptgruppenelementverbindungen: ein Plädoyer für weniger Pfeile“ kritisieren die Autoren den übermäßigen Einsatz von Bindungspfeilen in den Lewisstrukturen und die teilweise einseitige Betrachtung von Hauptgruppenelementverbindungen durch diese. Sie plädieren, sofern sinnvoll und ausreichend, für die konventionelle Beschreibung der Verbindungen durch Lewisformeln mit dem Bindungsstrich und Formalladungen $^{+}D—A^{-}$ (siehe Abbildung 10).[307] Dabei sei nochmals erwähnt (siehe Kapitel 1.3.2), dass Donor-Akzeptor-Bindungen entweder ionisch, kovalent oder polar-kovalent sind, und Strukturformeln möglichst repräsentativ die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindung beschreiben sollten.

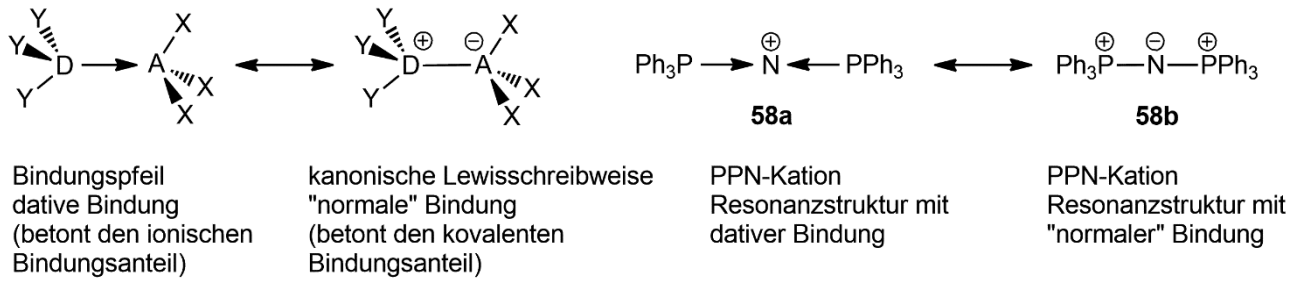


Abbildung 10: Resonanzstrukturen: Donor-Akzeptor-Verbindungen (links) und das PPN-Kation (rechts).

Als wesentliches Unterscheidungsmerkmal zwischen einer dativen und der typischen kovalenten Bindung wurde in einem Artikel von Haaland deren Bindungsbruch angesehen.[311] Bindungen, welche sich homolytisch (z.B. $H_3C—CH_3$ zerfällt zu zwei $^{\bullet}CH_3$-Radikalen) spalten, umfassen kovalente, ionische Bindungen sowie Bindungen mittlerer Polarität und wurden von Haaland als „normale“ Bindungen bezeichnet. Im Unterschied erfolgt bei dativen Bindungen der Bindungsbruch heterolytisch (z.B. $H_3N→BH_3$ zerfällt zu H_3N und BH_3). Die wesentlichen Charakteristika von „normalen“ Bindungen sind die hohen Dissoziationsenthalpien und geringe Bindungsabstände, wohingegen bei den dativen Bindungen geringe Dissoziationsenthalpien, lange Bindungsabstände und relativ geringe Ladungsübertragungen vom Donor auf den Akzeptor charakteristisch sind. So merkten Krossing *et al.* an, dass nicht alle diese Kriterien bei Verwendung des Bindungspfeils erfüllt sind.[307] Beispielsweise hat die dative Schreibweise bei der Si(0)-Verbindung L_2Si_2 (L = N-heterozyklisches Carben) ihre Berechtigung,[312] allerdings ist die berechnete Si-C-

Bindungsenergie von 169 kJ•mol^{-1} beachtlich, sodass die zwitterionische Betrachtungsweise, mit negativer Formalladung am Silizium und positiver auf dem Liganden, auch Beachtung finden sollte.[307] Im Zuge der Einführung von Carbonen L→C←L als divalente C(0)-Verbindungsklasse mit zwei freien Elektronenpaaren am Kohlenstoff im Jahr 2006[313] wurde ebenfalls das dazu isoelektronische und schon lang bekannte PPN-Kation $[N(PPh_3)_2]^+$ zum N^+ stabilisierten $Ph_3P{\rightarrow}N^+{\leftarrow}PPh_3$ umgedeutet (siehe Abbildung 10, **58a**, **58b**).[314,315] Diese Darstellungsweise erachteten Krossing *et al*. als „*grotesk*“, da die P—N-Bindungen weder schwach noch lang sind, und damit nach Haaland nicht das Kriterium für eine dative Bindung erfüllen. Zudem wird durch die Schreibweise des PPN-Kations mit Bindungspfeilen die Verbindung chemisch und physikalisch nicht adäquat beschrieben.[309] So beträgt die berechnete Ladung des Stickstoffatoms $q(N^+) = -1.38$ e,[314] und das starke Nukleophil F^- addiert eher an Phosphor als an Stickstoff.[307] Beide Beobachtungen stehen im Einklang mit der klassischen zwitterionischen Schreibweise des PPN-Kations als $Ph_3{}^+P{-}N^-{-}P^+Ph_3$ (siehe Abbildung 10), zumal diese Form auch die höhere Elektronegativität von Stickstoff gegenüber Phosphor widerspiegelt. Frenking entgegnete darauf, indem er argumentierte, dass dative Bindungen „*durchaus sehr stark sein, kurze interatomare Abstände aufweisen und mit einer hohen Ladungsübertragung verbunden sein*“ können.[308] Ebenfalls ist das Kriterium der homolytischen und heterolytischen Bindungsspaltung zur Unterscheidung zwischen dativer und normaler Bindung nicht ausreichend, sofern neben der Hinbindung auch Rückbindung zwischen Donor und Akzeptor stattfindet.[316] Frenking legitimiert die dative Schreibweise des PPN-Kations aufgrund intensiver theoretischer Bindungsstudien einer σ-Hinbindung $Ph_3P{\rightarrow}N^+{\leftarrow}PPh_3$ sowie der π-Rückbindung $Ph_3P{\leftarrow}N^+{\rightarrow}PPh_3$.[308]

Im Kontext der Diskussion wurden noch weitere Artikel veröffentlicht.[316-320] Mebs und Beckmann veröffentlichten kürzlich eine theoretische Studie zu 36 Donor-Akzeptor-Komplexen der Form X_3ADY_3 (A = B, Al; D = N, P; X, Y = H, Me, Cl) und stellten heraus, dass der kovalente und ionische Bindungsanteil in den Komplexen mit den Elektronegativitätsdifferenzen *EN* zwischen Donoratom D und Akzeptoratom A korreliert (BP ($\Delta EN = 0.15$) < AlP ($\Delta EN = 0.58$) < BN ($\Delta EN = 1.00$) < AlN ($\Delta EN = 1.43$)).[318] In den Phosphinoboranen ist der kovalente Bindungsanteil am stärksten und in den Aminoalanen am schwächsten ausgeprägt, wohingegen der ionische Anteil im letzteren Fall am stärksten ist. Die Autoren empfehlen zur Darstellung der Verbindungen jeweils zwei Resonanzstrukturen zu verwenden, die dative Resonanzstruktur, um die ionischen Bindungsanteile und die Lewis-Struktur mit Formalladungen, um die kovalenten Bindungsanteile zu präsentieren. Sollte nur eine Resonanzstruktur verwendet werden, so müssten die Phosphinoborane eher mit der klassischen Lewisformel $X_3{}^-B{-}P^+Y_3$ und die Aminoalane mit der dativen Schreibweise $X_3Al{\leftarrow}NY_3$ dargestellt werden.

3.1.2 Lewis-acid induced disaggregation of dimeric arylantimony oxides

In dieser Arbeit wurde 2,6-$(Me_2NCH_2)_2C_6H_3SbOB(C_6F_5)_3$ erstmals von Tomáš Svoboda, $Ph_3SbOB(C_6F_5)_3$ von Maren Wehrhahn und $Ph_3AsOB(C_6F_5)_3$ von mir dargestellt. Ich war zuständig für die Entwicklung reproduzierbarer Versuchsvorschriften sowie für die Charakterisierung der drei Verbindungen und schrieb den experimentellen Teil der Arbeit. Dr. Elena Rychagova und Prof. Dr. Sergey Ketkov führten die quantenchemischen Berechnungen der Arbeit durch und Prof. Dr. Ketkov schrieb den theoretischen Teil dieser Arbeit. Dr. Enno Lork war zuständig für das Lösen der Kristallstrukturen. Prof. Dr. Libor Dostál und Prof. Dr. Jens Beckmann waren für die Ideenentwicklung und Planung des Projekts verantwortlich. Prof. Dr. Beckmann schrieb das Manuskript dieser Arbeit.

Eigenanteil in Prozent: Konzept und Design der Experimente (ca. 50 %), experimentelle Arbeit (ca. 50 %), Charakterisierung der Verbindungen (100 %), Erstellen der Abbildungen und Schemata (ca. 10%), Erstellen des Manuskripts (ca. 15 %).

Diese Arbeit wurde in *Chemical Communication* am 23.02.2015 online veröffentlicht.

Kather, R.; Svoboda, T.; Wehrhahn, M.; Rychagova, E.; Lork, E.; Dostál, L.; Ketkov, S.; Beckmann, J. *Chem. Commun*. **2015**, *51*, 5932−5935.

DOI: 10.1039/C5CC00738K

The pdf-document of this publication is not displayed due to copyright reasons. The publication can be accessed at:

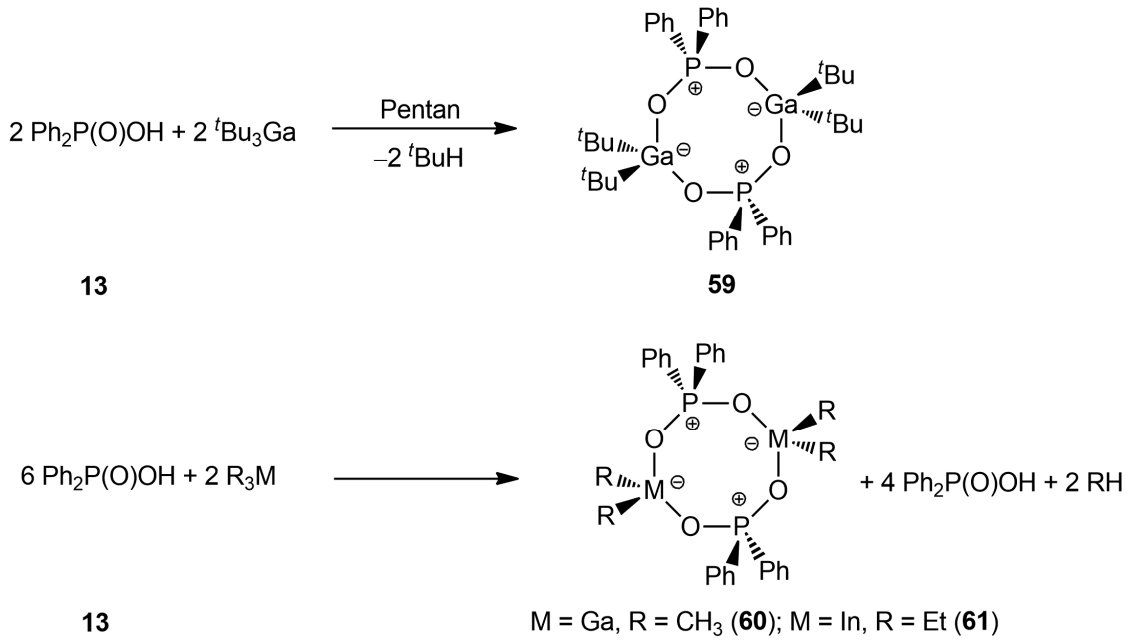
http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cc/c5cc00738k#!divAbstract

DOI: 10.1039/C5CC00738K

3.2 Erhöhung der Brønsted-Azidität von $Ph_2P(O)OH$ durch $B(C_6F_5)_3$

3.2.1 Einleitung

Die Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ bildet mit den Triphenylpniktogenoxiden Ph_3EO (E = P, As, Sb) Addukte der Form $Ph_3EOB(C_6F_5)_3$, wobei die Addukte mit E = As, Sb in der ersten Veröffentlichung (siehe Kapitel 3.1.2) vorgestellt wurden. Beckett *et al.* synthetisierten die Phosphorverbindung $Ph_3POB(C_6F_5)_3$.[247] Es ist bekannt, dass $B(C_6F_5)_3$ die Azidität von Brønsted-Säuren stark erhöhen kann (siehe Kapitel 1.4), und es galt in diesem Projekt herauszufinden ob $B(C_6F_5)_3$ auch die Azidität der Diphenylpniktogensäure $Ph_2P(O)(OH)$ signifikant verstärken kann. In Rahmen früherer Arbeiten wurde gezeigt, dass bei der Umsetzung von $Ph_2P(O)(OH)$ mit den Lewis-Säuren Me_3Ga und $^tBu_3Ga$ unter Abspaltung von Me_3H bzw. $^tBu_3H$ die achtgliedrigen Ringe $[Ph_2POGa(^tBu)_2O]_2$ (**59**) und $[Ph_2POGa(Me)_2O]_2$ (**60**) gebildet werden (siehe Schema 14).[321-323]



Schema 14: Reaktionen von $Ph_2P(O)OH$ mit Lewis-Säuren.

Analog sind auch Beispiele für die Elemente Indium $[Ph_2POIn(Et)_2O]_2$ (**61**),[321] $[Ph_2POIn(Me)_2O]_2$;[324] Aluminium $[Ph_2POAl(Me)_2O]_2$,[323,325] $[Ph_2POAl(Cl)_2O]_2$,[326] $[Ph_2POAl(Cl)(Me)O]_2$[327] und Bor $[Ph_2POB(Et)_2O]_2$, $[Ph_2POB(C_8H_{14})O]_2$, $[PhHPOB(Et)_2O]_2$, $[PhHPOB(C_8H_{14})O]_2$ bekannt (siehe Abbildung 11, **62-65**).[328,329] Die Verbindung $[Ph_2POB(Et)_2O]_2$ (**62**) lässt sich aus reinem Triethylboran, Diphenylphosphinsäure und katalytischen Mengen an Diethyl(pivaloyloxy)boran mit einer Ausbeute von 91 % darstellen.[328]

Kryoskopische Messungen ergaben in Benzol einen Assoziationsgrad von 1.25 für **62** und von 2 für die Verbindungen **63-65** (siehe Abbildung 11).[329] Auch NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen für die Verbindung **62** auf ein Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Form in Lösung schließen. In Benzol-d_6 wurde für den Boraphosphinatring **62** im ^{11}B-NMR-Spektrum ein breites Signal bei δ = 12 ppm ($\omega_{1/2}$ = 950 Hz) mit einer kleinen Schulter bei δ = 53 ppm ($\omega_{1/2}$ = 200 Hz) beobachtet, die bei etwa 75 °C verschwindet.[329] Für die Verbindungen **63-65** wurde jeweils nur ein Signal im ^{11}B-NMR-Spektrum registriert.[329]

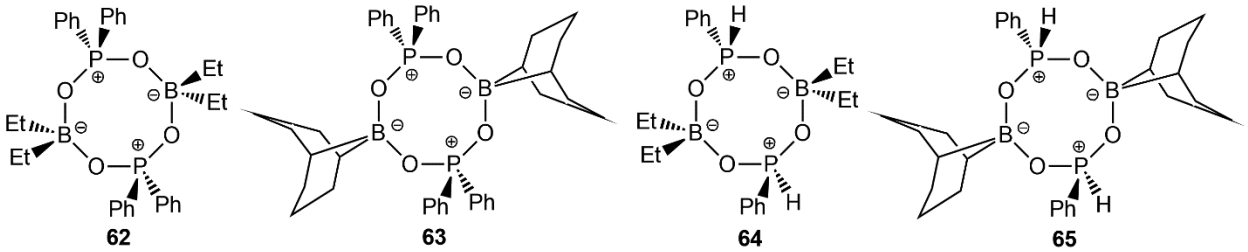


Abbildung 11: Literaturbekannte Boraphosphinatverbindungen mit $[POBO]_2$-Ringen.

Für die Boraphosphinatringe **62** und **65** konnten Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden. Im Festkörper liegen die Phosphor- und Boratome jeweils verzerrt tetraedrisch vor, und der Rumpf der Moleküle wird jeweils von einen $[POBO]_2$-Achtring gebildet (siehe Abbildung 12).[329] Dabei liegt der Molekülverband der Verbindung $[Ph_2POB(Et)_2O]_2$ (**62**) in der Wannenform vor (siehe Abbildung 12, linke Struktur), wohingegen sich die Verbindung $[PhHPOB(C_8H_{14})O]_2$ (**65**) in der Halbsessel-Konformation befindet (siehe Abbildung 12, rechte Struktur).[329] Während der Boraphosphinatring **65** in Lösung aus einem *cis*/*trans*-Gemisch im Verhältnis 1:3 besteht, konnte im Festkörper nur die Struktur des thermodynamisch stabileren trans-Isomers beobachtet werden (siehe Abbildung 12, rechte Struktur).[329]

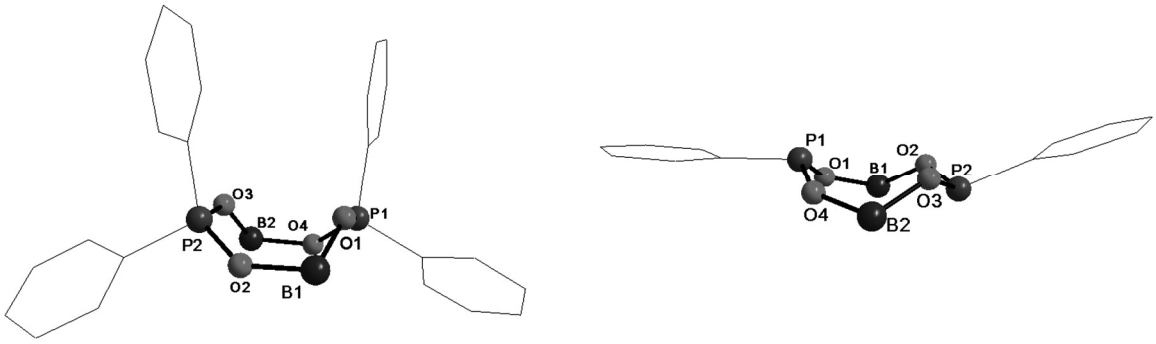


Abbildung 12: Auszug aus den Röntgenstrukturen der Verbindungen **62** (links) und **65** (rechts).

3.2.2 Increasing the Brønsted acidity of Ph_2PO_2H by the Lewis acid $B(C_6F_5)_3$. Formation of an eight-membered boraphosphinate ring $[Ph_2POB(C_6F_5)_2O]_2$

In dieser Arbeit wurden sämtliche Verbindungen von mir synthetisiert und fast vollständig charakterisiert. Zudem schrieb ich den experimentellen Teil dieser Arbeit. Dr. Paula Sanz Camacho, Prof. Dr. Sharon E. Ashbrook und Prof. Dr. J. Derek Woollins von der University of St. Andrews lieferten zu der Verbindung $[Me_2Sn(OPPh_2O)_2SnMe_2][HOB(C_6F_5)_3]_2$ die ^{119}Sn- und ^{31}P-Festkörper NMR-Spektren. Dr. Lars Robben führte die Pulverdiffraktometriemessungen durch. Dr. Enno Lork war zuständig für das Lösen der Kristallstrukturen. Dr. Elena Rychagova und Prof. Dr. Sergey Ketkov führten die quatenchemischen Berechnungen durch und Prof. Dr. Ketkov schrieb den theoretischen Teil der Arbeit. Prof. Dr. Jens Beckmann war für die Ideenentwicklung und Planung des Projekts verantwortlich und schrieb das Manuskript dieser Arbeit.

Eigenanteil in Prozent: Konzept und Design der Experimente (ca. 80 %), experimentelle Arbeit (100 %), Charakterisierung der Verbindungen (ca. 90 %), Erstellen der Abbildungen und Schemata (ca. 20%), Erstellen des Manuskripts (ca. 15 %).

Diese Arbeit wurde in *Chemical Communication* am 05.08.2016 online veröffentlicht.

Kather, R.; Rychagova, E.; Camacho, P. S.; Ashbrook, S. E.; Woolins, J. D.; Robben, L.; Lork, E.; Ketkov, S.; Beckmann, J. *Chem. Commun*. **2016**, *52*, 10992−10995.

DOI: 10.1039/C6CC06102H

The pdf-document of this publication is not displayed due to copyright reasons. The publication can be accessed at:

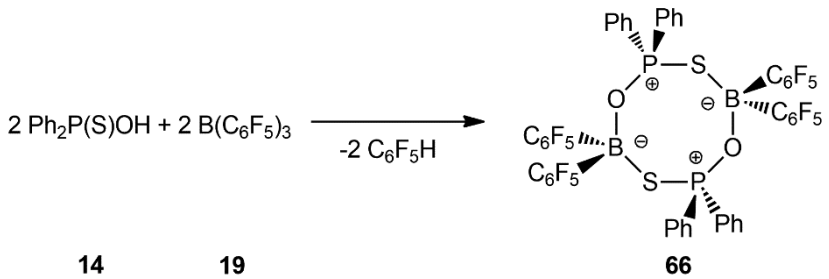
http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/cc/c6cc06102h#!divAbstract

DOI: 10.1039/C6CC06102H

3.3 Synthese und Struktur von [Na(15-Krone-5)][$Ph_2P(S)OB(C_6F_5)_3$] und [Na(15-Krone-5)$_2$][$Ph_2P(S)O\cdots HO(S)PPh_2$]

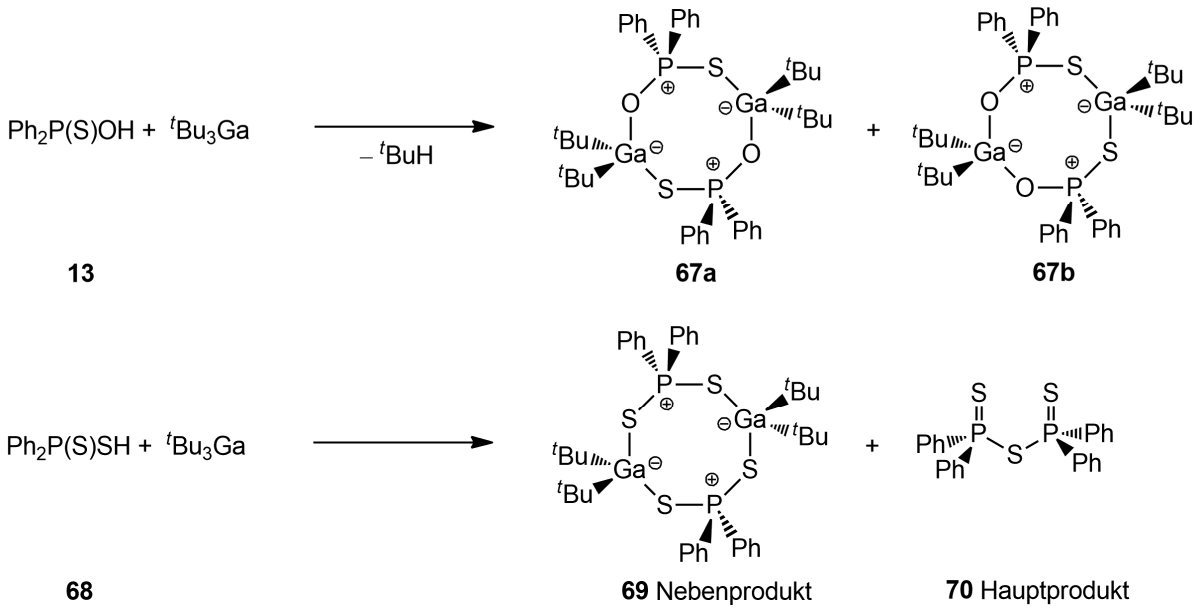
3.3.1 Einleitung

Bezugnehmend auf die vorherige Veröffentlichung (siehe Kapitel 3.2.2), in der die Umsetzung von $Ph_2P(O)(OH)$ mit $B(C_6F_5)_3$ und die Bildung des achtgliedrigen Boraphosphinatrings $[Ph_2POB(C_6F_5)_2O]_2$ beschrieben wurde, sollte in diesem Projekt herausgefunden werden, ob analog bei der Umsetzung von $Ph_2P(S)(OH)$ mit $B(C_6F_5)_3$ der Ring $[Ph_2POB(C_6F_5)_2S]_2$ gebildet werden kann (siehe Schema 15, **66**).



Schema 15: Versuch der Synthese von $[Ph_2POB(C_6F_5)_2S]_2$ (**66**).

Barron *et al.* gelang die Synthese der Verbindung $[Ph_2POB(^tBu)_2S]_2$ (anti **67a**, syn **67b**) bei der Reaktion von $Ph_2P(S)(OH)$ mit $Ga(^tBu)_3$.[322] Mit der Dithiophosphinsäure (**68**) hat sich dagegen kaum das Produkt $[Ph_2POB(^tBu)_2S]_2$ (**69**), sondern $[Ph_2P(S)S]_2$ (**70**) gebildet (siehe Schema 16).[322]



Schema 16: Umsetzung von $Ph_2P(S)OH$ (**13**) und $Ph_2P(S)SH$ (**68**) mit $^tBu_3Ga$.

3.3.2 Synthesis and structure of [Na(15-crown-5)][$Ph_2P(S)OB(C_6F_5)_3$] and [$Na(15\text{-crown-5})_2$][$Ph_2P(S)O\cdots HO(S)PPh_2$]

In dieser Arbeit wurden beide Verbindungen von mir synthetisiert und charakterisiert. Ich schrieb zusammen mit Prof. Dr. Beckmann das Manuskript dieser Arbeit. Dr. Enno Lork war zuständig für das Lösen der Kristallstrukturen. Dr. Ciprian-Ionuţ Raţ war sowohl bei der Umsetzung dieser Arbeit als auch der Aufnahme der analytischen Daten behilflich. Prof. Dr. Christian Silvestru und Prof. Dr. Jens Beckmann waren für die Ideenentwicklung und Planung des Projekts verantwortlich.

Eigenanteil in Prozent: Konzept und Design der Experimente (ca. 90 %), experimentelle Arbeit (100 %), Charakterisierung der Verbindungen (100 %), Erstellen der Abbildungen und Schemata (ca. 60%), Erstellen des Manuskripts (ca. 70 %).

Diese Arbeit wurde in *Main Group Metal Chemistry* am 29.04.2017 online veröffentlicht.

Kather, R.; Lork, E.; Raţ, C.-I.; Silvestru, C.; Beckmann, J. *Main Group Met. Chem.* **2017**, *40*, 47-51.

DOI: 10.1515/mgmc-2017-0016

The pdf-document of this publication is not displayed due to copyright reasons. The publication can be accessed at:

https://www.degruyter.com/view/j/mgmc.2017.40.issue-1-2/mgmc-2017-0016/mgmc-2017-0016.xml

DOI: 10.1515/mgmc-2017-0016

3.4 Synthese und Struktur von [*t*-$Bu_2Sn(OH)OPPh_2O]_2$

3.4.1 Einleitung

In der zweiten Veröffentlichung (siehe Kapitel 3.2.2) konnte gezeigt werden, dass die starke Säure $Ph_2P(OH)OB(C_6F_5)_3$ das polymere $(Me_2SnO)_n$, unter Ausbildung des achtgliedrigen Rings $[Me_2Sn(OPPh_2O)_2SnMe_2][HOB(C_6F_5)_3]_2$, protoniert. In diesem Zusammenhang sollte in diesem Projekt auch die Reaktivität von $Ph_2P(OH)OB(C_6F_5)_3$ gegenüber $(^tBuSnO)_3$ untersucht werden.

3.4.2 Synthesis and structure of the dimeric diorganotinhydroxyphosphinate [*t*-$Bu_2Sn(OH)OPPh_2O)]_2$

In dieser Arbeit wurde die beschriebene Verbindung von mir synthetisiert und charakterisiert. Ich schrieb zusammen mit Prof. Dr. Beckmann das Manuskript. Dr. Enno Lork war zuständig für das Lösen der Kristallstruktur. Prof. Dr. Jens Beckmann war für die Ideenentwicklung und Planung des Projekts verantwortlich.

Eigenanteil in Prozent: Konzept und Design der Experimente (ca. 90 %), experimentelle Arbeit (100 %), Charakterisierung der Verbindungen (100 %), Erstellen der Abbildungen und Schemata (ca. 50%), Erstellen des Manuskripts (ca. 50 %).

Diese Arbeit wurde in *Main Group Metal Chemistry* am 29.04.2017 online veröffentlicht.

Kather, R.; Lork, E.; Beckmann, J. *Main Group Met. Chem.* **2017**, *40*, 53-55.

DOI: 10.1515/mgmc-2017-0017

The pdf-document of this publication is not displayed due to copyright reasons. The publication can be accessed at:

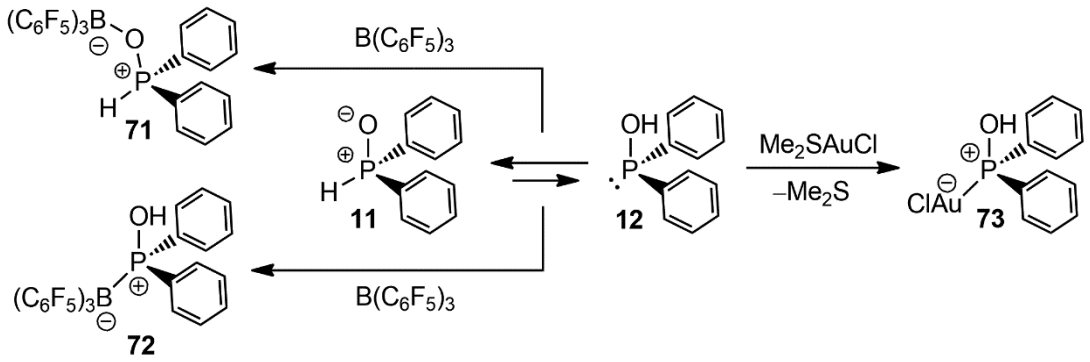
https://www.degruyter.com/view/j/mgmc.2017.40.issue-1-2/mgmc-2017-0017/mgmc-2017-0017.xml

DOI: 10.1515/mgmc-2017-0017

3.5 Synthese und Struktur von $Ph_2(H)POB(C_6F_5)_3$ und des „push-pull“-Komplexes $[\{(C_6F_5)_3BOPPh_2\}Au(tht)]$

3.5.1 Einleitung

In Kapitel 1.2.3 wurde das Gleichgewicht zwischen dem Diphenylphosphanoxid Ph_2PHO (**11**) und seinem Tautomer, dem Hydroxydiphenylphosphan Ph_2POH (**12**) beschrieben und erläutert, dass dieses durch $[(Me_2S)_2AuCl]$ und Bildung von $[(Ph_2POH)AuCl]$ (**73**) zum Hydroxydiphenylphosphan verschoben werden kann (siehe Schema 17).[85,86]



Schema 17: Reaktion von Ph_2PHO mit Me_2SAuCl (Literaturbekannt) und mit $B(C_6F_5)_3$ (Zielsynthese).

In diesem Projekt sollte die Frage beantwortet werden, wie Gold(I)chlorid an das Diphenylphosphanoxid koordiniert, wenn vorher das tautomere Gleichgewicht stärker zum Ph_2PHO (**11**) verschoben wird. Dazu sollte zunächst untersucht werden, wie $B(C_6F_5)_3$ an das Diphenylphosphanoxid koordiniert. Dabei kann Tris(pentafluorphenyl)boran über den Sauerstoff, zu der Verbindung $Ph_2PHOB(C_6F_5)_3$ (**71**) oder über das freie Elektronenpaar zu der Verbindung $Ph_2(HO)PB(C_6F_5)_3$ (**72**), koordinieren (siehe Schema 17). Mit der vermeintlichen Verbindung $Ph_2PHOB(C_6F_5)_3$ (**71**) sollte dann die Umsetzung mit dem Gold(I)chlorid erfolgen.

3.5.2 A Zwitterionic Gold(I) Diphenylphosphane Oxide Complex Stabilized by a Hard Pulling Lewis Acid and a Soft Pushing Lewis Base

In dieser Arbeit wurden die beschriebenen Verbindungen von mir synthetisiert und charakterisiert. Ich schrieb den experimentellen Teil dieser Arbeit. Dr. Enno Lork war zuständig für das Lösen der Kristallstrukturen. Prof. Dr. Jens Beckmann war für die Ideenentwicklung und Planung des Projekts verantwortlich. Prof. Dr. Beckmann schrieb das Manuskript dieser Arbeit.

Eigenanteil in Prozent: Konzept und Design der Experimente (ca. 80 %), experimentelle Arbeit (100 %), Charakterisierung der Verbindungen (100 %), Erstellen der Abbildungen und Schemata (ca. 20%), Erstellen des Manuskripts (ca. 20 %).

Diese Arbeit wurde in *European Journal of Inorganic Chemistry* am 23.05.2017 online veröffentlicht.

Kather, R.; Lork, E.; Beckmann, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2595-2599.

DOI: 10.1002/ejic.201700220

The pdf-document of this publication is not displayed due to copyright reasons. The publication can be accessed at:

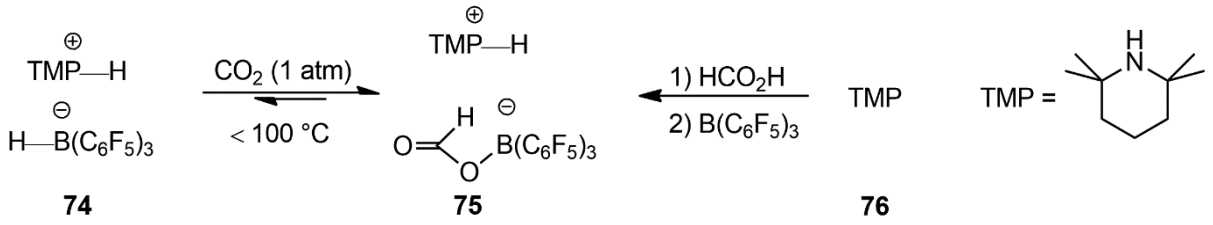
http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.201700220/abstract

DOI: 10.1002/ejic.201700220

3.6 Stabile Boran-Addukte von Alkoholaten und Carboxylaten

3.6.1 Einleitung

Im Kapitel 1.4 wurden eine Vielzahl von literaturbekannten Lewis-Addukten zwischen $B(C_6F_5)_3$ und unterschiedlichen Lewis-Basen genannt und außerdem aufgezeigt, dass $B(C_6F_5)_3$ die Brønsted-Azidität von Alkoholen und Carbonsäuren signifikant erhöhen kann und die Addukte Anwendungen in der chemischen Synthese finden.[163,252,265] Zudem haben sich Boran-Verbindungen als sehr nützlich in der frustrierten Lewis-Paar-Chemie (FLP)[233] bei der metallfreien Hydrierung unterschiedlicher Substanzklassen (z.B. Carbonyle, Imine und Nitrile) erwiesen.[330-335] Ashley, O`Hare *et al.* konnten zeigen, dass sich CO_2 metallfrei mit $[TMPH][HB(C_6F_5)_3]$ (**74**) zum Formiat-Addukt $[TMPH][HCO_2B(C_6F_5)_3]$ (**75**) reduzieren lässt (siehe Schema 18; TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin).[330] Ebenfalls lässt sich die Verbindung **75** durch direkte Reaktion von TMP (**76**) mit Ameisensäure und $B(C_6F_5)_3$ erhalten (siehe Schema 18).[330] Durch Disproportionierung zerfällt **75** teilweise wieder zu CO_2 und dem Methanolat-Addukt $[TMPH][H_3COB(C_6F_5)_3]$.[330]



Schema 18: Metallfreie Hydrierung von CO_2.

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung von geläufigen Alkoholat- und Carboxylataddukten mit $B(C_6F_5)_3$, dessen Derivate bereits teilweise Anwendungen als Brønsted-Säure oder in der FLP-Chemie gefunden haben. Zum besseren Verständnis sollten die erhaltenen Verbindungen spektroskopisch und kristallografisch untersucht werden.

3.6.2 Stable Borane Adducts of Alcoholates and Carboxylates

In dieser Arbeit wurden die beschriebenen Verbindungen von mir synthetisiert und charakterisiert. Ich schrieb den experimentellen Teil und zusammen mit Prof. Dr. Jens Beckmann das Manuskript dieser Arbeit. Dr. Enno Lork war zuständig für das Lösen der Kristallstrukturen. Prof. Dr. Jens Beckmann und Dr. Matthias Vogt waren für die Ideenentwicklung und Planung des Projekts verantwortlich.

Eigenanteil in Prozent: Konzept und Design der Experimente (ca. 80 %), experimentelle Arbeit (100 %), Charakterisierung der Verbindungen (100 %), Erstellen der Abbildungen und Schemata (ca. 50%), Erstellen des Manuskripts (ca. 50 %).

Diese Arbeit wurde in *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* am 05.04.2017 online veröffentlicht.

Kather, R.; Lork, E.; Vogt, M.; Beckmann, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 636-641.

DOI: 10.1002/zaac.201700058

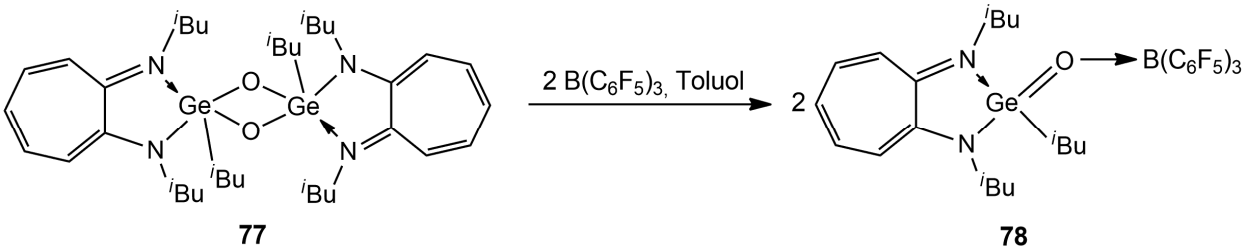
The pdf-document of this publication is not displayed due to copyright reasons. The publication can be accessed at:

http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/zaac.201700058/abstract

DOI: 10.1002/zaac.201700058

4. Zusammenfassung und Ausblick

Der Hauptteil dieser kumulativen Arbeit befasst sich mit Lewis-Addukten zwischen der Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran und sauerstoffatomhaltigen Lewis-Basen. Es wurde gezeigt, dass sich die dimeren Sb(III)- und Sb(V)-Oxide $[2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3SbO]_2$ bzw. $(Ph_3SbO)_2$ mit Hilfe von $B(C_6F_5)_3$ zu $2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3SbOB(C_6F_5)_3$ und $Ph_3SbOB(C_6F_5)_3$ deaggregieren lassen. Umsetzungen mit den Bismutverbindungen $[2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3BiO]_2$ bzw. $[(2\text{-}MeOC_6H_4)_3BiO]_2$ führten nicht zu analogen Resultaten (Publikation 1, Kapitel 3.1.2). Hier sollte zukünftig nach geeigneten dimeren Elementoxiden der vierten und sechsten Hauptgruppe gesucht werden. Nach unserer Veröffentlichung gelang Nagendra *et al.* 2016 die Synthese des stabilen Germanon-Komplexes aus dem dimeren Germaniumoxid $[\{(i\text{-}Bu)_2(ATI)Ge(i\text{-}Pr)(\mu\text{-}O)\}_2]$ (ATI = Aminotroponiminat) mit $B(C_6F_5)_3$ (siehe Schema 19, **78**).[336]



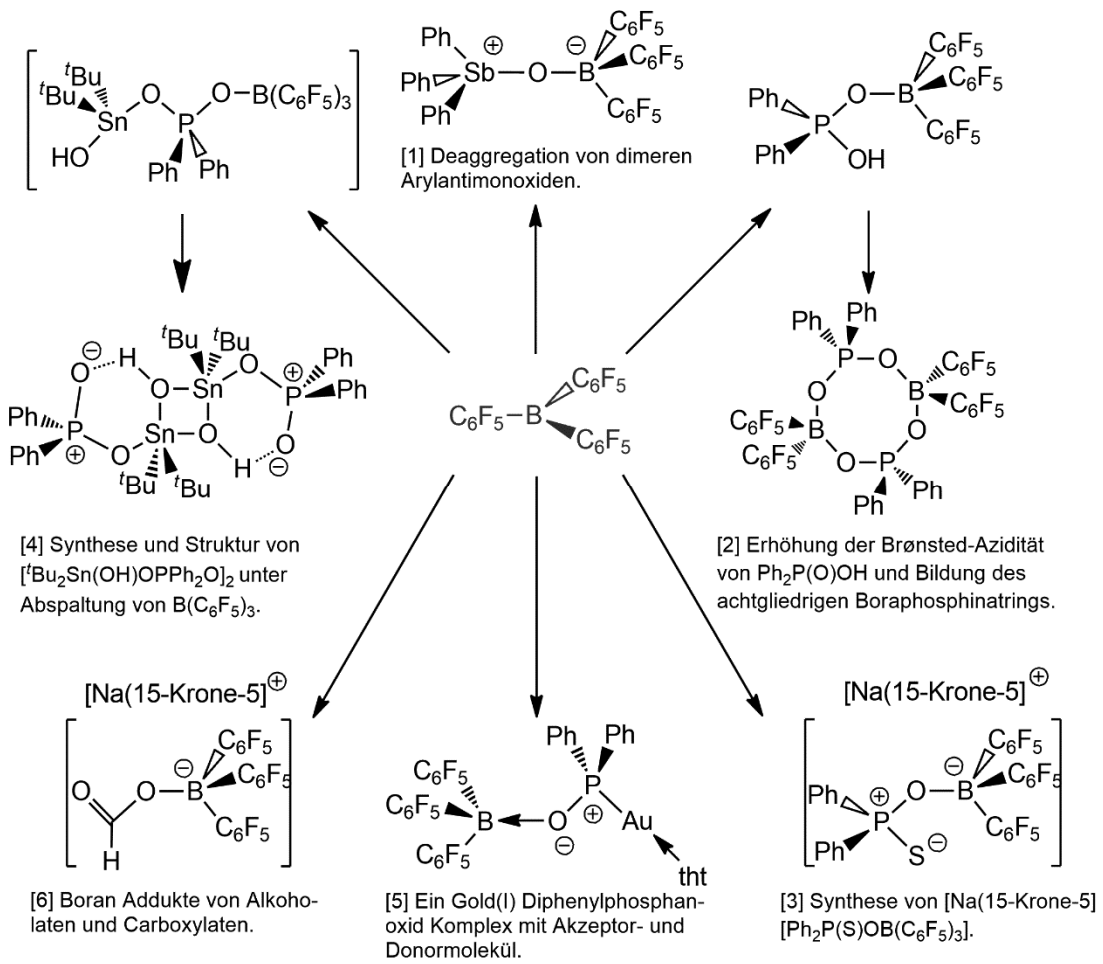
Schema 19: Synthese eines stabilisierten Germanon-Komplexes.

Im nächsten Projekt (Publikation 2, Kapitel 3.2.2) beschrieben wir die signifikante Erhöhung der Brønsted-Azidität von $Ph_2P(O)OH$ durch $B(C_6F_5)_3$ unter Ausbildung des Lewis-Addukts $Ph_2(HO)POB(C_6F_5)_3$. Quantenchemische Berechnungen in der Gasphase ergaben für $Ph_2(HO)POB(C_6F_5)_3$ eine höhere Azidität als für die der stark sauren Trifluormethansulfonsäure CF_3SO_3H und in Acetonitril-Lösung einen $pK_{s(MeCN)}$-Wert von 9.4, der vergleichbar ist mit der von HCl ($pK_s(HCl)_{(MeCN)}$ = 8.5). Bedingt durch die hohe Azidität ist $Ph_2(HO)POB(C_6F_5)_3$ bei Raumtemperatur in Lösung nur für zwei Stunden stabil und zerfällt unter Abspaltung von C_6F_5H zum achtgliedrigen Boraphosphinatring $[Ph_2POB(C_6F_5)_2O]_2$. Trotz der kurzen Beständigkeit von $Ph_2(HO)POB(C_6F_5)_3$ konnte die Nützlichkeit als Brønsted-Säure belegt werden. Mit Ph_4Sn bildet sich unter Abspaltung von PhH das Produkt $Ph_3SnOPPh_2OB(C_6F_5)_3$. Die Umsetzung mit dem polymeren $(Me_2SnO)_2$ ergab den achtgliedrigen Heterozyklus $[Me_2Sn(OPPh_2O)_2SnMe_2]$-$[HOB(C_6F_5)_3]_2$, wohingegen sich bei der Reaktion mit $(^tBu_2SnO)_3$ die dimere Verbindung $[^tBu_2Sn(OH)OPPh_2O)]_2$ bildet (Publikation 4, Kapitel 3.4.2). Zukünftige Studien sollten sich mit der Umsetzung von $B(C_6F_5)_3$ mit weiteren Brønsted-Säuren, wie z.B. $PhP(O)(OH)_2$, Sulfin- und Sulfonsäuren oder Boronsäuren beschäftigen.

Die Umsetzung von $Ph_2P(S)OH$ mit $B(C_6F_5)_3$ führte nicht zur Bildung eines achtgliedrigen Thioboraphosphinatrings $[Ph_2POB(C_6F_5)_2S]_2$. Jedoch konnte durch Umsetzung des Natriumsalzes $Ph_2P(S)ONa$ mit Tris(pentafluorphenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ und 15-Krone-5 der Boratkomplex $[Na(15\text{-Krone-}5)][Ph_2P(S)OB(C_6F_5)_3]$ erhalten werden (Publikation 3, Kapitel 3.3.2).

Mit dem Diphenylphosphanoxid Ph_2PHO bildet $B(C_6F_5)_3$ den Lewis-Komplex $Ph_2(H)POB(C_6F_5)_3$, indem $B(C_6F_5)_3$ über den Sauerstoff koordiniert und nicht über das freie Elektronenpaar des Hydroxydiphenylphosphans Ph_2POH. Durch Umsetzung von $Ph_2(H)POB(C_6F_5)_3$ mit (tht)AuCl bildet sich unter HCl-Abspaltung der „push-pull"-Komplex $[\{(C_6F_5)_3BOPPh_2\}Au(tht)]$ (Publikation 5, Kapitel 3.5.2).

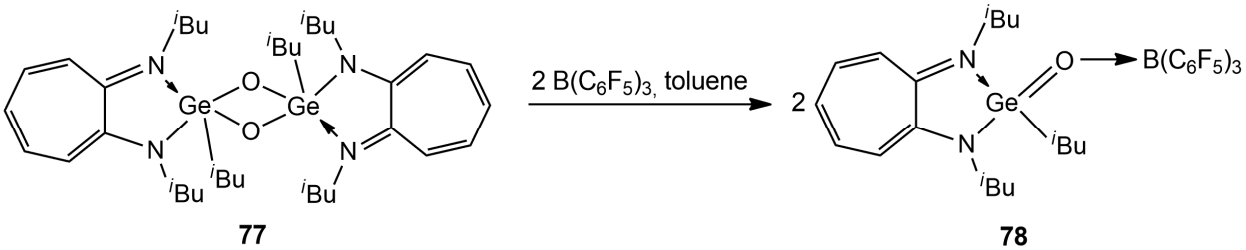
Weiterhin beschrieben wir die Synthese und Struktur von sechs Lewis-Addukten zwischen $B(C_6F_5)_3$ und typischen Alkoholaten bzw. Carboxylaten sowie deren analytische Charakterisierung (Publikation 6, Kapitel 3.6.2).



Schema 20: Zusammenfassung der im Rahmen dieser Promotionsarbeit veröffentlichten Publikationen.

4.1 Conclusion

The main part of this PhD thesis is about Lewis adducts between the Lewis acid tris(pentafluorophenyl)borane and Lewis bases containing oxygen donor atoms. We showed the Lewis acid $B(C_6F_5)_3$ induced disaggregation of the dimeric Sb(III)- and Sb(V)-oxides $[2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3SbO]_2$, $(Ph_3SbO)_2$ under the formation of the monomeric $2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3SbOB(C_6F_5)_3$ and $Ph_3SbOB(C_6F_5)_3$. Analogous reactions of bismuth compounds $[2,6\text{-}(Me_2NCH_2)_2C_6H_3BiO]_2$ and $[(2\text{-}MeOC_6H_4)_3BiO]_2$ failed (Publication 1, Chapter 3.1.2). Further investigations may involve disaggregation of suitable dimeric maingroup fourth and sixth element oxides. Subsequent to our publication the preparation of a stable germanone complex from dimeric $[\{(i\text{-}Bu)_2(ATI)Ge(i\text{-}Pr)(\mu\text{-}O)\}_2]$ (ATI = aminotroponiminate) and $B(C_6F_5)_3$ was described in 2016 by Nagendran *et al* (see Scheme 21, **78**).[336]



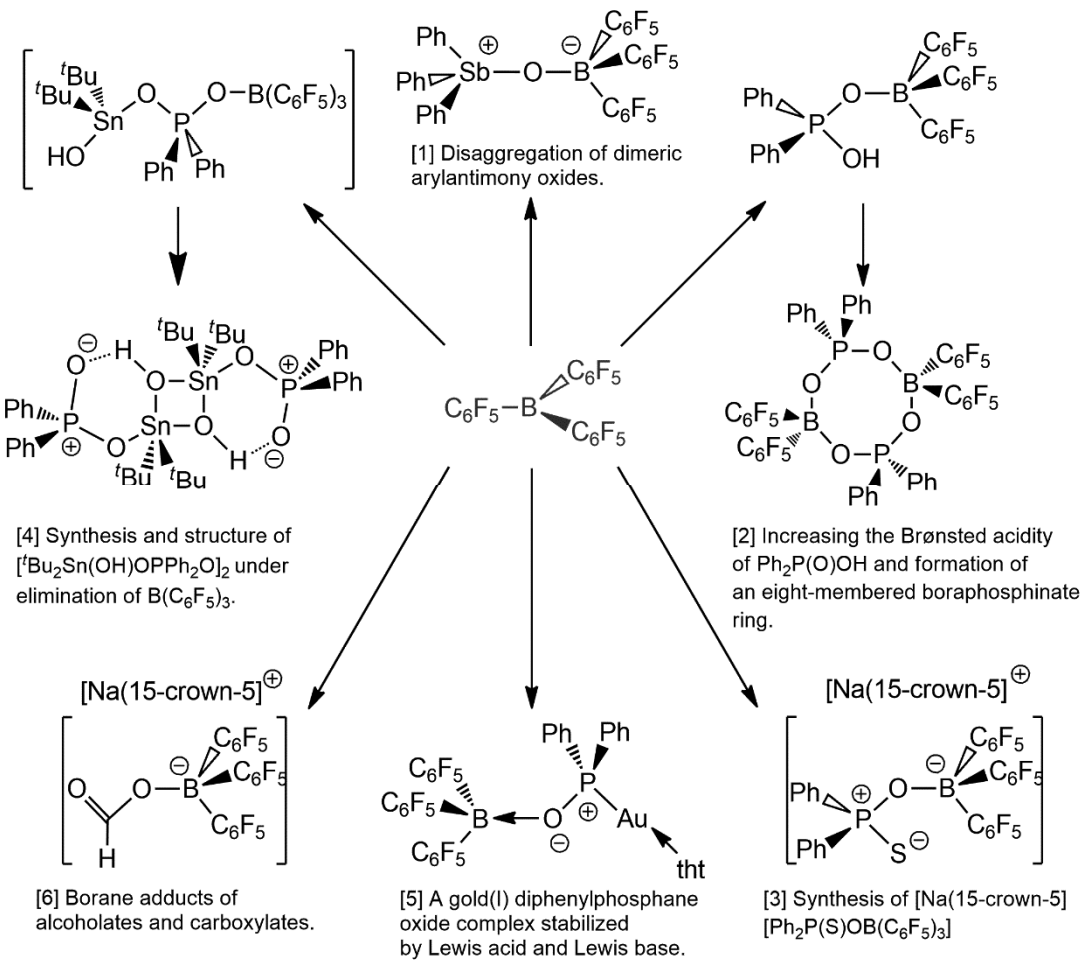
Scheme 21: Synthesis of a germanone-stabilized complex.

In the next project (Publication 2, Chapter 3.2.2) we described the significant increase in Brønsted acidity of $Ph_2P(O)OH$ by $B(C_6F_5)_3$ under formation of the Lewis adduct $Ph_2(HO)POB(C_6F_5)_3$. Quantum chemical calculations in the gas phase showed an even higher acidity for $Ph_2(HO)POB(C_6F_5)_3$ than for the strong triflic acid CF_3SO_3H and in acetonitrile solution a $pK_{s(MeCN)}$ value of 9.4 comparable to HCl ($pK_s(HCl)_{(MeCN)}$ = 8.5). Due to the strong acidity, $Ph_2(HO)POB(C_6F_5)_3$ is only stable for two hours in solution at room temperature and decomposes under formation of C_6F_5H to the eight-membered boraphosphinate ring $[Ph_2POB(C_6F_5)_2O]_2$. Despite its limited life span, $Ph_2(HO)POB(C_6F_5)_3$ can be used as Brønsted acid, proven by the reaction with Ph_4Sn, which provides $Ph_3SnOPPh_2OB(C_6F_5)_3$ under elimination of PhH. The reaction with polymeric $(Me_2SnO)_2$ afforded the eight-membered heterocycle $[Me_2Sn(OPPh_2O)_2SnMe_2][HOB(C_6F_5)_3]_2$ whereas the reaction with $(^tBu_2SnO)_3$ yielded the dimeric compound $[^tBu_2Sn(OH)OPPh_2O)]_2$ (Publication 4, Chapter 3.4.2). Ongoing studies may involve the reaction of $B(C_6F_5)_3$ with other Brønsted acids, such as $PhP(O)(OH)_2$, sulfinic and sulfonic acids or boronic acids.

In contrast to $Ph_2P(O)OH$, $Ph_2P(S)OH$ and $B(C_6F_5)_3$ did not provide the eight-membered thioboraphosphinate ring $[Ph_2POB(C_6F_5)_2S]_2$. However, the reaction of the sodium salt $Ph_2P(S)ONa$ with $B(C_6F_5)_3$ and 15-crown-5 afforded the borate complex $[Na(15\text{-crown-}5)][Ph_2P(S)OB(C_6F_5)_3]$ (Publication 3, Chapter 3.3.2).

Diphenylphosphane oxide Ph_2PHO and $B(C_6F_5)_3$ gave rise to the Lewis adduct $Ph_2(H)POB(C_6F_5)_3$ with the $B(C_6F_5)_3$ fragment coordinating through oxygen rather than coordinating through the electron lone pair of phosphorous in the tautomeric form of diphenylphosphinious acid Ph_2POH. Reaction of $Ph_2(H)POB(C_6F_5)_3$ with (tht)AuCl provided (under elimination of HCl) the push-pull complex $[\{(C_6F_5)_3BOPPh_2\}Au(tht)]$ (Publication 5, Chapter 3.5.2).

Furthermore, we described the synthesis and structure of six Lewis adducts between $B(C_6F_5)_3$ and archetypical alcoholates and carboxylates as well as their analytical characterization (Publication 6, Chapter 3.6.2).



Scheme 22: Summary of publications related to this PhD thesis.

5. Literaturverzeichnis

1. George A. Olah, G. K. Surya Prakash, Árpád Molnár, Jean Sommer *Superacid Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc., 2009; Vol. 2.
2. Arrhenius, S. *Z. Phys. Chem.* **1887**, *1*, 631–648.
3. Brønsted, J. N. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, *42*, 718–728.
4. Lowry, T. M. *J Chem Technol Biotechnol* **1923**, *42*, 43–47.
5. Bell, R. P. *The Proton in Chemistry*; Chapman and Hall Ltd, London, 1973; Vol. 2.
6. Bruice, P. Y. In *Organische Chemie*, 5th ed.; Pearson Education, I., Ed.; Pearson Studium, 2007.
7. Takasu, K. *Synlett* **2009**, *12*, 1905–1914.
8. Zhang, S.-L.; Xue, Z.-F.; Gao, Y.-R.; Mao, S.; Wang, Y.-Q. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2436–2439.
9. Wabnitz, T. C.; Spencer, J. B. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2141–2144.
10. Zhang, L.; Kozmin, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10204–10205.
11. Corey, E. J.; Grogan, M. J. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 157–160.
12. Bolm, C.; Rantanen, T.; Schiffers, I.; Zani, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1758–1763.
13. Pihko, P. *Lett Org Chem* **2005**, 398–403.
14. Taylor, M. S.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1520–1543.
15. Doyle, A. G.; Jacobsen, E. N. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5713–5743.
16. Cheon, C. H.; Yamamoto, H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3043–3056.
17. Schreiner, P. R. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 289–296.
18. Pihko, P. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2062–2064.
19. McDougal, N. T.; Schaus, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12094–12095.
20. Sohn, J. R. *Trend Chem. Eng.* **2003**, *8*, 105–122.
21. Devanathan, R. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 101–119.
22. Charlson, R. J.; Rodhe, H. *Nature* **1982**, *295*, 683–685.
23. Pedersen, B. P.; Buch-Pedersen, M. J.; Preben Morth, J.; Palmgren, M. G.; Nissen, P. *Nature* **2007**, *450*, 1111–1114.
24. Stoyanov, E. S.; Stoyanova, I. V.; Reed, C. A. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 462–472.
25. Riedel, E. *Anorganische Chemie*; de Gruyter, 2007; Vol. 6.
26. Sørensen, S. P. L. *Biochem. Z.* **1909**, *21*, 131–200.
27. Debye, P.; Hückel, E. *Phys. Z.* **1923**, *24*, 185–206.
28. http://goldbook.iupac.org.
29. Himmel, D.; Radtke, V.; Butschke, B.; Krossing, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, DOI: 10.1002/anie.201709057.
30. Raamat, E.; Kaupmees, K.; Ovsjannikov, G.; Trummal, A.; Kütt, A.; Saame, J.; Koppel, I.; Kaljurand, I.; Lipping, L.; Rodima, T.; Pihl, V.; Koppel, I. A.; Leito, I. *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 162–170.
31. Soovali, L.; Rodima, T.; Kaljurand, I.; Kutt, A.; Koppel, I. A.; Leito, I. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2100–2105.
32. Rodima, T.; Kaljurand, I.; Pihl, A.; Mäemets, V.; Leito, I.; Koppel, I. A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1873–1881.

33. Kaljurand, I.; Rodima, T.; Pihl, A.; Mäemets, V.; Leito, I.; Koppel, I. A.; Mishima, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9988–9993.

34. Kolomeitsev, A. A.; Koppel, I. A.; Rodima, T.; Barten, J.; Lork, E.; Röschenthaler, G.-V.; Kaljurand, I.; Kütt, A.; Koppel, I.; Mäemets, V.; Leito, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17656–17666.

35. Bordwell, F. G. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463.

36. Kütt, A.; Leito, I.; Kaljurand, I.; Sooväli, L.; Vlasov, V. M.; Yagupolskii, L. M.; Koppel, I. A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2829–2838.

37. Kütt, A.; Rodima, T.; Saame, J.; Raamat, E.; Mäemets, V.; Kaljurand, I.; Koppel, I. A.; Garlyauskayte, R. Y.; Yagupolskii, Y. L.; Yagupolskii, L. M.; Bernhardt, E.; Willner, H.; Leito, I. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 391–395.

38. Hammett, L. P.; Deyrup, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721–2739.

39. Paul, M. A.; Long, F. A. *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 1–45.

40. Hall, N. F.; Conant, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3047–3061.

41. Gillespie, R. J.; Peel, T. E. In *Advances in Physical Organic Chemistry*; Gold, V., Ed.; Academic Press Inc., 1971; Vol. 9, 1-24.

42. Gillespie, R. J.; Peel, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5173–5178.

43. Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer, J. *Science* **1979**, *206*, 13–20.

44. Reed, C. A. *Chem. Commun.* **2005**, 1669–1677.

45. Gillespie, R. J.; Liang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6053–6057.

46. Olah, G. A. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2413–2429.

47. Gold, V.; Laali, K.; Morris, K. P.; Zdunek, L. Z. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 769–771.

48. Touiti, D.; Jost, R.; Sommer, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 1793–1797.

49. Stoyanov, E. S.; Kim, K.-C.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8500–8508.

50. Fărcaşiu, D.; Ghenciu, A. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1996**, *29*, 129–168.

51. Fărcaşiu, D.; Hâncu, D. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 2161–2165.

52. Fărcaşiu, D.; Hâncu, D. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 754–761.

53. Marziano, N. C.; Tomasin, A.; Tortato, C.; Isandelli, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 2535–2540.

54. Kilpatrick, M.; Lewis, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5186–5189.

55. Moylan, C. R.; Braumann, J. I. *Annual Review of Physical Chemistry* **1983**, *34*, 187–215.

56. Koppel, I. A.; Taft, R. W.; Anvia, F.; Zhu, S.-Z.; Hu, L.-Q.; Sung, K.-S.; DesMarteau, D. D.; Yagupolskii, L. M.; Yagupolskii, Y. L.; Ignatev, N. V.; Kondratenko, N. V.; Volkonskii, A. Y.; Vlasov, V. M.; Notario, R.; Maria, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3047–3057.

57. Jones, C. M.; Bernier, M.; Carson, E.; Colyer, K. E.; Metz, R.; Pawlow, A.; Wischow, E. D.; Webb, I.; Andriole, E. J.; Poutsma, J. C. *Int. J. Mass Spectrom.* **2007**, *267*, 54–62.

58. Madeira, P. J. A.; Costa, P. J.; Fernandez, M. T.; Simões, J. A. M.; Leal, J. P. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **2008**, *19*, 1590–1599.

59. Leito, I.; Raamat, E.; Kütt, A.; Saame, J.; Kipper, K.; Koppel, I. A.; Koppel, I.; Zhang, M.; Mishima, M.; Yagupolskii, L. M.; Garlyauskayte, R. Y.; Filatov, A. A. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8421–8424.

60. Meyer, M. M.; Kass, S. R. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4086–4092.

61. Burk, P.; Koppel, I. A.; Koppel, I.; Yagupolskii, L. M.; Taft, R. W. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 30–41.

62. Burk, P.; Koppel, I. A.; Koppel, I.; Leito, I.; Travnikova, O. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *323*, 482–489.

63. Koppel, I. A.; Burk, P.; Koppel, I.; Leito, I.; Sonoda, T.; Mishima, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5114–5124.

64. Gutowski, K. E.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12044–12054.

65. Rayne, S.; Forest, K. *J. Mol. Struct.–Theochem* **2010**, *956*, 83–96.

66. Himmel, D.; Goll, S. K.; Leito, I.; Krossing, I. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9333–9340.

67. Himmel, D.; Goll, S. K.; Leito, I.; Krossing, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6885–6888.

68. Nils Wiberg, A. F. H., Egon Wiberg In *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed.; Walter de Gruyter & Co., N. Y., Berlin, Ed.; de Gruyter, 2007.

69. Hamilton, P. A.; Murrells, T. P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1985**, *81*, 1531–1541.

70. Withnall, R.; Andrews, L. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 784–797.

71. Kayser, D. A.; Ault, B. S. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6500–6505.

72. Yakhvarov, D.; Caporali, M.; Gonsalvi, L.; Latypov, S.; Mirabello, V.; Rizvanov, I.; Sinyashin, O.; Stoppioni, P.; Peruzzini, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5370–5373.

73. Wesolowski, S. S.; Brinkmann, N. R.; Valeev, E. F.; Schaefer, H. F.; Repasky, M. P.; Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 112–122.

74. Allred, A. L.; Rochow, E. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264–268.

75. James E. Huheey, R. L. K., Ellen A. Keiter In *Anorganische Chemie Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 4th ed.; Steudel, R., Ed.; Walter de Gruyter GmbH & Co., 2012; Vol. 4.

76. Christiansen, A.; Li, C.; Garland, M.; Selent, D.; Ludwig, R.; Spannenberg, A.; Baumann, W.; Franke, R.; Börner, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 2733–2741.

77. Janesko, B. G.; Fisher, H. C.; Bridle, M. J.; Montchamp, J.-L. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10025–10032.

78. Hoskin, A. J.; Stephan, D. W. *Organometallics* **1999**, *18*, 2479–2483.

79. Wu, Y.; Liu, L.; Su, J.; Yan, K.; Wang, T.; Zhu, J.; Gao, X.; Gao, Y.; Zhao, Y. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4423–4430.

80. Chatt, J.; Heaton, B. T. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2745–2757.

81. Kraihanzel, C. S.; Bartish, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3572–3575.

82. Han, L.-B.; Choi, N.; Tanaka, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 3259–3261.

83. Manca, G.; Caporali, M.; Ienco, A.; Peruzzini, M.; Mealli, C. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *760*, 177–185.

84. Graux, L. V.; Giorgi, M.; Buono, G.; Clavier, H. *Organometallics* **2015**, *34*, 1864–1871.

85. Hollatz, C.; Schier, A.; Riede, J.; Schmidbaur, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 111–114.

86. Sithole, S. V.; Staples, R. J.; Van Zyl, W. E. *Acta Cryst. Sect. E* **2011**, *67*, m1328–m1329.

87. Hollatz, C.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8115–8116.

88. Hunt, B. B.; Saunders, B. C. *J. Chem. Soc.* **1957**, 2413–2414.

89. Lhermet, R.; Moser, E.; Jeanneau, E.; Olivier-Bourbigou, H.; Breuil, P.-A. R. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7433–7437.

90. Zhang, J.; Medley, C. M.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2010**, *29*, 6393–6401.

91. Ackermann, L.; Kapdi, A. R.; Schulzke, C. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2298–2301.

92. Kawaguchi, S.-i.; Kotani, M.; Atobe, S.; Nomoto, A.; Sonoda, M.; Ogawa, A. *Organometallics* **2011**, *30*, 6766–6769.

93. Sugita, N.; Hayashi, S.; Hino, F.; Takanami, T. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10488–10497.

94. Cano, I.; Huertos, M. A.; Chapman, A. M.; Buntkowsky, G.; Gutmann, T.; Groszewicz, P. B.; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7718–7727.

95. Tsao, F. A.; Sathaseevan, A.; Zhu, H.; Grimme, S.; Erker, G.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9458–9461.

96. Upadhyay, L. S. B.; Verma, N. *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *68*, 611–616.

97. Ronconi, L.; Sadler, P. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1633–1648.

98. Chen, X.; Hojo, M.; Chen, Z. *J. Mol. Liq.* **2016**, *217*, 83–92.

99. Chen, T.; Guo, C.; Goto, M.; Han, L.-B. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7498–7500.

100. Zhang, H.; Bao, X. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 84636–84642.

101. Gasperov, V.; Lindoy, L. F.; Parkin, A.; Turner, P. *J. Mol. Struct.* **2007**, *839*, 132–136.

102. Ragaini, F.; Cognolato, C.; Gasperini, M.; Cenini, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2886–2889.

103. Francisco, C. S.; Stucchi, E. B.; de Abreu, E. M. *J. Alloys Compd.* **2006**, *418*, 234–237.

104. Frank, A. W. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 966–968.

105. Zhang, G.-Q.; Wang, L.-S.; Fan, R.-L.; Shao, X.-Z.; Wang, X.-F. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1192–1195.

106. Freeman, L. D.; Doak, G. O. *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1533–1534.

107. Fenske, D.; Mattes, R.; Löns, J.; Tebbe, K.-F. *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1139–1144.

108. Asfin, R.; Denisov, G.; Tokhadze, K. *J. Mol. Struct.* **2006**, *790*, 11–17.

109. Asfin, R. E.; Denisov, G. S.; Tokhadze, K. G. *J. Mol. Struct.* **2002**, *608*, 161–168.

110. Gilheany, D. G. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339–1374.

111. Chesnut, D. B.; Savin, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2335–2336.

112. Lyssenko, K. A.; Grintselev-Knyazev, G. V.; Antipin, M. Y. *Mendeleev Commun* **2002**, *12*, 128–130.

113. Mattes, R.; Rühl, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *508*, 19–25.

114. Begley, M. J.; Sowerby, D.; Wesolek, D. M.; Silvestru, C.; Haiduc, I. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 281–289.

115. Swamy, K. C. K.; Schmid, C. G.; Day, R. O.; Holmes, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7067–7076.

116. Silvestru, A.; Silvestru, C.; Haiduc, I.; Drake, J. E.; Yang, J.; Caruso, F. *Polyhedron* **1997**, *16*, 949–961.

117. Varga, R. A.; Schuermann, M.; Silvestru, C. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *623*, 161–167.

118. Blaurock, S.; Edelmann, F. T.; Haiduc, I.; Mezei, G.; Poremba, P. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 407–410.

119. Calligaris, M.; Ciana, A.; Meriani, S.; Nardin, G.; Randaccio, L.; Ripamonti, A. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3386–3392.

120. Rosca, I.; Rusu, I.; Sutiman, D.; Cailean, A.; Sibiescu, D.; Vizitiu, M. Coordination polymers of the 3d block cations with semiconductor properties. 10th International Symposium on Electrets (ISE 10). Proceedings (Cat. No.99 CH36256). 1999, 557–560.

121. Silvestru, A.; Rotar, A.; Drake, J. E.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E.; Farcas, S. I.; Rösler, R.; Silvestru, C. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 983–991.

122. Lindner, E.; Ebinger, H.-M. *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 135–144.

123. Silvestru, A.; Drake, J. E.; Yang, J. *Polyhedron* **1997**, *16*, 4113–4119.

124. Wozniak, L.; Cypryk, M.; Chojnowski, J.; Lanneau, G. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4403–4414.

125. Mattes, R.; Rühl, D. *Acta Cryst. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1984**, *40*, 106–108.

126. Pyykkö, P.; Atsumi, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.

127. Mattes, R.; Mühlsiepen, K.-M.; Rühl, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *499*, 67–74.

128. Mantina, M.; Chamberlin, A. C.; Valero, R.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.

129. Higgins, W. A.; Vogel, P. W.; Craig, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1864–1866.

130. Wagner, J.; Ciesielski, M.; Fleckenstein, C. A.; Denecke, H.; Garlichs, F.; Ball, A.; Doering, M. *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 47–52.

131. Pilkington, M. J.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J.; Derek Woollins, J. *Main Group Met. Chem.* **1995**, *1*, 145–151.

132. Kimura, T.; Murai, T.; Miwa, A.; Kurachi, D.; Yoshikawa, H.; Kato, S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5611–5617.

133. Verkhoturova, S. I.; Kazantseva, T. I.; Arbuzova, S. N.; Albanov, A. I.; Gusarova, N. K.; Trofimov, B. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, *84*, 1742–1747.

134. Bildstein, B.; Sladky, F. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *47*, 341–347.

135. Muetterties, E. L.; Balthis, J. H.; Chia, Y. T.; Knoth, W. H.; Miller, H. C. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 444–451.

136. Juhasz, M.; Hoffmann, S.; Stoyanov, E.; Kim, K.-C.; Reed, C. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5352–5355.

137. Fărcaşiu, D.; Ghenciu, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10901–10908.

138. Reed, C. A.; Kim, K.-C.; Bolskar, R. D.; Mueller, L. J. *Science* **2000**, *289*, 101–104.

139. Nava, M.; Stoyanova, I. V.; Cummings, S.; Stoyanov, E. S.; Reed, C. A. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1149–1152.

140. Cummings, S.; Hratchian, H. P.; Reed, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1382–1386.

141. Avelar, A.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3543–3545.

142. Lewis, G. N. In *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*; The Chemical Catalog Company, I., Ed.; American Chemical Society, 1923.

143. Böhm, L. L. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5162–5183.

144. Kobayashi, S.; Sugiura, M.; Kitagawa, H.; Lam, W. W.-L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2227–2302.

145. Corma, A.; García, H. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307–4366.

146. Li, C.-J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3095–3166.

147. Tobisu, M.; Chatani, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1683–1684.

148. Krahl, T.; Kemnitz, E. *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 663–678.

149. Stephan, D. W. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535–1539.

150. Geier, S. J.; Chase, P. A.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4884–4886.

151. Kessler, S. N.; Wegner, H. A. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4062–4065.

152. Qiu, R.; Chen, Y.; Yin, S.-F.; Xu, X.; Au, C.-T. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 10774–10793.

153. Marek, I. *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.

154. Luinstra, G. A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 209–215.

155. Lin, S.; Bondar, G. V.; Levy, C. J.; Collins, S. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1885–1892.

156. Jaquith, J. B.; Levy, C. J.; Bondar, G. V.; Wang, S.; Collins, S. *Organometallics* **1998**, *17*, 914–925.

157. Ellis, W. W.; Gavrilova, A.; Liable-Sands, L.; Rheingold, A. L.; Bosnich, B. *Organometallics* **1999**, *18*, 332–338.

158. Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.

159. Chen, M.-C.; Roberts, J. A. S.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4605–4625.

160. Chen, M.-C.; Roberts, J. A. S.; Marks, T. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 932–935.

161. Deck, P. A.; Beswick, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1772–1784.

162. LaPointe, R. E.; Roof, G. R.; Abboud, K. A.; Klosin, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9560–9561.

163. Chakraborty, D.; Rodriguez, A.; Chen, E. Y.-X. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5470–5481.

164. Bolig, A. D.; Chen, E. Y.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4897–4906.

165. Chen, E. Y.-X.; Cooney, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7150–7151.

166. Chen, E. Y.-X.; Kruper, W. J.; Roof, G.; Wilson, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 745–746.

167. Chen, Y.-X. E.; Metz, M. V.; Li, L.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287–6305.

168. Deck, P. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6128–6129.

169. Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623–3625.

170. Liu, Z.; Somsook, E.; Landis, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2915–2916.

171. Mohammed, M.; Nele, M.; Al-Humydi, A.; Xin, S.; Stapleton, R. A.; Collins, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7930–7941.

172. Timoshkin, A. Y.; Frenking, G. *Organometallics* **2008**, *27*, 371–380.

173. Engelbrecht, A.; Sladky, F. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 379–380.

174. Seppelt, K.; Nothe, D. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2727–2730.

175. Hurlburt, P. K.; Rack, J. J.; Dec, S. F.; Anderson, O. P.; Strauss, S. H. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 373–374.

176. Mercier, H. P. A.; Moran, M. D.; Sanders, J. C. P.; Schrobilgen, G. J.; Suontamo, R. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 49–60.

177. Mercier, H. P. A.; Moran, M. D.; Schrobilgen, G. J.; Steinberg, C.; Suontamo, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5533–5548.

178. Ulferts, P.; Seppelt, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1589–1593.

179. Birchall, T.; Myers, R. D.; De Waard, H.; Schrobilgen, G. J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1068–1073.

180. Engesser, T. A.; Lichtenthaler, M. R.; Schleep, M.; Krossing, I. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 789–899.

181. Lentz, D.; Seppelt, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 355–356.

182. Sladky, F.; Kropshofer, H.; Leitzke, O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 134–135.

183. Wiesner, A.; Gries, T. W.; Steinhauer, S.; Beckers, H.; Riedel, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8263–8266.

184. Collins, M. J.; Schrobilgen, G. J. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2608–2614.

185. Lentz, D.; Seppelt, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 83–88.

186. Mercier, H. P. A.; Sanders, J. C. P.; Schrobilgen, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2921–2937.

187. Müller, L. O.; Himmel, D.; Stauffer, J.; Steinfeld, G.; Slattery, J.; Santiso-Quiñones, G.; Brecht, V.; Krossing, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7659–7663.

188. Kraft, A.; Trapp, N.; Himmel, D.; Böhrer, H.; Schlüter, P.; Scherer, H.; Krossing, I. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9371–9380.

189. McGuinness, D. S.; Rucklidge, A. J.; Tooze, R. P.; Slawin, A. M. Z. *Organometallics* **2007**, *26*, 2561–2569.

190. Chakraborty, D.; Chen, E. Y.-X. *Macromolecules* **2002**, *35*, 13–15.

191. Kögel, J. F.; Sorokin, D. A.; Khvorost, A.; Scott, M.; Harms, K.; Himmel, D.; Krossing, I.; Sundermeyer, J. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 245–253.

192. Krossing, I.; Raabe, I. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5017–5030.

193. Krossing, I.; Raabe, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.

194. Stephan, D. W. *Science* **2016**, *354*, 7229–7229-8.

195. Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.

196. Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441.

197. Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81.

198. Mallouk, T. E.; Rosenthal, G. L.; Mueller, G.; Brusasco, R.; Bartlett, N. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3167–3173.

199. Larson, J. W.; McMahon, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2944–2950.

200. Larson, J. W.; McMahon, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 766–773.

201. Christe, K. O.; Dixon, D. A.; McLemore, D.; Wilson, W. W.; Sheehy, J. A.; Boatz, J. A. *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151–153.

202. Bohrer, H.; Trapp, N.; Himmel, D.; Schleep, M.; Krossing, I. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489–7499.

203. Mock, M. T.; Potter, R. G.; Camaioni, D. M.; Li, J.; Dougherty, W. G.; Kassel, W. S.; Twamley, B.; DuBois, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14454–14465.

204. Mayer, U.; Gutmann, V.; Gerger, W. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1975**, *106*, 1235–1257.

205. Gutmann, V. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225–255.

206. Beckett, M. A.; Brassington, D. S.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 530–533.

207. Childs, R. F.; Mulholland, D. L.; Nixon, A. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 801–808.

208. Childs, R. F.; Mulholland, D. L.; Nixon, A. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 809–812.

209. Laszlo, P.; Teston, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8750–8754.

210. Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.

211. Bessac, F.; Frenking, G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6956–6964.

212. Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250.

213. Piers, W. E.; Chivers, T. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345–354.

214. Massey, A. G.; Park, A. J.; Stone, F. G. A. *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 212–212.

215. Chambers, R. D.; Chivers, T. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4782–4790.

216. Chambers, R. D.; Chivers, T. *J. Chem. Soc.* **1965**, 3933–3939.

217. Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 218–225.

218. Naumann, D.; Tyrra, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 47–50.

219. Frohn, H. J.; Jakobs, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 625–627.

220. Frohn, H. J.; Jakobs, S.; Henkel, G. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1534–1536.

221. Elder, M. J.; Ewen, J. A. Metallocene catalysts with lewis acids and aluminum alkyls. CA2027145A1, Mai 15, 1991.

222. Ishihara, K.; Hanaki, N.; Funahashi, M.; Miyata, M.; Yamamoto, H. *BCSJ* **1995**, *68*, 1721–1730.

223. Ishihara, K.; Yamamoto, H. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 527–538.

224. Erker, G. *Dalton Trans.* **2005**, 1883–1890.

225. Parks, D. J.; Piers, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441.

226. Oestreich, M.; Hermeke, J.; Mohr, J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202–2220.

227. Lawson, J. R.; Melen, R. L. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8627–8643.

228. Lorber, C.; Choukroun, R.; Vendier, L. *Organometallics* **2008**, *27*, 5017–5024.

229. Choukroun, R.; Lorber, C.; Donnadieu, B. *Organometallics* **2002**, *21*, 1124–1126.

230. Melen, R. L. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1161–1174.

231. Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018–10032.

232. Chase, P. A.; Welch, G. C.; Jurca, T.; Stephan, D. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050–8053.

233. Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2009**, 3129–3136.

234. Chernega, A. N; Graham, A. J.; Green, M. L. H.; Haggitt, J.; Lloyd, J.; Mehnert, C. P.; Metzler, N.; Souter, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2293–2304.

235. Ikeda, Y.; Yamane, T.; Kaji, E.; Ishimaru, K. Production method of tris(pentafluorophenyl)borane using pentafluorophenylmagnesium derivatives prepared from pentafluorobenzene. US5510536, Apr. 23, 1996.

236. Krzystowczyk, N. L.; Diefenbach, S. P.; Lemoine, W. L. Preparation of pentafluorophenyl compounds. US5693261, Dec. 02, 1997.

237. Ueno, T.; Katsumi, I.; Yamamoto, N.; Mitsui, H. Verfahren zur Herstellung fluorierter Arylmagnesiumderivate und Verfahren zur Herstellung von (fluoraryl)-Borverbindungen. EP0825195A4, Dec. 08, 1999.

238. Körte, L. A.; Schwabedissen, J.; Soffner, M.; Blomeyer, S.; Reuter, C. G.; Vishnevskiy, Y. V.; Neumann, B.; Stammler, H.-G.; Mitzel, N. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8578–8582.

239. Morgan, M. M.; Marwitz, A. J. V.; Piers, W. E.; Parvez, M. *Organometallics* **2013**, *32*, 317–322.

240. Zhao, H.; Reibenspies, J. H.; Gabbai, F. P. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 608–610.

241. Ashley, A. E.; Herrington, T. J.; Wildgoose, G. G.; Zaher, H.; Thompson, A. L.; Rees, N. H.; Krämer, T.; O'Hare, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14727–14740.

242. Thakur, A.; Vardhanapu, P. K.; Vijaykumar, G.; Bhatta, S. R. *J. Chem. Sci.* **2016**, *128*, 613–620.

243. Focante, F.; Mercandelli, P.; Sironi, A.; Resconi, L. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 170–188.

244. Jacobsen, H.; Berke, H.; Döring, S.; Kehr, G.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Meyer, O. *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735.

245. Del Rio, N.; Lopez-Reyes, M.; Baceiredo, A.; Saffon-Merceron, N.; Lutters, D.; Müller, T.; Kato, T. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1385–1390.

246. Parks, D. J.; Piers, W. E.; Parvez, M.; Atencio, R.; Zaworotko, M. J. *Organometallics* **1998**, *17*, 1369–1377.

247. Beckett, M. A.; Brassington, D. S.; Light, M. E.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1768–1772.

248. Vidal, F.; Chen, E. Y.-X. *Organometallics* **2017**, *36*, 2922–2933.

249. Doerrer, L. H.; Graham, A. J.; Haussinger, D.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 813–820.

250. Beringhelli, T.; Donghi, D.; Maggioni, D.; D'Alfonso, G. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2292–2313.

251. Doerrer, L. H.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4325–4329.

252. Bergquist, C.; Bridgewater, B. M.; Harlan, C. J.; Norton, J. R.; Friesner, R. A.; Parkin, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10581–10590.

253. Danopoulos, A. A.; Galsworthy, J. R.; Green, M. L. H.; Doerrer, L. H.; Cafferkey, S.; Hursthouse, M. B. *Chem. Commun.* **1998**, 2529–2560.

254. Beringhelli, T.; Maggioni, D.; D'Alfonso, G. *Organometallics* **2001**, *20*, 4927–4938.

255. Wang, X.; Power, P. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10965–10968.

256. Janiak, C.; Braun, L.; Scharmann, T. G.; Girgsdies, F. *Acta Cryst. Sect. C* **1998**, *54*, 1722–1724.

257. Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Beckett, M. A.; Dutton, M. *Acta Cryst. Sect. E* **2003**, *59*, o1354–o1356.

258. Hill, G. S.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 525–530.

259. Siedle, A. R.; Newmark, R. A.; Lamanna, W. M.; Huffman, J. C. *Organometallics* **1993**, *12*, 1491–1492.

260. Kalamarides, H. A.; Iyer, S.; Lipian, J.; Rhodes, L. F.; Day, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 3983–3990.

261. Di Saverio, A.; Focante, F.; Camurati, I.; Resconi, L.; Beringhelli, T.; D'Alfonso, G.; Donghi, D.; Maggioni, D.; Mercandelli, P.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5030–5041.

262. Tian, J.; Wang, S.; Feng, Y.; Li, J.; Collins, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *144*, 137–150.

263. Beringhelli, T.; D'Alfonso, G.; Donghi, D.; Maggioni, D.; Mercandelli, P.; Sironi, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 1588–1590.

264. Kraft, A.; Possart, J.; Scherer, H.; Beck, J.; Himmel, D.; Krossing, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3054–3062.

265. Mitu, S.; Baird, M. C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4888–4896.

266. Siedle, A. R.; Lamanna, W. M.; Newmark, R. A.; Stevens, J.; Richardson, D. E.; Ryan, M. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 215–224.

267. Drewitt, M. J.; Niedermann, M.; Kumar, R.; Baird, M. C. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *335*, 43–51.

268. Mountford, A. J.; Lancaster, S. J.; Coles, S. J.; Horton, P. N.; Hughes, D. L.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5921–5933.

269. Röttger, D.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Kotila, S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 17–19.

270. Vagedes, D.; Kehr, G.; König, D.; Wedeking, K.; Fröhlich, R.; Erker, G.; Mück-Lichtenfeld, C.; Grimme, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 2015–2021.

271. Vagedes, D.; Erker, G.; Kehr, G.; Bergander, K.; Kataeva, O.; Frohlich, R.; Grimme, S.; Muck-Lichtenfeld, C. *Dalton Trans.* **2003**, 1337–1344.

272. Bordner, J.; Doak, G. O.; Everett, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4206–4213.

273. Ferguson, G.; Glidewell, C.; Kaitner, B.; Lloyd, D.; Metcalfe, S. *Acta Cryst. Sect. C* **1987**, *43*, 824–826.

274. Carmalt, C. J.; Crossley, J. G.; Norman, N. C.; Orpen, A. G. *Chem. Commun.* **1996**, 1675–1676.

275. Matano, Y.; Nomura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6443–6444.

276. Pitzer, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2140–2145.

277. Power, P. P. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3504.

278. Fischer, R. C.; Power, P. P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.

279. Kutzelnigg, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272–295.

280. Kapp, J.; Remko, M.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5745–5751.

281. Kapp, J.; Remko, M.; Schleyer, P. v. R. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4241–4246.

282. Okazaki, R.; Tokitoh, N. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 625–630.

283. Tokitoh, N.; Matsumoto, T.; Manmaru, K.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8855–8856.

284. Iwamoto, T.; Sato, K.; Ishida, S.; Kabuto, C.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16914–16920.

285. Power, P. P. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 343–344.

286. Li, L.; Fukawa, T.; Matsuo, T.; Hashizume, D.; Fueno, H.; Tanaka, K.; Tamao, K. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 361–365.

287. Beckmann, J.; Finke, P.; Hesse, M.; Wettig, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9982–9984.

288. Beckmann, J.; Bolsinger, J.; Finke, P.; Hesse, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8030–8032.

289. Kipping, F. S.; Lloyd, L. L. *J. Chem. Soc., Trans.* **1901**, *79*, 449–459.

290. Metlesics, W.; Zeiss, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3324–3326.

291. Chandrasekhar, V.; Singh, P. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 114–123.

292. Fink, M. J.; De Young, D. J.; West, R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1070–1071.

293. Yokelson, H. B.; Millevolte, A. J.; Adams, B. R.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4116–4118.

294. Grindley, T. B.; Thangarasa, R.; Bakshi, P. K.; Cameron, T. S. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 197–204.

295. Puff, H.; Schuh, W.; Sievers, R.; Wald, W.; Zimmer, R. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, 271–280.

296. Matano, Y.; Nomura, H.; Hisanaga, T.; Nakano, H.; Shiro, M.; Imahori, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 5471–5480.

297. Xiong, Y.; Yao, S.; Driess, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562–7563.

298. Yao, S.; Xiong, Y.; Driess, M. *Chem. Commun.* **2009**, 6466–6468.

299. Xiong, Y.; Yao, S.; Müller, R.; Kaupp, M.; Driess, M. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 577–580.

300. Yao, S.; Xiong, Y.; Wang, W.; Driess, M. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4890–4895.

301. Zabula, A. V.; Pape, T.; Hepp, A.; Schappacher, F. M.; Rodewald, U. C.; Pöttgen, R.; Hahn, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5648–5649.

302. Dostál, L.; Jambor, R.; Růžička, A.; Erben, M.; Jirásko, R.; Černošková, E.; Holeček, J. *Organometallics* **2009**, *28*, 2633–2636.

303. Fridrichová, A.; Svoboda, T.; Jambor, R.; Padělková, Z.; Růžička, A.; Erben, M.; Jirásko, R.; Dostál, L. *Organometallics* **2009**, *28*, 5522–5528.

304. Strimb, G.; Pollnitz, A.; Raţ, C. I.; Silvestru, C. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 9927–9942.

305. Ghadwal, R. S.; Azhakar, R.; Roesky, H. W.; Propper, K.; Dittrich, B.; Goedecke, C.; Frenking, G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8186–8188.

306. Yao, S.; Brym, M.; van Wüllen, C.; Driess, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4159–4162.

307. Himmel, D.; Krossing, I.; Schnepf, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370–374.

308. Frenking, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040–6046.

309. Himmel, D.; Krossing, I.; Schnepf, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6047–6048.

310. Werner, A. *Z. Anorg. Chem.* **1893**, *3*, 267–330.

311. Haaland, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992–1007.

312. Wang, Y.; Xie, Y.; Wei, P.; King, R. B.; Schaefer, H. F.; von R. Schleyer, P.; Robinson, G. H. *Science* **2008**, *321*, 1069–1071.

313. Tonner, R.; Öxler, F.; Neumüller, B.; Petz, W.; Frenking, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–8042.

314. Celik, M. A.; Sure, R.; Klein, S.; Kinjo, R.; Bertrand, G.; Frenking, G. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5676–5692.

315. Kozma, g.; Gopakumar, G.; Farès, C.; Thiel, W.; Alcarazo, M. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3542–3546.

316. Zhao, L.; Hermann, M.; Holzmann, N.; Frenking, G. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *344*, 163–204.

317. Frenking, G.; Hermann, M.; Andrada, D. M.; Holzmann, N. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1129–1144.

318. Mebs, S.; Beckmann, J. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 7717–7725.

319. Pushkarevsky, N. A.; Petrov, P. A.; Grigoriev, D. S.; Smolentsev, A. I.; Lee, L. M.; Kleemiss, F.; Salnikov, G. E.; Konchenko, S. N.; Vargas-Baca, I.; Grabowsky, S.; Beckmann, J.; Zibarev, A. V. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10987–10991.

320. Hupf, E.; Olaru, M.; Raţ, C. I.; Fugel, M.; Hübschle, C. B.; Lork, E.; Grabowsky, S.; Mebs, S.; Beckmann, J. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10568–10579.

321. Hahn, F. E.; Schneider, B. *Zeitschrift für Naturforschung B* **1990**, *45*, 134–140.

322. Landry, C. C.; Hynes, A.; Barron, A. R.; Haiduc, I.; Silvestru, C. *Polyhedron* **1996**, *15*, 391–402.

323. Coates, G. E.; Mukherjee, R. N. *J. Chem. Soc.* **1964**, 1295–1303.

324. Arif, A. M.; Barron, A. R. *Polyhedron* **1988**, *7*, 2091–2094.

325. Corker, J. M.; Browning, D. J.; Webster, M. *Acta Cryst. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 583–585.

326. Sangokoya, S. A.; Pennington, W. T.; Robinson, G. H.; Hrncir, D. C. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 23–31.

327. Chakraborty, D.; Horchler, S.; Krätzner, R.; Varkey, S. P.; Pinkas, J.; Roesky, H. W.; Usón, I.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2620–2624.

328. Köster, R.; Synoradzki, L. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2850–2862.

329. Synoradzki, L.; Mynott, R.; Anbei, J.; Krüger, C.; Tsay, Y.-H.; Köster, R. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2863–2874.

330. Ashley, A.; Thompson, A.; O'Hare, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839–9843.

331. Dobrovetsky, R.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4974–4977.

332. Chauvier, C.; Tlili, A.; Das Neves Gomes, C.; Thuery, P.; Cantat, T. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2938–2942.

333. Chase, P. A.; Jurca, T.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2008**, 1701–1703.

334. Mahdi, T.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15809–15812.

335. Mahdi, T.; Stephan, D. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 8511–8514.

336. Sinhababu, S.; Yadav, D.; Karwasara, S.; Sharma, M. K.; Mukherjee, G.; Rajaraman, G.; Nagendran, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 7742–7746.

6. Anhang

The Supplementary informations of the publications are not displayed due to copyright reasons.

Erklärung

Name: Ralf Kather Ort, Datum: Bremen, 15.02.8

Hiermit erkläre ich, dass ich die Doktorarbeit mit dem Titel:

Unkonventionelle Lewis-Paare zwischen der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ mit sauerstoffatomhaltigen Lewis-Basen

Selbstständig verfasst und geschrieben habe und außer den angegebenen Quellen keine weiteren Hilfsmittel verwendet habe.

Ebenfalls erkläre ich hiermit, dass es sich bei den von mir abgegebenen Arbeiten um drei identische Exemplare handelt.

Ralf Kather

(Unterschrift)