

# **Kronenether-Komplexe der Alkalimetallbortetrahydride und -aluminiumtetrahydride**

**Synthesen und Festkörperstrukturen**

Dissertation  
Zur Erlangung des Doktorgrades des Departments  
Chemie der Universität Hamburg

Vorgelegt von  
**Silke-Nicola Trzaska**

Hamburg 2008

UH



Universität Hamburg



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2005 bis April 2008 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens durchgeführt.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Hamburg, den 07. April 2008

---

(Silke-Nicola Trzaska)

Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens  
Mitgutachter: Prof. Dr. J. Kopf

*Für meine Kinder*

*und*

*meine Familie*

„Die Aufgabe unseres Lebens besteht  
nicht darin, andere zu überholen,  
sondern uns selbst zu überholen.“

M. D. BABCOOK

## Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>Theoretischer Teil.....</b>	<b>1</b>
1	Einleitung.....	1
2	Aufgabenstellung.....	3
<b>B</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>4</b>
1	<b>Kronenether-Komplexe der Alkalimetallbortetrahydride.....</b>	<b>4</b>
1.1	Einleitung.....	4
1.2	Synthese und Eigenschaften.....	7
1.3	Einkristallstrukturanalysen.....	14
1.3.1	Vergleichende Betrachtung des Anions der dargestellten Komplexe.....	15
1.4	Tetrahydridoborat als nicht koordinierendes Anion.....	19
1.4.1	[Na(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][BH <sub>4</sub> ] (6).....	19
1.5	Tetrahydridoborat als η <sup>1</sup> -artiger Ligand.....	21
1.5.1	[LiBH <sub>4</sub> (Benzo-12-Krone-4)] (2).....	22
1.5.2	[NaBH <sub>4</sub> (Benzo-18-Krone-6)(thf)] (10).....	23
1.6	Tetrahydridoborat als η <sup>2</sup> -artiger Ligand.....	24
1.6.1	[LiBH <sub>4</sub> (12-Krone-4)] (1).....	25
1.6.2	[LiBH <sub>4</sub> (15-Krone-5)] (3).....	27
1.6.3	[LiBH <sub>4</sub> (Benzo-15-Krone-5)] (4).....	28
1.6.4	[NaBH <sub>4</sub> (Benzo15-Krone-5)] (8).....	30
1.6.5	[KBH <sub>4</sub> (Benzo-18-Krone-6)] (12).....	31
1.7	Tetrahydridoborat als η <sup>3</sup> -artiger Ligand.....	32
1.7.1	[NaBH <sub>4</sub> (15-Krone-5)] (7).....	33
1.7.2	[NaBH <sub>4</sub> (18-Krone-6)(H <sub>2</sub> O)] (9a).....	35
1.7.3	[KBH <sub>4</sub> (18-Krone-6)] (11).....	37
2	<b>Kronenether-Komplexe der Alkalimetallaluminiumtetrahydride.....</b>	<b>39</b>
2.1	Einleitung.....	39
2.2	Synthese und Eigenschaften.....	41
2.3	Einkristallstrukturanalysen.....	45
2.3.1	Vergleichende Betrachtung des Anions der dargestellten Komplexe.....	45
2.4	Tetrahydridoaluminat als nicht koordinierendes Anion.....	48
2.4.1	[Na(Benzo-15-Krone-5)(thf)][AlH <sub>4</sub> ] (20).....	49
2.4.2	[Na(18-Krone-6)(thf) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ] (21a).....	50
2.4.3	Vergleichende Beschreibung der sandwichartig aufgebauten Alkalimetalltetrahydridoaluminat.....	52

2.4.4	Diskussion der Abstände in den Verbindungen. [Li(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ] (13), [Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ] (17) und [Na(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ] (18).....	53
2.5	Tetrahydridoaluminat als η <sup>1</sup> -koordinierendes Anion.....	56
2.5.1	[KAlH <sub>4</sub> (18-Krone-6)(thf)] (22a).....	56
2.6	Tetrahydridoaluminat als η <sup>2</sup> -koordinierendes Anion.....	58
2.6.1	[NaAlH <sub>4</sub> (15-Krone-5)] (19).....	58
<b>3</b>	<b>Die Strukturen der Kronenether im Festkörper der Verbindungen im Vergleich.....</b>	<b>60</b>
<b>4</b>	<b>Versuche zur Darstellung von schweren Alkalimetalltetrahydridoboratanen und -aluminaten des Typs M<sup>I</sup>M<sup>III</sup>H<sub>4</sub> · n Krone (M<sup>I</sup> = Li – Cs; M<sup>III</sup> = B, Al; n = 1, 2).....</b>	<b>72</b>
4.1	Einleitung.....	72
4.1.1	Synthese und Eigenschaften von Alkalimetalltetrachloroaluminaten.....	73
4.1.2	Röntgenstrukturanalyse von [Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ] (24).....	74
4.1.3	Röntgenstrukturanalyse von [Na(18-Krone-6)(thf) <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ] (23).....	75
4.2	Umsetzungen von Alkalimetalltetrachloroaluminaten mit Alkalimetallhydriden.....	77
4.3	Umsetzungen von M <sup>I</sup> N(SiMe) <sub>2</sub> mit Lithiumaluminiumhydrid.....	78
<b>5</b>	<b>Versuche zur Darstellung von Komplexen der Art M<sup>I</sup>M<sup>III</sup>H<sub>4-m</sub>R<sub>m</sub> · n Krone (M<sup>I</sup> = Li – Cs; M<sup>III</sup> = B, Al; R = Fl, Carb, Cp, Hal; n = 1, 2; m = 1, 2, 3, 4)....</b>	<b>80</b>
5.1	Einleitung.....	80
5.2	Umsetzung von Alkalimetallorganyleen mit Aluminiumhydrid.....	81
5.2.1	Synthese, Eigenschaften und Röntgenstrukturanalyse der Verbindung [K(15-Krone-5) <sub>2</sub> ]Fl (25).....	82
5.3	Umsetzung von Alkalimetallchloriden mit Diboran und Aluminiumhydrid.....	83
5.4	Umsetzung der Verbindungen des Typs M <sup>I</sup> M <sup>III</sup> H <sub>4</sub> · n Krone (M <sup>I</sup> = Li – K; M <sup>III</sup> = B, Al; n = 0, 1, 2) mit Fluoren, Cyclopentadien, Carbazol.....	84
5.5	Umsetzung der Verbindungen des Typs M <sup>I</sup> M <sup>III</sup> H <sub>4</sub> -Verbindungen mit Alkalimetallorganyleen (M <sup>I</sup> = Li – K; M <sup>III</sup> = B, Al).....	84
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>86</b>
<b>7</b>	<b>Summary.....</b>	<b>89</b>

<b>C</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>92</b>
<b>1</b>	<b>Allgemeine Arbeitstechniken.....</b>	<b>92</b>
1.1	Präparative Methoden.....	92
1.2	Käuflich erworbene Reagenzien und deren Trocknung.....	92
<b>2</b>	<b>Untersuchungsmethoden.....</b>	<b>94</b>
2.1	IR-Spektroskopie.....	94
2.2	Elementaranalyse.....	94
2.3	Schmelzpunktbestimmung.....	94
2.4	NMR-Spektroskopie.....	95
2.5	Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	96
2.6	Einkristallröntgenstrukturanalyse.....	96
<b>3</b>	<b>Darstellung der Verbindungen.....</b>	<b>99</b>
3.1	Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot (12\text{-Krone-4})$ (1).....	99
3.2	Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot (\text{Benzo-12-Krone-4})$ (2).....	100
3.3	Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$ (3).....	101
3.4	Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot (\text{Benzo-15-Krone-5})$ (4).....	102
3.5	Darstellung von $\text{NaBH}_4 \cdot (12\text{-Krone-4})$ (5).....	103
3.6	Darstellung von $\text{NaBH}_4 \cdot 2 (\text{Benzo-12-Krone-4})$ (6).....	104
3.7	Darstellung von $\text{NaBH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$ (7).....	105
3.8	Darstellung von $\text{NaBH}_4 \cdot (\text{Benzo-15-Krone-5})$ (8).....	106
3.9	Darstellung von $\text{NaBH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$ (9).....	108
3.10	Darstellung von $\text{NaBH}_4 \cdot (\text{Benzo-18-Krone-6}) \cdot \text{THF}$ (10).....	109
3.11	Darstellung von $\text{KBH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$ (11).....	110
3.12	Darstellung von $\text{KBH}_4 \cdot (\text{Benzo-18-Krone-6})$ (12).....	112
3.13	Darstellung von $\text{LiAlH}_4 \cdot 2 (\text{Benzo-12-Krone-4})$ (13).....	113
3.14	Darstellung von $\text{LiAlH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$ (14).....	114
3.15	Darstellung von $\text{LiAlH}_4 \cdot 0.5 (\text{Benzo-15-Krone-5})$ (15).....	115
3.16	Darstellung von $\text{LiAlH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$ (16).....	116
3.17	Darstellung von $\text{NaAlH}_4 \cdot 2 (12\text{-Krone-4})$ (17).....	117
3.18	Darstellung von $\text{NaAlH}_4 \cdot 2 (\text{Benzo-12-Krone-4})$ (18).....	118
3.19	Darstellung von $\text{NaAlH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$ (19).....	119
3.20	Darstellung von $\text{NaAlH}_4 \cdot (\text{Benzo-15-Krone-5})$ (20).....	120
3.21	Darstellung von $\text{NaAlH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$ (21).....	121
3.22	Darstellung von $\text{KAlH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$ (22).....	122
<b>D</b>	<b>Sicherheit und Entsorgung.....</b>	<b>124</b>



<b>E</b>	<b>Röntgenographischer Teil.....</b>	<b>126</b>
1	Kristallographische Daten von [LiBH <sub>4</sub> (12-Krone-4)] (1).....	128
2	Kristallographische Daten von [LiBH <sub>4</sub> (Benzo-12-Krone-4)] (2).....	129
3	Kristallographische Daten von [LiBH <sub>4</sub> (15-Krone-5)] (3).....	130
4	Kristallographische Daten von [LiBH <sub>4</sub> (Benzo-15-Krone-5)] (4).....	131
5	Kristallographische Daten von [Na(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][BH <sub>4</sub> ] (6).....	132
6	Kristallographische Daten von [NaBH <sub>4</sub> (15-Krone-5)] (7).....	133
7	Kristallographische Daten von [NaBH <sub>4</sub> (Benzo-15-Krone-5)] (8).....	134
8	Kristallographische Daten von [NaBH <sub>4</sub> (18-Krone-6)(H <sub>2</sub> O)] (9a).....	135
9	Kristallographische Daten von [NaBH <sub>4</sub> (Benzo-18-Krone-6)(thf)] (10).....	136
10	Kristallographische Daten von [KBH <sub>4</sub> (18-Krone-6)] (11).....	137
11	Kristallographische Daten von [KBH <sub>4</sub> (Benzo-18-Krone-6)] (12).....	138
12	Kristallographische Daten von [Li(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ] (13).....	139
13	Kristallographische Daten von [Li(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ] (17).....	140
14	Kristallographische Daten von [Na(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ] (18).....	141
15	Kristallographische Daten von [NaAlH <sub>4</sub> (15-Krone-5)] (19).....	142
16	Kristallographische Daten von [Na(Benzo-15-Krone-5)(thf)][AlH <sub>4</sub> ] (20).....	143
17	Kristallographische Daten von [Na(18-Krone-6)(thf) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ] (21a).....	144
18	Kristallographische Daten von [KAlH <sub>4</sub> (18-Krone-6)(thf)] (22a).....	145
19	Kristallographische Daten von [Na(Benzo-18-Krone-6)(thf) <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ] (23).....	146
20	Kristallographische Daten von [Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ] (24).....	147
21	Kristallographische Daten von [K(15-Krone-5) <sub>2</sub> ]Fl (25).....	148
22	Kristallographische Daten von [HCarb(12-Krone-4)] (26).....	149
23	Kristallographische Daten von [(LiCl) <sub>3</sub> (Benzo-18-Krone-6)] <sub>n</sub> (27).....	150
<b>F</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>151</b>
<b>G</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>157</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Darstellung von $[(\text{LiBH}_4)(18\text{-Krone-6})]$ .....	1
Abbildung 2:	Darstellung von $[\text{LiBH}_4(\text{py})_3]$ .....	1
Abbildung 3:	Schema der Kristallsynthese und -untersuchung.....	3
Abbildung 4:	Ausschnitt aus der polymeren Struktur von $\alpha\text{-NaBH}_4$ .....	5
Abbildung 5:	Vergleich der beiden Diffraktogramme (lila: gemessenes Pulverdiagramm, $T = -120\text{ }^\circ\text{C}$ ; blau: gemessenes Pulverdiagramm, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ) der Verbindung <b>1</b> .....	10
Abbildung 6:	Vergleich der beiden Diffraktogramme (lila: berechnetes Pulverdiagramm, $T = -120\text{ }^\circ\text{C}$ ; blau: gemessenes Pulverdiagramm, $T = -120\text{ }^\circ\text{C}$ ) der Zusammensetzung $\text{LiBH}_4 \cdot (12\text{-Krone-4})$ ( <b>1</b> ).....	10
Abbildung 7:	Vergleich der beiden Diffraktogramme (lila: gemessenes Pulverdiagramm ( $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ); blau: gemessenes Pulverdiagramm, $T = -120\text{ }^\circ\text{C}$ ) der Verbindung <b>6</b> .....	12
Abbildung 8:	Vergleich der beiden Diffraktogramme (unten: berechnetes Pulverdiagramm; oben: gemessenes Pulverdiagramm, $T = -120\text{ }^\circ\text{C}$ ) der Zusammensetzung $\text{NaBH}_4 \cdot 2$ (Benzo-12-Krone-4) ( <b>6</b> ).....	12
Abbildung 9:	Darstellung ausgewählter Koordinationsmöglichkeiten des Monoboranates.....	14
Abbildung 10:	Darstellung der Verbindung <b>6</b> .....	19
Abbildung 11:	Darstellung der Hydrid··Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung <b>6</b> .....	20
Abbildung 12:	Struktur der Verbindung $[(\text{LiBH}_4)(18\text{-Krone-6})]$ .....	21
Abbildung 13:	Darstellung der molekularen Verbindung <b>2</b> .....	22
Abbildung 14:	Darstellung der molekularen Einheit in Verbindung <b>10</b> .....	23
Abbildung 15:	Darstellung der intramolekularen Hydrid··Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung <b>10</b> .....	24
Abbildung 16:	Darstellung der komplexen Struktur der Verbindung <b>1</b> (ohne Fehlordnung).....	25
Abbildung 17:	Darstellung der Hydrid··Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung <b>1</b> .....	26
Abbildung 18:	Darstellung der Verbindung $[\text{LiBH}_4(15\text{-Krone-5})]$ ( <b>3</b> ).....	27
Abbildung 19:	Darstellung der Hydrid··Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung <b>3</b> .....	28
Abbildung 20:	Darstellung der molekularen Verbindung <b>4</b> .....	28
Abbildung 21:	Darstellung der Hydrid··Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung <b>4</b> .....	29
Abbildung 22:	Darstellung der molekularen Verbindung <b>8</b> .....	30
Abbildung 23:	Darstellung der Hydrid··Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung <b>8</b> .....	30
Abbildung 24:	Darstellung der molekularen Verbindung <b>12</b> .....	31

Abbildung 25:	Darstellung der Hydrid··Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung <b>12</b> .....	32
Abbildung 26:	Darstellung der Verbindung [KBH <sub>4</sub> (Dibenzo-18-Krone-6)] ( <b>c</b> ).....	32
Abbildung 27:	Darstellung der molekularen Verbindung [NaBH <sub>4</sub> (15-Krone-5)] ( <b>7</b> ).....	33
Abbildung 28:	Darstellung der schwachen Hydrid··Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung <b>7</b> .....	34
Abbildung 29:	Darstellung der molekularen Verbindung <b>9a</b> .....	35
Abbildung 30:	Darstellung des tetraedrisch gebauten Anions und seine Koordination.....	36
Abbildung 31:	Darstellung der Hydrid··Wasserstoff-Wechselwirkungen (orange) und der intramolekularen Wasserstoffbrücken (schwarz) der Verbindung <b>9a</b> .....	36
Abbildung 32:	Darstellung der molekularen Verbindung <b>11</b> .....	37
Abbildung 33:	Darstellung der Hydrid··Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung <b>11</b> .....	38
Abbildung 34:	Kristallstruktur von LiAlH <sub>4</sub> .....	40
Abbildung 35:	Gegeüberstellung des simulierten Tieftemperaturpulverdiagrammes (unten, T = -120 °C, Kupferstrahlung) und des gemessenen Pulverdiagrammes (oben, T = -120 °C, Kupferstrahlung) der Zusammensetzung NaAlH <sub>4</sub> · 2 (Benzo-12-Krone-4) ( <b>18</b> ).....	44
Abbildung 36:	Strukturdarstellung der Verbindung <b>d</b> .....	48
Abbildung 37:	Darstellung der Verbindung <b>20</b> .....	49
Abbildung 38:	Darstellung der starken Hydrid··Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung <b>20</b> .....	50
Abbildung 39:	Darstellung der Verbindung <b>21a</b> .....	50
Abbildung 40:	Darstellung der schwachen Hydrid··Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung <b>21a</b> .....	51
Abbildung 41:	Darstellung der Struktur des Salzes <b>13</b> .....	52
Abbildung 42:	Darstellung der Struktur des Salzes <b>18</b> .....	52
Abbildung 43:	Darstellung der Struktur des Salzes <b>17</b> .....	52
Abbildung 44:	Darstellung der Hydrid··Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung <b>13</b> .....	55
Abbildung 45:	Darstellung der Verbindung <b>22a</b> .....	56
Abbildung 46:	Darstellung der schwachen Hydrid··Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung <b>22a</b> .....	57
Abbildung 47:	Darstellung Verbindung <b>19</b> .....	58
Abbildung 48:	Darstellung der Hydrid··Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung <b>19</b> .....	59
Abbildung 49:	Ausschnitt aus der Festkörperstruktur entlang der kristallographischen b-Achse der Verbindung <b>19</b> .....	59
Abbildung 50:	Darstellung verwendeter makrocyclischer Polyether (Kronenether)....	60
Abbildung 51:	Darstellung der Sauerstoffebene 1 und 2 der Verbindung <b>6</b> .....	61

Abbildung 52:	Darstellung der gestaffelten Anordnung der O-Atome der Verbindung <b>6</b> .....	61
Abbildung 53:	Darstellung der Sauerstoffebene der Verbindung <b>1</b> (von oben).....	63
Abbildung 54:	Darstellung der Sauerstoffebene der Verbindung <b>1</b> (von der Seite).....	63
Abbildung 55:	Darstellung der Sauerstoffebene der Verbindung <b>7</b> .....	65
Abbildung 56:	Darstellung der Sauerstoffebene der Verbindung <b>19</b> .....	65
Abbildung 57:	Darstellung der Sauerstoffebene der Verbindung <b>20</b> .....	66
Abbildung 58:	Darstellung der Sauerstoffebene der Verbindung <b>8</b> .....	66
Abbildung 59:	Darstellung der Sauerstoffebene (gebildet aus den Atomen O1 - O4) der Verbindung <b>3</b> .....	67
Abbildung 60:	Darstellung der Sauerstoffebene (gebildet aus den Atomen O1 - O5) der Verbindung <b>4</b> .....	67
Abbildung 61:	Darstellung der Sauerstoffebene der Verbindung <b>21a</b> .....	68
Abbildung 62:	Darstellung der verzerrten Wannenform der Verbindung <b>10</b> .....	69
Abbildung 63:	Darstellung der Sauerstoffebene (Sesselkonformation) der Verbindung <b>22a</b> .....	70
Abbildung 64:	Darstellung der Sesselkonformation Verbindung <b>11</b> .....	70
Abbildung 65:	Darstellung der verzerrten Wannenkonformation der Verbindung <b>12</b> .....	70
Abbildung 66:	Darstellung der Verbindung <b>24</b> .....	74
Abbildung 67:	Strukturdarstellung der Verbindung <b>23</b> (ohne Fehlordnung).....	75
Abbildung 68:	Darstellung eines Koordinationspolyeders von $[\text{Na}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2]^+$ in Verbindung <b>23</b> .....	76
Abbildung 69:	Darstellung der Verbindung <b>25</b> (ohne Fehlordnung).....	82
Abbildung 70:	Komplex mit einer nicht koordinierten $\text{BH}_4$ -Einheit.....	86
Abbildung 71:	Komplex mit einer $\eta^1$ -koordinierten $\text{BH}_4$ -Einheit.....	86
Abbildung 72:	Komplex mit einer $\eta^2$ -koordinierten $\text{BH}_4$ -Einheit.....	86
Abbildung 73:	Komplex mit einer $\eta^3$ -koordinierten $\text{BH}_4$ -Einheit.....	87
Abbildung 74:	Komplex mit einer nicht koordinierten $\text{AlH}_4$ -Einheit.....	87
Abbildung 75:	Komplex mit einer $\eta^1$ -koordinierten $\text{AlH}_4$ -Einheit.....	88
Abbildung 76:	Komplex mit einer $\eta^2$ -koordinierten $\text{AlH}_4$ -Einheit.....	88
Figure 77:	complex with not-coordinating $\text{BH}_4$ -unit.....	89
Figure 78:	complex with $\eta^1$ -coordinating $\text{BH}_4$ -unit.....	89
Figure 79:	complex with $\eta^2$ -coordinating $\text{BH}_4$ -unit.....	89
Figure 80:	complex with $\eta^3$ -coordinating $\text{BH}_4$ -unit.....	90
Figure 81:	complex with naked $\text{AlH}_4$ -unit.....	90
Figure 82:	complex with $\eta^1$ -coordinating $\text{AlH}_4$ -unit.....	91
Figure 83:	complex with $\eta^2$ -coordinating $\text{AlH}_4$ -unit.....	91

Abbildung 84:	Zuweisung der Wasserstoffatome der verwendeten Benzo-Kronenether im $^1\text{H}$ -NMR.....	95
Abbildung 85:	Zuweisung der Kohlenstoffatome der verwendeten Benzo-Kronenether im $^{13}\text{C}$ -NMR.....	95
Abbildung 86:	Goniometerkopf mit Kristall.....	96
Abbildung 87:	IR-Spektrum von $\text{LiBH}_4 \cdot (12\text{-Krone-4})$ in Nujol.....	99
Abbildung 88:	IR-Spektrum von $\text{LiBH}_4 \cdot (\text{Benzo-12-Krone-4})$ in Nujol.....	100
Abbildung 89:	IR-Spektrum von $\text{LiBH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$ in Nujol.....	101
Abbildung 90:	IR-Spektrum von $\text{LiBH}_4 \cdot (\text{Benzo-15-Krone-5})$ in Nujol.....	103
Abbildung 91:	IR-Spektrum von $\text{NaBH}_4 \cdot (12\text{-Krone-4})$ in Nujol.....	104
Abbildung 92:	IR-Spektrum von $\text{NaBH}_4 \cdot 2 (\text{Benzo-12-Krone-4})$ in Nujol.....	105
Abbildung 93:	IR-Spektrum von $\text{NaBH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$ in Nujol.....	106
Abbildung 94:	IR-Spektrum von $\text{NaBH}_4 \cdot (\text{Benzo-15-Krone-5})$ in Nujol.....	107
Abbildung 95:	IR-Spektrum von $\text{NaBH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$ in Nujol.....	108
Abbildung 96:	IR-Spektrum von $\text{NaBH}_4 \cdot (\text{Benzo-18-Krone-6}) \cdot \text{THF}$ in Nujol.....	109
Abbildung 97:	IR-Spektrum von $\text{KBH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$ in Nujol.....	111
Abbildung 98:	IR-Spektrum von $\text{KBH}_4 \cdot (\text{Benzo-18-Krone-6})$ in Nujol.....	112
Abbildung 99:	IR-Spektrum von $\text{LiAlH}_4 \cdot 2 (\text{Benzo-12-Krone-4})$ in Nujol.....	114
Abbildung 100:	IR-Spektrum von $\text{LiAlH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$ in Nujol.....	115
Abbildung 101:	IR-Spektrum von $\text{LiAlH}_4 \cdot 0.5 (\text{Benzo-15-Krone-5})$ in Nujol.....	116
Abbildung 102:	IR-Spektrum von $\text{LiAlH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$ in Nujol.....	117
Abbildung 103:	IR-Spektrum von $\text{NaAlH}_4 \cdot 2 (12\text{-Krone-4})$ in Nujol.....	118
Abbildung 104:	IR-Spektrum von $\text{NaAlH}_4 \cdot 2 (\text{Benzo-12-Krone-4})$ in Nujol.....	118
Abbildung 105:	IR-Spektrum von $\text{NaAlH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$ in Nujol.....	120
Abbildung 106:	IR-Spektrum von $\text{NaAlH}_4 \cdot (\text{Benzo-15-Krone-5}) \cdot \text{THF}$ in Nujol.....	121
Abbildung 107:	IR-Spektrum von $\text{NaAlH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$ in Nujol.....	122
Abbildung 108:	IR-Spektrum von $\text{KAlH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$ in Nujol.....	123
Abbildung 109:	Struktur der Verbindung <b>1</b> (ohne Wasserstoffatome der Neutral-liganden und ohne Fehlordnung).....	128
Abbildung 110:	Struktur der Verbindung <b>2</b> (ohne Wasserstoffatome der Neutral-liganden).....	129
Abbildung 111:	Struktur der Verbindung <b>3</b> (ohne Wasserstoffatome der Neutral-liganden).....	130
Abbildung 112:	Struktur der Verbindung <b>4</b> (ohne Wasserstoffatome der Neutral-liganden).....	131
Abbildung 113:	Struktur der Verbindung <b>6</b> (ohne Wasserstoffatome der Neutral-liganden).....	132
Abbildung 114:	Struktur der Verbindung <b>7</b> (ohne Wasserstoffatome der Neutral-liganden).....	133

Abbildung 115: Struktur der Verbindung <b>8</b> (ohne Wasserstoffatome der Neutral- liganden).....	134
Abbildung 116: Struktur der Verbindung <b>9a</b> (ohne Wasserstoffatome der Neutral- liganden).....	135
Abbildung 117: Struktur der Verbindung <b>10</b> (ohne Wasserstoffatome der Neutral- liganden).....	136
Abbildung 118: Struktur der Verbindung <b>11</b> (ohne Wasserstoffatome der Neutral- liganden).....	137
Abbildung 119: Struktur der Verbindung <b>12</b> (ohne Wasserstoffatome des polycycli- schen Liganden).....	138
Abbildung 120: Struktur der Verbindung <b>13</b> (ohne Wasserstoffatome der Neutral- liganden).....	139
Abbildung 121: Struktur der Verbindung <b>17</b> (ohne Wasserstoffatome der Neutral- liganden).....	140
Abbildung 122: Struktur der Verbindung <b>18</b> (ohne Wasserstoffatome der Neutral- liganden).....	141
Abbildung 123: Struktur der Verbindung <b>19</b> (ohne Wasserstoffatome der Neutral- liganden).....	142
Abbildung 124: Struktur der Verbindung <b>20</b> (ohne Wasserstoffatome der Liganden)...	143
Abbildung 125: Struktur der Verbindung <b>21a</b> (ohne Wasserstoffatome der Liganden)..	144
Abbildung 126: Struktur der Verbindung <b>22a</b> (ohne Wasserstoffatome der Neutral- liganden).....	145
Abbildung 127: Struktur der Verbindung <b>23</b> (ohne Wasserstoffatome des polycycli- schen Liganden).....	146
Abbildung 128: Struktur der Verbindung <b>24</b> (ohne Wasserstoffatome des polycycli- schen Liganden).....	147
Abbildung 129: Struktur der Verbindung <b>25</b> (ohne Wasserstoffatome des polycycli- schen Liganden).....	148
Abbildung 130: Struktur der Verbindung <b>26</b> (ohne Wasserstoffatome des polycycli- schen Liganden).....	149
Abbildung 131: Struktur der Verbindung <b>27</b> (ohne Wasserstoffatome des polycycli- schen Liganden).....	150

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Beispiele bekannter Alkalimetalltetrahydridoborat-Verbindungen.....	4
Tabelle 2:	Beispiele ausgewählter Verbindungen des Typs $M^I BH_4(L)_n$ ( $M^I = Li - K$ )....	6
Tabelle 3:	Übersicht der Ergebnisse der durchgeführten Pulverdiffraktometrie.....	13
Tabelle 4:	Übersicht ausgewählter Abstände und Winkel von Verbindungen mit einem nackte, $\eta^1$ -koordinierenden, $\eta^2$ -koordinierenden und $\eta^3$ -koordinierenden $[BH_4]^-$ -Anion .....	15
Tabelle 5:	Übersicht der Bor-Hydrid-Bindungslängen (in pm) der dargestellten Verbindungen.....	17
Tabelle 6:	Übersicht der Hydrid-Bor-Hydrid-Winkel (in °) von Verbindungen des Typs $M^I BH_4 \cdot n$ Krone.....	18
Tabelle 7:	Ausgewählte Abstände von $[Na(Benzo-12-Krone-4)_2][BH_4]$ ( <b>6</b> ).....	20
Tabelle 8:	Ausgewählte Abstände der Verbindungen $[NaBH_4(Benzo-18-Krone-6)(thf)_2]$ ( <b>10</b> ).....	23
Tabelle 9:	Ausgewählte Abstände der Verbindung $[LiBH_4(12-Krone-4)]$ ( <b>1</b> ).....	26
Tabelle 10:	Ausgewählte Abstände der Verbindung $[LiBH_4(15-Krone-5)]$ ( <b>3</b> ).....	27
Tabelle 11:	Ausgewählte Abstände der Verbindung $[LiBH_4(Benzo-15-Krone-5)]$ ( <b>4</b> ).....	29
Tabelle 12:	Ausgewählte Abstände der Verbindung $[NaBH_4(Benzo-15-Krone-5)]$ ( <b>8</b> )....	30
Tabelle 13:	Ausgewählte Abstände der Verbindung $[KBH_4(Benzo-18-Krone-6)]$ ( <b>12</b> )....	31
Tabelle 14:	Ausgewählte Abstände der Verbindung $[NaBH_4(15-Krone-5)]$ ( <b>7</b> ).....	34
Tabelle 15:	Ausgewählte Abstände der Verbindung $[NaBH_4(18-Krone-6)(H_2O)]$ ( <b>9a</b> )...	35
Tabelle 16:	Ausgewählte Abstände der Verbindung $[KBH(18-Krone-6)]$ ( <b>11</b> ).....	37
Tabelle 17:	Beispiele bekannter Alkalimetallaluminiumhydrid-Verbindungen.....	39
Tabelle 18:	Beispiele bekannter $M^I AlH_4 \cdot n$ L-Verbindungen.....	40
Tabelle 19:	Übersicht der Ergebnisse der durchgeführten Pulverdiffraktometrien.....	43
Tabelle 20:	Übersicht ausgewählter Abstände und Winkel von Verbindungen mit einem nackten, $\eta^1$ -koordinierenden, $\eta^2$ -koordinierenden und $\eta^3$ -koordinierende und verbrückenden $[AlH_4]^-$ -Anion.....	46
Tabelle 21:	Übersicht der Aluminium-Hydrid-Bindungslängen (in pm) der dargestellten Verbindungen.....	47
Tabelle 22:	Ausgewählte Abstände der Verbindung $[Na(Benzo-15-Krone-5)(thf)][AlH_4]$ ( <b>20</b> ).....	49
Tabelle 23:	Ausgewählte Abstände der Verbindung $[Na(18-Krone-6)(thf)_2][AlH_4]$ ( <b>21a</b> ).....	51
Tabelle 24:	Ausgewählte Abstände der Verbindung <b>13</b> .....	54
Tabelle 25:	Ausgewählte Abstände der Verbindungen <b>17</b> und <b>18</b> .....	54
Tabelle 26:	Abstände der Sauerstoffatome zu den besten berechneten Ebenen durch die Sauerstoffatome der Liganden für die Verbindungen <b>13</b> , <b>17</b> und <b>18</b> .....	54
Tabelle 27:	Ausgewählte Abstände der Verbindung $[KAlH_4(18-Krone-6)(thf)]$ ( <b>22a</b> )....	57
Tabelle 28:	Ausgewählte Abstände der Verbindung $[NaAlH_4(15-Krone-5)]$ ( <b>19</b> ).....	59

Tabelle 29: Ionendurchmesser in Abhängigkeit der KZ und der max. Ringdurchmesser.....	60
Tabelle 30: Abstände der Sauerstoffatome zu der besten berechneten Ebene durch die Sauerstoffatome der Liganden in den Sandwich-Kationen $[(\text{Na}(\text{Krone-4})_2)]^+$ der Verbindungen <b>6</b> , <b>17</b> und <b>18</b> .....	62
Tabelle 31: Übersicht ausgewählter Verbindungen mit einem $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_n]^+$ - und $[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_n]^+$ -Fragment.....	62
Tabelle 32: Übersicht ausgewählter Verbindungen mit einem $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_n]^+$ - und $[\text{Li}(\text{Benzo-12-Krone-4})_n]^+$ -Fragment.....	64
Tabelle 33: Übersicht ausgewählter Verbindungen mit einem Natriumion und einem polycyclischen Liganden mit fünf Sauerstoffatomen.....	65
Tabelle 34: Abstände der Sauerstoffatome zu der berechneten Ebene durch die Sauerstoffatome der Liganden der Verbindungen <b>7</b> , <b>8</b> , <b>20</b> und <b>21a</b> .....	66
Tabelle 35: Übersicht ausgewählter Verbindungen mit einem Lithiumion und einem Liganden mit fünf Sauerstoffatomen.....	67
Tabelle 36: Abstände der Sauerstoffatome zur berechneten Ebene gebildet aus den koordinierenden der Verbindungen <b>3</b> und <b>4</b> .....	68
Tabelle 37: Abstände der Sauerstoffatome zur berechneten Ebene der Verbindungen <b>9a</b> , <b>10</b> , <b>21a</b> und <b>23</b> .....	69
Tabelle 38: Abstände der Sauerstoffatome zur berechneten Ebene der Verbindungen <b>11</b> , <b>12</b> und <b>22a</b> .....	70
Tabelle 39: Übersicht ausgewählter Verbindungen mit einem $[\text{M}^{\text{I}}(\text{18-Krone-6})]^+$ - und $[\text{M}^{\text{I}}(\text{Benzo-18-Krone-6})]^+$ -Fragment ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}$ und $\text{K}$ ).....	71
Tabelle 40: Beispiele von bekannten basenstabilisierten Alkalimetallchlororalumina-ten.....	73
Tabelle 41: Abstände der Sauerstoffatome zur berechneten Ebene von Verbindung $[\text{Na}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$ ( <b>23</b> ).....	75
Tabelle 42: Sicherheitsdaten verwendeter Substanzen.....	124
Tabelle 43: Übersicht der Strukturen.....	126
Tabelle 44: Kristallographische Daten von $[\text{LiBH}_4(\text{12-Krone-4})]$ .....	128
Tabelle 45: Kristallographische Daten von $[\text{LiBH}_4(\text{Benzo-12-Krone-4})]$ .....	129
Tabelle 46: Kristallographische Daten von $[\text{LiBH}_4(\text{15-Krone-5})]$ .....	130
Tabelle 47: Kristallographische Daten von $[\text{LiBH}_4(\text{Benzo-15-Krone-5})]$ .....	131
Tabelle 48: Kristallographische Daten von $[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})][\text{BH}_4]$ .....	132
Tabelle 49: Kristallographische Daten von $[\text{NaBH}_4(\text{15-Krone-5})]$ .....	133
Tabelle 50: Kristallographische Daten von $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-15-Krone-5})]$ .....	134
Tabelle 51: Kristallographische Daten von $[\text{NaBH}_4(\text{18-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]$ .....	135
Tabelle 52: Kristallographische Daten von $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})(\text{thf})]$ .....	136
Tabelle 53: Kristallographische Daten von $[\text{KBH}_4(\text{18-Krone-6})]$ .....	137
Tabelle 54: Kristallographische Daten von $[\text{KBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})]$ .....	138
Tabelle 55: Kristallographische Daten von $[\text{Li}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$ .....	139
Tabelle 56: Kristallographische Daten von $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$ .....	140



Tabelle 57: Kristallographische Daten von [Na(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ]	141
Tabelle 58: Kristallographische Daten von [NaAlH <sub>4</sub> (15-Krone-5)]	142
Tabelle 59: Kristallographische Daten von [Na(Benzo-15-Krone-5)(thf)][AlH <sub>4</sub> ]	143
Tabelle 60: Kristallographische Daten von [Na(18-Krone-6)(thf) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ]	144
Tabelle 61: Kristallographische Daten von [KAlH <sub>4</sub> (18-Krone-6)(thf)]	145
Tabelle 62: Kristallographische Daten von [Na(18-Krone-6)(thf) <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ]	146
Tabelle 63: Kristallographische Daten von [Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ]	147
Tabelle 64: Kristallographische Daten von [K(15-Krone-5) <sub>2</sub> ]Fl	148
Tabelle 65: Kristallographische Daten von [HCarb(12-Krone-4)]	149
Tabelle 66: Kristallographische Daten von [(LiCl) <sub>3</sub> (Benzo-18-Krone-6)] <sub>n</sub>	150

## Abkürzungsverzeichnis

12-Krone-4	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan
15-Krone-5	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacylooctadecan
Benzo-12-Krone-4	Benzo-1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan
Benzo-15-Krone-5	Benzo-1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan
Benzo-18-Krone-6	Benzo-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacylooctadecan
Carb	<u>C</u> arbazolid-Anion
CCDC	<u>C</u> ambridge <u>C</u> rystallographic <u>D</u> ata <u>C</u> entre
Cp	<u>C</u> yclopentadienid-Anion
CSD	<u>C</u> rystal <u>S</u> tructure <u>D</u> atabase
d (NMR)	<u>d</u> ublett
d. A.	<u>d</u> iese <u>A</u> rbeit
Diglyme	<u>D</u> iethylenglycoldimethylether
DME	1,2- <u>D</u> imethoxyethan
DMSO	<u>D</u> imethylsulfoxid
en	1,2- <u>E</u> thandiamin
Et	<u>E</u> thyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
Fl	<u>F</u> luorenid-Anion
HMDS	<u>H</u> examethyl <u>d</u> isilazan
Hz	<u>H</u> ertz
ICSD	<u>I</u> norganic <u>C</u> rystal <u>S</u> tructure <u>D</u> atabase
IR	<u>I</u> nfrarot
KZ	<u>K</u> oordinationszahl
L	<u>L</u> igand
m (NMR)	<u>m</u> ultiplett
Me	<u>M</u> ethyl
M <sup>I</sup>	Alkalimetalle
M <sup>III</sup>	Elemente der Bor-Gruppe

n. b.	<u>n</u> icht <u>b</u> estimmt
n. h.	<u>n</u> icht <u>h</u> interlegt
n. n. h.	<u>n</u> och <u>n</u> icht <u>h</u> interlegt
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonanz
PMDTA	<u>N,N,N',N'',N''</u> - <u>P</u> entamethyl <u>d</u> iethyl <u>e</u> ntriamin
ppm	parts per <u>m</u> illion
py	<u>P</u> yridin
q (NMR)	quartett
RSA	<u>R</u> öntgen <u>s</u> trukturanalyse
RT	<u>R</u> aum <u>t</u> emperatur
s (NMR)	<u>s</u> ingulett
t (NMR)	<u>t</u> riplett
THF	<u>T</u> etra <u>h</u> ydro <u>f</u> uran
THF-d <sub>8</sub>	Octadeuterotetrahydrofuran
TMEDA	<u>N,N,N',N'</u> - <u>T</u> etramethyl <u>e</u> thylendi <u>a</u> min
TT	<u>T</u> ieft <u>e</u> mp <u>m</u> peratur

## A Theoretischer Teil

### 1 Einleitung

Die Elemente der dreizehnten Gruppe können mit Wasserstoff dreiwertige Verbindungen des Typs  $M^{\text{III}}\text{H}_3$  ( $M^{\text{III}} = \text{B} - \text{Tl}$ ) bilden, von denen die meisten in der Literatur beschrieben sind.<sup>[1]</sup> Ihre Lewis-Acidität ist die Ursache für die Ausbildung komplexer Anionen der Zusammensetzung  $[M^{\text{III}}\text{H}_4]^-$ . Viele Verbindungen dieser Art sind mit Alkalimettallionen ( $\text{Li}^+$  bis  $\text{Cs}^+$ ) als Gegenkation beschrieben (z. B.  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{LiAlH}_4$ ).<sup>[2-5]</sup> Es existieren sowohl basenfreie Salze des Typs  $M^{\text{I}}M^{\text{III}}\text{H}_4$  ( $M^{\text{I}} = \text{Li} - \text{Cs}$ ;  $M^{\text{III}} = \text{B} - \text{Tl}$ ), als auch Komplexe mit zusätzlichen Neutralliganden der Art  $M^{\text{I}}M^{\text{III}}\text{H}_4 \cdot n \text{L}$  (L = z. B. Kronenether, Kryptanden, Tetrahydrofuran, Pyridin, 1,2-Ethandiamin, 1,2-Dimethoxyethan). Von einigen Verbindungen, besonders der Zusammensetzung  $\text{LiBH}_4\text{L}_n$  (z. B.  $[(\text{LiBH}_4)_2(18\text{-Krone-6})]$ <sup>[6]</sup> (Abbildung 1),  $[\text{LiBH}_4(\text{py})_3]$ <sup>[7a]</sup> (Abbildung 2)), konnten die Strukturen im Festkörper durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden.

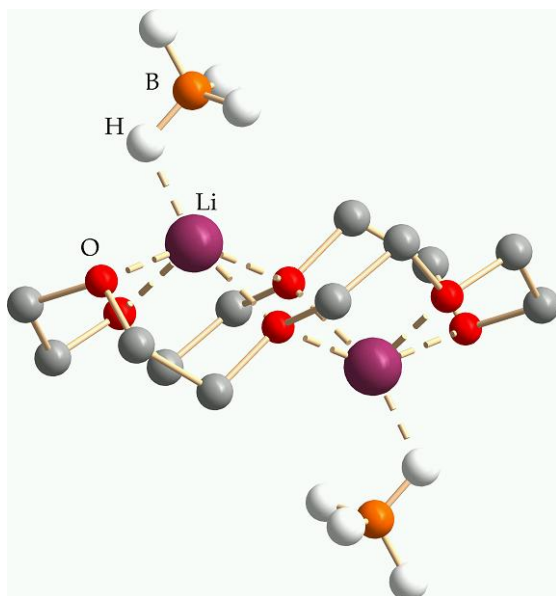


Abbildung 1: Darstellung von  $[(\text{LiBH}_4)_2(18\text{-Krone-6})]$

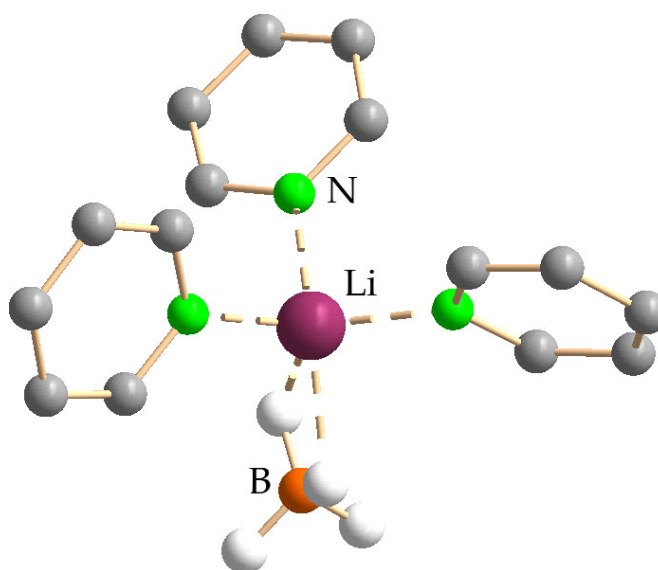


Abbildung 2: Darstellung von  $[\text{LiBH}_4(\text{py})_3]$

Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die wirtschaftliche Bedeutung einiger Substanzen dieser Verbindungsklasse. Die große Bedeutung dieser Verbindungen liegt in der Verwendung als Reduktionsmittel.<sup>[3]</sup> Den wichtigsten Vertreter der Tetrahydridoaluminat stellt wohl das Lithiumaluminiumhydrid dar, welches 1946 von SCHLESIN-

## A Theoretischer Teil

GER<sup>[8-14]</sup> entdeckt wurde. Man kennt viele funktionelle Gruppen, die durch Lithiumaluminiumhydrid modifiziert werden.<sup>[15,16]</sup> Weitere Vertreter dieser Klasse sind Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) und Lithiumgalliumhydrid ( $\text{LiGaH}_4$ ).<sup>[2,3,17]</sup> Das Natriumborhydrid wurde 1942 von SCHLESINGER und BROWN dargestellt. Das Interesse beruht nicht nur auf der Verwendung als vielseitiges Reduktionsmittel für organische funktionelle Gruppen oder als Bleichmittel für Holzmelasse, sondern auch auf der Anwendung in der stromlosen, chemischen Abscheidung von Metallen.<sup>[3,18,19]</sup>

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet liegt in der Funktion der Hydride als Wasserstoffspeicher.<sup>[20]</sup> Die Metallhydride scheinen auf absehbare Zeit die einzigen kommerziell verwendbaren Festkörper-Wasserstoffspeicher darzustellen.<sup>[21]</sup> Von US-amerikanischen Firmen werden zur Zeit Wasserstoffgeneratoren auf der Basis von Natriumborhydrid für mobile Anwendungen entwickelt.<sup>[22]</sup>

Obwohl die Monoborane eine große wirtschaftliche Bedeutung haben, wurde erst seit geraumer Zeit mit der Untersuchung der basenstabilisierten Alkalimetallborane begonnen. Ein Grund hierfür könnte sein, dass zur Aufklärung dieser Strukturen nur die Röntgenstrukturanalysen aussagekräftige Informationen über die Wechselwirkungen der Alkalimetalle mit den  $[\text{BH}_4]^-$ -Anionen liefern. Von den beiden Röntgenstrukturanalysen (Pulver- und Einkristallröntgenstrukturanalyse) hat sich für die Strukturaufklärung der basenstabilisierten Alkalimetallborane die Einkristallröntgenstrukturanalyse bewährt.

Bei den Alkalimetallaluminaten, die ebenfalls eine wichtige Rolle in der chemischen Industrie spielen, befindet sich die Erforschung ihrer Solvate noch im Anfangsstadium.

## 2 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit soll einen weiterführenden Beitrag zur Darstellung und Untersuchung von kronenetherhaltigen Lewis-Basenaddukten der Alkalimetalltetrahydridborate und -aluminat liefern ( $M^I M^{III} H_4 \cdot n \text{ Kronenether}$ ). Eine Übersicht der verwendeten Lewis-Basen befindet sich in [Abbildung 50](#) (Seite 60). In einem geeigneten organischen Lösungsmittel sollen neue metallorganische Syntheserouten zur Darstellung, besonders der schwereren Derivate (K – Cs), basenfrei und solvatisiert, erarbeitet werden. Die neu erhaltenen Produkte werden analytisch und spektroskopisch charakterisiert und nach Möglichkeit mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht, um den genauen dreidimensionalen Aufbau der Komplexe im Festkörper zu bestimmen ([Abbildung 3](#)).

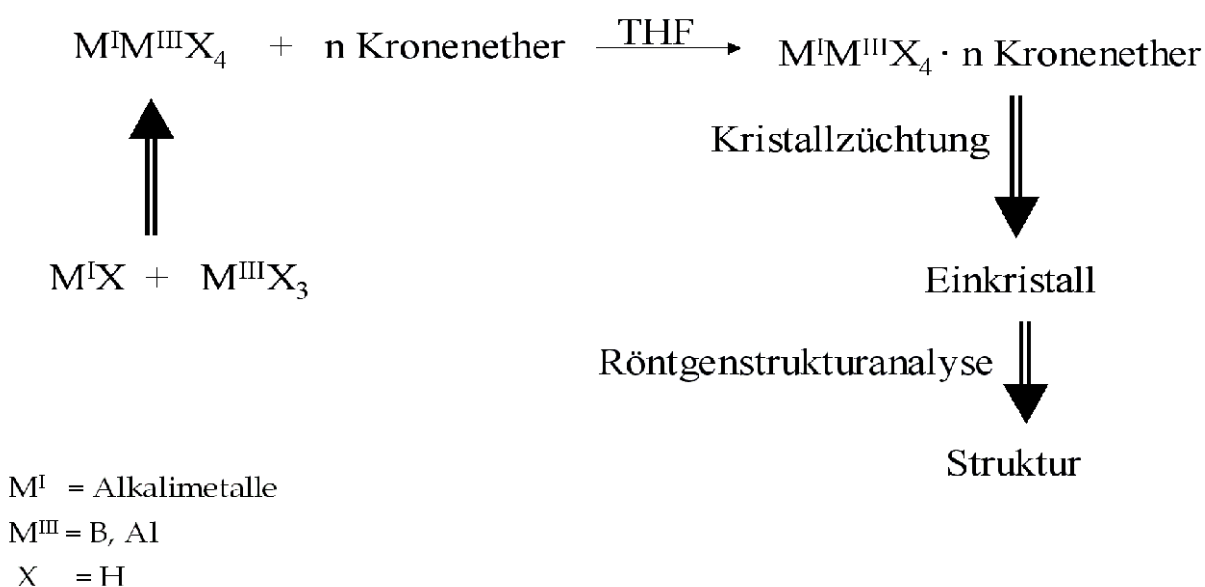


Abbildung 3: Schema der Kristallsynthese und -untersuchung

Zusätzlich werden Röntgenpulvermessungen von den erhaltenen Pulvern durchgeführt. Hiermit können Unterschiede in der kristallinen Phase, in der Reinheit und der Zusammensetzung der Produkte erkannt werden. Das chemische Verhalten der neu dargestellten Produkte wird durch Umsetzung mit unterschiedlichen anorganischen und organischen Substraten untersucht.

Die kronenetherhaltigen Komplexe könnten als potentielle Wasserstoffspeicher, ähnlich wie die basenfreien Salze,  $NaBH_4$  oder  $LiAlH_4$ , von Interesse sein. Dieses soll gegebenenfalls in weiterführenden Experimenten untersucht werden.

## B Ergebnisse und Diskussion

### 1 Kronenether-Komplexe der Alkalimetallbortetrahydride

#### 1.1 Einleitung

Verbindungen mit einem Monoboratan-Anion sind seit längerem bekannt. Das einfachste Boranat ist das tetraedrisch gebaute Tetrahydridoborat-Ion (Monoboranat,  $[\text{BH}_4]^-$ ), von dem sich viele isolierte Salze ableiten lassen.<sup>[23]</sup> Das Boranat geht mit vielen Metallen Verbindungen ein (z. B.  $\text{M}^{\text{I}}\text{BH}_4$ ,  $\text{M}^{\text{II}}(\text{BH}_4)_2$  und  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ).<sup>[5,24-27]</sup> Die IR-Spektroskopie zeigt, abhängig von der Koordination des Monoborانات, eine deutliche Änderung von Anzahl und Lage der IR-Banden. Wie 1972 für die Übergangsmetalle des Tetrahydridoborates von MARKS, KENNELLY und KOLB gezeigt wurde, eignet sich dieses für die Strukturbestimmung.<sup>[28]</sup>

Die Tetrahydridoborate der Alkali-<sup>[24]</sup> und Erdalkalimetalle<sup>[26]</sup> gehören mit Ausnahme der Verbindung  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ <sup>[29]</sup> zur Gruppe der ionischen Tetrahydridoborate. Durch diesen ionischen Bindungscharakter verringert sich jedoch der Abstand der IR-Banden. Die Existenz des Tetrahydridoborates wurde in den 30er Jahren von WIBERG vorhergesagt.<sup>[17]</sup> Jedoch erst 10 Jahre später wurde über das erste Alkalimetalltetrahydridoborat berichtet. In der anorganischen Datenbank „Inorganic Crystal Structure Database“ sind die Strukturen im Festkörper der basenfreien Verbindungen des Typs  $\text{M}^{\text{I}}\text{BH}_4$  (Tabelle 1) hinterlegt.<sup>[30]</sup>

Tabelle 1 : Beispiele bekannter Alkalimetalltetrahydridoborat-Verbindungen

Verbindung	Kristalltyp	Jahr	Literatur
$\alpha\text{-LiBH}_4$	$\text{NaCl}^{\text{a)}$	2002,2005	31a, 32
$\beta\text{-LiBH}_4$	$\text{NaCl}^{\text{b)}$	2002	31b
$\alpha\text{-NaBH}_4$	$\text{NaCl}$	1954,2005	33, 34a
$\beta\text{-NaBH}_4$	$\text{NaCl}^{\text{c)}$	1947	35
$\text{KBH}_4$	$\text{NaCl}$	1954, 1999	34b, 36
$\text{RbBH}_4$	$\text{NaCl}$	1954	34c
$\text{CsBH}_4$	$\text{NaCl}$	1954	34d

a) orthorhombisch verzerrt; b) hexagonal verzerrt; c) andere kubische Raumgruppe

## B Ergebnisse und Diskussion

Alkalimetalltetrahydridoborate lassen sich unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel auf unterschiedlichen Wegen darstellen, z. B. durch direkte Umsetzung von Alkalimetallhydriden mit Diboran ( $B_2H_6$ ) bei Raumtemperatur oder durch Umsetzung der Alkalimetallhydride mit Borverbindungen ( $BX_3$ ,  $X = \text{Hal, OMe}$ ).

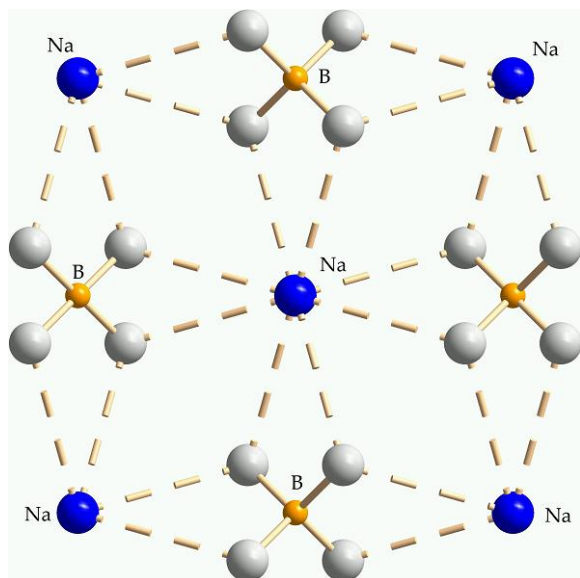


Abbildung 4: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von  $\alpha$ - $NaBH_4$

Viele dieser Verbindungen zeigen eine große Stabilität gegenüber Sauerstoff. Die basenfreien Alkalimetallbortetrahydride kristallisieren fast ausschließlich in der kubischen Natriumchloridstruktur (Raumgruppe:  $Fm-3m$ ) aus,<sup>[30]</sup> Ausnahme:  $LiBH_4$  und  $\beta$ - $NaBH_4$ . Das  $\beta$ - $NaBH_4$  kristallisiert in einer anderen Raumgruppe ( $F-43m$ ) des selben Kristallsystems aus. Bei den Modifikationen des  $LiBH_4$  handelt es sich um eine hexagonale und eine orthorombische Raumgruppe. In allen Alkalimetallbortetrahydridverbindungen ist die Tetrahydridoboratgruppe tetraedrisch aufgebaut und jeweils von sechs Alkalimetallionen

umgeben. Das Alkalimetallion bildet Brückenbindungen zu benachbarten Tetrahydridoborateinheiten aus, so dass eine dreidimensionale Struktur im Festkörper entsteht. Ein Ausschnitt aus der Struktur der Verbindung  $\alpha$ - $NaBH_4$  ist als Beispiel in [Abbildung 4](#) dargestellt.

Obwohl den Alkalimetallbortetrahydriden (besonders des Natriums) eine große wirtschaftliche Bedeutung zukommt, begann die systematische Erforschung der Strukturen ihrer Solvate erst vor geraumer Zeit mit den Arbeiten von GIESE.<sup>[37]</sup> Von den Verbindungen  $NaBH_4$  und  $LiBH_4$  sind einige Kristallstrukturen mit Etheraddukten bzw. Aminaddukten beschrieben.<sup>[38]</sup> Von den wenigen literaturbekannten Verbindungen besitzen die meisten ein komplexiertes Lithiumion (z. B.  $[LiBH_4(NH_2Ph)_3]$ ,<sup>[39a]</sup>  $[LiBH_4(dme)_2]$ <sup>[40a]</sup> und  $\{[Li(en)_2][BH_4]\}_n$ <sup>[39b]</sup>), einige ein komplexiertes Natriumion und nur fünf ein komplexiertes Kaliumion, von den noch schwereren Alkalimetallionen, Rb und Cs, sind keine Komplexe dieser Art bekannt. In der folgenden Tabelle sind Alkalimetallbortetrahydridverbindungen mit sauerstoffhaltigen Liganden in chronologischer Reihenfolge aufgelistet.



## B Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2 : Beispiele ausgewählter Verbindungen des Typs  $M^I\text{BH}_4(\text{L})_n$  ( $M^I = \text{Li} - \text{K}$ )

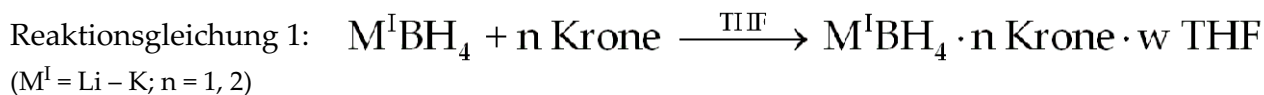
Verbindung	Aggregation	Jahr	Literatur
$[(\text{LiBH}_4)_2(18\text{-Krone-6})]$ (a)	molekular	1994	6
$[\text{LiBH}_4(\text{Et}_2\text{O})]_n$	polymer	1997, 1998	40b, 41
$[\text{LiBH}_4(\text{thf})_3]$	molekular	1998	7b
$[\text{LiBH}_4(^t\text{BuMeO})]_n$	polymer	1998	7c
$[\text{KBH}_4(18\text{-Krone-6})]$ (b)	molekular	2006	42a
$[\text{KBH}_4(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{thf})]$ (c)	molekular	2006	42b

Wie aus [Tabelle 2](#) ersichtlich, sind erst wenige kronenetherhaltige Verbindungen der Alkalimetallbortetrahydride beschrieben, deren Struktur im Festkörper bestimmt werden konnte.

Im folgenden Kapitel werden die Strukturuntersuchungen und Eigenschaften der Kronenether-Addukte von den Alkalimetallbortetrahydriden beschrieben. Angeregt durch die vielfältigen Anwendungsgebiete der Alkalimetalltetrahydridoborate in der organischen Chemie lag es nahe, das Forschungsgebiet auf die Kristallstrukturen der Kronenetheraddukte zu erweitern.

### 1.2 Synthese und Eigenschaften

Die Darstellung der basenhaltigen Lithiumbortetrahydrid-Verbindungen, basenhaltigen Natriumbortetrahydrid-Verbindungen und der ebenso basenhaltigen Kaliumbortetrahydrid-Verbindungen erfolgte in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel (Reaktionsgleichung 1).



Um Unterschiede aufgrund verschiedener Darstellungsmethoden zu vermeiden, wurde eine einheitliche Syntheseroute erarbeitet. Als Lösungsmittel der Synthese wurde ausschließlich getrocknetes Tetrahydrofuran verwendet. Zum Ausfällen des Produktes aus der THF-haltigen Lösung wurde aufgrund der unterschiedlichen Polarität *n*-Hexan verwendet. Die isolierten Pulver wurden mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Kronenether-Addukte konnten in mäßigen bis guten Ausbeuten (39 % bis 89 %) erhalten werden. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der basenstabilisierten Alkali-metallbortetrahydride werden aufgrund ihrer Ähnlichkeiten zusammengefasst behandelt. Bei den isolierten Verbindungen handelt es sich durchweg um farblose, kristalline Feststoffe, die weder luft- noch hydrolyseempfindlich sind. Auf diesem Weg konnten folgende Verbindungen als Pulver isoliert werden:<sup>1</sup>

LiBH <sub>4</sub> · (12-Krone-4)	(1)
LiBH <sub>4</sub> · (Benzo-12-Krone-4)	(2)
LiBH <sub>4</sub> · (15-Krone-5)	(3)
LiBH <sub>4</sub> · (Benzo-15-Krone-5)	(4)
NaBH <sub>4</sub> · (12-Krone-4)	(5)
NaBH <sub>4</sub> · 2 (Benzo-12-Krone-4)	(6)
NaBH <sub>4</sub> · (15-Krone-5)	(7)
NaBH <sub>4</sub> · (Benzo-15-Krone-5)	(8)
NaBH <sub>4</sub> · (18-Krone-6)	(9)
NaBH <sub>4</sub> · (Benzo-18-Krone-6) · (THF)	(10)
KBH <sub>4</sub> · (18-Krone-6)	(11)
KBH <sub>4</sub> · (Benzo-18-Krone-6)	(12)

<sup>1</sup> Alle Pulver wurden mit einer Zahl gekennzeichnet. Die Kristalle, welche mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht worden sind und eine andere chemische Zusammensetzung haben, wurden zusätzlich mit dem Buchstaben a gekennzeichnet.

## B Ergebnisse und Diskussion

Da für die Züchtung der Kristalle keine einheitliche Methode gefunden werden konnte, wurden die Einkristalle auf verschiedenen Wegen dargestellt. Das Überschichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan erwies sich als erfolgreichste Methode zur Züchtung von Kristallen. Da beim Überschichten dieser Lösungen nicht immer Einkristalle mit genügender Streukraft entstanden, wurden neben dieser Methode noch weitere Methoden zur Kristallzüchtung angewendet. Es hat sich gezeigt, dass es möglich ist, Kristalle durch Erhitzen einer tetrahydrofuranhaltigen Lösung der Substanz zu erhalten. Hierzu wurde das Produkt in Tetrahydrofuran gelöst und diese Lösung anschließend mehrere Tage auf 55 °C erwärmt. An der Phasengrenze zwischen warmer Lösung und Gasphase bildeten sich Kristalle. Auch durch Umkristallisationen der isolierten Pulver konnten geeignete Kristalle gezüchtet werden. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte der Kristallaufbau folgender Substanzen bestimmt werden:

[LiBH <sub>4</sub> (12-Krone-4)]	(1)
[LiBH <sub>4</sub> (Benzo-12-Krone-4)]	(2)
[LiBH <sub>4</sub> (15-Krone-5)]	(3)
[LiBH <sub>4</sub> (Benzo-15-Krone-5)]	(4)
[Na(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][BH <sub>4</sub> ]	(6)
[NaBH <sub>4</sub> (15-Krone-5)]	(7)
[NaBH <sub>4</sub> (Benzo-15-Krone-5)]	(8)
[ <b>NaBH<sub>4</sub>(18-Krone-6)(H<sub>2</sub>O)</b> ]	(9a)
[NaBH <sub>4</sub> (Benzo-18-Krone-6)(thf)]	(10)
[KBH <sub>4</sub> (18-Krone-6)]	(11)
[KBH <sub>4</sub> (Benzo-18-Krone-6)]	(12)

Der in der Liste hervorgehobene Komplex weist einen Unterschied zwischen der Zusammensetzung im Pulver und in der Kristallstruktur auf. Das Lösungsverhalten der isolierten Kronenether-Addukte in den verschiedenen Lösungsmitteln ist sehr ähnlich. Sie sind in vielen gängigen polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln schwer löslich, was die Aufnahme von NMR-Spektren erschwert. Die Zersetzungspunkte der Verbindungen variieren zwischen 127 °C und 293 °C. Die in Nujol aufgenommenen IR-Spektren zeigen die erwarteten Absorptionsbanden der Alkalimetallboranate und des entsprechenden Kronenetherliganden. Charakteristisch für das [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion sind Banden im Infrarotspektrum zwischen 2178 cm<sup>-1</sup> und 2377 cm<sup>-1</sup>. Zusätzlich wurden von allen Verbindungen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen. Die NMR-Messungen erfolgten in getrocknetem THF-d<sub>8</sub> ohne die Zugabe einer externen

## B Ergebnisse und Diskussion

Standardlösung. Die Resonanzsignale der Ethylengruppe der Kronenetherliganden (12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6) treten als Singulett-Signal im Bereich von 3.69 ppm bis 3.74 ppm auf. Bei den benzokondensierten Kronenethern findet eine Aufspaltung des Singulett-Signales der Ethylengruppe statt. Neben diesen Peaks findet man noch Signale für die aromatischen Wasserstoffatome. Die Signale der komplexgebundenen Kronenether sind im Vergleich zur freien Krone leicht Tieffeld verschoben. Die Protonen des  $[\text{BH}_4]^-$ -Anions bilden ein Quartett. Für die Tetrahydroborate wurden Kopplungskonstanten ( $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H})$ ) im Bereich von 81 Hertz gefunden.

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden die zu erwartenden chemischen Verschiebungen der cyclischen Polyether gefunden. Die genauen Werte für die chemischen Verschiebungen sind im „Experimentellen Teil“ aufgelistet.

Von allen Verbindungen, von denen die Struktur im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte, wurden Röntgenpulverdiagramme angefertigt. Hiermit können Unterschiede in der kristallinen Phase zwischen den Pulvern und den Kristallen erkannt werden. Hierzu wurden die Substanzen sorgfältig gemörsert und in Kapillaren abgefüllt. Die Proben wurden sowohl bei Raumtemperatur ( $T = 20\text{ °C}$ ,  $\lambda = 154.18\text{ pm}$ ), als auch bei Tieftemperatur ( $T = -120\text{ °C}$ ,  $\lambda = 154.18\text{ pm}$ ) vermessen und mit den simulierten Datensätzen, berechnet aus den jeweiligen Einkristalldatensätzen für  $T = -120\text{ °C}$ , Kupferstrahlung, verglichen. In [Tabelle 3](#) (Seite 13) sind die Ergebnisse aller untersuchten Verbindungen aufgelistet, die mittels Pulverdiffraktometrie untersucht worden sind. Die aufgenommenen Diffraktogramme von den Pulvern  $\text{LiBH}_4 \cdot (12\text{-Krone-4})$  (**1**),  $\text{LiBH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$  (**3**),  $\text{LiBH}_4 \cdot (\text{Benzo-15-Krone-5})$  (**4**),  $\text{KBH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$  (**11**) und  $\text{KBH}_4 \cdot (\text{Benzo-18-Krone-6})$  (**12**) stimmen mit den simulierten Diffraktogrammen der jeweiligen Kristalle sehr gut überein. Exemplarisch sind die Pulverdiagramme der Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{LiBH}_4 \cdot (12\text{-Krone-4})$  (**1**) dargestellt.

## B Ergebnisse und Diskussion

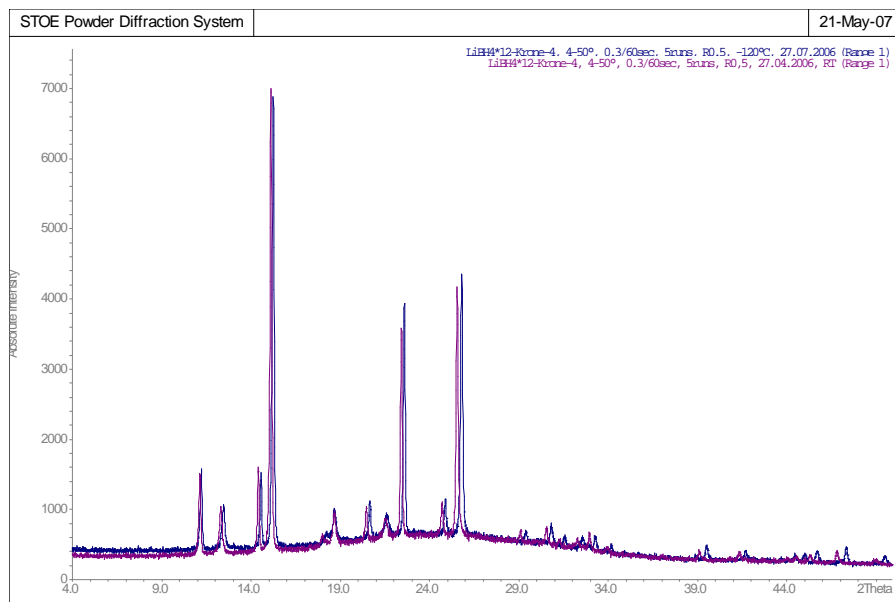


Abbildung 5: Vergleich der beiden Diffraktogramme (lila: gemessenes Pulverdiagramm, T = 20 °C; blau: gemessenes Pulverdiagramm; T = -120 °C) der Verbindung 1

Abbildung 5 zeigt die Gegenüberstellung zweier Pulverdiffraktogramme von Verbindung 1, aufgenommen bei Tieftemperatur und bei Raumtemperatur. Man kann erkennen, dass bei beiden Diffraktogrammen die gleichen Reflexe vorhanden sind. Es ist nur eine leichte Verschiebung der Reflexe zu erkennen, die durch die unterschiedlichen Messtemperaturen hervorgerufen wurde.

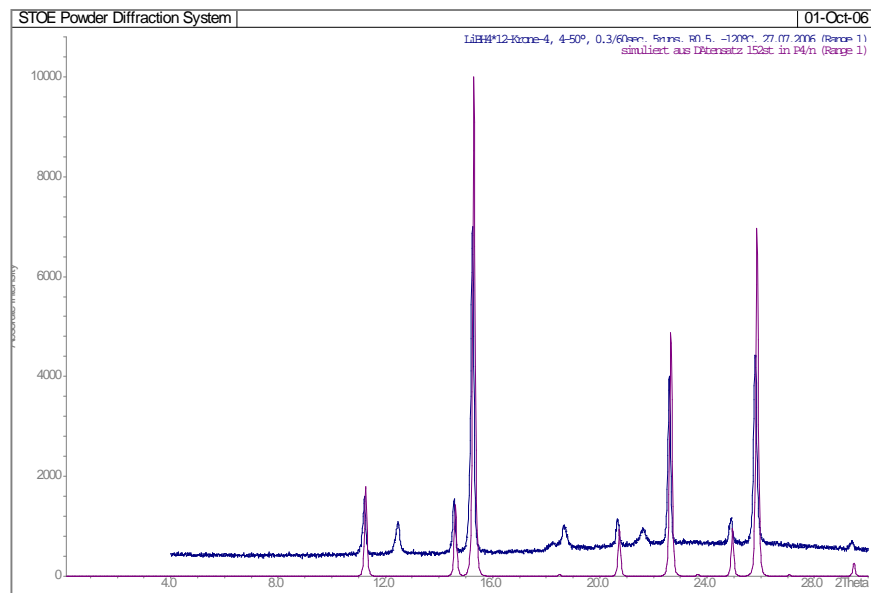


Abbildung 6: Vergleich der beiden Diffraktogramme (lila: berechnetes Pulverdiagramm; blau: gemessenes Pulverdiagramm; T = -120 °C) der Zusammensetzung LiBH<sub>4</sub>·(12-Krone-4) (1)

## B Ergebnisse und Diskussion

Bei dem Vergleich der Tieftemperaturmessung ([Abbildung 6](#), blau,  $T = -120\text{ °C}$ ,  $\lambda = 154.18\text{ pm}$ ) mit dem berechneten Pulverdiagramm ([Abbildung 6](#),  $T = -120\text{ °C}$ , Kupferstrahlung, lila) kann man erkennen, dass alle Reflexe vorhanden sind.

Aus den aufgenommenen Pulverdiagrammen der lithiumhaltigen und kaliumhaltigen Verbindungen kann man folgende Rückschlüsse ziehen:

1. Bei dem Vergleich der beiden Pulverdiagramme (gemessen bei Tieftemperatur und simuliertes Pulverdiagramm) ist eine fast exakte Übereinstimmung der Reflexe zu erkennen. Aus dieser Übereinstimmung kann geschlossen werden, dass die Pulverform hier die gleiche Zusammensetzung und Modifikation hat wie die Einkristalle.
2. Durch die aufgenommenen Pulverdiagramme bei Raumtemperaturmessung ( $T = 20\text{ °C}$ ) und Tieftemperaturmessung ( $T = -120\text{ °C}$ ), die sehr ähnlich sind, wird belegt, dass die Verbindungen bei Raumtemperatur ( $T = 20\text{ °C}$ ) und Tieftemperatur ( $T = -120\text{ °C}$ ) in derselben Modifikation vorliegen.

Die Ergebnisse der Zusammensetzung der Produkte werden durch die durchgeführten Elementaranalysen bestätigt.

Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme der basenstabilisierten Alkalimetallbor-tetrahydride ( $\text{NaBH}_4 \cdot 2$  (Benzo-12-Krone-4) (**6**),  $\text{NaBH}_4 \cdot$  (15-Krone-5) (**7**),  $\text{NaBH}_4 \cdot$  (Benzo-15-Krone-5) (**8**),  $\text{NaBH}_4 \cdot$  (18-Krone-6) (**9**) und  $\text{NaBH}_4 \cdot$  (Benzo-18-Krone-6) (**10**)) stimmen nicht mit den berechneten Diagrammen der jeweiligen Kristalle ( $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-12-Krone-4})_2]$  (**6**),  $[\text{NaBH}_4(15\text{-Krone-5})]$  (**7**),  $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-15-Krone-5})]$  (**8**),  $[\text{NaBH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]$  (**9a**) und  $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})(\text{thf})]$  (**10**)) überein.

In [Abbildung 7](#) sind exemplarisch die beiden aufgenommenen Pulverdiagramme (bei RT und TT) der Verbindung  $\text{NaBH}_4 \cdot 2$  (Benzo-12-Krone-4) (**6**) dargestellt. Beim Vergleich der beiden Diffraktogramme kann man erkennen, dass bei der Raumtemperaturmessung die gleichen Reflexe wie bei der Tieftemperaturmessung zu finden sind. Die leichte Verschiebung der Reflexe wird durch die verschiedenen Temperaturen bei den Messungen hervorgerufen. Daraus kann geschlossen werden, dass das isolierte Pulver bei beiden Temperaturen in derselben Modifikation vorliegt.

## B Ergebnisse und Diskussion

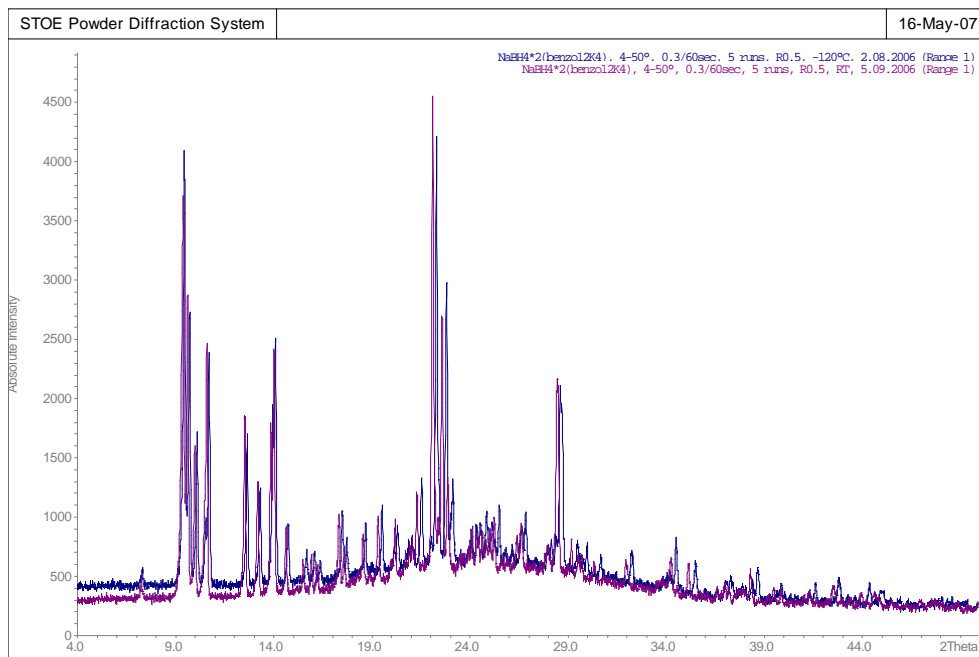


Abbildung 7: Vergleich der beiden gemessenen Diffraktogramme (lila: gemessenes Pulverdiagramm (T = 20 °C); blau: gemessenes Pulverdiagramm (T = -120 °C)) der Verbindung 6

Vergleicht man jedoch die Pulverdiffraktogramme der natriumhaltigen Verbindungen, die bei Tieftemperatur vermessen wurden, mit dem jeweiligen simulierten Kristallpulverdiffraktogramm (Kupferstrahlung, T = -120 °C), so sind starke Abweichungen zu erkennen. In [Abbildung 8](#) sind exemplarisch das aufgenommene Pulverdiffraktogramm (oben) und das simulierte Pulverdiffraktogramm (unten) der Zusammensetzung NaBH<sub>4</sub> · 2 (Benzo-12-Krone-4) (6) dargestellt.

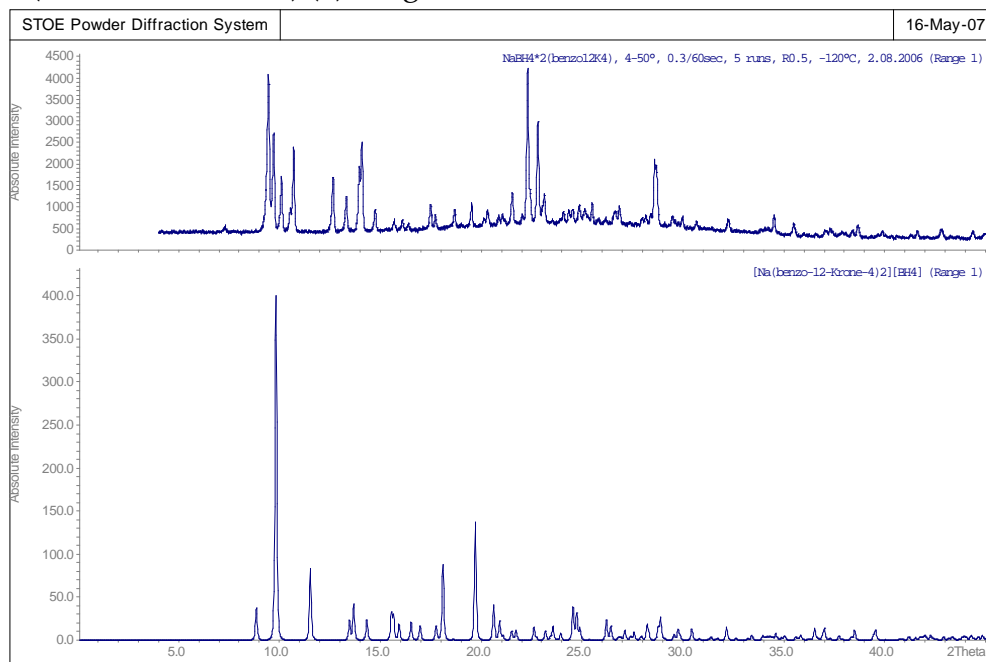


Abbildung 8: Vergleich der beiden Diffraktogramme (unten: berechnetes Pulverdiagramm; oben: gemessenes Pulverdiagramm; T = -120 °C) der Zusammensetzung NaBH<sub>4</sub> · 2 (Benzo-12-Krone-4) (6)

## B Ergebnisse und Diskussion

Aus den aufgenommenen Pulverdiagrammen der basenstabilisierten Natriumbor-tetrahydridverbindungen lassen sich folgende Rückschlüsse ziehen:

1. Durch den Vergleich der aufgenommen Pulverdiagramme bei Raumtemperatur ( $T = 20\text{ °C}$ ) und Tieftemperatur ( $T = -120\text{ °C}$ ), die sehr ähnlich sind, wird der Beleg erbracht, dass die Pulver der natriumhaltigen Verbindungen bei diesen Temperaturen die gleiche Modifikationen aufweisen.
2. Durch den Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme mit den simulierten Pulverdiffraktogrammen, kann davon ausgegangen werden, dass die Pulver und die Kristalle in verschiedenen Modifikationen vorliegen. Denn durch die Elementaranalyse wird belegt, dass die Pulver und die Kristalle die gleiche chemische Zusammensetzung haben. Diese Annahme wird auch durch die anderen analytischen Methoden bestätigt. Einzig bei der Verbindung  $\text{NaBH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$  (**9**) trifft dieses nicht zu. Hier wird durch die analytischen Methoden belegt, dass das isolierte Pulver eine andere Zusammensetzung hat als die Kristalle. Die Verbindung **9** unterscheidet sich von der Verbindung  $[\text{NaBH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]$  (**9a**) in soweit, dass im Kristall ein Wassermolekül als zusätzlicher Ligand koordiniert ist.

Tabelle 3 : Übersicht der Ergebnisse der durchgeführten Pulverdiffraktometrie

Komplex	RT-Messung/ TT-Messung	RT-Messung/ simuliert*	TT-Messung/ simuliert*
$[\text{LiBH}_4(12\text{-Krone-4})]$ ( <b>1</b> )	identisch	identisch	identisch
$[\text{LiBH}_4(15\text{-Krone-5})]$ ( <b>3</b> )	identisch	identisch	identisch
$[\text{LiBH}_4(\text{Benzo-15-Krone-5})]$ ( <b>4</b> )	identisch	identisch	identisch
$[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{BH}_4]$ ( <b>6</b> )	identisch	nicht identisch	nicht identisch
$[\text{NaBH}_4(15\text{-Krone-5})]$ ( <b>7</b> )	identisch	nicht identisch	nicht identisch
$[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-15-Krone-5})]$ ( <b>8</b> )	identisch	nicht identisch	nicht identisch
$[\text{NaBH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]$ ( <b>9a</b> )**	identisch	nicht identisch**	nicht identisch**
$[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})(\text{thf})]$ ( <b>10</b> )	identisch	nicht identisch	nicht identisch
$[\text{KBH}_4(18\text{-Krone-6})]$ ( <b>11</b> )***	identisch	identisch	identisch
$[\text{KBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})]$ ( <b>12</b> )	identisch	identisch	identisch

\*simuliert bedeutet: aus den jeweiligen Kristalldatensätze wurden die Pulverdiffraktogramme berechnet

\*\*Pulver und Kristall haben unterschiedliche Zusammensetzung, Verbindung **9a** wurde unter Schlenkbedingungen dargestellt (siehe Seite 36)

\*\*\*identisch mit der 2006 publizierten Verbindung **b**



### 1.3 Einkristallröntgenstrukturanalysen

In diesem Kapitel werden die Strukturen von Kronenetherkomplexen der Alkalimetallbortetrahydride vorgestellt und diskutiert. Bei den entstandenen basenhaltigen Alkalimetallbortetrahydrid-Verbindungen ist eine Vielzahl an Koordinationsvarianten des Anions möglich.<sup>[43]</sup> Es sind prinzipiell mehrere Koordinationsarten denkbar (Abbildung 9):

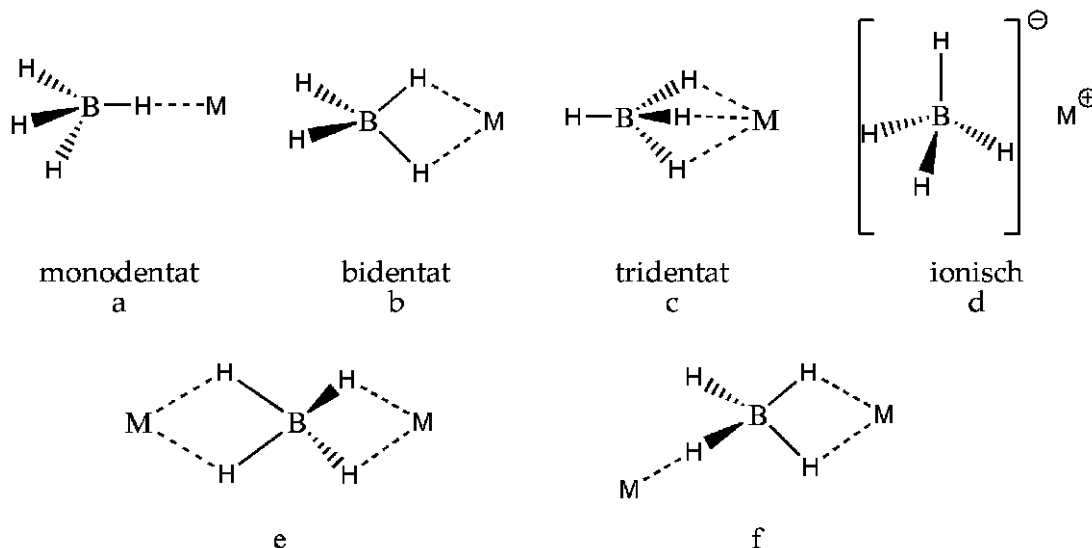


Abbildung 9: Darstellung ausgewählter Koordinationsmöglichkeiten des Monoborates

Die  $\text{BH}_4$ -Gruppe kann über ein, zwei bzw. drei Wasserstoffatome an das Metallzentrum koordinieren. Des Weiteren kann das Monoborant auch isoliert oder verbrückend vorliegen. Hauptsächlich wird das Monoborant in der Literatur als verbrückendes Anion beschrieben. Auch die anderen Koordinationstypen findet man in der Literatur.<sup>[38]</sup>

Im Kapitel 3 werden die komplexierten Kationen näher betrachtet. Hier werden sie untereinander und mit Verbindungen aus der Literatur verglichen.

Bei den Synthesen der basenhaltigen Alkalimetallbortetrahydride sind eine Vielzahl von Koordinationsmöglichkeiten entstanden, weshalb sie getrennt betrachtet wurden. In den Abbildungen, in denen nur die Struktur der Verbindungen dargestellt wurde, ist auf die Darstellung der Wasserstoffatome der Neutralliganden verzichtet worden.

Im folgenden Abschnitt wird das  $[\text{BH}_4]^-$ -Anion näher betrachtet und begründet, warum die Bor-Hydrid-Abstände und die Hydrid-Bor-Hydrid-Winkel in dieser Arbeit mit festen Größen verfeinert wurden.

## B Ergebnisse und Diskussion

### 1.3.1 Vergleichende Betrachtung des Anions der dargestellten Komplexe

Die Röntgenstrukturanalysen haben seit Jahren eine entscheidene Bedeutung bei der Aufklärung der Bindungsverhältnisse, jedoch haben diese Methoden auch ihre Nachteile. Betrachtet man das Monoboranat, so ist die Lokalisierung der Wasserstoffatome problematisch.<sup>[44-47]</sup> Bis jetzt wurden die bindenden, negativ polarisierten Wasserstoffatome in der Literatur meist durch die Differenz-Fourier-Analyse gefunden und bezüglich ihrer Lage und isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert.<sup>[38]</sup> In [Tabelle 4](#) sind exemplarisch einige Verbindungen mit einem  $[\text{BH}_4]^-$ -Anion aufgelistet.

Tabelle 4 : Übersicht ausgewählter Abstände und Winkel von Verbindungen mit einem nackten,  $\eta^1$ -koordinierenden,  $\eta^2$ -koordinierenden und  $\eta^3$ -koordinierten  $[\text{BH}_4]^-$ -Anion

Verbindung	H-B- Abstand (in pm) <sup>a)</sup>	H-B-H- Winkel (in °)	M <sup>I</sup> -H- Abstand (in pm)	Literatur
$[\text{LiBH}_4(12\text{-Krone-4})]$ (1)	106	112	196	diese Arbeit
$[\text{LiBH}_4(15\text{-Krone-5})]$ (3)*	106 - 122	104 - 116	202 - 205	diese Arbeit
$[\text{LiBH}_4(\text{Benzo-15-Krone-5})]$ (4)	110 - 116	107 - 113	203 - 225	diese Arbeit
$[(\text{LiBH}_4)_2(18\text{-Krone-6})]$ (a)	94 - 270	105 - 119	172 - 270	<b>6</b>
$[\text{LiBH}_4(\text{py}_3)]$	107 - 115	98 - 113	197 - 246	<b>7a</b>
$[\text{LiBH}_4(\text{dme})_2]$	115 - 117	108 - 111	202	<b>40a</b>
$[\text{LiBH}_4(\text{pmdta})_2]$	106 - 123	97 - 124	203 - 204	<b>40c</b>
$[\text{LiBH}_4(\text{pmdta})]$	94 - 273	38 - 142	243 - 274	<b>7d</b>
$[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{BH}_4]$ (6)	108 - 122	103 - 121	/	diese Arbeit
$[\text{NaBH}_4(15\text{-Krone-5})]$ (7)	105 - 115	102 - 114	245 - 250	diese Arbeit
$[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-15-Krone-5})]$ (8)**	105 - 117	106 - 111	232 - 236	diese Arbeit
$[\text{NaBH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]$ (9a)	105 - 115	103 - 116	245 - 276	diese Arbeit
$[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})(\text{thf})]$ (10)	97 - 117	102 - 124	249	diese Arbeit
$[\text{KBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})]$ (12)	111 - 116	107 - 113	269 - 275	diese Arbeit
$[\text{KBH}_4(18\text{-Krone-6})]$ (11)	112 - 129	96 - 118	273 - 284	diese Arbeit
$[\text{KBH}_4(18\text{-Krone-6})]$ (b)***	115	109	270 - 284	<b>42a</b>
$[\text{KBH}_4(\text{Dibenzo-18-Krone-6})]$ (c)***	115	109	270 - 293	<b>42b</b>

<sup>a)</sup> bis auf zwei Bor-Hydrid-Abstände liegen alle zwischen 110 pm bis 117 pm (einer kleiner, der andere größer)

\*\* ein Bor-Hydrid-Abstand liegt bei 105 pm, alle anderen liegen zwischen 110 pm und 117 pm

\*\*\* Bor-Hydrid-Abstände auf 115 pm fixiert

Betrachtet man die kristallographisch untersuchten Verbindungen mit einem Monoboranat ([Tabelle 4](#)), so kann man nicht nur große Unterschiede der Koordinationsarten erkennen, sondern auch eine große Varianz der Bor-Hydrid-Bindungslängen und Hydrid-Bor-Hydrid-Winkel. Die Bor-Hydrid-Abstände variieren zwischen 94 pm und 273 pm und die Winkel zwischen den Hydridoliganden und dem Borion schwanken

## B Ergebnisse und Diskussion

zwischen 38° - 142°. Aus diesem Grund wurde an dieser Stelle überlegt, ob das Monoboranat, welches man durch Differenz-Fourier-Analyse findet, frei verfeinert werden sollte.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten Wasserstoffatome und ihre Temperaturfaktoren zu berechnen. Eine Möglichkeit liegt in der freien Verfeinerung, dabei werden die Positionen, die den Wasserstoffatomen zugeordnet werden, mittels Differenz-Fourier-Analyse gefunden. Die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome können ebenfalls frei verfeinert oder angelehnt an ein anderes Atom (z. B. Kohlenstoff) verfeinert werden. Man kann die Wasserstoffatome auch in logische Gruppen zusammenfassen und diese mit gemeinsamen Temperaturfaktoren verfeinern. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Abstände zwischen den Atomen so zu verfeinern, dass alle die gleiche Länge aufweisen. Hierbei berechnet das Programm SHELXL-97 die gemittelten Bindungsabstände selbst (SADI-Befehl). Des Weiteren können Abstände zwischen den Atomen auf einen selbst festgelegten Wert fixiert und somit die Bor-Hydrid-Abstände auf einer Länge festgehalten (DFIX-Befehl) werden.

Aus diesem Grund wurden die Bor-Hydrid-Längen des Monoboranatanions unter verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet (Tabelle 5). Bei der freien Verfeinerung dieser Abstände treten große Schwankungen innerhalb der einzelnen Verbindungen auf. Deshalb wurden die Abstände zwischen den einzelnen Atomen des Monoboranates so verfeinert, dass die Bor-Hydrid-Längen innerhalb eines Komplexes gleich lang werden (siehe Tabelle 5, SADI). Hierdurch treten innerhalb der einzelnen Verbindungen nun keine Schwankungen mehr zwischen den Bor-Hydrid-Abständen auf. Jedoch sind starke Schwankungen (108 pm bis 119 pm) beim Vergleich der Bor-Hydrid-Abstände zwischen den Komplexen zu beobachten. Bildet man einen Mittelwert für die Bor-Hydrid-Längen aus den kristallographisch untersuchten Verbindungen, so erhält man einen Wert von 112 pm. In diesen Wert fließen alle untersuchten Komplexe mit einem  $[\text{BH}_4]^-$ -Anion ein, die Bor-Hydrid-Abstände (92 pm bis 270 pm) unterliegen extremen Schwankungen. Da die Bor-Hydrid-Längen in den Verbindungen dieser Arbeit nicht so großen Schwankungen aufweisen, wurde für die Fixierung der Bor-Hydrid-Längen ein Mittelwert (115 pm) aus diesen verwendet. Mit diesem Wert wurden auch die Abstände zwischen den Atomen des Monoboranates in den literaturbekannten Komplexen **b**<sup>1</sup> und **c**<sup>1</sup> festgehalten.<sup>[42a,42b]</sup>

---

<sup>1</sup> Diese Komplexe sind die aktuellsten, publizierten basenstabilisierten Alkalimetallbortetrahydridverbindungen (2006).

## B Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5 : Übersicht der Bor-Hydrid-Bindungslängen (in pm) der dargestellten Verbindungen

Verbindungen	Frei		SADI <sup>1</sup>		DFIX <sup>2</sup>	
[LiBH <sub>4</sub> (12-Krone-4)] (1)	B-H1	106(5)	B-H1	111(3)	B-H1	115
	B-H2	106(5)	B-H2	111(3)	B-H2	115
[LiBH <sub>4</sub> (15-Krone-5)] (3)	B-H1	116(4)	B-H1	115(2)	B-H1	115
	B-H2	114(5)	B-H2	115(2)	B-H2	115
	B-H3	106(5)	B-H3	115(2)	B-H3	115
	B-H4	122(5)	B-H4	115(2)	B-H4	115
[LiBH <sub>4</sub> (Benzo-15-Krone-5)] (4)	B-H1	116(2)	B-H1	114(6)	B-H1	115
	B-H2	110.4(14)	B-H2	114(6)	B-H2	115
	B-H3	116(2)	B-H3	114(6)	B-H3	115
	B-H4	116(2)	B-H4	114(6)	B-H4	115
[Na(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][BH <sub>4</sub> ] (6)	B-H1	122(3)	B-H1	115.2(12)	B-H1	115
	B-H2	113(3)	B-H2	115.2(12)	B-H2	115
	B-H3	115(3)	B-H3	115.2(12)	B-H3	115
	B-H4	108(4)	B-H4	115.2(12)	B-H4	115
[NaBH <sub>4</sub> (15-Krone-5)] (7)	B-H1	108(4)	B-H1	108(2)	B-H1	115
	B-H2	105(3)	B-H2	108(2)	B-H2	115
	B-H3	115(4)	B-H3	108(2)	B-H3	115
	B-H4	108(4)	B-H4	108(2)	B-H4	115
[NaBH <sub>4</sub> (Benzo-15-Krone-5)] (8)	B-H1	105(3)	B-H1	113(8)	B-H1	115
	B-H2	116(2)	B-H2	113(8)	B-H2	115
	B-H3	111(2)	B-H3	113(8)	B-H3	115
	B-H4	117(2)	B-H4	113(8)	B-H4	115
[NaBH <sub>4</sub> (18-Krone-6)(H <sub>2</sub> O)] (9a)	B-H1	111(3)	B-H1	109.3(13)	B-H1	115
	B-H2	108(3)	B-H2	109.3(13)	B-H2	115
	B-H3	115(3)	B-H3	109.3(13)	B-H3	115
	B-H4	105(3)	B-H4	109.3(13)	B-H4	115
[NaBH <sub>4</sub> (Benzo-18-Krone-6)(thf)] (10)	B-H1	117(3)	B-H1	108.7(10)	B-H1	115
	B-H2	112(2)	B-H2	108.7(10)	B-H2	115
	B-H3	107(3)	B-H3	108.7(10)	B-H3	115
	B-H4	97(2)	B-H4	108.7(10)	B-H4	115
[KBH <sub>4</sub> (18-Krone-6)] (11)	B-H1	112(4)	B-H1	112.7(12)	B-H1	115
	B-H2	129(5)	B-H2	112.7(12)	B-H2	115
	B-H3	122(4)	B-H3	112.7(12)	B-H3	115
	B-H4	112(5)	B-H4	112.7(12)	B-H4	115
[KBH <sub>4</sub> (Benzo-18-Krone-6)] (12)	B-H1	111(3)	B-H1	119(2)	B-H1	115
	B-H2	112(3)	B-H2	119(2)	B-H2	115
	B-H3	116(2)	B-H3	119(2)	B-H3	115
	B-H4	111(3)	B-H4	119(2)	B-H4	115

<sup>1</sup> SADI-Befehl für die B-H-Abstände

<sup>2</sup> DFIX-Befehl für die B-H-Abstände (Fixierung der Bor-Hydrid-Abstände auf den Wert 115 pm)

## B Ergebnisse und Diskussion

Bei der freien Verfeinerung der Verbindungen wird das Borion verzerrt bis stark verzerrt tetraedrisch von den vier Liganden umgeben. Aus diesem Grund wurden die Winkel des Anions ebenfalls unter verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet. Der [Tabelle 6](#) kann man entnehmen, dass selbst das nackte  $[\text{BH}_4]^-$ -Anion verzerrt tetraedisch aufgebaut ist. Deshalb wurde entschieden, auch die Winkel im Anion zu fixieren, so dass ein ideales Tetraeder entsteht.

In den anschließenden Strukturdiskussionen der Komplexe wird die  $\text{BH}_4$ -Gruppe als ideales Tetraeder festgehalten und die Abstände zwischen den negativ polarisierten Wasserstoffatomen und dem Boratom mit einer Länge von 115 pm fixiert.

Tabelle 6 : Übersicht der Hydrid-Bor-Hydrid-Winkel (in °) von Verbindungen des Typs  $\text{M}^{\text{I}}\text{BH}_4 \cdot n$  Krone

Verbindungen	Frei	DFIX <sup>1</sup>	DFIX/SADI <sup>2</sup>
$[\text{LiBH}_4(12\text{-Krone-4})]$ (1)	112(5)	112(5)	109
$[\text{LiBH}_4(15\text{-Krone-5})]$ (3)	104(3) - 116(3)	105(2) - 114(2)	109
$[\text{LiBH}_4(\text{Benzo-15-Krone-5})]$ (4)	106.5(11) - 112.5(11)	106.4(11) - 112.6 (11)	109
$[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{BH}_4]$ (6)	103(2) - 121(2)	103(2) - 121(2)	109
$[\text{NaBH}_4(15\text{-Krone-5})]$ (7)	102(2) - 114(2)	102(2) - 114(2)	109
$[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-15-Krone-5})]$ (8)	106(2) - 111(2)	107(2) - 111(2)	109
$[\text{NaBH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]$ (9a)	103(2) - 116(2)	103(2) - 116(2)	109
$[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})(\text{thf})]$ (10)	102(2) - 124(2)	101(2) - 123(2)	109
$[\text{KBH}_4(18\text{-Krone-6})]$ (11)	96(3) - 118(3)	96(3) - 119(3)	109
$[\text{KBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})]$ (12)	107(2) - 113(2)	107(2) - 113(2)	109

<sup>1</sup>DFIX-Befehl für die B-H-Abstände (Fixierung der Bor-Hydrid-Abstände auf den Wert 115 pm)

<sup>2</sup>DFIX-Befehl der B-H-Abstände und SADI-Befehl für die H-H-Abstände

### 1.4 Tetrahydridoborat als nicht koordinierendes Anion

Im Folgenden werden die Strukturen der basenstabilisierten Alkalimetallbortetrahydride mit einem nackten Anion betrachtet. Wenn von nackten Anionen gesprochen wird, sind salzartige Verbindungen mit einem nicht koordinierten Monoboranat gemeint. Jedoch können bei diesen Verbindungen durchaus Wechselwirkungen zwischen den Hydridoliganden und benachbarter Wasserstoffatome der Neutralliganden auftreten. Bei den Umsetzungen der Alkalimetallbortetrahydride mit Kronenethern als Neutralligand konnte ein ionisch gebauter Komplex isoliert werden. In der Literatur sind nur wenige basenstabilisierte Alkalimetallboranatverbindungen mit einem nackten Monoboranat beschrieben.

#### 1.4.1 [Na(Benzo-12-Krone-4)<sub>2</sub>][BH<sub>4</sub>] (6)

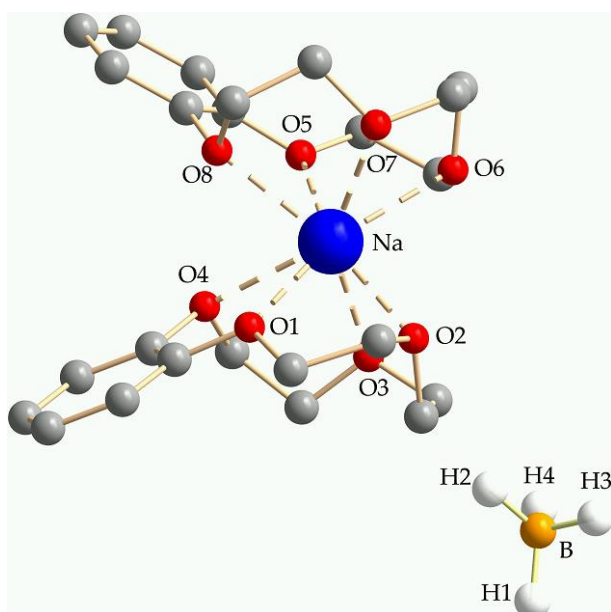


Abbildung 10: Darstellung der Verbindung 6

Die Strukturaufklärung der farblosen und plättchenförmigen Kristalle ergab für die Verbindung 6 eine monokline Zelle der Raumgruppe *Cc* (Nr. 9) mit der Zusammensetzung [Na(Benzo-12-Krone-4)<sub>2</sub>][BH<sub>4</sub>] (Abbildung 10). Die Verbindung ist salzartig aufgebaut und besitzt ein [Na(Benzo-12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Sandwich-Kation und ein nacktes Monoboranat. Das Na<sup>+</sup>-Ion besitzt die Koordinationszahl acht. Die beiden Benzo-Ringe des [Na(Benzo-12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kations sind in die gleiche Richtung orientiert. Der Winkel zwischen den beiden

Benzo-12-Krone-4-Liganden beträgt 53.6(10)°. Eine Übersicht ausgewählter Abstände des komplexen Kations der Verbindung 6 sind in Tabelle 7 angegeben. Der Abstand des Natriumkations zu den Sauerstoffebenen 1 und 2 (beste berechnete Ebene aus den vier Sauerstoffatomen O1 - O4 bzw. O5 - O8 des cyclischen Kronenetherliganden) beträgt 152.63(14) pm bzw. 152.11(13) pm. Somit ist das Natriumion von den beiden Sauerstoffebenen ungefähr gleich weit entfernt.

## B Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 7 : Ausgewählte Abstände von [Na(Benzo-12-Krone-4)<sub>2</sub>][BH<sub>4</sub>] (6)

Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)
Na-O-Ebene 1	152.63(14)	Na-O5	240.2(2)
Na-O1	247.6(2)	Na-O6	252.2(2)
Na-O2	245.6(2)	Na-O7	250.9(2)
Na-O3	243.0(2)	Na-O8	242.2(2)
Na-O4	253.2(2)	Na-O-Ebene 2	152.11(13)

Als Gegenion liegt ein nacktes Tetrahydridoboratanion vor. Die Hydridoliganden H1 und H3 des nackten [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anions bilden intermolekulare Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen zu den Wasserstoffatomen verschiedener Sandwichkationen aus ([Abbildung 11](#)). Der Hydridoligand H1 ist 225.1(2) pm von dem Wasserstoffatom H151' einer benachbarten Benzo-12-Krone-4 entfernt. Die Entfernung zwischen dem Hydridoliganden H3 und dem H111-Atom des Benzorings beträgt 230.7(2) pm. Neben den oben genannten Wechselwirkungen treten noch weitere schwächere Wechselwirkungen zwischen den negativ polarisierten Wasserstoffatomen und den positiv polarisierten Wasserstoffatomen auf, so dass alle vier Hydridoliganden Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen ausbilden. Die nicht abgebildeten Wechselwirkungen der Hydridoliganden liegen zwischen 243 pm und 246 pm.

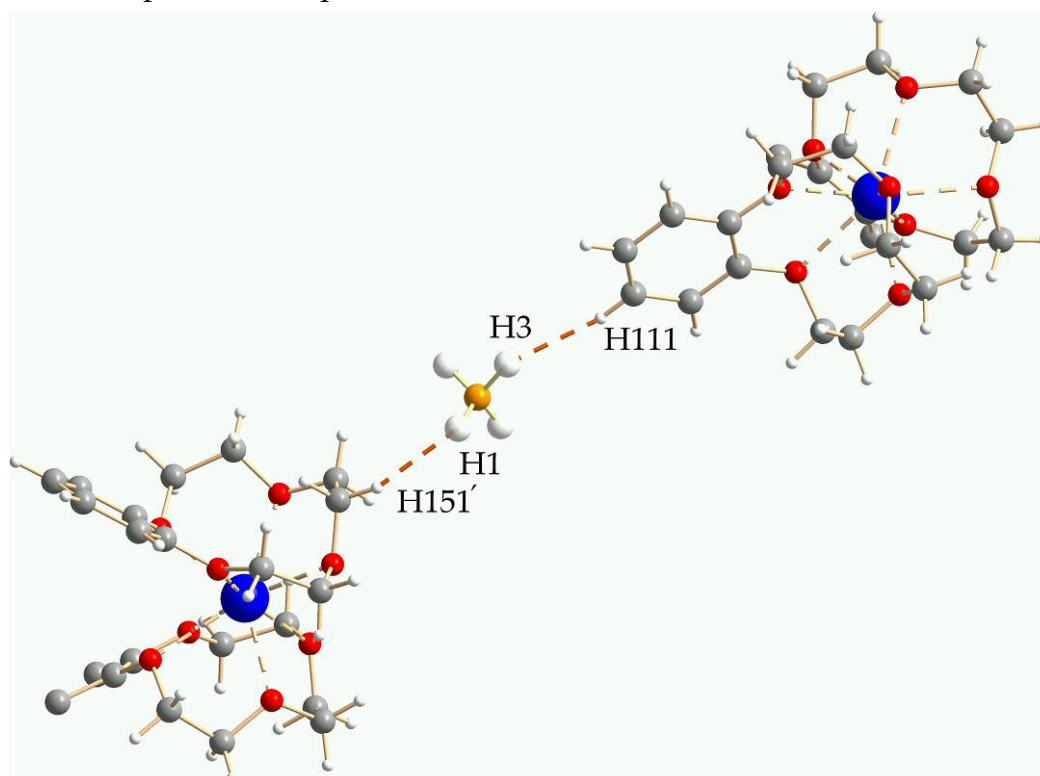


Abbildung 11: Darstellung der Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung 6

### 1.5 Tetrahydridoborat als $\eta^1$ -artiger Ligand

Als  $\eta^1$ -artig koordinierende  $\text{BH}_4$ -Gruppe werden in dieser Arbeit Verbindungen bezeichnet, die aufgrund der van-der-Waals-Radien noch Wechselwirkungen mit dem Alkalimetallion eingehen können. Natürlich gibt es, neben den Wechselwirkungen zwischen Alkalimetallion und negativ polarisierten Wasserstoffatomen, noch weitere Wechselwirkungen. So können die Hydridoliganden, welche negativ polarisierte Wasserstoffatome sind, mit den positiv polarisierten Wasserstoffatomen der Neutralliganden in Wechselwirkung treten.

Bei den Umsetzungen der basenfreien Alkalimetalltetrahydridoborate mit den cyclischen Neutralliganden konnten folgende Komplexe,  $[\text{LiBH}_4(\text{Benzo-12-Krone-4})]$  (**2**) und  $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})(\text{thf})]$  (**10**), mit einem  $\eta^1$ -koordinierenden Monoboranat dargestellt werden.

Laut Literatur gibt es nur eine Verbindung ( $[(\text{LiBH}_4)_2(18\text{-Krone-6})]$ , **a**) mit einem  $\eta^1$ -koordinierenden Boratanion.<sup>[38]</sup> Bei der lithiumhaltigen Verbindung **a** ([Abbildung 12](#)) handelt es sich um eine molekulare Verbindung. Hier werden zwei Lithiumbortetrahydrideinheiten von einem cyclischen Polyether komplexiert.

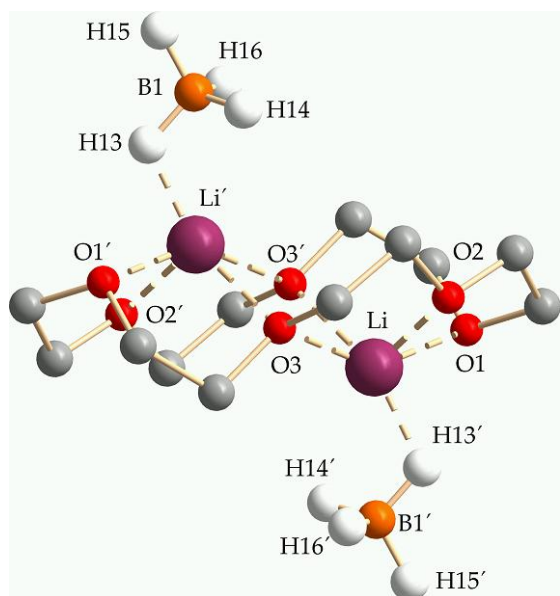


Abbildung 12: Struktur der Verbindung  $[(\text{LiBH}_4)_2(18\text{-Krone-6})]$

Jedes Lithiumion des Komplexes **a** wird  $\eta^1$ -artig von einem Hydridoliganden des  $[\text{BH}_4]^-$ -Anions und des Weiteren  $\eta^4$ -artig von den Sauerstoffatomen des cyclischen Liganden koordiniert. Verbindungen mit den solvatisierten Alkalimetallionen Na, K, Rb oder Cs und einem  $\eta^1$ -koordinierenden Boranat sind nicht bekannt. Somit stellt die Verbindung **10** ([Abbildung 14](#)) die erste röntgenographisch untersuchte Verbindung mit einem  $\eta^1$ -koordinierenden Monoboranat und einem schweren Alkalimetallion, schwerer als Lithium, da.



### 1.5.1 [LiBH<sub>4</sub>(Benzo-12-Krone-4)] (2)

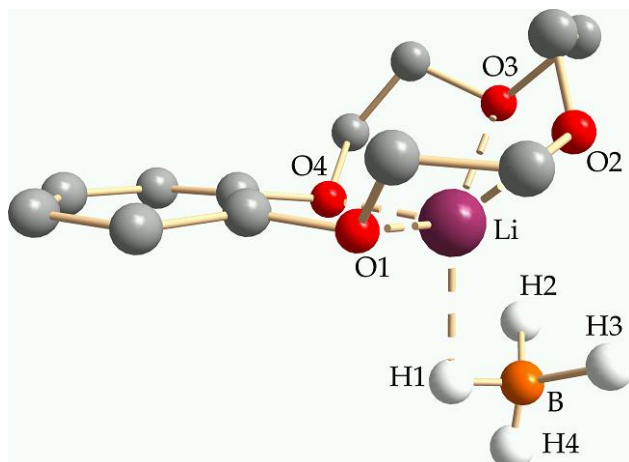


Abbildung 13: Darstellung der molekularen Verbindung 2

Die Verbindung [LiBH<sub>4</sub>(Benzo-12-Krone-4)] (2) konnte in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Nr. 2) gelöst und verfeinert werden. Die vermessenen Kristalle haben eine geringe Streukraft. Aus diesem Grund kann nur der globale Aufbau der Kristalle beschrieben werden, bei späteren Diskussionen wird diese Verbindung nicht betrachtet. Kristalle mit einer besseren Streukraft konnten nicht erhalten werden. Bei der Verbindung 2 handelt es

sich um eine molekulare Verbindung in der das Li<sup>+</sup>-Ion über alle Sauerstoffatome des cyclischen Ethers koordiniert wird (Abbildung 13). Die Lithium-Sauerstoff-Abstände variieren zwischen 180(4) pm und 238(4) pm. Der Benzo-Ring steht in einem Winkel von 26(4)° zu der berechneten Sauerstoffebene, gebildet aus den Sauerstoffatomen O1 - O4. Das Lithiumion befindet sich in einem Abstand von 87(3) pm unterhalb der berechneten Sauerstoffebene, von dieser Seite greift auch das Anion an. Als Anion liegt ein η<sup>1</sup>-koordinierendes Monoboranat vor. Der Abstand zwischen dem Lithiumion und dem koordinierenden Hydridoliganden H1 beträgt 212(18) pm. Das Kation besitzt somit die Koordinationszahl fünf. Der Kronenetherligand und die BH<sub>4</sub>-Gruppe sind stark fehlgeordnet.

### 1.5.2 [NaBH<sub>4</sub>(Benzo-18-Krone-6)(thf)] (10)

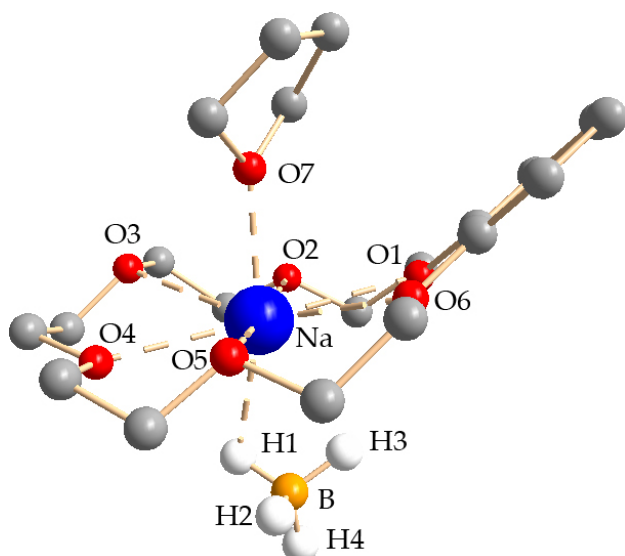


Abbildung 14: Darstellung der molekularen Einheit der Verbindung 10

Bei der Umsetzung von Natriumborhydrid mit Benzo-18-Krone-6 in Tetrahydrofuran wurden nach überschichten mit *n*-Hexan plättchenförmige Kristalle isoliert. Diese wurden mittels der Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht und haben die Zusammensetzung [NaBH<sub>4</sub>(Benzo-18-Krone-6)(thf)] (10, [Abbildung 14](#)). Die Verbindung 10 kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*-1 (Nr. 2) mit zwei molekularen Einheiten pro Elementarzelle. In [Tabelle 8](#) sind ausgewählte Abstände der Verbindung 10 aufgelistet.

Tabelle 8 : Ausgewählte Abstände der Verbindung [NaBH<sub>4</sub>(Benzo-18-Krone-6)(thf)] (10)

Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)
Na-O-Ebene	25.65(7)	Na-O5	273.27(13)
Na-O1	276.86(12)	Na-O6	278.00(13)
Na-O2	267.66(12)	Na-O7	233.68(13)
Na-O3	284.44(13)	Na-H1	249.0(14)
Na-O4	258.38(13)		

Das Sauerstoffatom des Tetrahydrofuranmoleküls befindet sich in einem Abstand von 233.68(13) pm vom Na<sup>+</sup>-Ion entfernt und die Sauerstoffatome des cyclischen Polyethers sind 258.38(13) pm - 284.44(13) pm von diesem entfernt. Der Benzo-Ring des Kronenetherliganden ist nicht in einer Ebene mit den Sauerstoffatomen des cyclischen Liganden angeordnet, sondern ist in Richtung des koordinierenden Tetrahydrofuranmoleküls ausgerichtet. Der Winkel zwischen dem Tetrahydrofuranmolekül und dem Benzo-Ring des cyclischen Polyethers beträgt 156.8(6)°.

Das Natriumion der molekularen Verbindung wird von den sechs Sauerstoffatomen des cyclischen Polyethers η<sup>6</sup>-artig koordiniert, weiterhin wird das Na<sup>+</sup>-Ion von einem Hydridoliganden des Boranates und von einem Sauerstoffatom des Tetrahydrofuran-

## B Ergebnisse und Diskussion

moleküls koordiniert. Durch diese Koordinationen weist das Alkalimetallion die Koordinationszahl acht auf.

Betrachtet man das koordinierende Anion, so befindet sich der koordinierende Hydridoligand H1 249.0(14) pm vom Natriumion entfernt. Der Hydridoligand H3 wird

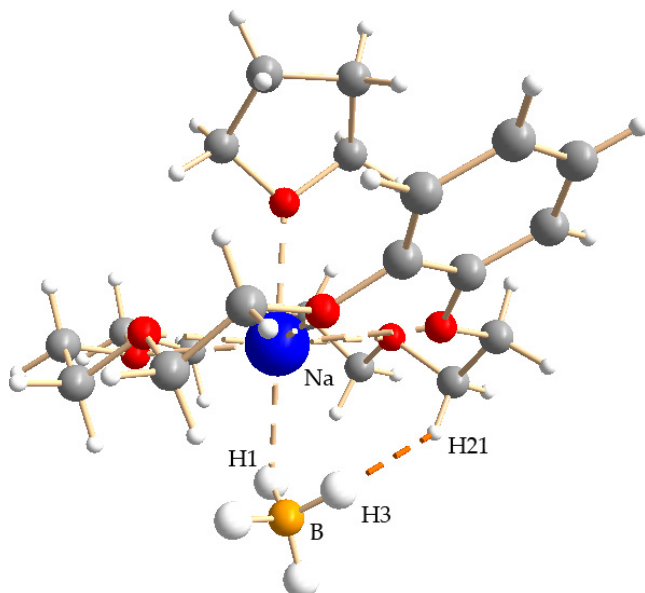


Abbildung 15: Darstellung der intramolekularen Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung 10

als nicht koordinierend angesehen, da der Abstand zwischen dem Hydridoliganden H3 und dem Natriumion über 260 pm liegt. Der Hydridoligand H3 des  $\eta^1$ -koordinierenden  $[\text{BH}_4]^-$ -Anions bildet intramolekulare Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen (Abbildung 15) zu dem Wasserstoffatom H21 aus. Der Abstand zwischen diesen beiden Atomen beträgt 232.9(13) pm. Neben den in Abbildung 15 dargestellten Wechselwirkungen gibt es weitere Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen, diese sind jedoch sehr lang und somit als sehr schwach anzusehen.

### 1.6 Tetrahydridoborat als $\eta^2$ -artiger Ligand

Bei den durchgeführten Umsetzungen wurden molekulare Verbindungen mit einem  $\eta^2$ -koordinierenden Monoboranat isoliert und charakterisiert. Bei dem  $\eta^2$ -koordinierenden Anion sind zwei starke Wechselwirkungen zwischen den Hydridoliganden des Anions und dem Alkalimetallion zu beobachten. Wie schon erwähnt, können neben den obengenannten Wechselwirkungen noch weitere Wechselwirkungen zwischen den negativ polarisierten Wasserstoffatomen und anderen positiv polarisierten Atomen auftreten.

Verbindungen in denen das  $[\text{BH}_4]^-$ -Anion über zwei negativ polarisierte Wasserstoffatome an ein Alkalimetallion koordinieren, sind seit geraumer Zeit durch die Arbeiten von GIESE *et al.* bekannt geworden.<sup>[38]</sup> Alkalimetallmonoboranate, bei denen die  $\text{BH}_4$ -Gruppe als  $\eta^2$ -artiger Ligand beschrieben wurde, besitzen meist stickstoffhaltige Liganden (z. B.  $[\text{LiBH}_4(\text{NH}_2\text{Ph})_3]$ <sup>[39a]</sup> und  $[\text{Li}(\text{en})_2][\text{BH}_4]$ <sup>[39b]</sup>). Molekulare

## B Ergebnisse und Diskussion

Verbindungen mit  $\eta^2$ -artig gebundenem Monoboratan und den schwereren Alkali-  
metallen (Na - Cs) sind noch nicht beschrieben. Es konnten folgende molekulare  
Komplexe,  $[\text{LiBH}_4(12\text{-Krone-4})]$  (**1**),  $[\text{LiBH}_4(15\text{-Krone-5})]$  (**3**),  $[\text{LiBH}_4(\text{Benzo-15-Kro-}$   
 $\text{ne-5})]$  (**4**),  $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-15-Krone-5})]$  (**8**) und  $[\text{KBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})]$  (**12**), mit  
einem  $\eta^2$ -koordinierenden Monoboratan röntgenographisch untersucht werden. Bei  
den Verbindungen  $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-15-Krone-5})]$  (**8**) und  $[\text{KBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})]$  (**12**)  
wurden erstmals  $\eta^2$ -artig gebundene Monoboratanverbindungen mit einem schwereren  
Alkimetallion (schwerer als Lithium) beobachtet.

### 1.6.1 $[\text{LiBH}_4(12\text{-Krone-4})]$ (**1**)

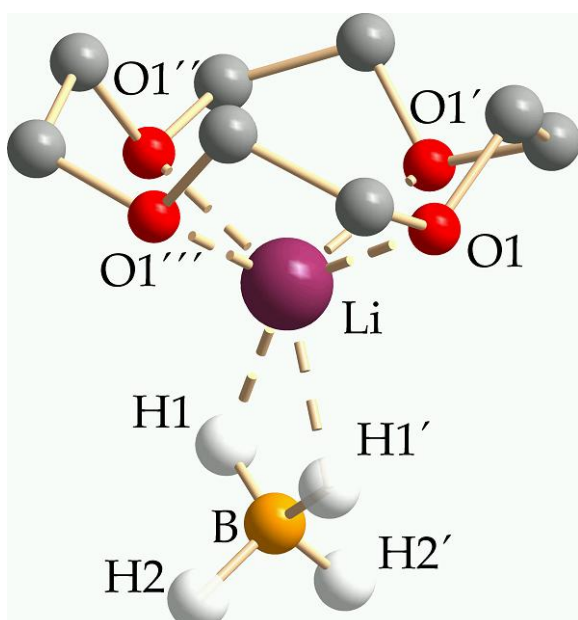


Abbildung 16: Darstellung der komplexen  
Struktur der Verbindung **1** (ohne  
Fehlordnung)

Die molekulare Verbindung kristallisiert  
tetragonal in der Raumgruppe  $P4/n$  (Nr. 85)  
mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.  
Die Strukturaufklärung der Kristalle ergab für  
die Verbindung **1** die Zusammensetzung  
 $[\text{LiBH}_4(12\text{-Krone-4})]$  (Abbildung 16). Das  
Lithiumion wird von den vier Sauerstoff-  
atomen des cyclischen Liganden  $\eta^4$ -artig  
koordiniert. Da die Verbindung **1** in der  
Raumgruppe  $P4/n$  (Nr. 85) kristallisiert und  
eine vierzählige Drehachse besitzt, sind die  
vier Sauerstoffatome symmetrieverwandt  
und liegen demzufolge in einer Ebene. Die  
vierzählige Drehachse verläuft durch den  
Ringmittelpunkt des Kronenethers, durch das

$\text{Li}^+$ -Ion und das Borion. In Tabelle 9 sind ausgewählte Abstände der Verbindung **1**  
dargestellt. Der Abstand der vier Sauerstoffatome zum Lithiumion liegt bei 213.3(4) pm.  
Das Lithium-Kation befindet sich in einem Abstand von 92.5(8) pm zur berechneten  
Sauerstoffebene (gebildet aus allen Sauerstoffatomen).

## B Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 9 : Ausgewählte Abstände der Verbindung [LiBH<sub>4</sub>(12-Krone-4)] (1)

Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)
Li-O-Ebene	92.5(8)	Li-O1'''	213.3(4)
Li-O1	213.3(4)	Li-H1	195.8(9)
Li-O1'	213.3(4)	Li-H1'	195.8(9)
Li-O1''	213.3(4)		

Weiterhin wird das Lithiumion noch von zwei Hydridoliganden des Monoborates koordiniert, so dass es die Koordinationszahl sechs aufweist. Das Monoboratanat ist fehlgeordnet, symmetriebedingt wurden mehrere Lagen für jeden Hydridoliganden gefunden. Alle symmetrieverwandten Hydridoliganden des Wasserstoffatoms H1 koordinieren an das Lithiumion und die symmetrieverwandten Wasserstoffatome von H2 bilden Hydrid···Wasserstoff-Wechselwirkungen aus. Der Abstand zwischen den koordinierenden Hydridoliganden und dem Li<sup>+</sup>-Ion beträgt 195.8(9) pm. Die Hydrid···Wasserstoff-Wechselwirkungen werden zwischen den Hydridoliganden (H2, H2' bzw. H2'', H2''') und den Wasserstoffatomen benachbarter Kronenetherliganden ausgebildet und liegen in der Größenordnung von 240 pm (Abbildung 17). Durch diese Wechselwirkungen werden die einzelnen molekularen Einheiten zusammengehalten.

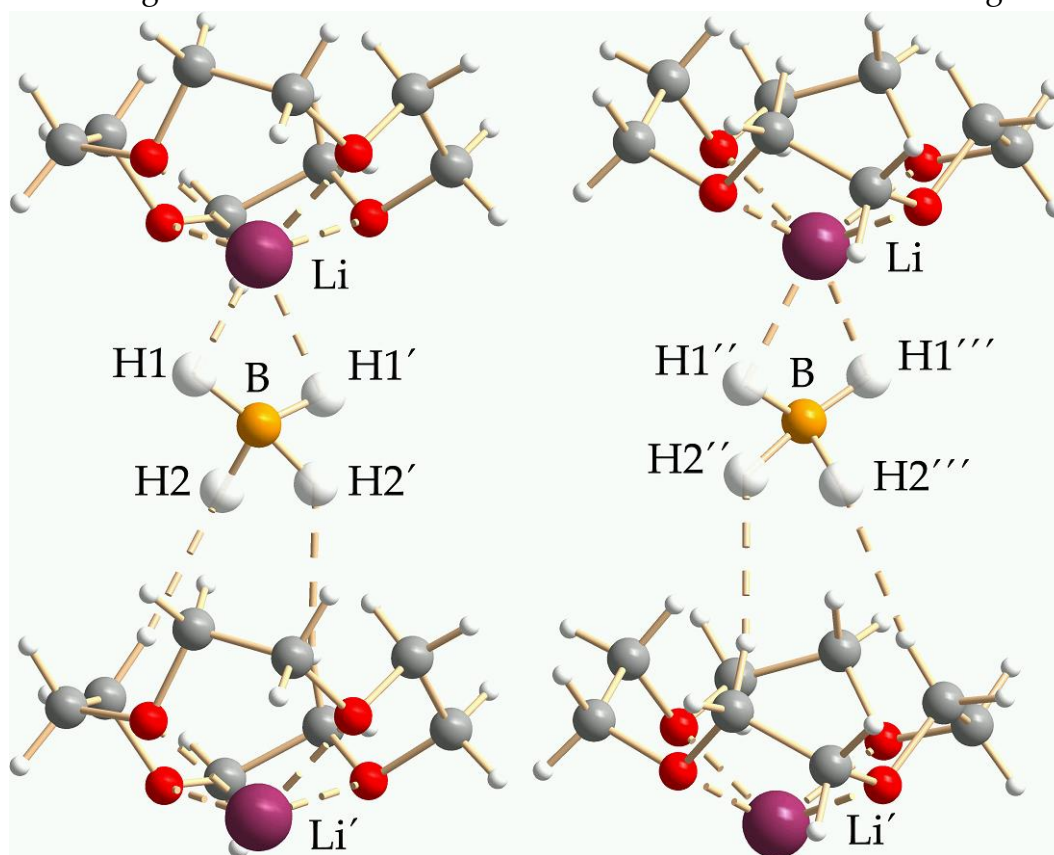


Abbildung 17: Darstellung der Hydrid···Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung 1

### 1.6.2 [LiBH<sub>4</sub>(15-Krone-5)] (3)

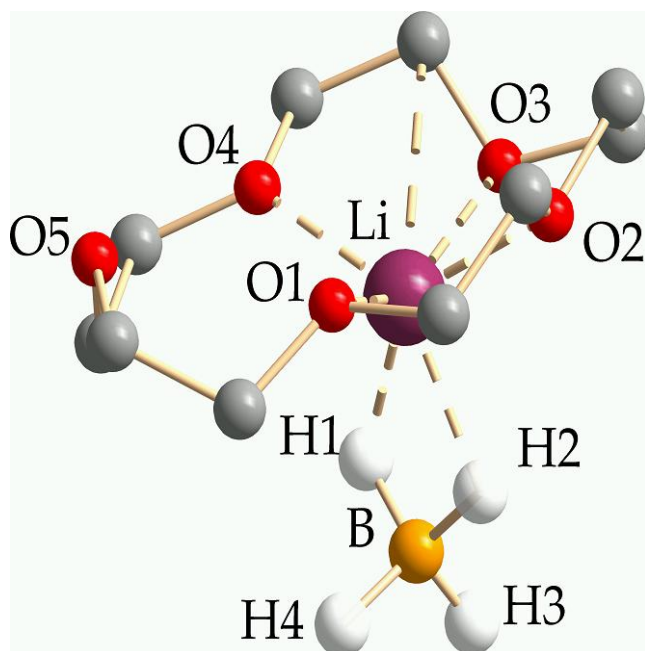


Abbildung 18: Darstellung der Verbindung [LiBH<sub>4</sub>(15-Krone-5)] (3)

Die Strukturaufklärung der farblosen und nadelförmigen Kristalle ergab die Zusammensetzung [LiBH<sub>4</sub>(15-Krone-5)] (3, [Abbildung 18](#)). Die Verbindung 3 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19). Das Lithiumkation wird von vier der fünf Sauerstoffatome des cyclischen Liganden  $\eta^4$ -artig koordiniert und hat einen Abstand von 76.19(5) pm zur berechneten Sauerstoffebene (gebildet aus den Sauerstoffatomen O1 - O4). Die Sauerstoffatome des molekularen Komplexes befinden sich 207.6(6) pm - 356.9(7) pm vom Lithiumion entfernt. Wobei das Sauerstoffatom O5 als

nicht koordinierend betrachtet wird, da es 356.9(7) pm vom Li<sup>+</sup>-Ion entfernt ist. Betrachtet man nur die Abstände zwischen dem Alkalimetallion und den Sauerstoffatomen O1 - O4, so liegen diese zwischen 207.6(6) pm - 230.3(6) pm. In [Tabelle 10](#) sind ausgewählte Abstände der Verbindung 3 angegeben.

Tabelle 10 : Ausgewählte Abstände der Verbindung [LiBH<sub>4</sub>(15-Krone-5)] (3)

Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)
Li-O-Ebene <sup>a)</sup>	76.19(5)	Li-O4	207.8(6)
Li-O1	230.3(6)	Li-O5	356.9(7) <sup>b)</sup>
Li-O2	207.6(6)	Li-H1	205(2)
Li-O3	215.0(6)	Li-H2	202(2)

a) Ebene wurden aus den koordinierenden O-Atomen berechnet

b) wird als nicht bindend interpretiert

## B Ergebnisse und Diskussion

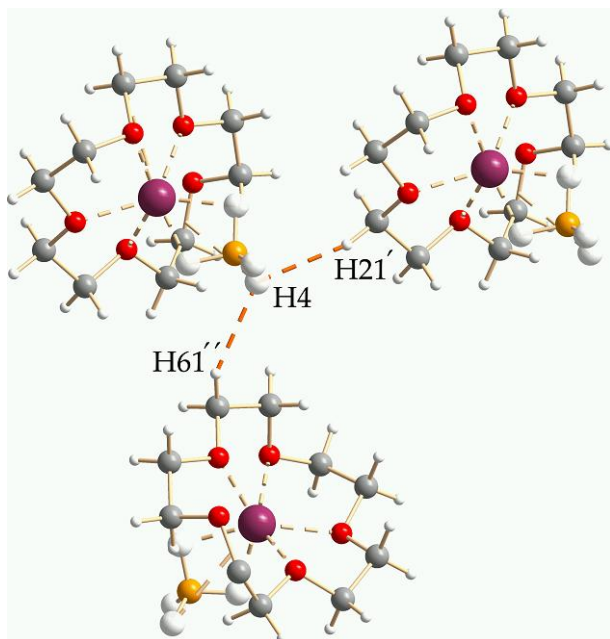


Abbildung 19: Darstellung der Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung 3

H61'', einer zweiten benachbarten Krone, aus. Der Abstand zwischen diesen beiden Atomen beträgt 242.7(5) pm.

### 1.6.3 [LiBH<sub>4</sub>(Benzo-15-Krone-5)] (4)

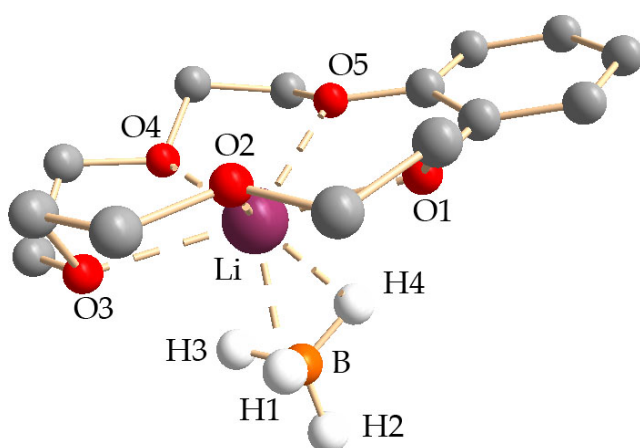


Abbildung 20: Darstellung der molekularen Verbindung 4

Die koordinierenden Hydridoliganden (H1 und H2) des Anions befinden sich in einem Abstand von 202(2) pm und 205(2) pm zum Lithiumion. Der Hydridoligand H3 bildet weder Wechselwirkungen zum Lithiumion, noch zu einem benachbarten Wasserstoffatom des Neutralliganden aus. Einzig beim Hydridoligand H4 sind intermolekulare Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen zu beobachten (Abbildung 19). Der Abstand zwischen diesem Hydridoliganden und dem Wasserstoffatom H21' beträgt 239.4(5) pm, des Weiteren bildet der Hydridoligand H4 noch schwache Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen zu dem Wasserstoffatom

H61'', einer zweiten benachbarten Krone, aus. Der Abstand zwischen diesen beiden Atomen beträgt 242.7(5) pm.

Der molekulare Komplex [LiBH<sub>4</sub>(Benzo-15-Krone-5)] (4, Abbildung 20) konnte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) gelöst und verfeinert werden. Das Lithiumion wird von allen fünf Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden  $\eta^5$ -artig koordiniert. Der Abstand des Metallions zur berechneten Sauerstoffebene (gebildet aus den Sauerstoffatomen O1 - O5) beträgt 63.6(3) pm. In der molekularen Verbindung besitzt das komplexierte Alkalimetallion die Koordinationszahl sieben. In Tabelle 11 sind ausgewählte

## B Ergebnisse und Diskussion

Abstände der Verbindung **4** aufgelistet. Die Abstände der Sauerstoffatome zum Li<sup>+</sup>-Ion liegen zwischen 219.6(3) pm und 238.8(4) pm.

Tabelle 11 : Ausgewählte Abstände der Verbindung [LiBH<sub>4</sub>(Benzo-15-Krone-5)] (**4**)

Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)
Li-O-Ebene	63.6(3)	Li-O4	219.5(3)
Li-O1	238.8(4)	Li-O5	230.4(3)
Li-O2	219.6(3)	Li-H1	202.7(9)
Li-O3	235.0(4)	Li-H4	224.5(10)

Betrachtet man das Monoboranat-Anion der Verbindung **4**, so kann man erkennen dass zwei der Hydridoliganden an das Alkalimetallion koordinieren. Der Hydridoligand H1 ist 202.7(9) pm vom Lithiumkation entfernt und der Hydridoligand H4 224.5(10) pm.

Der Hydridoligand H2 bildet starke Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen zu einem Wasserstoffatom einer benachbarten Krone aus. Der Abstand zwischen diesem Hydridoliganden und dem Wasserstoffatom H11'' beträgt 238.2(2) pm. Neben den oben genannten starken Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen werden noch schwache Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen (242(2) pm bis 246(2) pm) beobachtet, somit bilden drei der Hydridoliganden Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen ([Abbildung 21](#)) aus. Über die obengenannten Wechselwirkungen werden die Moleküle untereinander verbrückt.

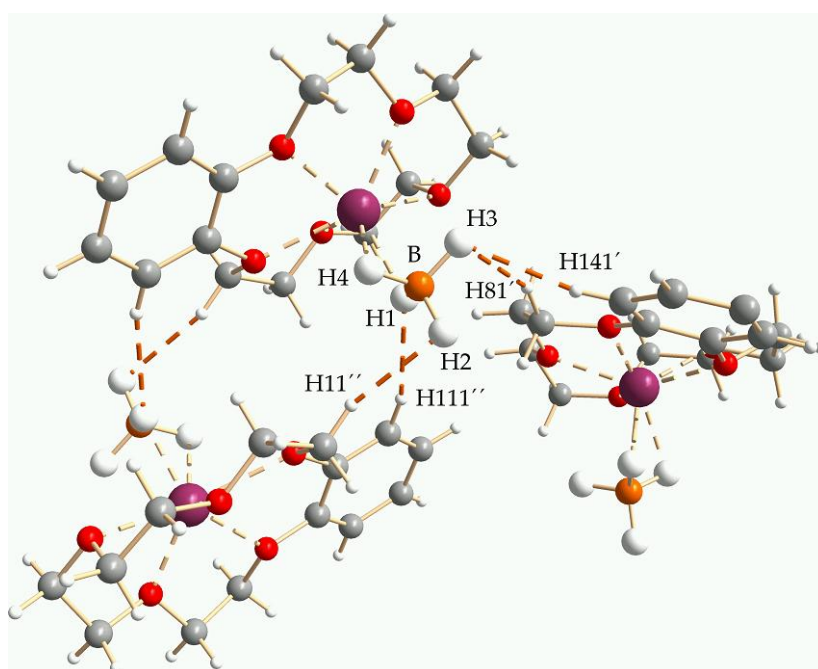


Abbildung 21: Darstellung der Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung **4**



1.6.4 [NaBH<sub>4</sub>(Benzo-15-Krone-5)] (8)

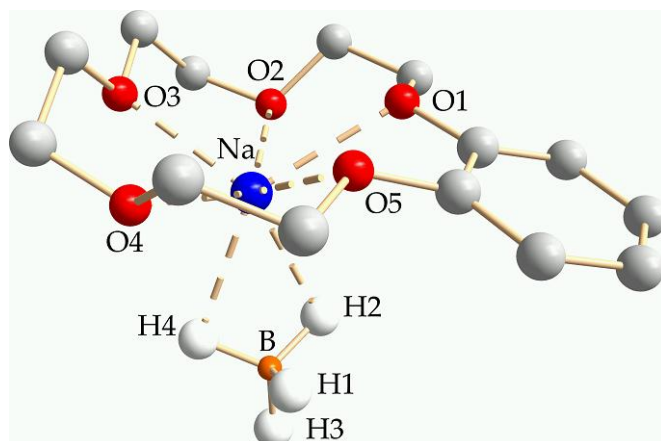


Abbildung 22: Darstellung der molekularen Verbindung 8

Die Strukturbestimmung der plättchenförmigen und farblosen Kristalle der Verbindung 8 ergab die Zusammensetzung [NaBH<sub>4</sub>(Benzo-15-Krone-5)] (Abbildung 22). Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Natriumion wird über die Sauerstoffatome des cyclischen Ethers  $\eta^5$ -artig koordiniert.

Die Abstände zwischen dem Na<sup>+</sup>-Ion und den Sauerstoffatomen variieren zwischen 237.3(2) pm und 251.4(2) pm. Ausgewählte Abstände dieser Verbindung befinden sich in Tabelle 12.

Tabelle 12 : Ausgewählte Abstände der Verbindung [NaBH<sub>4</sub>(Benzo-15-Krone-5)] (8)

Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)
Na-O-Ebene	91.72(10)	Na-O4	248.1(2)
Na-O1	251.4(2)	Na-O5	243.9(2)
Na-O2	250.5(2)	Na-H2	232.2(12)
Na-O3	237.3(2)	Na-H4	236.3(12)

Das Alkalimetallion hat einen Abstand von 91.72(10) pm zur gebildeten Ebene, die durch die fünf Sauerstoffatome des Polyethers beschrieben wird. Der Benzo-Ring des cyclischen Liganden steht in einem Winkel von 159.5(4)° zu dieser Ebene und ist in Richtung des koordinierenden Anions orientiert.

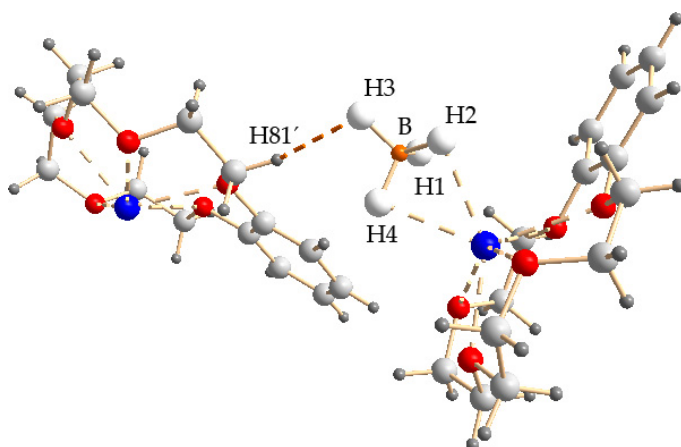


Abbildung 23: Darstellung der Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung 8

Der Benzo-Ring des cyclischen Liganden steht in einem Winkel von 159.5(4)° zu dieser Ebene und ist in Richtung des koordinierenden Anions orientiert. Durch die Koordination des Kronenether und des Monoboranates an das Alkalimetallion weist dieses die Koordinationszahl sieben auf. Betrachtet man das koordinierende [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion, so greift dieses an den freien Koordinationsstellen

## B Ergebnisse und Diskussion

des  $\text{Na}^+$ - Ions an. Die beiden koordinierenden Hydridoliganden (H2 und H4) haben einen Abstand von 232.2(12) pm bzw. 236.3(12) pm zum Natriumion. Der Hydridoligand H3 bildet starke intermolekulare Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen zu dem Wasserstoffatom H81' aus (Abbildung 23). Der Abstand zwischen dem Hydridoligand H3 und dem Wasserstoffatom H81' beträgt 234.9(2) pm. Neben diesen intermolekularen Wechselwirkungen sind noch weitere schwächere Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen (248 pm - 252 pm) zu beachten.

### 1.6.5 $[\text{KBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})]$ (12)

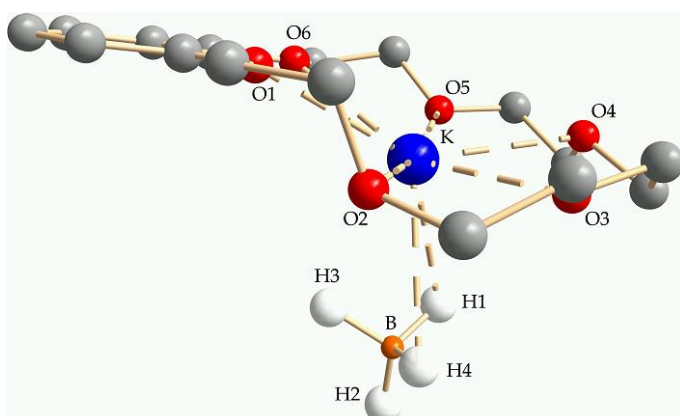


Abbildung 24: Darstellung der molekularen Verbindung 12

Die Verbindung 12 konnte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle gelöst und verfeinert werden. In Abbildung 24 ist die Verbindung  $[\text{KBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})]$  (12) dargestellt. Das Kaliumion wird über alle Sauerstoffatome des cyclischen Ethers  $\eta^6$ -artig koordiniert. Der Benzoring steht annähernd parallel zur

berechneten Sauerstoffatomebene (gebildet aus den Sauerstoffatomen O1 - O6, Winkel:  $167.6(5)^\circ$ ). In Tabelle 13 sind ausgewählte Abstände der Verbindung 12 aufgelistet.

Tabelle 13 : Ausgewählte Abstände der Verbindung  $[\text{KBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})]$  (12)

Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)
K-O-Ebene	56.59(8)	K-O5	279.2(2)
K-O1	281.4(2)	K-O6	286.5(2)
K-O2	286.4(2)	K-H1	269(2)
K-O3	275.1(2)	K-H4	275(2)
K-O4	285.2(2)		

Das Alkalimetallion befindet sich in einem Abstand von 56.59(8) pm zur berechneten Ebene und weist eine Koordinationszahl von acht auf. Die Sauerstoffatome haben einen Abstand von 275.1(2) pm bis 286.5(2) pm zum koordinierenden Kaliumion. Die beiden

## B Ergebnisse und Diskussion

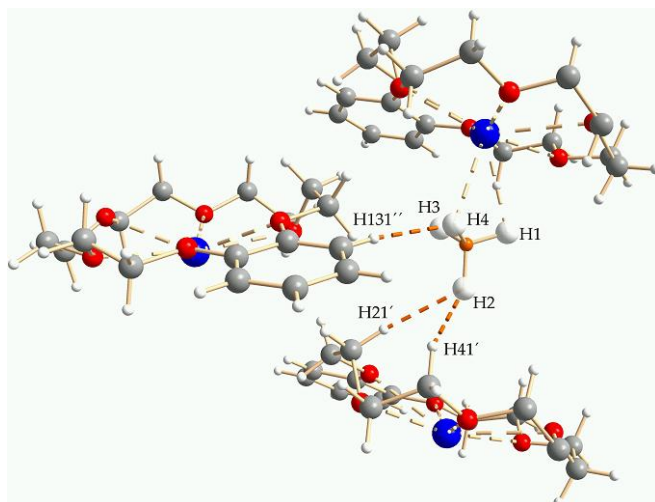


Abbildung 25: Darstellung der Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung **12**

Schwenchen dem Hydridoligand H2 und dem Wasserstoffatom H21' liegt bei 231.7(3) pm. Der Hydridoligand H2 ist 238.9(3) pm vom Wasserstoffatom H41' entfernt. Dieses ist die erste basenstabilisierte Kaliumboranatverbindung bei der ein  $\eta^2$ -koordinierendes Anion beobachtet wurde.

Hydridoliganden (H1 und H4), die an das komplexierte  $K^+$ -Kation koordinieren, haben eine Entfernung von 269(2) pm bzw. 275(2) pm. Die Hydridoliganden H2 und H4 bilden intermolekulare Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen zu den Atomen H21', H41' und H131'' aus (Abbildung 25). Der Abstand zwischen dem Hydridoligand H4 und dem Wasserstoffatom H131'' beträgt 239.2(3) pm. Der Abstand zwischen dem Hydridoligand H4 und dem Wasserstoffatom H131'' beträgt 239.2(3) pm. Der Abstand zwischen dem Hydridoligand H4 und dem Wasserstoffatom H131'' beträgt 239.2(3) pm.

### 1.7 Tetrahydridoborat als $\eta^3$ -artiger Ligand

Die negativ polarisierten Wasserstoffatome können an das Alkalimetallion koordinieren (siehe Seite 21). Solche Koordinationen können verbrückend oder endständig sein. Bei molekularen Verbindungen, in denen ein Metallion an das Monoboranat über drei Hydridoliganden koordiniert wird, spricht man von einem  $\eta^3$ -koordinierenden Anion.

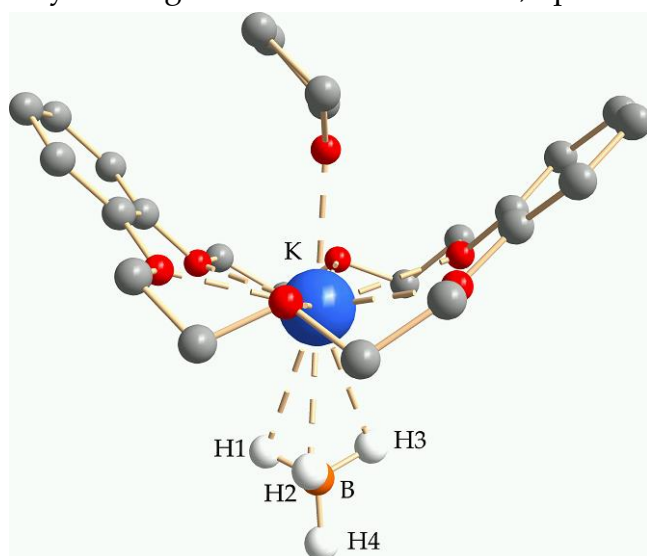


Abbildung 26: Darstellung der Verbindung  $[KBH_4(\text{Dibenzo-18-Krone-6})]$  (c)

Diese Art der Koordinierung ist seit geraumer Zeit bei den Lithiumboranaten und seit kurzem bei den Kaliumboranaten bekannt. Die meisten kristallographisch untersuchten Verbindungen in der Literatur enthalten stickstoffhaltige Neutralliganden.<sup>[38]</sup> Die Verbindungen  $[KBH_4(18\text{-Krone-6})]$  (b) und  $[KBH_4(\text{Dibenzo-18-Krone-6})]$  (c, Abbildung 26) sind den hier beschriebenen Verbindungen sehr ähnlich, sie besitzen ebenfalls sauerstoffhaltige Neutralliganden.<sup>[42]</sup> In Ver-

## B Ergebnisse und Diskussion

bindung c koordiniert das Kaliumion zusätzlich noch an ein Tetrahydrofuranmolekül. Molekulare Verbindungen mit einem  $\eta^3$ -koordinierenden Monoboranat und einem Natriumion, Rubidiumion oder Cäsiumion sind nicht bekannt. Bei den Umsetzungen der Alkalimetallboranate mit Neutralliganden konnten die Verbindungen  $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-15-Krone-5})]$  (7),  $[\text{NaBH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]$  (9a) und  $[\text{KBH}_4(18\text{-Krone-6})]$  (11) mit einem  $\eta^3$ -artig koordinierenden Anion kristallographisch untersucht werden. Die Verbindungen 7 und 9a besitzen als Alkalimetallion ein Natriumion, somit konnten erstmals basenstabilisierte Natriumboranate mit einem  $\eta^3$ -koordinierenden Anion röntgenographisch untersucht werden.

### 1.7.1 $[\text{NaBH}_4(15\text{-Krone-5})]$ (7)

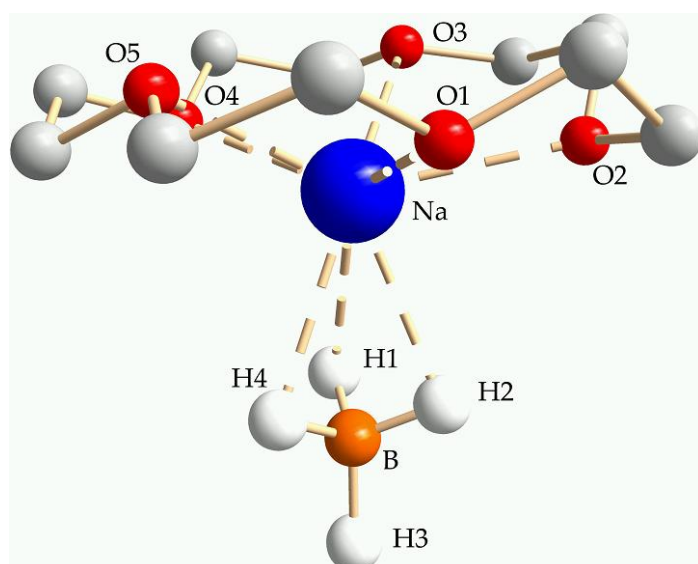


Abbildung 27: Darstellung der molekulare Verbindung  $[\text{NaBH}_4(15\text{-Krone-5})]$  (7)

Der molekulare Komplex  $[\text{NaBH}_4(15\text{-Krone-5})]$  (7) konnte in der orthorhombisch Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr. 33) gelöst und verfeinert werden. Das  $\text{Na}^+$ -Ion wird einerseits von den fünf Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden, andererseits tridental vom Monoboranat koordiniert. Das Kation besitzt somit die Koordinationszahl acht (Abbildung 27). Die Abstände des Natriumions zu den Sauerstoffatomen des Polyethers liegen zwischen 239.2(2) pm - 250.7(3) pm.

Dabei befindet sich das Kation 87.5(2) pm außerhalb der besten Ebene (gebildet aus den Sauerstoffatomen O1 - O5). In Tabelle 14 sind ausgewählte Abstände der Verbindung 7 aufgeführt.

## B Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 14 : Ausgewählte Abstände der Verbindung  $[\text{NaBH}_4(15\text{-Krone-5})]$  (7)

Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)
Na-O-Ebene	87.5(2)	Na-O5	250.7(3)
Na-O1	239.2(2)	Na-H1	247(2)
Na-O2	244.8(2)	Na-H2	245(2)
Na-O3	246.9(2)	Na-H4	250(2)
Na-O4	243.5(2)		

Die koordinierenden Hydridoliganden (H1, H2 und H4) sind 245(2) pm bis 250(2) pm vom Alkalimetallion entfernt. Zwei Hydridoliganden (H1 und H3) bilden schwache intermolekulare Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen aus. Die Abstände zwischen den Hydridoliganden und den positiv polarisierten Wasserstoffatomen ([Abbildung 28](#)) liegen zwischen 247 pm und 254 pm.

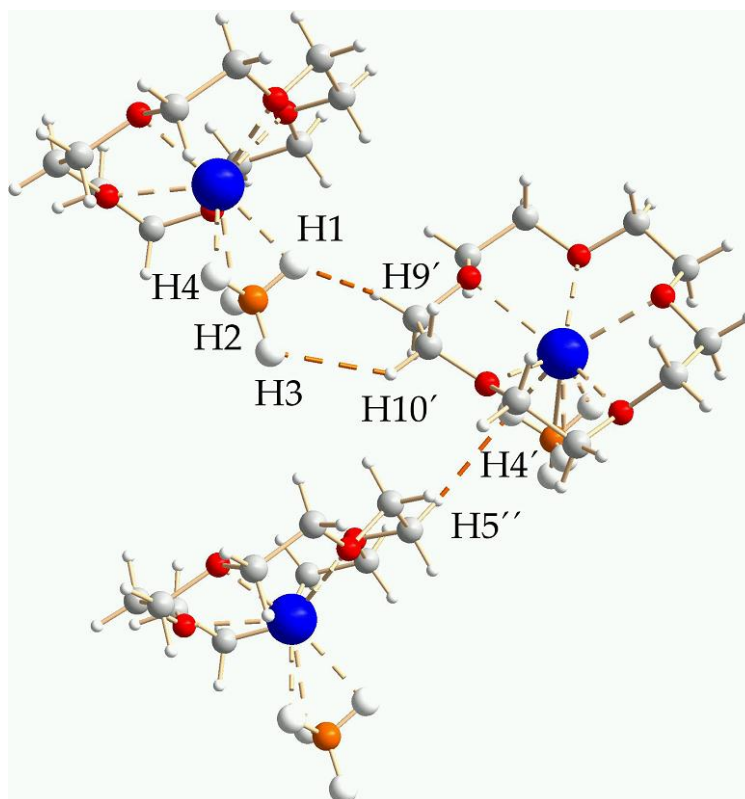


Abbildung 28: Darstellung der schwachen Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung 7

### 1.7.2 [NaBH<sub>4</sub>(18-Krone-6)(H<sub>2</sub>O)] (9a)

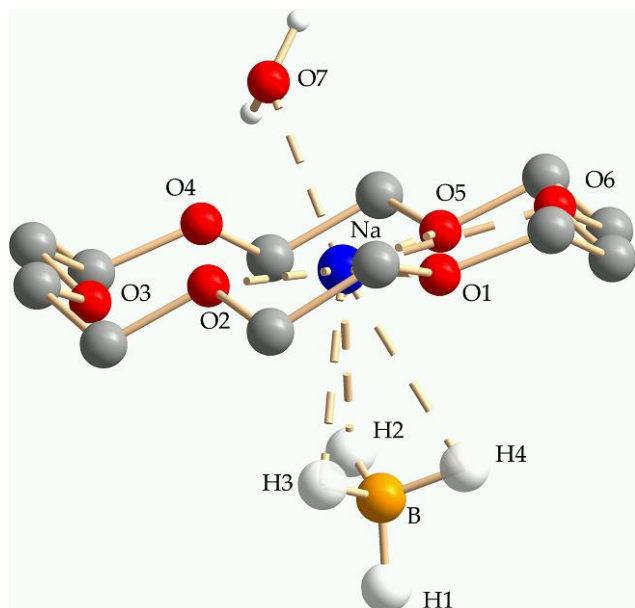


Abbildung 29: Darstellung der molekularen Verbindung 9a

Die Umsetzung von Natriumboratanat mit 18-Krone-6, unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, führte zu der Verbindung NaBH<sub>4</sub> · (18-Krone-6) (9). Einkristalle dieser Verbindung konnten nicht isoliert werden. Durch Umkristallisation der Verbindung 9 in Toluol und anschließendes Überschichten mit *n*-Hexan konnten Kristalle der Zusammensetzung [NaBH<sub>4</sub>(18-Krone-6)(H<sub>2</sub>O)] (9a, [Abbildung 29](#)) erhalten werden. Es handelt sich hierbei um einen molekular aufgebauten Komplex, in dem das Alkali-metallkation in der asymmetrischen Einheit von einem 18-Krone-6-Liganden über vier Sauerstoffatome koordiniert wird. Zusätzlich koordinieren noch ein Wassermolekül und drei Hydridoliganden an das Na<sup>+</sup>-Ion. Die farblosen Kristalle der Verbindung 9a kristallisieren monoklin in der Raumgruppe *Pc* (Nr. 7) mit zwei molekularen Einheiten je Elementarzelle aus. In [Tabelle 15](#) sind ausgewählte Abstände der Verbindung 9a aufgelistet.

Tabelle 15 : Ausgewählte Abstände der Verbindung [NaBH<sub>4</sub>(18-Krone-6)(H<sub>2</sub>O)] (9a)

Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)
Na-O-Ebene <sup>a)</sup>	14.4(2)	Na-O6	263.2(2)
Na-O1	247.8(2)	Na-O7	244.1(2)
Na-O2	267.7(2)	Na-H2	245(2)
Na-O3	304.2(2)	Na-H3	264(2)
Na-O4	316.1(2)	Na-H4	276(2)
Na-O5	280.1(2)		

Die Abstände der Sauerstoffatome des cyclischen Liganden zum Alkalimetallion variieren zwischen 247.8(2) pm und 316.1(2) pm. Da die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen (O3 und O4) und dem Natriumion über 300 pm betragen, wird der Kronenetherligand als η<sup>4</sup>-koordinierender Ligand betrachtet. Somit variieren die Abstände

## B Ergebnisse und Diskussion

zwischen dem  $\text{Na}^+$ -Kation und den koordinierenden Sauerstoffatomen zwischen 247.8(2) pm und 280.1(2) pm. Das Sauerstoffatom des Wassermoleküls hat einen Abstand von 244.1(2) pm zum Alkalimetallkation.

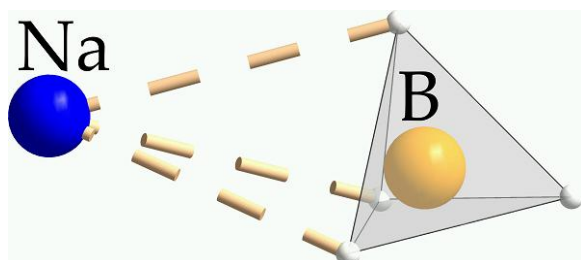


Abbildung 30: Darstellung des tetraedrisch gebauten Anions und seine Koordination

Die Entfernung der drei koordinierenden Hydridoliganden zum komplexierten  $\text{Na}^+$ -Ion betragen zwischen 245(2) pm und 276(2) pm (Abbildung 30<sup>1</sup>). Zwischen den Hydridoliganden des dreifach koordinierten Anions und den positiv polarisierten Wasserstoffatomen des cyclischen Polyethers und den

Wasserstoffatomen des koordinierenden Wassermoleküls werden intermolekulare Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen beobachtet. Wie in Abbildung 31 ersichtlich, bilden nur zwei Hydridoliganden (H3 und H1) Wechselwirkungen zu den positiv polarisierten Wasserstoffatomen aus. Der Hydridoligand H3 bildet Wechselwirkungen zu dem Wasserstoffatom H72' (Wasserstoffatom des koordinierenden Wassermoleküls) aus, der Abstand zwischen den Beiden beträgt 223(2) pm. Der Hydridoligand H1 bildet zwei Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen aus. Zum einen sind, wie beim Hydridoliganden H3, ebenfalls Wechselwirkungen zu dem Wasserstoffatom (H72') des Wassermoleküls zu erkennen. Des Weiteren sind noch Wechselwirkungen zum Wasserstoffatom H81' zu beobachten. Der Abstand zwischen dem Hydridoliganden H1 und H72' beträgt 225(3) pm und der Abstand zwischen dem Hydridoliganden H1 und dem Kronenetherwasserstoff H81' beträgt 229(2) pm. Durch diese Wechselwirkungen werden die einzelnen Moleküle untereinander zusammen gehalten. Das Wasserstoffatom H71' (Wassermolekül) bildet intramolekular Wasserstoffbrückenbindungen zum Sauerstoffatom O4' aus.

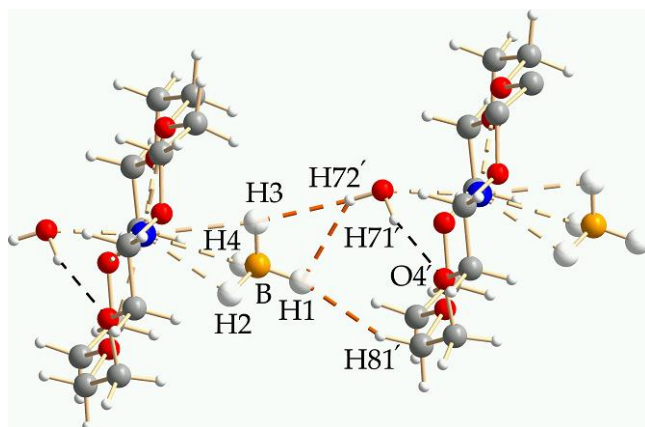


Abbildung 31: Darstellung der Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen (orange) und der intramolekularen Wasserstoffbrücken (schwarz) in Verbindung 9a

beträgt 225(3) pm und der Abstand zwischen dem Hydridoliganden H1 und dem Kronenetherwasserstoff H81' beträgt 229(2) pm. Durch diese Wechselwirkungen werden die einzelnen Moleküle untereinander zusammen gehalten. Das Wasserstoffatom H71' (Wassermolekül) bildet intramolekular Wasserstoffbrückenbindungen zum Sauerstoffatom O4' aus.

<sup>1</sup> In den Ecken des Tetraeders befinden sich die negativ polarisierten Wasserstoffatome.

### 1.7.3 [KBH<sub>4</sub>(18-Krone-6)] (11)<sup>1</sup>

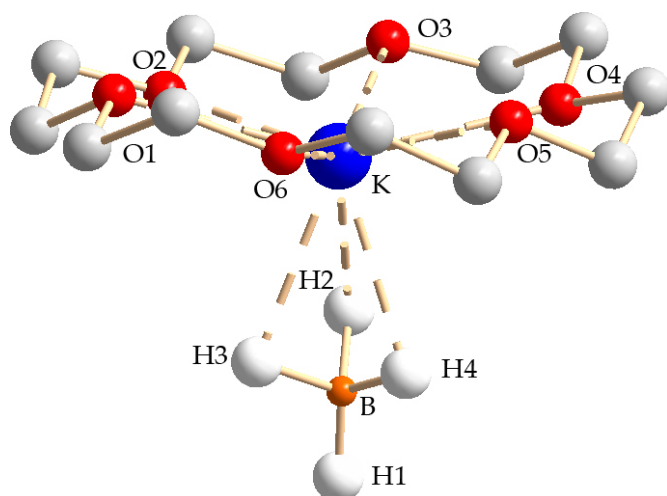


Abbildung 32: Darstellung der molekularen Verbindung 11

Die Verbindung [KBH<sub>4</sub>(18-Krone-6)] (11) konnte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19) gelöst und verfeinert werden. Es handelt sich hierbei um einen molekular aufgebauten Komplex, in dem das Alkalimetallkation in der asymmetrischen Einheit von einem 18-Krone-6-Liganden über sechs Sauerstoffatome koordiniert wird (Abbildung 32).

Das Kaliumion wird von dem polycyclischen Ether und von drei Hydridoliganden komplexiert und weist die Koordinationszahl neun auf. Das Kaliumion hat eine Entfernung von 64.6(2) pm zur berechneten Sauerstoffebene (gebildet aus den Sauerstoffatomen O1 bis O6). Die Abstände der Sauerstoffatome zum Alkalimetallion betragen zwischen 273.6(3) pm und 290.2(3) pm. In Tabelle 16 sind ausgewählte Abstände der Verbindung 11 aufgelistet.

Tabelle 16 : Ausgewählte Abstände der Verbindung [KBH<sub>4</sub>(18-Krone-6)] (11)

Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)
K-O-Ebene	64.6(2)	K-O5	288.0(3)
K-O1	285.1(4)	K-O6	283.1(3)
K-O2	279.4(3)	K-H2	274(2)
K-O3	290.2(3)	K-H3	273(2)
K-O4	273.6(3)	K-H4	284(2)

Die drei koordinierenden Hydridoliganden befinden sich 273(2) pm bis 284(2) pm vom K<sup>+</sup>-Ion entfernt. Zwischen den negativ geladenen Wasserstoffatomen des dreifach koordinierten Anions und den polarisierten Wasserstoffatomen des cyclischen Ethers sind Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen zu beobachten. Wie in Abbildung 33 ersichtlich, bildet nur ein Hydridoligand starke Wechselwirkungen zu benachbarten

<sup>1</sup> Die Verbindung 11 ist identisch mit der literaturbekannten Verbindung **b**, welche ungefähr zur gleichen Zeit synthetisiert wurde. (C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Acta Cryst.* 2006, C62, m275-m277, Ref-Code: CELCEC).



## B Ergebnisse und Diskussion

Wasserstoffatomen aus. Hierbei handelt es sich um intermolekulare Wechselwirkungen. Der Abstand zwischen dem Hydridoliganden H3 und dem Wasserstoffatom H82' beträgt 223(5) pm. Der Hydridoligand H2 befindet sich 245(5) pm von einem Wasserstoffatom des Polyethers entfernt, da dieser Abstand außerhalb der van-der-Waals-Radien liegt, wird hier von schwachen Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen gesprochen.

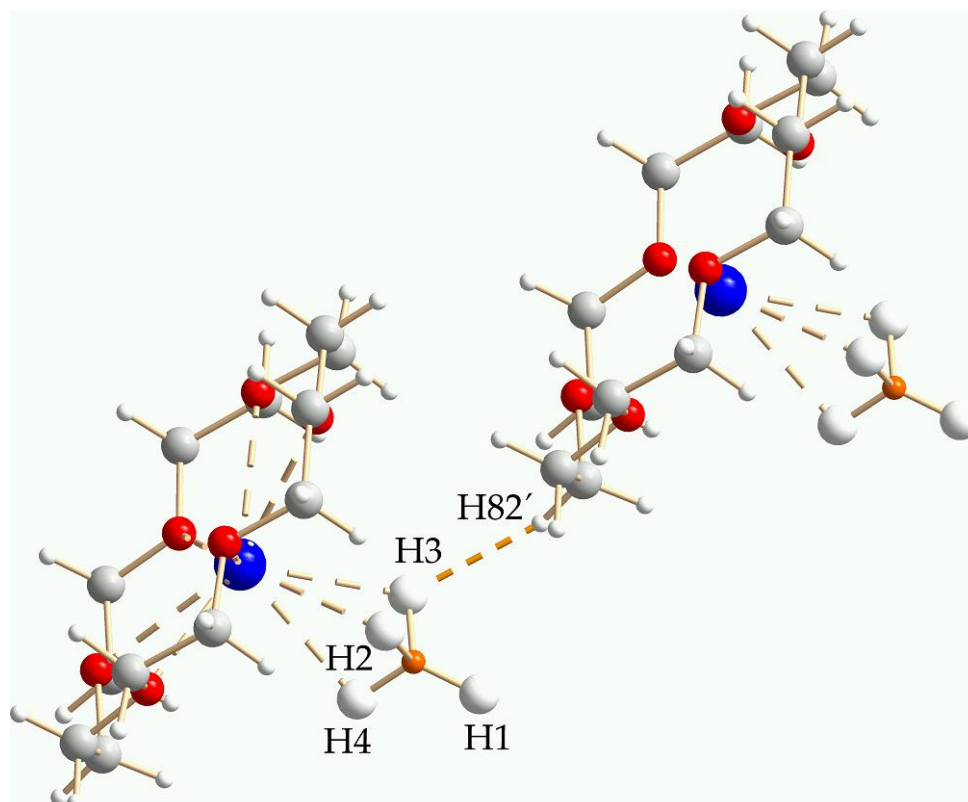


Abbildung 33: Darstellung der starken Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung **11**

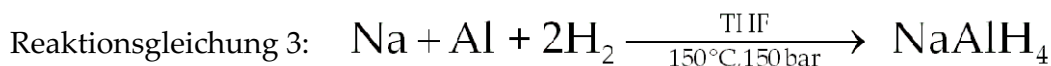
## 2 Kronenether-Komplexe der Alkalimetallaluminiumtetrahydride

### 2.1 Einleitung

Die große Bedeutung der komplexen Hydride des Aluminiums liegt in der Verwendung als Reduktionsmittel. Lithiumaluminiumhydrid wurde 1946 von SCHLESINGER entdeckt und kann im Labor aus Lithiumhydrid und Aluminiumchlorid (Reaktionsgleichung 2) hergestellt werden.<sup>[1-4,13]</sup>



Jedoch wird das Lithiumalanat großtechnisch aus dem Natriumanalogon synthetisiert, welches durch direkte Hochdruckreaktion aus den Elementen hergestellt wird (Reaktionsgleichung 3).<sup>[1-4]</sup>



Es existieren sowohl basenfreie Salze des Typs  $\text{M}^{\text{I}}\text{AlH}_4$ , als auch Komplexe mit zusätzlichen Neutralliganden (z. B. Kronenether, TMEDA). In der anorganischen Datenbank (ICSD) sind die Strukturen der basenfreien Verbindungen des Typs  $\text{M}^{\text{I}}\text{AlH}_4$  (Tabelle 17) hinterlegt.<sup>[30]</sup>

Tabelle 17 : Beispiele bekannter Alkalimetallaluminiumhydrid-Verbindungen

Verbindung	Jahr	Literatur
$\text{LiAlH}_4$	1967	11
$\text{NaAlH}_4$	1979, 2004	48, 49
$\alpha\text{-KAlH}_4$	2004	50a
$\beta\text{-KAlH}_4$	2004	50b

Die Kristallstruktur der oben beschriebenen Verbindungen konnte mittels der Pulverdiffraktometrie bestimmt werden. Bei den Kaliumalanaten handelt es sich um kalkulierte Strukturen. Im Gegensatz zu den Tetrahydridoboraten sind keine Alkalimetalltetrahydridoaluminate von den schwereren Alkalimetallen (Rb und Cs) bekannt. Bei den Verbindungen, die in der ICSD beschrieben sind, handelt es sich um salzartige Verbindungen, in denen das Aluminiumion tetraedrisch von den Hydridoliganden umgeben ist. Im Gegensatz zu den Alkalimetallboranaten (bevorzugte Raumgruppe  $Fm\text{-}3m$ , NaCl-Struktur), wird bei den Alkalimetallaluminaten keine Raumgruppe bevorzugt. Von den leichteren Alkalimetallaluminaten (Li und Na) gibt es nur eine Modifikation.

## B Ergebnisse und Diskussion

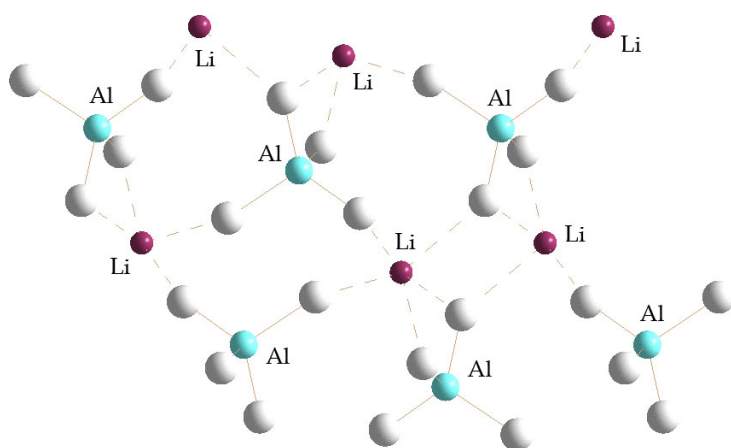


Abbildung 34: Kristallstruktur von LiAlH<sub>4</sub>

Die Röntgenstrukturanalysen von Lithiumalanat<sup>[11]</sup> zeigt, dass das [AlH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion tetraedrisch gebaut ist und die Aluminium-Hydrid-Bindungen eine Länge von 155 pm haben (Abbildung 34). Das Li<sup>+</sup>-Ion wird von der AlH<sub>4</sub>-Gruppe so verbrückt, dass jedes Lithiumion von vier Hydridoliganden im Abstand von 188 pm - 200 pm,

sowie von einem weiterem im Abstand von 216 pm, umgeben wird (vgl. 204 pm<sup>[51]</sup> im Lithiumhydrid). Durch diese Brückenbindungen zwischen den Hydridoliganden und dem Lithiumion wird eine Netzstruktur ausgebildet.

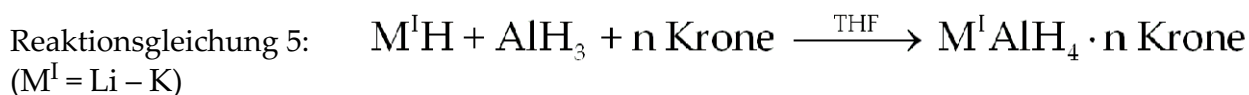
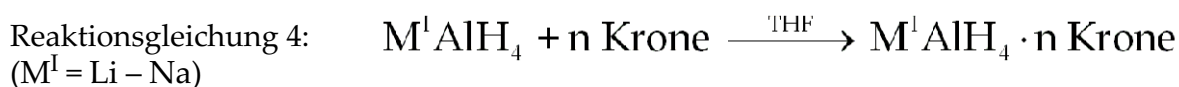
Tabelle 18 : Beispiele bekannter M<sup>I</sup>AlH<sub>4</sub> · n L-Verbindungen

Verbindung	Aggregation	Jahr	Literatur
[Li(C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> )AlH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	molekular	1996	52
[Li(tmeda) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ]	salzartig	1998	53a
[Li(tmeda)AlH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	molekular	1998	53b
[Li(C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> )AlH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> · 0.5 (Et <sub>2</sub> O)	molekular	1999	54
[Li <sub>2</sub> (12-Krone-4) <sub>3</sub> ][AlH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>d</b> )	salzartig	2004	55

Laut CSD-Recherche sind nur fünf Verbindungen des Typs M<sup>I</sup>AlH<sub>4</sub> · n L bekannt, diese weisen alle ein Lithiumion als Alkalimetallion auf.<sup>[38]</sup> Zwei der fünf Verbindungen weisen ein nacktes Anion auf. In den anderen Verbindungen werden die komplexierten Lithiumionen über das [AlH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion verbrückend miteinander verbunden. Basen-stabilisierte Alkalimetallaluminat der schwereren Alkalimetalle (schwerer als Lithium) sind bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht röntgenographisch untersucht worden. Im folgenden Kapitel werden die Strukturuntersuchungen und Eigenschaften von einigen Kronenether-Addukten der Alkalimetallaluminiumtetrahydride beschrieben.

### 2.2 Synthese und Eigenschaft

Die Darstellung der Kronenether-Addukte der Alkalimetallaluminiumtetrahydride erfolgte auf zwei unterschiedlichen Synthesewegen. Die erste Möglichkeit besteht in der direkten Umsetzung der entsprechenden Alkalimetallaluminiumtetrahydride mit cyclischen Polyethern (Reaktionsgleichung 4). Die andere Möglichkeit die Kronenether-Addukte der Alkalimetallaluminiumtetrahydride zu synthetisieren liegt in der Umsetzung der Alkalimetallhydride mit Aluminiumhydrid und anschließender „*in situ*-Reaktion“ mit einem Kronenetherliganden (Reaktionsgleichung 5).



Als Lösungsmittel der Synthesen wurde ausschließlich getrocknetes Tetrahydrofuran verwendet. Zum Ausfällen der Produkte aus den THF-haltigen Lösungen wurde aufgrund der unterschiedlichen Polarität *n*-Hexan verwendet. Die isolierten Produkte wurden mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der dargestellten Verbindungen wurden häufig Pulver oder Kristalle mit schlechter Qualität isoliert. Auch durch Umkristallisationen konnten oft keine geeigneten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse hergestellt werden. Da die erhaltenen Produkte sehr ähnlich sind, werden ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften zusammen behandelt.

Bei den entstandenen Verbindungen handelt es sich um farblose, kristalline Feststoffe. Das Lösungsverhalten der isolierten Produkte in den verschiedenen Lösungsmitteln ist ähnlich, sie sind in vielen gängigen polaren und unpolaren Lösungsmitteln schwer löslich. Was die Aufnahme von NMR-Spektren erschwert. Die Verbindungen sind hydrolyseempfindlich, weshalb alle Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wurden. Auf diesem Weg konnten folgende Verbindungen als Pulver isoliert werden:<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Nummerierungsschema für die Pulver und Kristalle in dieser Arbeit siehe Fußnote Seite 7.

## B Ergebnisse und Diskussion

$\text{LiAlH}_4 \cdot 2$ (Benzo-12-Krone-4)	(13)
$\text{LiAlH}_4 \cdot$ (15-Krone-5)	(14)
$\text{LiAlH}_4 \cdot 0.5$ (Benzo-15-Krone-5)	(15)
$\text{LiAlH}_4 \cdot$ (18-Krone-6)	(16)
$\text{NaAlH}_4 \cdot 2$ (12-Krone-4)	(17)
$\text{NaAlH}_4 \cdot 2$ (Benzo-12-Krone-4)	(18)
$\text{NaAlH}_4 \cdot$ (15-Krone-5)	(19)
$\text{NaAlH}_4 \cdot$ (Benzo-15-Krone-5) $\cdot$ THF	(20)
$\text{NaAlH}_4 \cdot$ (18-Krone-6)	(21)
$\text{KAlH}_4 \cdot$ (18-Krone-6)	(22)

Für die Züchtung der Kristalle wurde eine einheitliche Syntheseroute gewählt. Hierzu wurde eine gesättigte THF-Lösung der Substanz mit dem gleichen Volumen an *n*-Hexan überschichtet. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte der Kristallaufbau folgender Verbindungen bestimmt werden:

$[\text{Li}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$	(13)
$[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$	(17)
$[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$	(18)
$[\text{NaAlH}_4(15\text{-Krone-5})]$	(19)
$[\text{Na}(\text{Benzo-15-Krone-5})(\text{thf})][\text{AlH}_4]$	(20)
<b><math>[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlH}_4]</math></b>	<b>(21a)</b>
<b><math>[\text{KAlH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]</math></b>	<b>(22a)</b>

Die zwei hervorgehobenen Komplexe weisen Unterschiede zwischen der Zusammensetzung im Pulver und in der Kristallstruktur auf.

Die Zersetzungspunkte der dargestellten Verbindungen variieren zwischen 162 °C - 290 °C. Die in Nujol aufgenommenen IR-Spektren zeigen die erwarteten Absorptionsbanden des Alanates und der entsprechenden Kronenetherliganden. Charakteristisch ist eine Bande im Infrarotspektrum bei 1620  $\text{cm}^{-1}$ , die dem  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion zuzuordnen ist. Zusätzlich wurden von allen Verbindungen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Die NMR-Messungen wurden in getrocknetem Tetrahydrofuran aufgenommen und als interner Standard diente das Lösungsmittel. Die Resonanzsignale der Ethylengruppe der Kronenetherliganden (12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6) treten als Singulett-Signal im Bereich von 3.68 ppm bis 3.74 ppm auf. Bei den benzokondensierten Kronenethern findet eine Aufspaltung des Singulett-Signals der Ethylengruppe statt. Neben diesen findet man auch noch Peaks für die aromatischen Wasserstoff-Atome. Die Resonanzsignale der komplexierten Kronenether sind im Vergleich

## B Ergebnisse und Diskussion

zur freien Krone leicht Tieffeld verschoben. Für die Protonen des  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anions wird ein Singulett-Signal gefunden. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden die zu erwartenden chemischen Verschiebungen der cyclischen Polyether gefunden. Die genauen Werte für die chemischen Verschiebungen sind im „Experimentellen Teil“ aufgelistet.

Von den Verbindungen, bei denen die Struktur im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte, wurden Pulverdiagramme angefertigt. Die Proben wurden sowohl bei Raumtemperatur ( $T = 20\text{ °C}$ ,  $\lambda = 154.18\text{ pm}$ ), als auch bei Tieftemperatur ( $T = -120\text{ °C}$ ,  $\lambda = 154.18\text{ pm}$ ) vermessen und mit den simulierten Diffraktogrammen (berechnet aus den jeweiligen Einkristalldatensätzen,  $T = -120\text{ °C}$ , Kupferstrahlung) verglichen. Hieraus können Rückschlüsse z. B. über die Zusammensetzung und die Modifikation gezogen werden. Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme der Verbindungen  $\text{LiAlH}_4 \cdot 2(\text{Benzo-12-Krone-4})$  (**13**) und  $\text{NaAlH}_4 \cdot 2(\text{Benzo-12-Krone-4})$  (**18**) stimmen mit den simulierten Diffraktogrammen der Verbindungen  $[\text{Li}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$  (**13**) und  $[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$  (**18**) nicht ganz überein, jedoch sind einige Peaks in beiden Spektren zu erkennen. Von den Verbindungen **21** und **23** konnten keine Einkristalle isoliert werden. Durch Umkristallisation von **21** und **23** aus einer tetrahydrofuranhaltiger Lösung und Überschichten dieser mit *n*-Hexan konnten Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Na}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlH}_4]$  (**21a**) und  $[\text{KAlH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})(\text{thf})]$  (**22a**) erhalten werden. Von den Verbindungen  $\text{NaAlH}_4 \cdot (\text{12-Krone-4})$  (**17**),  $\text{NaAlH}_4 \cdot (\text{15-Krone-5})$  (**19**) und  $\text{NaAlH}_4 \cdot (\text{Benzo-15-Krone-5}) \cdot \text{THF}$  (**20**) konnten keine Pulverdiffraktogramme aufgenommen werden, da sich die Substanzen beim Mörsern zersetzen. In [Tabelle 19](#) ist eine Aufstellung der durchgeführten Pulverdiffraktometrien und ihre Ergebnisse aufgelistet. Exemplarisch sind die Pulverdiagramme der Verbindung **18** bei einer Temperatur von  $-120\text{ °C}$  ([Abbildung 35](#)) dargestellt.

Tabelle 19 : Übersicht der Ergebnisse der durchgeführten Pulverdiffraktometrien

Komplex	RT-Messung/ TT-Messung	RT-Messung/ simuliert*	TT-Messung/ simuliert*
$[\text{Li}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$ ( <b>13</b> )	identisch	ähnlich	ähnlich
$[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$ ( <b>18</b> )	identisch	ähnlich	ähnlich
$[\text{Na}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlH}_4]$ ( <b>21a</b> )	identisch	nicht identisch**	nicht identisch**
$[\text{KAlH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})(\text{thf})]$ ( <b>22a</b> )	identisch	nicht identisch**	nicht identisch**

\* simuliert bedeutet: aus den jeweiligen Kristalldatensätzen wurden die Pulverdiffraktogramme berechnet

\*\* Pulver und Kristalle haben unterschiedliche Zusammensetzung (Pulver besitzen kein THF mehr), folglich müssen die Diagramme Unterschiede aufweisen.

## B Ergebnisse und Diskussion

Aus den aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen der Verbindungen **13** und **18** und dem Vergleich mit den simulierten Pulverdiffraktogrammen der Verbindungen **13** und **18** lassen sich folgende Rückschlüsse ziehen:

1. Durch den Vergleich der aufgenommenen Pulverdiagramme bei Raumtemperatur ( $T = 20\text{ °C}$ ) und Tieftemperatur ( $T = -120\text{ °C}$ ), die sehr ähnlich sind, wird der Beleg erbracht, dass die Pulver der obengenannten Verbindungen bei diesen Temperaturen die gleiche Modifikation haben. Dieses wird auch durch die anderen analytischen Daten bestätigt. Leichte Verschiebungen in den Diffraktogrammen sind auf die unterschiedlichen Messtemperaturen zurückzuführen.
2. Beim Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme mit den simulierten Pulverdiffraktogrammen sind Abweichungen zuerkennen, was auf unterschiedliche Modifikationen schließen lässt. Da durch die anderen analytischen Methoden belegt wird, dass die Pulver und die Kristalle die gleiche chemische Zusammensetzung haben.

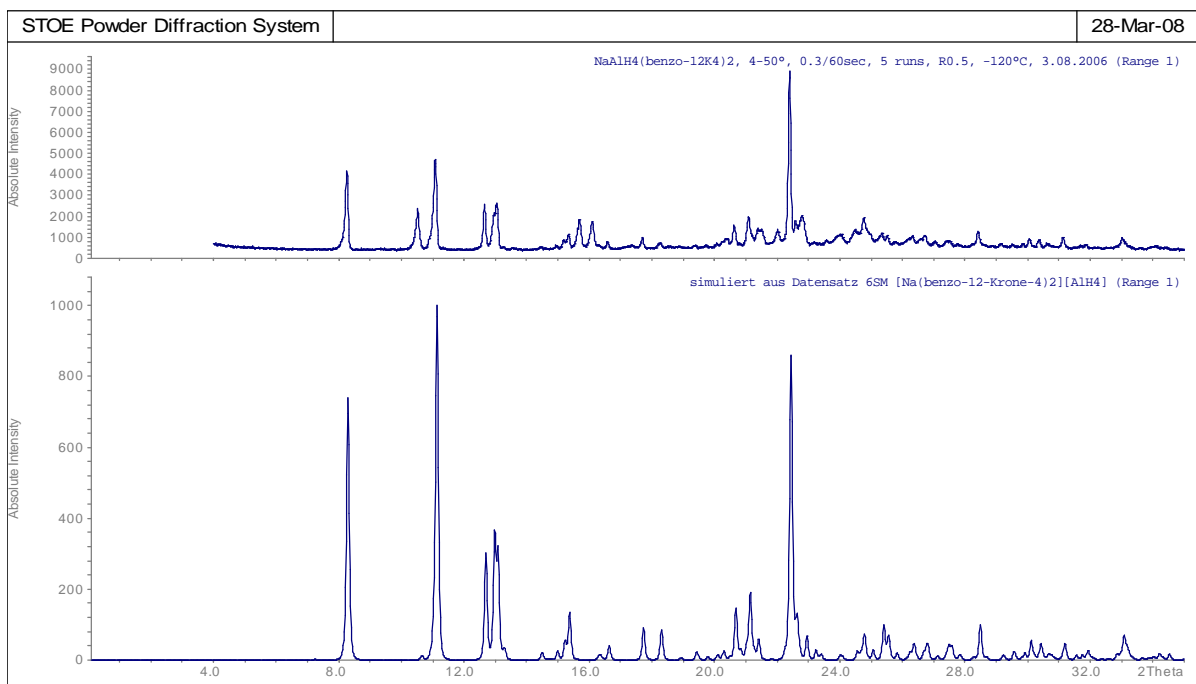


Abbildung 35: Gegenüberstellung des simulierten Tieftemperaturpulverdiagrammes (unten,  $T = -120\text{ °C}$ , Kupferstrahlung) und des gemessenen Pulverdiagrammes (oben,  $T = -120\text{ °C}$ , Kupferstrahlung) der Zusammensetzung  $\text{NaAlH}_4 \cdot 2(\text{Benzo-12-Krone-4})$  (**18**)

### 2.3 Einkristallröntgenstrukturanalysen

In diesem Kapitel werden die Strukturuntersuchungen von Kronenetherkomplexen der Alkalimetallaluminiumhydride vorgestellt und diskutiert. Da das Aluminium auch zu den Trielen gehört, ist es durchaus denkbar, dass alle Koordinationsmöglichkeiten des Monoborates auch für die Monoaluminate zutreffen. Prinzipiell ist also eine große Vielfalt an Koordinationsmöglichkeiten zu erwarten.

Von den wenigen bekannten Verbindungen gibt es bis jetzt jedoch nur zwei mögliche Koordinationen.<sup>[38]</sup> Entweder liegt das  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion verbrückend oder isoliert vor. Bei den durchgeführten Synthesen sind neue Koordinationsmöglichkeiten, als die bisher beschriebenen, dargestellt und untersucht worden. In den Abbildungen, in denen auf die Struktur eingegangen wird, ist aus Gründen der besseren Übersicht auf die Darstellung der Wasserstoffatome der Neutralliganden verzichtet worden.

#### 2.3.1 Vergleichende Betrachtung des Anions der dargestellten Komplexe

Nicht nur bei dem Monoborat (Kapitel 1.3.1) ist die Lokalisierung der Wasserstoffatome problematisch, sondern auch bei dem Monoaluminat. Bis jetzt wurden die bindenden, negativ polarisierten Wasserstoffatome in der Literatur meist durch die Differenz-Fourier-Analyse gefunden und bezüglich ihrer Lage und isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Betrachtet man die kristallographisch untersuchten Verbindungen, so kann man eine große Varianz in den Aluminium-Hydrid-Bindungslängen und den Hydrid-Aluminium-Hydrid-Winkel erkennen. Die Aluminium-Hydrid-Abstände dieser Verbindungen variieren zwischen 121 pm und 199 pm und die Winkel am Aluminiumion schwanken zwischen  $77^\circ$  und  $128^\circ$  (Tabelle 20). Bei den Verbindungen, die in dieser Arbeit synthetisiert und diskutiert werden, sind die Schwankungen nicht so extrem. Die Abstände zwischen dem Aluminiumion und den Wasserstoffatomen variieren zwischen 141 pm und 163 pm und die Winkel liegen zwischen  $103^\circ$  und  $120^\circ$ . Da die Wasserstoffatome mittels der Röntgenstrukturanalyse nur schlecht zu lokalisieren sind, wurde das  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion unter den gleichen Gesichtspunkten, wie die  $\text{BH}_4$ -Einheit betrachtet (Tabelle 21).



## B Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 20 : Übersicht ausgewählter Abstände und Winkel von freiverfeinerten Verbindungen mit einem nackten,  $\eta^1$ -koordinierenden,  $\eta^2$ -koordinierenden,  $\eta^3$ -koordinierenden und verbrückenden  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion

Verbindung	H-Al- Abstand (in pm)	H-Al-H- Winkel (in °)	M <sup>I</sup> -H- Abstand (in pm)	Literatur
$[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$ ( <b>d</b> )	152 - 157	107 - 111	/	<b>55</b>
$[\text{Li}(\text{tmeda})_2][\text{AlH}_4]$	147 - 158	105 - 112	/	<b>53b</b>
$[\text{N}(\text{Et})_4][\text{AlH}_4]$	155 - 166	103 - 109	/	<b>56, 57</b>
$[\text{Li}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$ ( <b>13</b> )	142 - 152	108 - 112	/	diese Arbeit
$[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$ ( <b>18</b> )	151 - 155	106 - 112	/	diese Arbeit
$[\text{Na}(\text{Benzo-15-Krone-5})][\text{AlH}_4]$ ( <b>20</b> )	152 - 161	104 - 113	/	diese Arbeit
$[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlH}_4]$ ( <b>21a</b> )	147 - 163	103 - 120	/	diese Arbeit
$[\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2(\text{thf})_4]$	121 - 157	106 - 114	228	<b>58a, 59</b>
$[\text{Mg}(\text{AlH}_4)(\text{thf})_4\text{Cl}]$	149 - 151	95 - 123	251	<b>58b</b>
$[\text{Mg}(\text{AlH}_4)(\text{thf})_4\text{Br}]$	127 - 169	105 - 117	241	<b>58c</b>
$[\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2(\text{thf})_4]$	145 - 165	93 - 121	192	<b>60</b>
$[\text{KAlH}_4(18\text{-Krone-6})]$ ( <b>22a</b> )	141 - 159	103 - 114	280	diese Arbeit
$[\text{NaAlH}_4(15\text{-Krone-5})]$ ( <b>19</b> )	154 - 160	104 - 112	247 - 249	diese Arbeit
$[\text{Nb}(\text{Cp})_2(\text{AlH}_4)]_2$	148 - 199	77 - 128	159 - 169	<b>61</b>
$[\text{Li}(\text{tmeda})\text{AlH}_4]_2$	150 - 159	97 - 113	194 - 249	<b>53b</b>
$[\text{Li}(\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_2)\text{AlH}_4]_2 \cdot 0.5 (\text{Et}_2\text{O})$	153 - 167	94 - 117	166 - 204	<b>54</b>
$[\text{Li}(\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_2)\text{AlH}_4]_2$	151 - 158	97 - 115	190	<b>52</b>

Bildet man einen Mittelwert für die Aluminium-Hydrid-Abstände aus den kristallographisch untersuchten Komplexen und den Verbindungen dieser Arbeit, so erhält man jeweils einen Wert von 154 pm.

In den anschließenden Strukturdiskussionen wird die  $[\text{AlH}_4]$ -Gruppe als ideales Tetraeder festgehalten und die Abstände zwischen den negativ polarisierten Wasserstoffatomen und dem Aluminiumion mit einer Länge von 154 pm fixiert.

## B Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 21 : Übersicht der Aluminium-Hydrid-Bindungslängen (in pm) der dargestellten Verbindungen

Verbindungen	Frei		SADI <sup>1</sup>		DFIX <sup>2</sup>	
[Li(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ] (13)	Al-H1	151(2)	Al-H1	151.3(11)	Al-H1	154
	Al-H2	152(3)	Al-H2	151.3(11)	Al-H2	154
	Al-H3	142(3)	Al-H3	151.3(11)	Al-H3	154
	Al-H4	149(3)	Al-H4	151.3(11)	Al-H4	154
[Na(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ] (18)	Al-H1	151(2)	Al-H1	153(8)	Al-H1	154
	Al-H2	155(2)	Al-H2	153(8)	Al-H2	154
	Al-H3	152(2)	Al-H3	153(8)	Al-H3	154
	Al-H4	155(2)	Al-H4	153(8)	Al-H4	154
[NaAlH <sub>4</sub> (15-Krone-5)] (19)	Al-H1	160(2)	Al-H1	157(7)	Al-H1	154
	Al-H2	154(2)	Al-H2	157(7)	Al-H2	154
	Al-H3	155(2)	Al-H3	157(7)	Al-H3	154
	Al-H4	155(2)	Al-H4	157(7)	Al-H4	154
[Na(Benzo-15-Krone-5)][AlH <sub>4</sub> ] (20)	Al-H1	159(2)	Al-H1	156.6(12)	Al-H1	154
	Al-H1'	159(2)	Al-H1'	156.6(12)	Al-H2'	154
	Al-H2	152(3)	Al-H2	156.6(12)	Al-H2	154
	Al-H3	161(3)	Al-H3	156.6(12)	Al-H3	154
[Na(18-Krone-6)(thf) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ] (21a)	Al-H1	163(3)	Al-H1	156(2)	Al-H1	154
	Al-H2	160(3)	Al-H2	156(2)	Al-H2	154
	Al-H3	147(3)	Al-H3	156(2)	Al-H3	154
	Al-H4	153(3)	Al-H4	156(2)	Al-H4	154
[KAlH <sub>4</sub> (18-Krone-6)] (22a)	Al-H1	150(2)	Al-H1	152(9)	Al-H1	154
	Al-H2	141(2)	Al-H2	152(9)	Al-H2	154
	Al-H3	154(2)	Al-H3	152(9)	Al-H3	154
	Al-H4	159(2)	Al-H4	152(9)	Al-H4	154

<sup>1</sup> SADI-Befehl für die Al-H-Abstände

<sup>2</sup> DFIX-Befehl für die Al-H-Abstände (DFIX 1.54)

## 2.4 Tetrahydridoaluminat als nicht koordinierendes Anion

Im Anschluss werden die Strukturen der Alkalimetallaluminat mit einem nackten, also nicht koordinierenden, Anion beschrieben. Bei den nicht koordinierenden Anionen bilden die Hydridoliganden keine Wechselwirkungen zu den Alkalimetallionen aus. Die negativ polarisierten Wasserstoffatome können jedoch zu den positiv geladenen Wasserstoffatomen Wechselwirkungen ausbilden. Bei den Umsetzungen der Alkalimetallaluminat mit den sauerstoffhaltigen Neutralliganden konnten folgende ionisch gebaute Verbindungen isoliert werden:  $[\text{Li}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$  (**13**),  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$  (**17**),  $[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$  (**18**),  $[\text{Na}(\text{Benzo-15-Krone-5})(\text{thf})][\text{AlH}_4]$  (**20**) und  $[\text{Na}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlH}_4]$  (**21a**).

Erwähnenswert in diesem Zusammenhang ist, dass nur zwei weitere Alkalimetallverbindungen mit einem „nackten“  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion bis jetzt in der Literatur beschrieben sind (siehe [Tabelle 18](#), Seite 40).<sup>[38]</sup>

Von den literaturbekannten Verbindungen des Typs  $[\text{Li}_x(\text{L})_n][\text{AlH}_4]_x$  ist die Verbindung  $[\text{Li}_2(\text{12-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$  (**d**, [Abbildung 36](#)), mit den dargestellten Verbindungen **13**, **17**, **18**, **20** und **21a** am ähnlichsten. Die Verbindung **d** weist im IR-Spektrum die gleichen charakteristischen Banden auf. Im Gegensatz zu den oben genannten Verbindungen kristallisiert die Verbindung **d** als verschobener Trippeldecker aus.

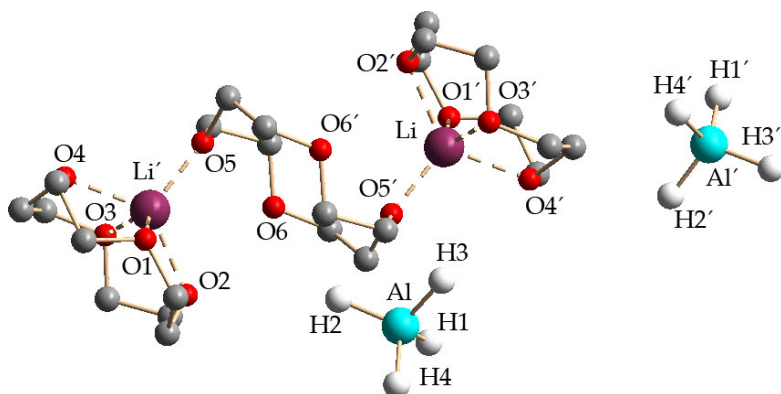


Abbildung 36: Strukturdarstellung der Verbindung **d**

Bei Versuchen eine sandwichartig aufgebaute Verbindung mit einem Lithiumion und dem Neutralliganden 12-Krone-4 zu synthetisieren, wurde stets die Verbindung **d** erhalten.

### 2.4.1 [Na(Benzo-15-Krone-5)(thf)][AlH<sub>4</sub>] (20)

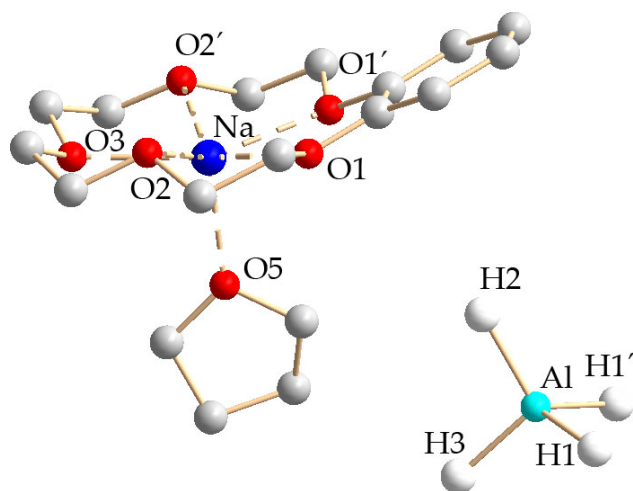


Abbildung 37: Darstellung der Verbindung 20

Die Kristalle der Verbindung 20 (Abbildung 37) konnten in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) gelöst und verfeinert werden. Das Natriumion wird von den Sauerstoffatomen des cyclischen Liganden  $\eta^5$ -artig koordiniert. Weiterhin wird das Natriumion von einem Tetrahydrofuranmolekül koordiniert, so dass das Zentralatom eine Koordinationszahl von sechs aufweist. Die fünf Sauerstoffatome des Kronenetherliganden

befinden sich in einem Abstand von 230.9(2) pm - 234.89(12) pm zum Na<sup>+</sup>-Ion. In Tabelle 22 sind ausgewählte Abstände der Verbindung 20 aufgelistet. Das Alkalimetallion befindet sich 46.72(11) pm unterhalb der besten berechneten Ebene, gebildet aus den Sauerstoffatomen des polycyclischen Ethers. Von dieser Seite greift auch das Sauerstoffatom des koordinierenden Tetrahydrofuranmoleküls an. Dieses Sauerstoffatom (O5) hat einen Abstand von 221.9(2) pm zum Natriumion. Die Atome des koordinierenden Tetrahydrofuranmoleküls liegen bis auf das C11-Atom, welches fehlgeordnet ist, auf einer speziellen Lage (Spiegelebene, Koordinaten: x; 1/4; z). Auch das Sauerstoffatom (O3) des cyclischen Liganden und das Natriumion liegen auf dieser speziellen Lage. Genau wie Teile des Kations sich auf einer speziellen Lage befinden, liegen auch Teile des Anions (Aluminiumion und zwei Hydridoliganden) auf dieser.

Tabelle 22 : Ausgewählte Abstände der Verbindung [Na(Benzo-15-Krone-5)(thf)][AlH<sub>4</sub>] (20)

Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)
Na-O-Ebene	46.72(11)	Na-O1'	232.49(13)
Na-O1	232.49(13)	Na-O2'	234.89(12)
Na-O2	234.89(12)	Na-O5	221.9(2)
Na-O3	230.9(2)		

Das Al<sup>3+</sup>-Ion wird tetraedrisch von den vier Hydridoliganden umgeben, wobei H1 und H1' symmetrieverwandt sind. Der Hydridoligand H3 bildet starke Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen zu einem positiv polarisierten Wasserstoffatomen (H11) aus, der Abstand zwischen diesen beträgt 236.4(3) pm (Abbildung 38). Neben diesen

## B Ergebnisse und Diskussion

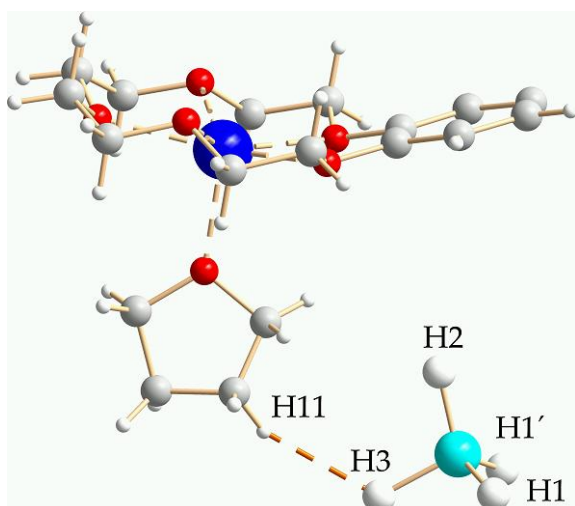


Abbildung 38: Darstellung der starken Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung 20

starken Wechselwirkungen sind auch schwache Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen zu beobachten. Diese werden zwischen den Hydridoliganden H1 und H1' und Wasserstoffatomen zwei benachbarter Kronenether ausgebildet und liegen in der Größenordnung von 250 pm bis 260 pm. Der Hydridoligand H2 bildet keine Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen aus.

### 2.4.2 [Na(18-Krone-6)(thf)<sub>2</sub>][AlH<sub>4</sub>] (21a)

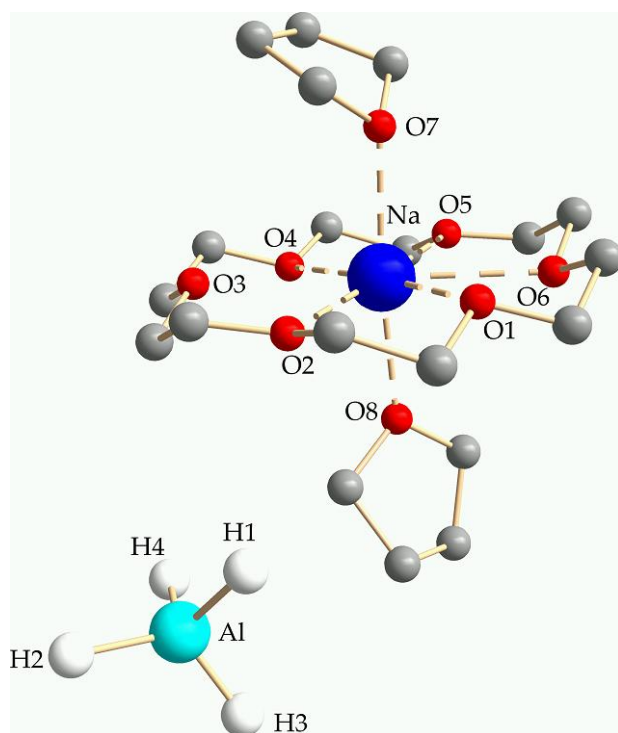


Abbildung 39: Darstellung der Verbindung 21a

Die Strukturanalyse der Verbindung 21a ergab die Zusammensetzung [Na(18-Krone-6)(thf)<sub>2</sub>][AlH<sub>4</sub>] (Abbildung 39). Die Verbindung konnte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr.14) gelöst und verfeinert werden. Das Natriumion wird von nur fünf der sechs Sauerstoffatome des Kronenethers koordiniert, weiterhin wird es noch von zwei Tetrahydrofuranmolekülen über deren Sauerstoffatome koordiniert, so dass dieses die Koordinationszahl sieben besitzt. Die Entfernungen der koordinierenden Sauerstoffatome des cyclischen Ethers zum Natriumion liegen zwischen 260.1(2) pm und 275.3(2) pm. Die Sauerstoffatome der koordinierenden

Tetrahydrofuranmoleküle befinden sich in einem Abstand von 231.9(2) pm (O7) und 237.0(3) pm (O8) zum Alkalimetallion. Der Abstand des Natriumions zur berechneten

## B Ergebnisse und Diskussion

Sauerstoffebene (gebildet aus den koordinierenden Sauerstoffatomen) beträgt 7.57(14) pm. Ausgewählte Abstände der Verbindung **21a** sind in [Tabelle 23](#) angegeben. In [Abbildung 39](#) ist zu erkennen, dass die THF-Moleküle gewinkelt vorliegen. Die beiden THF-Moleküle sind in entgegengesetzte Richtungen gewinkelt. Der Winkel zwischen dem THF-Molekül 1 (mit dem Sauerstoffatom O7) und der berechneten Sauerstoffebene beträgt 107.85(8)°. Das THF-Molekül 2 (mit dem Sauerstoffatom O8) steht in einem Winkel von 138.61(10)° zur berechneten Sauerstoffebene.

Tabelle 23 : Ausgewählte Abstände der Verbindung [Na(18-Krone-6)(thf)<sub>2</sub>][AlH<sub>4</sub>] (**21a**)

Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)
Na-O-Ebene <sup>a)</sup>	7.57(14)	Na-O5	260.1(2)
Na-O1	270.2(2)	Na-O6	270.8(2)
Na-O2	275.3(2)	Na-O7	231.9(2)
Na-O3 <sup>b)</sup>	294.8(2)	Na-O8	237.0(3)
Na-O4	275.0(2)		

a) Ebene aus den koordinierenden Sauerstoffatomen berechnet

b) nicht koordinierend

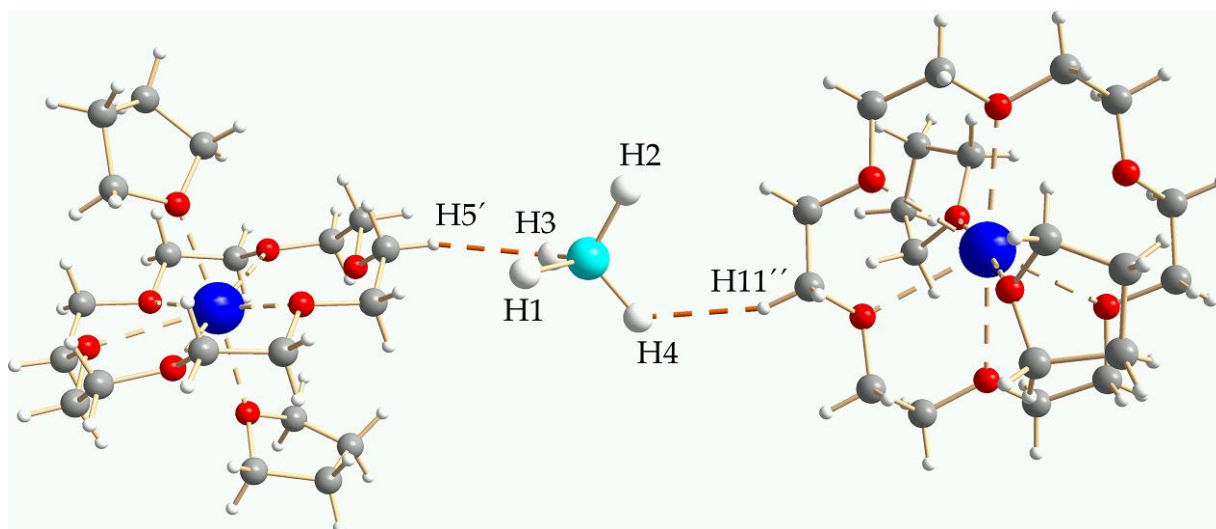


Abbildung 40: Darstellung der schwachen Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung **21a**

Das Gegenion dieser Verbindung bildet ein Tetrahydridoaluminat. Bei der Verbindung **21a** bilden die negativ geladenen Wasserstoffatome nur schwache Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen ([Abbildung 40](#)) zu benachbarten Wasserstoffatomen aus. Der Abstand zwischen den Atomen H4 und H11'' liegt bei 249(4) pm und der Hydrid...Wasserstoff-Abstand zwischen dem Hydridoliganden H3 und dem Wasserstoffatom H5' liegt bei 252(3) pm.

### 2.4.3 Vergleichende Beschreibung der sandwichartig aufgebauten Alkalimetalltetrahydridoaluminat

Die entstandenen ionischen Verbindungen  $[\text{Li}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$  (**13**),  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$  (**17**) und  $[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$  (**18**) besitzen ein komplexes Lithium- bzw. Natriumsandwichkation (Abbildung 41 - 43).

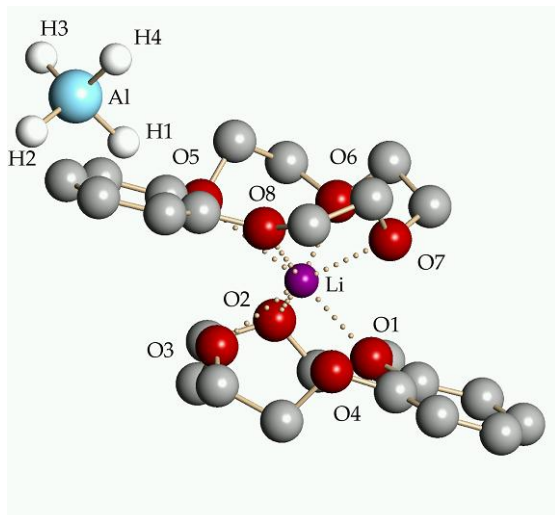


Abbildung 41: Darstellung der Struktur des Salzes **13**

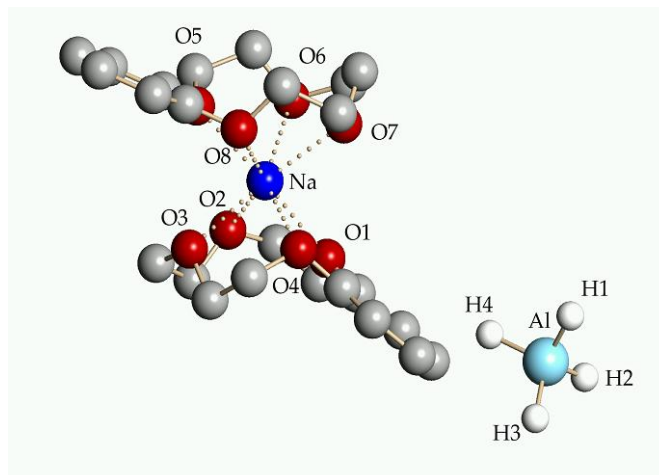


Abbildung 42: Darstellung der Struktur des Salzes **18**

Für die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden farblose, plättchenförmige Kristalle verwendet. Die Strukturaufklärung ergab für die Verbindung **13** die Zusammensetzung  $[\text{Li}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$ . Die salzartige Verbindung (Abbildung 41) kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P-1$  (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung **18** (Abbildung 42) besitzt die Zusammensetzung  $[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$  und konnte ebenfalls in der Raumgruppe  $P-1$  (Nr. 2) gelöst und verfeinert werden. Die Komplexe **13** und **18** unterscheiden sich nur im komplexierten Kation.

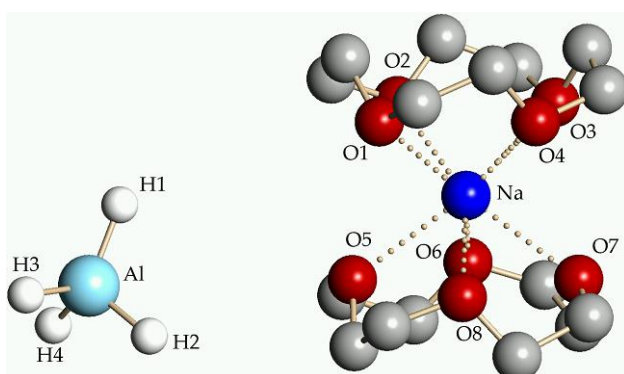


Abbildung 43: Darstellung der Struktur des Salzes **17**

Die Verbindung **13** besitzt ein Lithiumion und die Verbindung **18** ein Natriumion. Die Strukturanalyse des Komplexes **17** ergab die Zusammensetzung  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$ . Die Verbindung **17** (Abbildung 43) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14). Die Streukraft der verwendeten Kristalle ist sehr schwach. Bei durchgeführten Umkristallisationen konnten keine Kristalle mit besserer Streukraft erhalten werden.

Umkristallisationen konnten keine Kristalle mit besserer Streukraft erhalten werden.

## B Ergebnisse und Diskussion

Betrachtet man das Alkalimetallion in den komplexen Einheiten  $[M^I(\text{Krone})_2]^+$  ( $M^I = \text{Li}$  und  $\text{Na}$ ) der Verbindungen **13**, **17** und **18**, so kann man erkennen, dass dieses von zwei Kronenetherliganden über alle Sauerstoffatome jeweils  $\eta^4:\eta^4$ -artig koordiniert wird. Die Alkalimetallionen in den Verbindungen **13**, **17** und **18** besitzen somit die Koordinationszahl acht. Diese  $[M^I(\text{Krone})_2]^+$ -Kationen lassen sich in Analogie zu den Metallocenen als Sandwichkationen beschreiben. Das Metallkation wird hier jedoch nicht von zwei carbanionischen Resten, sondern von makrocyclischen Polyethern koordiniert. Betrachtet man die Liganden des  $[M^I(\text{Benzo-12-Krone-4})_2]^+$ -Kations, so sind die Benzo-Ringe in den Verbindungen **13** und **18** in unterschiedliche Richtungen orientiert. Der Winkel zwischen den beiden Kronenetherliganden in der Verbindung **13** beträgt  $177.79^\circ$  und bei **18** liegt dieser bei  $172.58^\circ$ . Die Sauerstoffebenen stehen annähernd parallel zueinander. Der Winkel zwischen den beiden Kronenetherliganden der Verbindung **17** beträgt  $179.81^\circ$ , somit stehen diese annähernd parallel zueinander. Alle drei Verbindungen (**13**, **17** und **18**) besitzen als Gegenion ein nacktes Tetrahydridoaluminatanion.

### 2.4.4 Diskussion der Abstände in den Verbindungen $[\text{Li}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$ (**13**), $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$ (**17**) und $[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$ (**18**)

Die Alkalimetall-Sauerstoff-Abstände variieren bei der Verbindung **13** zwischen  $212.5(4)$  pm und  $271.0(4)$  pm, beim Komplex **18** liegen diese zwischen  $232.66(12)$  pm und  $259.87(11)$  pm und bei der Verbindung **17** sind die Sauerstoffatome  $243.6(9)$  pm bis  $253.8(9)$  pm vom Natriumion entfernt. Der Abstand vom Alkalimetallkation zu den berechneten Sauerstoffebenen (O-Ebene1 und O-Ebene2) beträgt in der Verbindung **13**  $131.0(4)$  pm bzw.  $138.7(4)$  pm, in der Verbindung **18**  $148.30(7)$  pm bzw.  $151.1437$  pm und in der Verbindung **17**  $149.7(6)$  pm bzw.  $149.8(6)$  pm. Eine Übersicht über ausgewählte Abstände der Sandwichkationen der Komplexe **13**, **17** und **18** sind in den Tabellen [24](#) und [25](#) aufgeführt. Bei der Verbindung **17** sind zwei ähnliche Sauerstoffebenen und bei den Komplexen **13** und **18** sind zwei unterschiedliche Ebenen ([Tabelle 26](#)) zu beobachten. Im Kapitel 3 werden die Sauerstoffebenen näher betrachtet und untereinander verglichen.



## B Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 24 : Ausgewählte Abstände der Verbindung 13

<b>[Li(Benzo-12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sup>+</sup></b>	<b>Bindungslängen</b>
<b>-Kation</b>	<b>(in pm)</b>
Li-O-Ebene 1 <sup>a)</sup>	138.7(4)
Li-O1	271.0(4)
Li-O2	220.5(4)
Li-O3	241.5(4)
Li-O4	218.8(4)
Li-O5	219.1(4)
Li-O6	231.6(4)
Li-O7	212.5(4)
Li-O8	263.4(4)
Li-O-Ebene 2 <sup>b)</sup>	131.0(4)

a) berechnet aus den Sauerstoffatomen O1 - O4

b) berechnet aus den Sauerstoffatomen O5 - O8

Tabelle 25 : Ausgewählte Abstände der Verbindungen 17 und 18

<b>[Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> a)</b>	<b>Bindungslängen (in pm)</b>	<b>Bindungslängen (in pm)</b>
<b>-Kation</b>	<b>Verbindung 18</b>	<b>Verbindung 17a<sup>d)</sup></b>
Na-O-Ebene 1 <sup>b)</sup>	148.30(7)	149.8(6)
Na-O1	241.75(10)	248.1(9)
Na-O2	249.22(11)	248.3(8)
Na-O3	240.91(11)	251.8(9)
Na-O4	245.27(10)	245.0(9)
Na-O5	259.87(11)	243.6(9)
Na-O6	239.34(10)	246.7(9)
Na-O7	253.90(11)	251.0(9)
Na-O8	232.66(12)	253.8(9)
Na-O-Ebene 2 <sup>c)</sup>	151.13(7)	149.7(6)

a) bei der Verbindung 18 handelt es sich um eine benzokondensierte 12-Krone-4

b) berechnet aus den Sauerstoffatomen O1 - O4

c) berechnet aus den Sauerstoffatomen O5 - O8

d) schlechte Kristallqualität.

Tabelle 26 : Abstände der Sauerstoffatome zu den besten berechneten Ebenen durch die Sauerstoffatome der Liganden für die Verbindung 13, 17 und 18

<b>Atome</b>	<b>Abstand (in pm)</b>	<b>Abstand (in pm)</b>	<b>Abstand (in pm)</b>
	<b>Verbindung 13</b>	<b>Verbindung 18</b>	<b>Verbindung 17<sup>a)</sup></b>
O1	-7.63(7)	16.78(5)	-0.13(6)
O2	8.47(8)	-15.94(5)	-0.13(6)
O3	-7.72(7)	15.03(4)	0.13(6)
O4	6.68(7)	-15.87(5)	0.13(6)
O5	4.72(8)	0.06(5)	0.56(6)
O6	-4.42(7)	-0.06(5)	-0.55(6)
O7	3.99(7)	0.06(5)	0.54(7)
O8	-4.29(7)	-0.07(6)	-0.54(6)

a) Die Qualität der Kristalle ist schlecht.

## B Ergebnisse und Diskussion

Das „nackte“ Anion der Verbindung  $[\text{Li}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$  (**13**) bildet Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen zwischen dem Hydridoliganden H4, dem Wasserstoffatom H181' und Wasserstoffatom H41 benachbarter Kronen aus. Der Abstand des Hydridoliganden H4 zum Wasserstoffatom H181' beträgt 228(3) pm und zum Atom H41 236(3) pm. In [Abbildung 44](#) sind die Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen der Verbindung **13** dargestellt. Die Hydridoliganden der Verbindungen **17** und **18** bilden ebenfalls Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen aus, diese liegen in der gleichen Größenordnung wie beim Komplex **13** vor.

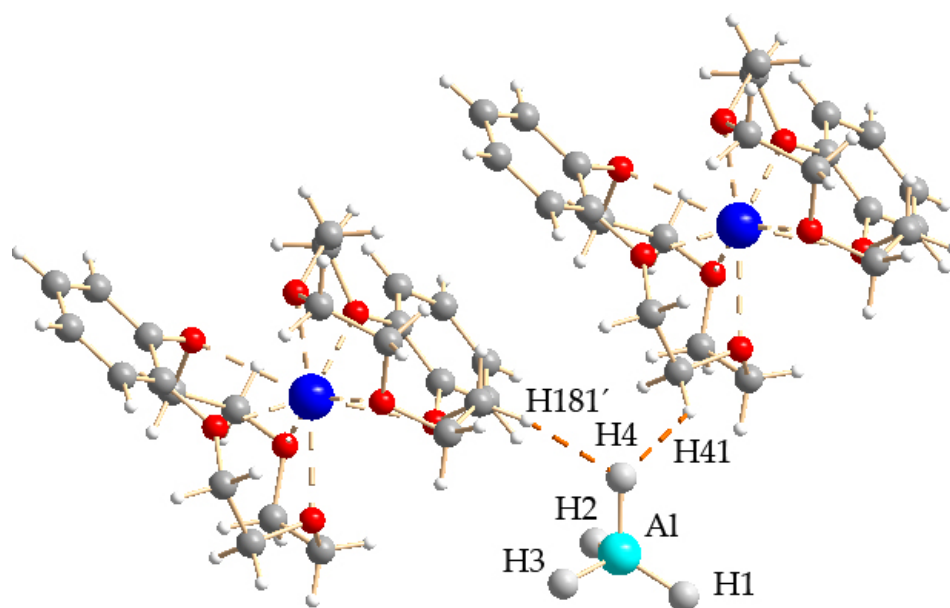


Abbildung 44: Darstellung der Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung **13**

## 2.5 Tetrahydridoaluminat als $\eta^1$ -koordinierendes Anion

Verbindungen mit einem  $\eta^1$ -koordinierenden  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion bilden eine starke Hydrid $\cdots$ Alkalimetall-Wechselwirkung aus. Neben diesen Wechselwirkungen können die negativ polarisierten Wasserstoffatome noch weitere Wechselwirkungen zu anderen positiv polarisierten Atomen ausbilden. Verbindungen mit einem  $\eta^1$ -koordinierenden  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion sind bis jetzt noch nicht in der Literatur beschrieben worden.<sup>[38]</sup> Die Verbindung  $[\text{KAlH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$  (**22a**) stellt den ersten Komplex mit einem  $\eta^1$ -koordinierendem  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion da. Des Weiteren ist diese Verbindung auch der erste röntgenographisch untersuchte Komplex mit einem komplexierten Kaliumkation und einem  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion. Diese Verbindung wird im Anschluß näher betrachtet.

### 2.5.1 $[\text{KAlH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$ (**22a**)

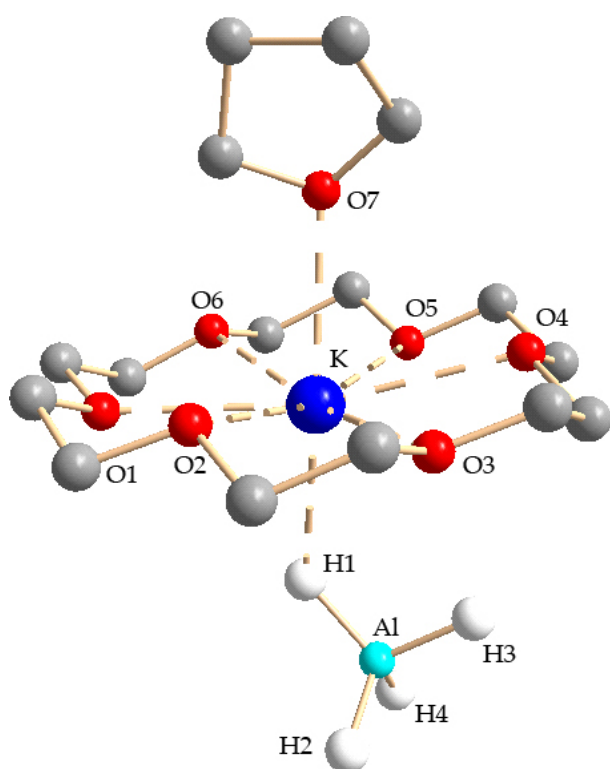


Abbildung 45: Darstellung der Verbindung **22a** Die Strukturaufklärung der farblosen und plättchenförmigen Kristalle ergibt für die Verbindung  $[\text{KAlH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$  (**22a**, [Abbildung 45](#)) eine monokline Zelle der Raumgruppe  $Cc$  (Nr. 9). Das Kaliumion wird von den Sauerstoffatomen des cyclischen Liganden  $\eta^6$ -artig koordiniert. Weiterhin koordinieren noch ein negativ geladenes Wasserstoffatom des Gegenions und ein Sauerstoffatom eines Tetrahydrofuranmoleküls an das Kaliumion, so dass es die Koordinationszahl acht aufweist. Die Umgebung des komplexierten Kations kann als verzerrte hexagonale Bipyramide beschrieben werden. Die Sauerstoffatome des cyclischen Ethers haben einem Abstand von 278.6(2) pm bis 289.2(2) pm zum Kation und dieses befindet sich 32.78(9) pm von der berechneten Sauerstoffebene entfernt. Das Sauerstoffatom (O7-Atom) des THF-Moleküls hat einen Abstand von 279.3(2) pm zum Kaliumion. Das koordinierende THF-

## B Ergebnisse und Diskussion

Molekül steht in einem Winkel von  $114.41(8)^\circ$  zur berechneten Ebene, somit ist das THF-Molekül zum Alkalimetallion hin gewinkelt. In [Tabelle 27](#) sind ausgewählte Abstände der Verbindung **22a** aufgelistet.

Tabelle 27 : Ausgewählte Abstände der Verbindung  $[\text{KAlH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$  (**22a**)

Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)
K-O-Ebene <sup>a)</sup>	32.78(9)	K-O5	278.6(2)
K-O1	280.7(2)	K-O6	280.1(2)
K-O2	289.2(2)	K-O7	279.3(2)
K-O3	279.3(2)	K-H1	280(2)
K-O4	282.0(2)		

a) gebildet aus den Sauerstoffatomen O1 -O6

Der Hydridoligand (H1), welcher ebenfalls an das Kaliumion koordiniert, ist 280(2) pm von diesem entfernt. Das  $\eta^1$ -koordinierende Anion bildet zwischen dem Hydridoliganden H2 und den Wasserstoffatomen zweier benachbarter Kronenetherliganden schwache Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen ([Abbildung 46](#)) aus. Die Abstände zwischen dem Hydridoligand H2 und den positiv polarisierten Wasserstoffatomen liegen beide in der gleichen Größenordnung vor (ca. 260 pm).

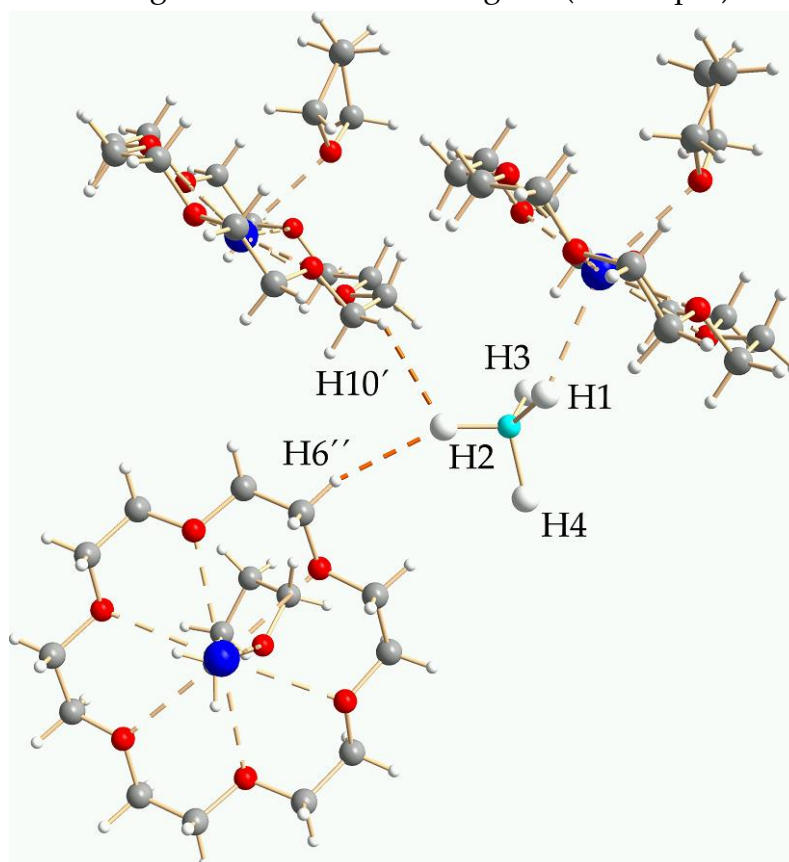


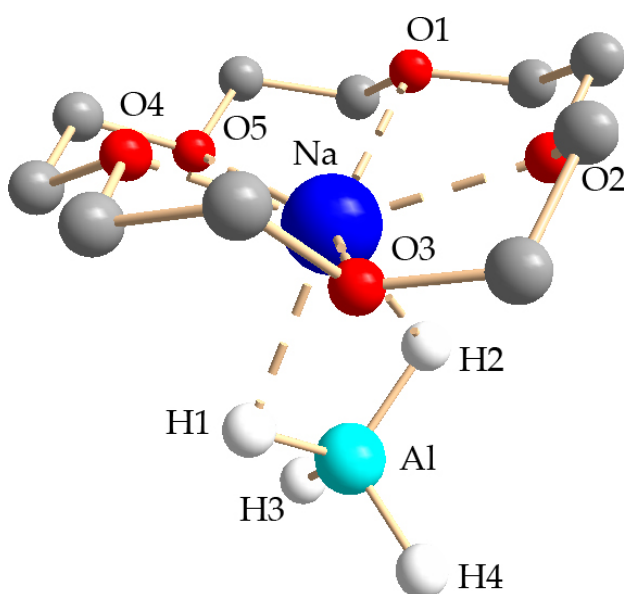
Abbildung 46: Darstellung der schwachen Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung **22a**

### 2.6 Tetrahydridoaluminat als $\eta^2$ -koordinierendes Anion

Im Anschluß wird die Struktur der Verbindung  $[\text{NaAlH}_4(15\text{-Krone-5})]$  (**19**) beschrieben. Diese Verbindung besitzt ein  $\eta^2$ -koordinierendes Tetrahydridoaluminat als Anion. Wenn von einem  $\eta^2$ -koordinierenden  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion gesprochen wird, bedeutet dieses, dass zwei starke Hydrid-Alkalimetall-Wechselwirkungen zu beobachten sind. Neben diesen können weitere Wechselwirkungen zu anderen positiv polarisierten Atomen auftreten.

Bis jetzt sind noch keine Alkalimetallaluminiumtetrahydridverbindungen mit einem  $\eta^2$ -koordinierendem  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion in der Literatur beschrieben worden.<sup>[38]</sup>

#### 2.6.1 $[\text{NaAlH}_4(15\text{-Krone-5})]$ (**19**)



Die isolierten Kristalle konnten in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) gelöst und verfeinert werden. Die Verbindung **19** weist die Zusammensetzung  $[\text{NaAlH}_4(15\text{-Krone-5})]$  ([Abbildung 47](#)) auf. Das Natriumion wird von den Sauerstoffatomen des cyclischen Liganden  $\eta^5$ -artig koordiniert. Weiterhin koordinieren noch zwei Wasserstoffatome an das Natriumion, so dass dieses die Koordinationszahl sieben aufweist. In [Tabelle 28](#) sind ausgewählte Abstände der Verbindung **19** aufgelistet.

Abbildung 47: Darstellung der Verbindung **19** aufgelistet. Die Sauerstoffatome des cyclischen Liganden befinden sich in einem Abstand von 239.86(11) pm - 241.76(11) pm vom Natriumion entfernt. Die beiden Hydridoliganden, die an das Natriumion koordinieren, befinden sich in einem Abstand von 247(2) pm (H1) und 249(2) pm (H2) zum  $\text{Na}^+$ -Ion. Das Alkalimetallion liegt 75.00(7) pm von der berechneten Sauerstoffebene entfernt.

## B Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 28 : Ausgewählte Abstände der Verbindung [NaAlH<sub>4</sub>(15-Krone-5)] (**19**)

Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)
Na-O-Ebene	75.00(7)	Na-O4	241.76(11)
Na-O1	241.67(11)	Na-O5	241.04(11)
Na-O2	239.86(11)	Na-H1	247(2)
Na-O3	240.64(12)	Na-H2	249(2)

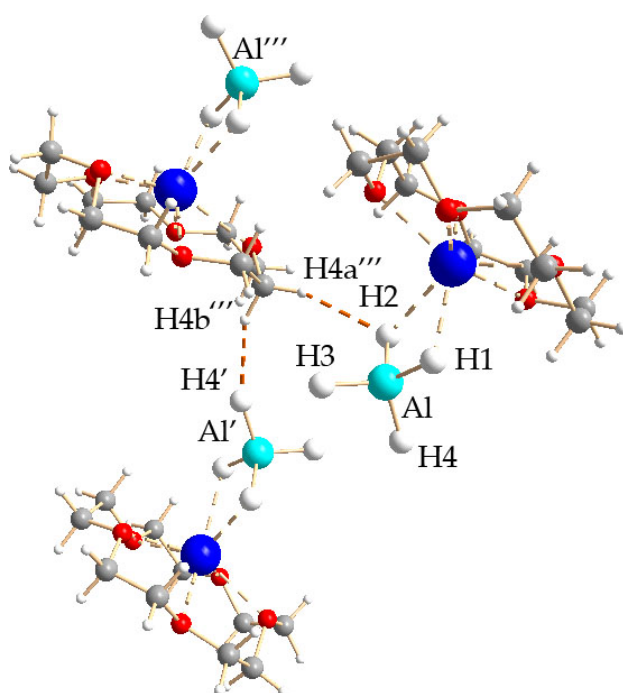


Abbildung 48: Darstellung der Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen in Verbindung **19**

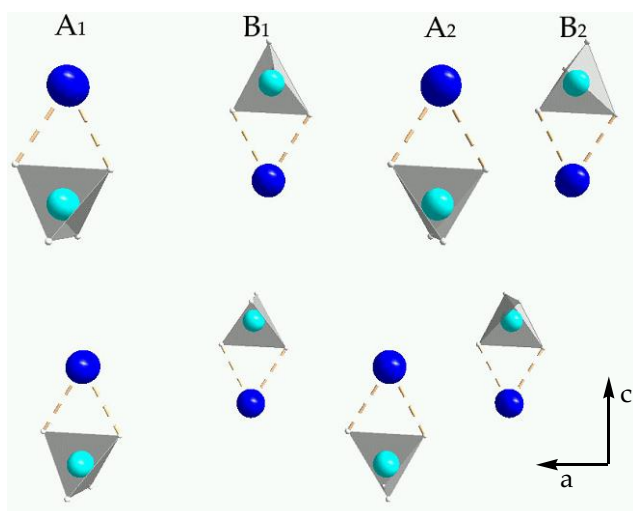


Abbildung 49: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur entlang der kristallographischen b-Achse der Verbindung **19**

Der Hydridoligand H4' bildet Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen zum Wasserstoffatom H4b''' eines benachbarten Kronenetherliganden aus (Abbildung 48), diese liegen bei 238(2) pm. Des Weiteren sind in dieser Abbildung noch die schwachen Hydrid...Wasserstoff-Wechselwirkungen dargestellt, welche zwischen dem koordinierenden Hydridoliganden H2 und dem Wasserstoffatom H4a''' ausgebildet werden, diese liegen bei 256 pm. In Abbildung 49 ist ein Ausschnitt der Struktur im Festkörper der Verbindung **19** in Richtung der kristallographischen b-Achse dargestellt. Man kann erkennen, dass es zwei verschiedene Schichten gibt. Die erste Schicht (A<sub>1</sub>-Schicht) ist gegenüber der zweiten Schicht (B<sub>1</sub>-Schicht) um 180° verdreht. In der dritten Schicht (A<sub>2</sub>-Schicht) ist das Aluminiumion wieder in die gleiche Richtung wie in der ersten Schicht orientiert. In der vierten Schicht (B<sub>2</sub>-Schicht) ist das Aluminiumion in die gleiche Richtung wie in der zweiten Schicht orientiert. Diese alternierende Schichtfolge setzt sich immer weiter so fort.

### 3 Die Strukturen der Kronenether im Festkörper der Verbindungen im Vergleich

In diesem Abschnitt werden die Kronenether als Neutralliganden betrachtet. Hierbei wird insbesondere auf ihre Koordinationsmöglichkeiten zu Alkalimetallionen eingegangen. Die Synthese der Kronenetherliganden wurde erstmals 1967 in der Literatur beschrieben.<sup>[62-66]</sup> Bei dieser Art von Komplexbildnern liegen die Sauerstoffatome separiert durch jeweils eine Ethylengruppe vor.<sup>[67,68]</sup> Eine Zusammenstellung der verwendeten Lewis-Basen ist in [Abbildung 50](#) dargestellt. Eine der wichtigsten Eigenschaften der Kronenetherliganden ist ihre Fähigkeit mit Alkalimetall- und Erdalkalimetallionen multidentale Komplexe zu bilden, deren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln stark erhöht ist.

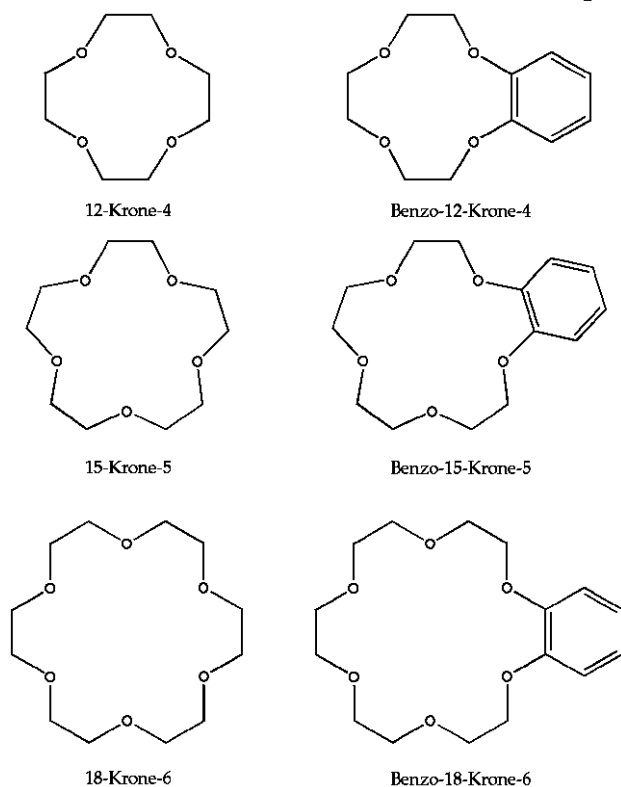


Abbildung 50: Darstellung verwendeter makrozyklischer Polyether (Kronenether)

Hierbei ist entscheidend, wie gut die Ionen in die Hohlräume im Zentrum des Liganden hineinpassen.<sup>[69,70]</sup> Vergleicht man die Ionenradien der Alkalimetallionen mit dem maximalen Durchmesser der Kronenetherliganden, so können aufgrund der beiden Größen vorhersagen über die entstehenden Strukturtypen getroffen werden. In [Tabelle 29](#) sind die maximalen Durchmesser der Lewis-Basen und die Ionendurchmesser der Alkalimetallkationen aufgelistet. Die verwendeten Benzo-Kronen haben ähnliche Durchmesser wie die unbenzolierten Kronenether.

Tabelle 29 : Ionendurchmesser in Abhängigkeit der KZ und der max. Ringdurchmesser<sup>[71-73]</sup>

Kronenether	max. Durchmesser der Ringöffnung (in pm)	Ion	Ionendurchmesser (in pm)	KZ
12-Krone-4	140	Li <sup>+</sup>	180	6
15-Krone-5	220	Na <sup>+</sup>	232	6
18-Krone-6	310	K <sup>+</sup>	304	6
		Rb <sup>+</sup>	332	6
		Cs <sup>+</sup>	362	6

## B Ergebnisse und Diskussion

**12-Krone-4 und Benzo-12-Krone-4:** Bei den Komplexen  $[\text{LiBH}_4(12\text{-Krone-4})]$  (1),  $[\text{LiBH}_4(\text{Benzo-12-Krone-4})]$  (2),  $[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{BH}_4]$  (6),  $[\text{Li}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$  (13),  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$  (17) und  $[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$  (18) wurden polycyclische Ether mit vier Sauerstoffatomen eingesetzt. In der Literatur sind viele Verbindungen mit Lithium- bzw. Natriumionen und koordinierenden 12-Krone-4-Liganden bekannt.<sup>[38]</sup> Es gibt einige Verbindungen mit einem Natriumion und 12-Krone-4, von denen bis auf wenige Ausnahmen den sandwichartigen Aufbau bevorzugen. Die Verbindungen 6, 17 und 18 liegen in der bevorzugten sandwichartig gebauten Struktur vor. In [Abbildung 51](#)<sup>1</sup> sind exemplarisch die Sauerstoffebenen (O-Ebene 2: gebildet aus den Sauerstoffatomen O5 - O8 und O-Ebene 1: gebildet aus den Sauerstoffatomen O1 - O4 (türkis)) der Verbindung 6 dargestellt. Man kann erkennen, dass die Sauerstoffatome der Ebenen gestaffelt zueinander stehen ([Abbildung 52](#)<sup>1</sup>).

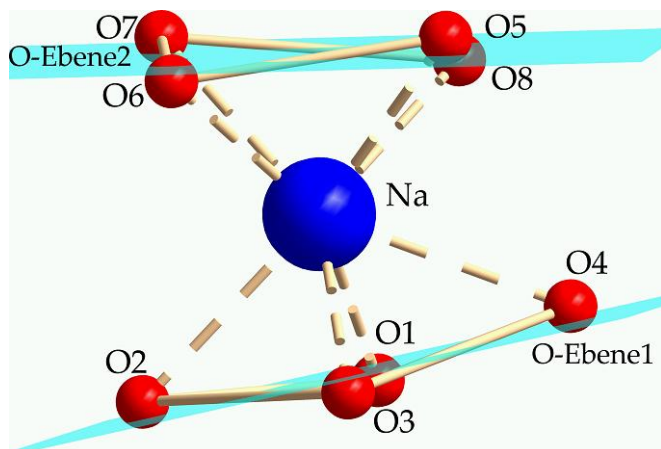


Abbildung 51: Darstellung der Sauerstoffebenen 1 und 2 der Verbindung 6

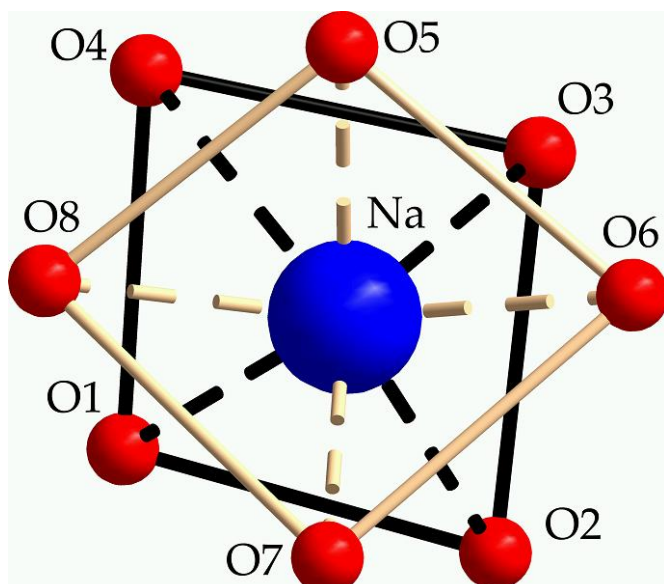


Abbildung 52: Darstellung der gestaffelten Anordnung der O-Atome der Verbindung 6

Tabelle 30 : Abstände der Sauerstoffatome zu der besten berechneten Ebene durch die Sauerstoffatome der Liganden in den Sandwich-Kationen ( $[\text{Na}(\text{Krone})_2]^+$ ) der Verbindungen 6, 17 und 18

<sup>1</sup> In den Abbildungen sind die besten berechneten Ebenen durch die Sauerstoffatome dargestellt. Die Striche zwischen den Sauerstoffatomen der Polyether stellen keine Bindungen da, sondern sollen die Anordnung der Ebenen verdeutlichen. Aus diesem Grund wurden auch die Ethylengruppen und das Anion nicht dargestellt.



## B Ergebnisse und Diskussion

Atome	Abstand (in pm) der Verbindung 6	Abstand (in pm) der Verbindung 17	Abstand (in pm) der Verbindung 18
O1	16.49(11)	-0.13(6)	16.78(5)
O2	-15.58(10)	-0.13(6)	-15.94(5)
O3	14.71(10)	0.13(6)	15.03(4)
O4	-15.63(10)	0.14(6)	-15.87(5)
O5	-16.88(10)	0.56(5)	-0.06(5)
O6	15.71(9)	-0.55(5)	0.06(5)
O7	-14.51(9)	0.54(7)	-0.06(5)
O8	15.67(9)	-0.54(6)	0.07(6)

Mit Hilfe der Abstände der Sauerstoffatome zu den berechneten Sauerstoffebenen (Tabelle 30) kann man eine Aussage über die Konformation der Krone machen. Bei allen Verbindungen liegen zwei Sauerstoffatome oberhalb der berechneten Ebene und die beiden anderen unterhalb dieser, dadurch liegt die Krone gewellt vor. Die Sauerstoffebenen des Komplexes **6** sind beide ungefähr gleich stark gewellt. Bei der Verbindung **17** sind die O-Ebenen annähernd planar angeordnet. Bei dem Komplexen **18** dagegen sind zwei unterschiedliche Sauerstoffebenen zu beobachten. Die Sauerstoffebene 1 (gebildet aus den Sauerstoffatomen O1 - O4) liegt gewellt vor und bei der Sauerstoffebene 2 sind die Sauerstoffatome planar angeordnet. In Tabelle 31 sind ausgewählte Verbindungen mit einem  $[\text{Na}(\text{Krone})_n]^+$ -Fragment aufgelistet.

Tabelle 31 : Übersicht ausgewählter Verbindungen mit einem  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_n]^+$ - und  $[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_n]^+$ -Fragment ( $n = 1, 2$ )

Verbindungen	Na-O-Abstände (in pm)	min./max. Abweichungen	Abstände O-Ebene-Na (in pm)	Literatur
[Na(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][BH <sub>4</sub> ] ( <b>6</b> )	243.0 - 253.2	14.7 / 16.5	152.63	d. A.
	240.2 - 252.2	14.5 / 16.9	152.11	
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ] ( <b>17</b> )	245.0 - 251.8	0.1	149.8	d. A.
	243.6 - 253.8	0.5 / 0.6	149.7	
[Na(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ] ( <b>18</b> )	240.9 - 249.2	15.0 / 16.8	148.30	d. A.
	232.7 - 259.9	0.1 / 0.1	151.13	
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	247.4 - 250.5	1.4 / 1.4	152.62	<b>74</b>
	247.5 - 254.2	0.9 / 1.0	152.91	
[Na(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I	247.1 - 252.6	13.3 / 14.7	156.69	<b>75</b>
	241.6 - 252.6	15.3 / 25.5	151.44	
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]OH · H <sub>2</sub> O	245.8 - 251.4	0.4 / 0.4	150.45	<b>76</b>
	244.2 - 250.8	0.4 / 0.4	149.42	

Bei den literaturbekannten Verbindungen mit einem Lithiumion und 12-Krone-4 gibt es 87 Verbindungen, von denen die Mehrzahl sandwichartig aufgebaut sind. Jedoch sind auch Verbindungen mit molekularer Anordnung bekannt. Das Kation der Verbin-

## B Ergebnisse und Diskussion

dung **13** ist sandwichartig aufgebaut. Die Verbindungen **1** und **2** zeigen nicht den erwarteten sandwichartigen Aufbau, sondern bei diesen Verbindungen handelt es sich um molekulare Verbindungen. Auch durch Variation der stöchiometrischen Verhältnisse zwischen Lithiumtetrahydridoborat und cyclischen Liganden konnten nur die Verbindungen **1** und **2** isoliert werden. Wahrscheinlich ist dieser Aufbau für die Lithiumboranate am günstigsten, dieses wird auch durch literaturbekannte Lithiumboranate (z. B.  $[\text{LiBH}_4(\text{dme})_2]^{[40\text{a}]}$ ,  $[\text{LiBH}_4(\text{pmdta})_2]^{[40\text{c}]}$ ) untermauert. In den literaturbekannten Monoboranatverbindungen wird das Lithiumion bevorzugt von mindestens einem der Hydridoliganden koordiniert. Dieses ist eine Besonderheit der Boranatverbindungen. Alle in dieser Arbeit dargestellten basenstabilisierten Lithiumboranate haben einen molekularen Aufbau. In den Verbindungen **2** und **13** befinden sich immer zwei Sauerstoffatome unterhalb der berechneten Sauerstoffebene und die anderen Beiden oberhalb dieser. In den [Abbildung 53](#)<sup>1</sup> und [Abbildung 54](#)<sup>1</sup> sind exemplarisch die Sauerstoffebene der basenstabilisierten Lithiumboranatverbindung **1** dargestellt. Man kann erkennen, dass alle Sauerstoffatome der Verbindung **1** symmetrieverwandt sind und in einer Ebene liegen. In Tabelle 32 sind ausgewählte Verbindungen mit einem  $[\text{Li}(\text{Krone})_n]^+$ -Fragment und ihre Abstände aufgelistet.

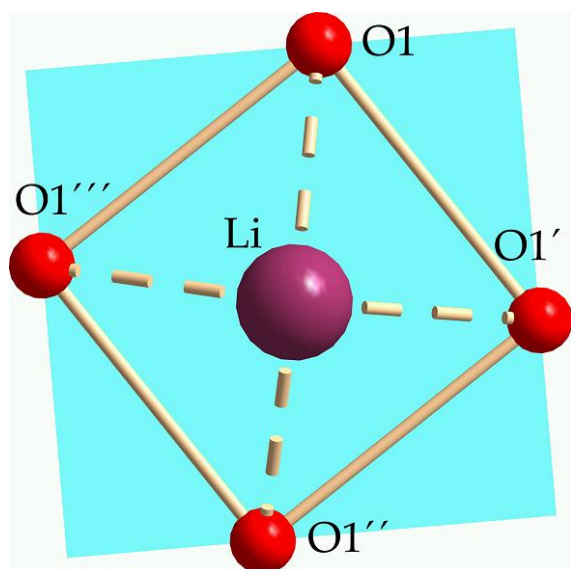


Abbildung 53: Darstellung der Sauerstoffebene der Verbindung **1** (von oben)

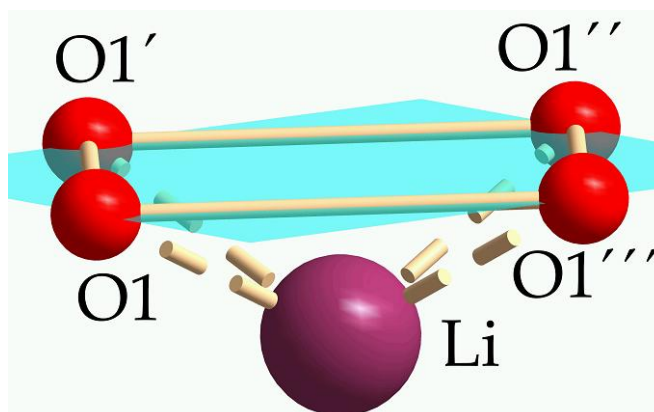


Abbildung 54: Darstellung der Sauerstoffebene der Verbindung **1** (von der Seite)

Tabelle 32 : Übersicht ausgewählter Verbindungen mit einem  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_n]^+$ - und  $[\text{Li}(\text{Benzo-12-Krone-4})_n]^+$ -Fragment ( $n = 1, 2$ )

<sup>1</sup> Die Striche zwischen den Sauerstoffatomen in den Abbildungen stellen keine Bindungen da, sondern sollen die Sauerstoffebene verdeutlichen (s. Fussnote auf Seite 61).

## B Ergebnisse und Diskussion

Verbindungen	Li-O-Abstände <sup>a)</sup>	min./max. Abweichungen <sup>a)</sup>	Abstände O-Ebene-Li <sup>a)</sup>	Literatur
[LiBH <sub>4</sub> (12-Krone-4)] (1)	213.3	0	92.5	d. A.
[LiBH <sub>4</sub> (Benzo-12-Krone-4)] (2) <sup>b)</sup>	180 - 238	4.4 / 4.9	87	d. A.
[Li(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ] (13)	218.8 - 271.0 212.5 - 263.4	6.9 / 8.5 4.0 - 4.8	138.7 131.0	d. A.
[Li(12-Krone-4)NCS]	204.7 - 213.7	2.2 / 2.2	87.0	77
[Li(12-Krone-4)N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	209.4 - 239.2	1.5 / 1.5	112.5	78

a) Abstände sind in pm angegeben

b) Kristallqualität schlecht

**15-Krone-5 und Benzo-15-Krone-5:** Bei diesen Neutralliganden hängt es stark vom Alkalimetallion ab, welcher Aufbau bevorzugt wird. Wie aus der [Tabelle 29](#) (Seite 60) ersichtlich ist, bilden Na<sup>+</sup>-Ionen mit 15-Krone-5 aufgrund der Ionendurchmesser und Ringdurchmesser bevorzugt Verbindungen mit nur einem cyclischen Polyether aus. Dieses wird durch die röntgenographisch untersuchten und charakterisierten Verbindungen untermauert. Bei den Verbindungen mit einem Natriumion und Benzo-15-Krone-5 sind 40 Verbindungen bekannt, bei denen die gleiche Anordnung wie oben beschrieben bevorzugt wird.<sup>[38]</sup> In [Tabelle 33](#) sind ausgewählte Verbindungen mit einem Natriumion und einem polycyclischen Ether mit fünf Sauerstoffatomen und ihre Metall-Sauerstoff-Abstände aufgelistet. Bei den literaturbekannten Verbindungen, die ein Natriumion und einen 15-Krone-5-Liganden besitzen, liegen die Abstände zwischen 228.4 pm und 250.2 pm. In den Verbindungen **7** und **19** liegen die Natrium-Sauerstoff-Abstände in der gleichen Größenordnung (239.2 pm - 250.7 pm).

## B Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 33 : Übersicht ausgewählter Verbindungen mit einem Natriumion und einem polycyclischen Liganden mit fünf Sauerstoffatomen

Verbindungen	Na-O-Abstände <sup>a)</sup>	min./max. Abweichungen <sup>a)</sup>	Abstände O-Ebene-Na <sup>a)</sup>	Literatur
[NaBH <sub>4</sub> (15-Krone-5)] (7)	239.2 - 250.7	1.3 / 46.2	87.5	d. A.
[NaBH <sub>4</sub> (Benzo-15-Krone-5)] (8)	237.3 - 251.4	3.4 / 38.6	91.72	d. A.
[NaAlH <sub>4</sub> (15-Krone-5)] (19)	239.9 - 241.7	0.8 / 49.7	75.00	d. A.
[Na(Benzo-15-Krone-5)][AlH <sub>4</sub> ] (20)	230.9 - 234.9	10.7 / 34.2	46.72	d. A.
[NaNCS(15-Krone-5)]	235.6 - 246.1	9.4 / 22.3	63.32	79a
[Na(15-Krone-5)(thf)]BH <sub>3</sub> NCS	235.5 - 238.9	6.2 / 59.7	67.23	79b
[Na(15-Krone-5)]Cp	242.9 - 250.2	3.8 / 63.3	99.64	80,81
[Na(15-Krone-5)(thf)][BPh <sub>4</sub> ]	228.4 - 250.2	3.8 / 70.3	99.09	82

a) Abstände sind in pm angegeben

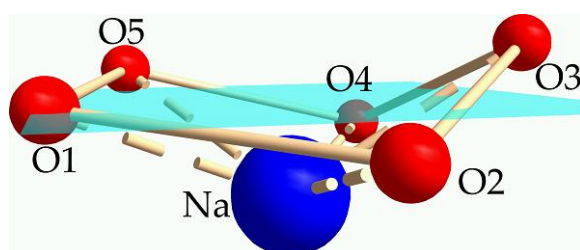


Abbildung 55: Darstellung der Sauerstoffebene der Verbindung 7

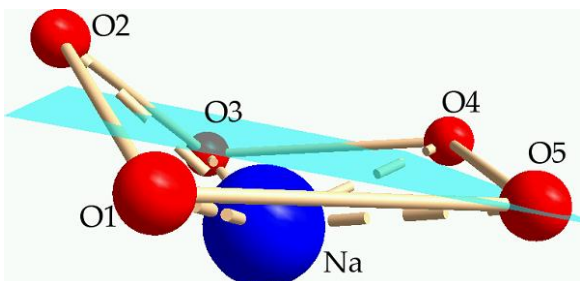


Abbildung 56: Darstellung der Sauerstoffebene der Verbindung 19

In [Abbildung 55](#)<sup>1</sup> bis [Abbildung 58](#)<sup>3</sup> sind die unterschiedlichen Sauerstoffebenen (türkis) der Verbindungen 7, 8, 19 und 20 dargestellt. Wie in [Tabelle 34](#) zu erkennen ist, befinden sich immer zwei der Sauerstoffatome unterhalb der berechneten Ebene und die drei anderen oberhalb dieser Ebene. Auffallend ist, dass bei der Verbindung 7 ein Sauerstoffatom (O1) viel näher an der berechneten Ebene liegt als die Übrigen, dieses trifft auch auf die Verbindung 19 zu. Bei den Komplexen 7, 19 und 20 ist immer ein Sauerstoffatom in Richtung des Natriumions gewinkelt, so dass alle fünf Atome eine Koordination mit diesem

eingehen können. Durch diese Anordnung der Sauerstoffatome in der Ebene entsteht eine Envelop-Konformation. Dieses trifft auch bei der Verbindung 8 zu, jedoch ist hier eine starke Verzerrung der Envelop-Konformation zu beobachten.

<sup>1</sup> In den Abbildungen sind die besten Ebenen durch die Sauerstoffatome dargestellt. Die Striche zwischen den Sauerstoffatomen der Polyether stellen keine Bindungen da, sondern sollen die Envelop-Konformation verdeutlichen. Aus diesem Grund wurden auch die Ethylengruppen und das Anion nicht dargestellt.

## B Ergebnisse und Diskussion

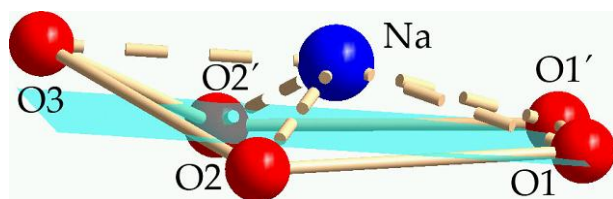


Abbildung 57: Darstellung der Sauerstoffebene der Verbindung 20

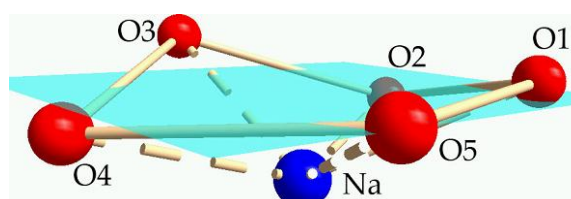


Abbildung 58: Darstellung der Sauerstoffebene der Verbindung 8

Tabelle 34 : Abstände der Sauerstoffatome zu der berechneten Ebene durch die Sauerstoffatome der Liganden der Verbindungen 7, 8, 20 und 21a

Atome	Abstand (in pm) der Verbindung 7	Abstand (in pm) der Verbindung 8	Abstand (in pm) der Verbindung 19	Abstand (in pm) der Verbindung 20
O1	1.30(14)	18.34(9)	-29.98(6)	10.73(4) <sup>a)</sup>
O2	-27.84(13)	-34.35(8)	49.73(7)	27.81(8) <sup>b)</sup>
O3	46.15(13)	38.63(9)	-46.02(6)	-34.16(10) <sup>c)</sup>
O4	-42.59(13)	- 25.99(8)	25.49(6)	-10.73(4) <sup>d)</sup>
O5	22.29(13)	3.37(9)	0.78(6)	27.81(8) <sup>e)</sup>

a) O1, b) O2, c) O3, d) O1', e) O2'

Von Verbindungen, die eine Lithium(15-Krone-5)-Einheit besitzen, sind erst wenige röntgenographisch untersucht worden. Verbindungen mit Benzo-15-Krone-5 und einem Lithiumion sind zu diesem Zeitpunkt nur vier bekannt. Bevorzugt bildet das Lithiumion aufgrund des Ionendurchmessers und des Hohlraums des Neutralliganden (15-Krone-5 bzw. Benzo-15-Krone-5) Verbindungen aus, bei denen sich das Lithiumion im Zentrum des Kronenethers befindet. In [Tabelle 35](#) sind die Abstände der Sauerstoffatome von Verbindungen mit einem Lithiumion und 15-Krone-5 bzw. Benzo-15-Krone-5 aufgelistet.

## B Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 35 : Übersicht ausgewählter Verbindungen mit einem Lithiumion und einem Liganden mit fünf Sauerstoffatomen

Verbindungen	Li-O-Abstände (in pm)	min./max Abweichungen	Abstände O-Ebene-Li <sup>a)</sup>	Lite- ratur
[LiBH <sub>4</sub> (15-Krone-5)] (3)	207.6 - 230.3 <sup>b)</sup>	10.8 / 13.9 <sup>c)</sup>	76.19	d. A.
[LiBH <sub>4</sub> (Benzo-15-Krone-5)] (4)	219.5 - 238.8	6.7 / 54.3	63.6	d. A.
[Li(15-Krone-5)(H <sub>2</sub> O)][N(PPh <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ]	216.7 - 238.0	8.5 / 27.4	43.00	83
[(LiCl) <sub>2</sub> (15-Krone-5)] <sub>n</sub>	216.4 - 254.2	6.5 / 24.6	43.47	84a
[Li(NCMe)(15-Krone-5)][TaCl <sub>6</sub> ]	210.3 - 241.1	11.6 / 41.0	34.94	85
[Li(15-Krone-5)][In(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	208.3 - 228.5	11.2 / 31.3	46.54	86
[Li(15-Krone-5)][SCPh <sub>3</sub> ]	219.7 - 245.4	5.7 / 53.4	63.36	87

a) Abstände in pm angegeben

b) Li-O-Abstände nur von den koordinierenden O-Atomen (O1 - O4), der O5-Abstand beträgt 356.9 pm

c) nur aus den koordinierenden Sauerstoffatomen berechnet

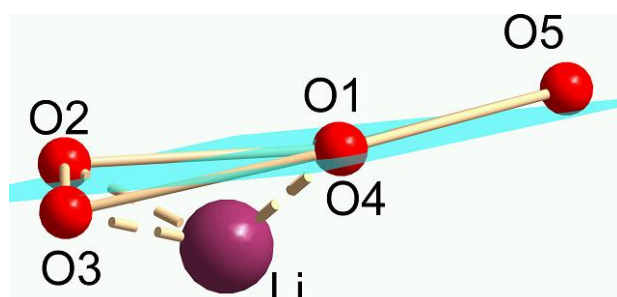


Abbildung 59: Darstellung der Sauerstoffebene (gebildet aus O1 - O4) der Verbindung 3

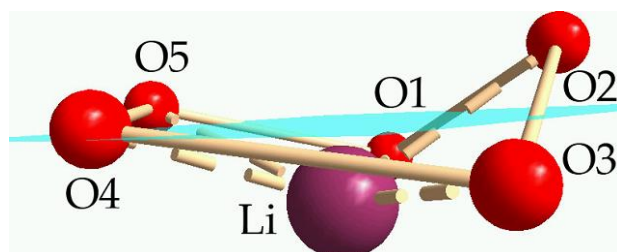


Abbildung 60: Darstellung der Sauerstoffebene (gebildet aus O1 - O5) der Verbindung 4

Bei der Verbindung [LiBH<sub>4</sub>(Benzo-15-Krone-5)] (4) treffen die gleichen Aussagen zu, wie bei den Verbindungen mit einem Natriumion und 15-Krone-5 bzw. Benzo-15-Krone-5. In der [Abbildung 59](#)<sup>1</sup> und [Abbildung 60](#)<sup>1</sup> sind die berechneten Sauerstoffebenen (türkis, gebildet aus den koordinierenden Sauerstoffatomen) der Verbindungen 3 und 4 dargestellt. Betrachtet man die Lithium-Sauerstoff-Abstände der Verbindung 3, so kann man erkennen, dass das Sauerstoffatom O5 einen größeren Abstand zum Alkalimetallion besitzt, als die vier anderen Sauerstoffatome des Kronenetherliganden.

Das Sauerstoffatom O5 ist nicht wie in den anderen beschriebenen Komplexen gewinkelt, wodurch das Lithiumion nur von vier der Sauerstoffatome koordiniert wird. Bei den Verbindungen 3 und 4 hat die verwendete Krone einen Einfluss auf die Koordination der Sauerstoffebene, jedoch hat diese keinen Einfluss auf die Koordination des Anions. Bei beiden Komplexen wird das Lithiumion zusätzlich von der Tetrahydridoboratgruppe  $\eta^2$ -artig koordiniert.

<sup>1</sup> In den Abbildungen sind die besten Ebenen durch die Sauerstoffatome dargestellt. Die Striche zwischen den Sauerstoffatomen der Polyether stellen keine Bindungen da. Aus diesem Grund wurden auch die Ethylengruppen und das Anion nicht dargestellt.

## B Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 36: Abstände der Sauerstoffatome zur berechneten Ebene gebildet aus den koordinierenden Sauerstoffatomen der Verbindungen **3** und **4**

Atome	Abstand (in pm) der Verbindung <b>3a</b> <sup>a)</sup>	Abstand (in pm) der Verbindung <b>4</b>
O1	-11.10(10)	-44.71(7)
O2	13.92(13)	54.27(7)
O3	-13.58(12)	-34.93(7)
O4	10.77(10)	6.73(7)
O5	a)	18.64(7)

a) Ebene nur aus den koordinierenden Sauerstoffatomen berechnet

**18-Krone-6 und Benzo-18-Krone-6:** Verbindungen, die eine  $[\text{Na}(\text{18-Krone-6})]^+$ - bzw.  $[\text{Na}(\text{Benzo-18-Krone-6})]^+$ -Einheit besitzen sind seit längerem bekannt.<sup>[38]</sup> In den meisten Fällen ist der cyclische Polyether über alle sechs Sauerstoffatome an das Alkalimetallion koordiniert. Des Weiteren sind Verbindungen bekannt, in denen das  $\text{Na}^+$ -Ion von fünf bzw. vier Sauerstoffatomen koordiniert wird (z. B.  $[\text{Na}(\text{18-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})\text{ClO}_3]^{\text{[88a]}}$ ,  $[\text{Na}_2(\text{18-Krone-6})_2(\text{H}_2\text{O})_3][\text{BPh}_4]\text{EtOH}^{\text{[88b]}}$ ,  $[\text{Na}(\text{18-Krone-6})(\text{MeOH})_2]^{\text{[89]}}$ ,  $[\text{Na}(\text{18-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^{\text{[88c]}}$ ). Aufgrund des Ionendurchmessers vom  $\text{Na}^+$ -Ion (232 pm) und dem max. Durchmesser der 18-Krone-6 (310 pm) befindet sich das  $\text{Na}^+$ -Ion im Zentrum des Kronenethers. Der Ionenradius des Natriumkations ist für den Hohlraum des 18-Krone-6-Liganden zu klein, dadurch kommt es zu der großen Vielfalt der vorhandenen Natrium-Sauerstoff-Abstände. Die Na-O-Abstände der röntgenographisch untersuchten Verbindungen liegen zwischen 245.1 pm und 305.4 pm. In der Verbindung **10**, **21a** und **23** variieren diese zwischen 258.4 pm und 294.8 pm und im Komplex **9a** liegen sie zwischen 247.6 pm und 316.6 pm, wobei die beiden Sauerstoffatome, welche über 290 pm vom Natriumion entfernt liegen als nicht koordinierende Sauerstoffatome angesehen werden. Somit gehört Verbindung **9a** zu den Ausnahmen, da in der Literatur meist das Natriumion von allen Sauerstoffatomen

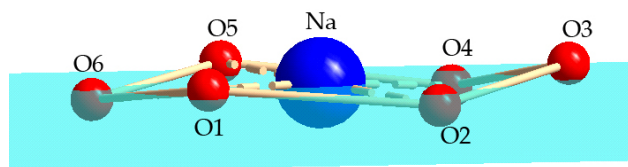


Abbildung 61: Darstellung der Sauerstoffebene der Verbindung **21a**

koordiniert wird. Die Komplexe **9a**, **21a** und **23** besitzen alle ein Natriumion, welches über den gleichen cyclischen Liganden komplexiert ist. Bei der Betrachtung der gebildeten Sauerstoffebene dieser Verbindungen weisen alle den gleichen Aufbau auf. Exemplarisch ist

## B Ergebnisse und Diskussion

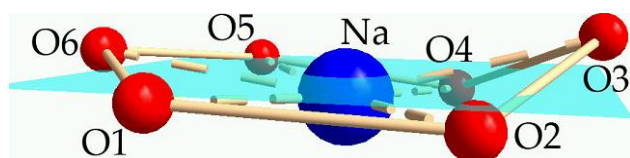


Abbildung 62: Darstellung der verzerrten Wannenförmigkeit der Verbindung 10

in [Abbildung 61](#)<sup>1</sup> die Sesselkonformation der Verbindung **21a** dargestellt. Betrachtet man dagegen die Verbindung **10** ([Abbildung 62](#)<sup>1</sup>), die statt der 18-Krone-6 den benzokondensierten Polyether auf-

weist, so entspricht die Anordnung der Sauerstoffatome einer verzerrten Wannenförmigkeit. Beide beschriebenen Konformationen sind in der Literatur bekannt. Bevorzugt findet man jedoch die Sesselkonformation. In [Tabelle 37](#) sind die Abstände der Sauerstoffatome zur berechneten Ebene der Verbindungen **9a**, **10**, **21a** und **23** aufgelistet.

Tabelle 37 : Abstände der Sauerstoffatome zur berechneten Ebene der Verbindungen **9a**, **10**, **21a** und **23**

Atome	Abstand (in pm) der Verbindung <b>9a</b> <sup>a)</sup>	Abstand (in pm) der Verbindung <b>10</b>	Abstand (in pm) der Verbindung <b>21a</b> <sup>b)</sup>	Abstand (in pm) der Verbindung <b>23</b>
O1	19.51(10)	8.78(7)	10.78(14)	42.3(2)
O2	-9.90(6)	24.49(7)	- 2.23(10)	91.8(2)
O3	a)	-45.24(8)	b)	53.4(2)
O4	a)	34.66(8)	- 7.01(2)	-42.3(2) <sup>c)</sup>
O5	9.26(6)	-1.12(8)	-15.99(14)	91.8(2) <sup>d)</sup>
O6	-18.87(11)	-21.58(8)	-17.53(13)	-53.4(2) <sup>e)</sup>

a) Sauerstoffatomebene nur aus den vier koordinierenden Sauerstoffatomen berechnet

b) Sauerstoffatomebene aus den fünf koordinierenden Sauerstoffatomen berechnet

c) O1', d) O2', e) O3'

Verbindungen mit einem Kaliumion und 18-Krone-6 bzw. Benzo-18-Krone-6 sind ebenfalls bekannt. Es gibt über 580 Verbindungen mit einem Kaliumion und einem cyclischen Liganden mit sechs Sauerstoffatomen, wovon 30 als Lewis-Base den Benzo-18-Krone-6-Liganden aufweisen. Bei den Verbindungen **11**, **12** und **22a** handelt es sich um Kronenetherverbindungen, die sechs Sauerstoffatome besitzen, über die das Kaliumion koordiniert wird.

<sup>1</sup> In den Abbildungen sind die besten Ebenen durch die Sauerstoffatome dargestellt. Die Striche zwischen den Sauerstoffatomen der Polyether stellen keine Bindungen da, sondern sollen die Sessel- bzw. Wannenkongformation verdeutlichen. Aus diesem Grund wurden auch die Ethylengruppen und das Anion nicht dargestellt.



## B Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 38 : Abstände der Sauerstoffatome zur berechneten Ebene der Verbindungen **11**, **12** und **22a**

Atome	Abstand (in pm) der Verbindung <b>11</b>	Abstand (in pm) der Verbindung <b>12</b>	Abstand (in pm) der Verbindung <b>22a</b>
O1	-20.0(2)	33.34(11)	21.81(12)
O2	24.5(2)	-33.93(10)	-24.87(12)
O3	-22.5(2)	4.64(11)	25.45(12)
O4	16.3(2)	27.28(11)	-22.37(12)
O5	-11.5(2)	-32.27(11)	18.83(11)
O6	13.4(2)	0.95(11)	-18.85(11)

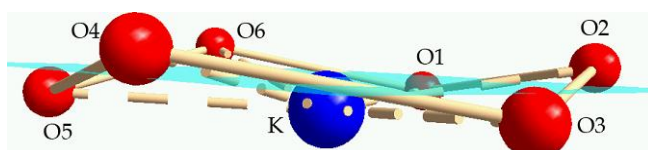


Abbildung 63: Darstellung der Sauerstoffebene (Sesselkonformation) der Verbindung **22a**

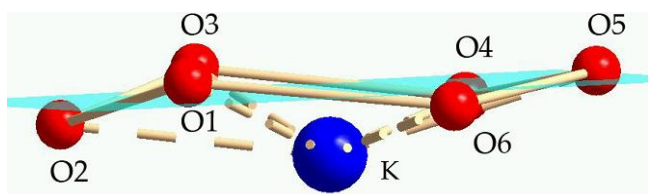


Abbildung 64: Darstellung der Sesselkonformation der Verbindung **11**

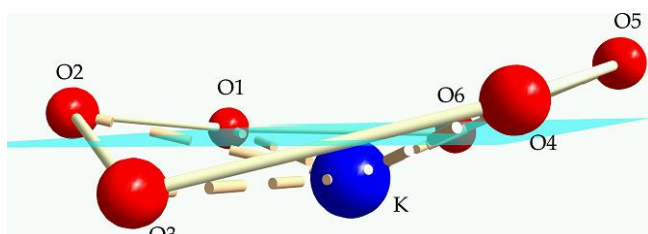


Abbildung 65: Darstellung der verzerrten Wannenkongformation der Verbindung **12**

Vergleicht man die beiden Verbindungen **11** und **22a**, die als Neutralliganden die 18-Krone-6 aufweisen, so kann man Gemeinsamkeiten erkennen. Bei beiden Komplexen ist das Kaliumion über alle sechs Sauerstoffatome koordiniert. Drei der Sauerstoffatome liegen oberhalb der berechneten Ebene und die anderen unterhalb dieser. [Abbildung 63](#)<sup>1</sup> zeigt die Anordnung der Sauerstoffatome der Verbindung **22a** und in [Abbildung 64](#)<sup>1</sup> ist das komplexierte Kation der Verbindung **11** dargestellt. Bei beiden Verbindungen bilden die Sauerstoffatome eine Sesselkonformation aus. Die Verbindung **12** ([Abbildung 65](#)<sup>1</sup>) besitzt ebenfalls einen Neutralliganden mit sechs Sauerstoffato-

men, jedoch befinden sich hier zwei Atome unterhalb der berechneten Ebene und die anderen vier Sauerstoffatome oberhalb dieser. Auffallend hierbei ist, dass die Sauerstoffatome (O3 und O6) 20 pm - 30 pm näher an der berechneten Ebene sind als die übrigen vier Sauerstoffatome, so dass eine stark verzerrte Wannenkongformation ausgebildet wird. Bei den dargestellten Komplexen mit Na<sup>+</sup>-Ionen und K<sup>+</sup>-Ionen und einem Liganden mit sechs Sauerstoffatomen hat die verwendete Lewis-Base einen Einfluss auf die Konformation der gebildeten Sauerstoffebene. Bei der Verwendung von 18-Krone-6

<sup>1</sup> Die Striche zwischen den Sauerstoffatomen der Polyether stellen keine Bindungen da, sondern sollen die Sessel- bzw. Wannenkongformation verdeutlichen. Aus diesem Grund wurden auch die Ethylengruppen und das Anion nicht dargestellt.

## B Ergebnisse und Diskussion

wird eine Sesselkonformation ausgebildet, verwendet man statt dessen die benzokondensierte Lewis-Base, so wird die Wannenform bevorzugt. In [Tabelle 39](#) sind ausgewählte Verbindungen mit einem  $[M^I(18\text{-Krone-6})]^+$ - bzw.  $[M^I(\text{Benzo-18-Krone-6})]^+$ -Fragment und ihre  $M^I\text{-O-}$  Abstände aufgelistet ( $M^I = \text{Na}$  und  $\text{K}$ ).

Tabelle 39 : Übersicht ausgewählter Verbindungen mit einem  $[M^I(18\text{-Krone-6})]^+$ - und  $[M^I(\text{Benzo-18-Krone-6})]^+$ -Fragment ( $M^I = \text{Na}$  und  $\text{K}$ )

Verbindungen	$M^I\text{-O-Abst}$ ände (in pm)	min./max Abweichungen	Abstände O-Ebene-M (in pm)	Lite- ratur
$[\text{NaBH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]$ ( <b>9a</b> )	244.8 - 280.1 <sup>a)</sup>	9.3 / 19.5 <sup>b)</sup>	14.4	d. A.
$[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})]$ ( <b>10</b> )	258.4 - 284.4	1.1 / 45.2	25.7	d. A.
$[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlH}_4]$ ( <b>21a</b> )	260.1 - 275.3 <sup>c)</sup>	2.2 / 17.5 <sup>b)</sup>	7.6	d. A.
$[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cd}(\text{SCN})_3]$	245.1 - 262.3	35.5 / 38.4	16.6	<b>90</b>
$[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$ ( <b>23</b> ) <sup>f)</sup>	269.6 - 281.0 270.6 - 283.9	17.5 / 18.6 19.3 19.7	0 0	d. A.
$[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{H}_2\text{O})_3][\text{BPh}_4]_2$	250.8 - 300.1 <sup>d)</sup> 245.7 - 305.4 <sup>e)</sup>	3.2/ 42.6 0.7 / 40.8	5.8 3.4	<b>91</b>
$[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{BH}_3(\text{SCN})]$	271.9 - 281.8	17.3 / 21.3	15.2	<b>92</b>
$[\text{KBH}_4(18\text{-Krone-6})]$ ( <b>11</b> ) <sup>g)</sup>	273.6 - 290.2	11.5 / 24.5	64.6	d. A.
$[\text{KBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})]$ ( <b>12</b> )	275.1 - 286.5	1.0 / 33.9	56.6	d. A.
$[\text{KAlH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$ ( <b>22a</b> )	278.6 - 289.2	18.8 / 25.5	32.8	d. A.
$[\text{KBH}_4(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{thf})]$ ( <b>c</b> )	278.6 - 282.9	4.0 / 15.6	61.9	<b>42a</b>
$[\text{KBH}_4(18\text{-Krone-6})]$ ( <b>b</b> ) <sup>g)</sup>	275.3 - 291.3	9.1 / 24.9	63.8	<b>42b</b>
$[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$ <sup>f)</sup>	278.3 - 284.3 280.5 - 286.1	18.8 / 22.0 20.3 -23.2	0 0	<b>93</b>
$[\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{BF}_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{CN})]$	279.2 - 293.9	13.2 / 29.1	65.3	<b>94</b>
$[\text{K}(18\text{-Krone-6})\text{IrH}_4(\text{PPH}_3)_2]$ <sup>h)</sup>	282.2 - 293.5 280.1 - 300.3	8.5 / 28.6 14.1 / 27.8	64.0 78.1	<b>95</b>
$[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})][\text{GaCl}_3\text{Fl}]$	279.2 - 289.1	16.8 / 31.1	40.9	<b>96</b>
$[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaClFl}_3] \cdot \text{THF}$	279.6 - 281.3	19.0 / 19.3	0	<b>97</b>
$[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{GaFl}_4] \cdot \text{THF}$	279.2 - 281.8	18.8 / 20.2	0	<b>98</b>

a) Na-O-Abstände der koordinierenden Sauerstoffatome (vier), die anderen beiden Sauerstoffatome haben einen Abstand von 304.1 pm bzw. 316.1 pm,

b) Sauerstoffebene nur aus den koordinierenden Sauerstoffatomen berechnet

c) Na-O-Abstände der fünf koordinierenden Sauerstoffatome, das sechste Sauerstoffatom hat einen Abstand von 294.8 pm

d) ein O-Atom koordiniert nicht an das  $\text{Na}^+$ -Ion

e) zwei O-Atome koordinieren nicht an das  $\text{Na}^+$ -Ion

f) zwei „halbe“ Alkalimetallionen auf den Inversionszentren der Raumgruppe. Bedingt durch diese speziellen Lage befinden sich die Alkalimetallionen genau auf der berechneten Sauerstoffebene.

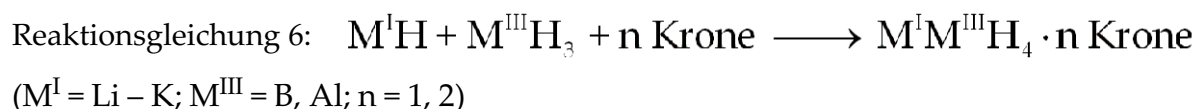
h) Die Verbindung **11** ist kristallographisch identisch mit der Verbindung **b**

g) zwei „halbe“ Alkalimetallionen auf den Inversionszentren der Raumgruppe.

## 4 Versuche zur Darstellung von schwereren Alkalimetalltetrahydridoboranaten und -aluminaten des Typs $M^I M^{III} H_4 \cdot n$ Krone ( $M^I = Li - Cs$ ; $M^{III} = B, Al$ ; $n = 1, 2$ )

### 4.1 Einleitung

Ein weiteres Ziel dieses Forschungsgebietes war die Darstellung der schwereren Alkalimetallbortetrahydride und -aluminiumtetrahydride. Diese können nicht auf direktem Wege synthetisiert werden. Eine Möglichkeit solche Komplexe zu erhalten, liegt in der Umsetzung von Metallhydriden mit Aluminiumhydrid (Reaktionsgleichung 6). Die Ausbeuten sind nicht sehr gut, da die eingesetzten Alkalimetallhydride und das Aluminiumhydrid in allen gängigen Lösungsmitteln schlecht löslich sind. Diese Art der Darstellung ist nur für die Verbindungen des Typs  $M^I M^{III} H_4 \cdot n$  Kronenether ( $M^I = Li - K$ ;  $M^{III} = B, Al$ ;  $n = 1, 2$ ) möglich.



Aus diesem Grund wurde versucht, auf drei anderen Syntheserouten Verbindungen der höheren Alkalimetalltetrahydridoborate und -aluminat darzustellen (bei den ausgewählten Syntheserouten wurden verschiedene Lösungsmittel getestet):

- a) Umsetzung der basenfreien Alkalimetalltetrachloroaluminate mit  $M^I H$  ( $M^I = Li - K$ )
- b) Umsetzung der basenhaltigen Alkalimetalltetrachloroaluminate mit  $M^I H$  ( $M^I = Li - K$ )
- c) Umsetzung der  $M^I N(Si(CH_3)_3)_2$  mit  $LiBH_4$  oder  $LiAlH_4$  (Metallaustausch,  $M^I = K - Cs$ )

Bei den Syntheserouten **a** und **b** handelt es sich um Substitutionsreaktionen. Hierfür wurden die Alkalimetalltetrachloroaluminate als Ausgangsverbindung dargestellt. Von den Verbindungen, die ein Anion vom Typ  $[AlCl_4]^-$  haben, sind eine große Anzahl katalogisiert.<sup>[38]</sup> Die in der Literatur bekannten Alkalimetalltetrachloroaluminate besitzen entweder ein nacktes oder ein  $\eta^2$ -koordinierendes Anion. Laut kristallographischer Datenbank (CSD) besitzen sechs davon ein Alkalimetallkation (Tabelle 40).

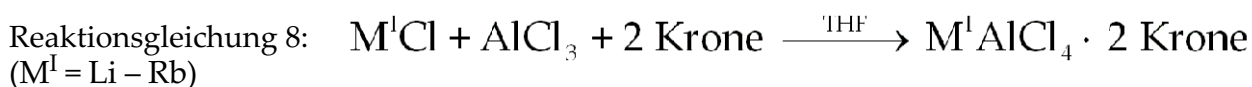
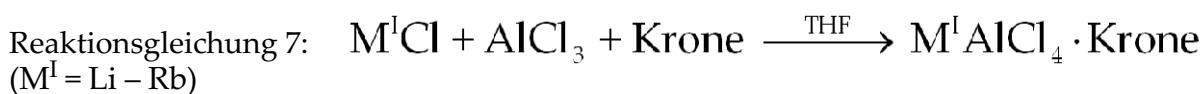
## B Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 40 : Beispiele von bekannten basenstabilisierten Alkalimetalltetrachloroaluminaten

Verbindung	Aggregation	Jahr	Literatur
[Li((222)Benzocryptat)][AlCl <sub>4</sub> ]	salzartig	1986	99
[Na[N-ethyl-N'-methylimidazolium]][AlCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	salzartig	1995	100
[K(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ] (e)	salzartig	2003	101
[K(18-Krone-6)(thf) <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ] (f)	salzartig	2003	93, 101
[Li(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ]	salzartig	2004	102
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ]	salzartig	2004	102

### 4.1.1 Synthese und Eigenschaften von Alkalimetalltetrachloroaluminaten

Basenstabilisierte Alkalimetalltetrachloroaluminat mit sauerstoffhaltigen Lewis-Basen dienen in dieser Arbeit als Vorstufen. Von diesen Komplexen sind bisher nur vier literaturbekannt (Tabelle 40). Die Darstellung der Alkalimetalltetrachloroaluminat erfolgte in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel (siehe Reaktionsgleichung 7 und 8). Hierzu wurden das Aluminiumchlorid, das Alkalimetallchlorid und das Tetrahydrofuran auf -80 °C abgekühlt, in ein gemeinsames Schlenkrohr überführt und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Filtration und Umsetzung mit den entsprechenden Kronenethern wurden die Ansätze mit *n*-Hexan überschichtet, woraufhin sich an der Phasengrenze säulenförmige bzw. nadelförmige Kristalle bildeten. Die isolierten Produkte wurden dreimal mit *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten die Strukturen der ionischen Komplexe [Na(18-Krone-6)(thf)<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>] (23) und [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>] (24) bestimmt werden.



Bei den dargestellten Verbindungen handelt es sich um farblose, kristalline Feststoffe, die in allen gängigen polaren organischen Lösungsmitteln (z. B. THF und Aceton) löslich sind. Die Verbindungen sind hydrolyseempfindlich, weshalb alle Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wurden. Die Zersetzungspunkte der Komplexe liegen bei 230 °C. Die IR-Spektren zeigen die erwarteten Banden.

#### 4.1.2 Röntgenstrukturanalyse von [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>] (24)

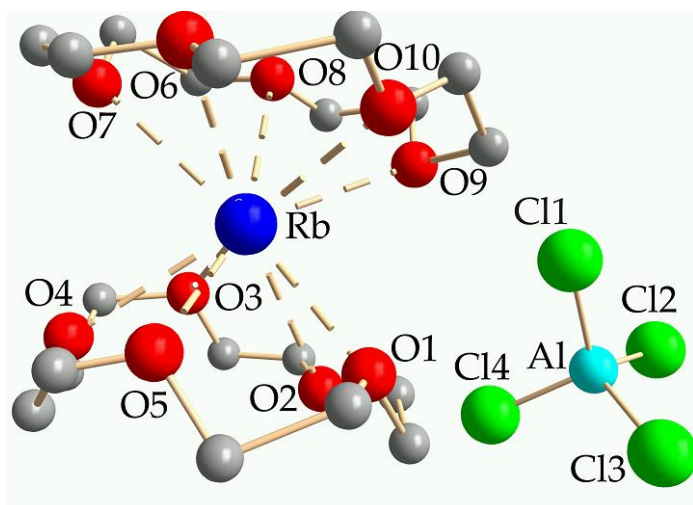


Abbildung 66: Darstellung der Verbindung 24

Bei der Tieftemperaturreaktion von Rubidiumchlorid mit Aluminiumchlorid und 15-Krone-5 in Tetrahydrofuran konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung **24** konnte in der Raumgruppe *P*-1 (Nr.2) gelöst und verfeinert werden. Die vermessenen Kristalle haben eine geringe Streukraft. Aus diesem Grund kann nur der Aufbau der Kristalle beschrieben

werden. Kristalle höherer Streukraft konnten nicht erhalten werden. Das Rubidiumion wird von den Sauerstoffatomen der zwei cyclischen Liganden jeweils  $\eta^5$ -artig koordiniert, so dass es die Koordinationszahl zehn aufweist. Als Gegenion liegt ein nacktes Tetrachloroaluminat vor. Die Chloroliganden umgeben das Aluminiumion tetraedrisch. Die entstandene ionische Verbindung [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>] (**24**) ist isostrukturell zu den bekannten Verbindungen [K(15-Krone-5)<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>] und [Cs(15-Krone-5)<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>]<sup>1</sup>.<sup>[101]</sup> Alle diese Komplexe besitzen ein [M<sup>I</sup>(15-Krone-5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kation (M<sup>I</sup> = K – Cs) und ein [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion.

<sup>1</sup> Verbindung ist nicht in der kristallographischen Datenbank hinterlegt.

### 4.1.3 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Na}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$ (23)

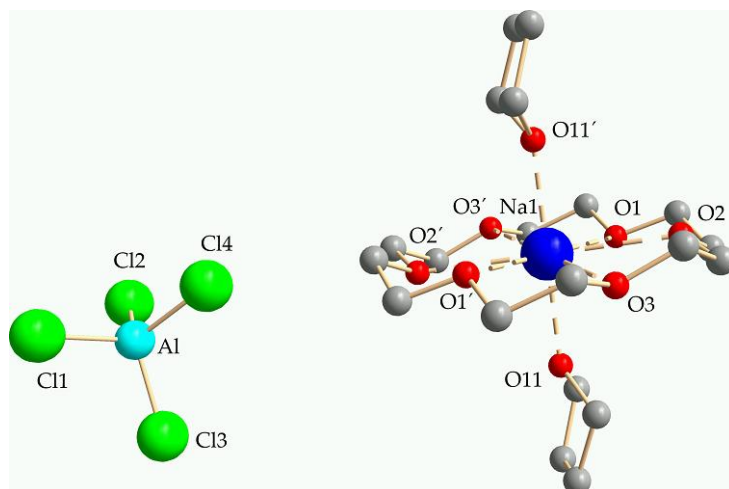


Abbildung 67: Strukturdarstellung der Verbindung 23 (ohne Fehlordnung)

Die Strukturverfeinerung der farblosen Kristalle ergab für die Verbindung  $[\text{Na}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$  (23, [Abbildung 67](#)) eine triklone Zelle der Raumgruppe P-1 (Nr. 2). Die Umgebung der Alkalimetallionen kann als verzerrte hexagonale Bipyramide ([Abbildung 68](#)) beschrieben werden. Die zwei „halben“ Natriumionen

liegen auf Inversionszentren der Raumgruppe und sind mit der Besetzungsdichte von 50% verfeinert worden (Koordinaten Na1: 0,5, 0,5, 0,5, Koordinaten Na2: 0,5, 0,5, 0). Bedingt durch diese speziellen Lagen befinden sich die Alkalimetallionen genau in der berechneten Sauerstoffebene, wobei drei Sauerstoffatome oberhalb dieser Ebene liegen und die Anderen unterhalb. Die Natriumkationen werden von den Sauerstoffatomen der Kronenetherliganden koordiniert. Die Sauerstoffatome des cyclischen Liganden befinden sich 269,6(3) pm - 283,9(3) pm von den Natriumionen entfernt ([Tabelle 41](#)).

Tabelle 41 : Ausgewählte Abstände der Verbindung  $[\text{Na}(\text{18-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$  (23)

Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)	Bindung	Bindungslängen (in pm)
Na1-O-Ebene1	0	Na2-O-Ebene2	0	Al-Cl1	212,8(2)
Na1-O1	269,6(3)	Na2-O4	274,5(3)	Al-Cl2	212,4(2)
Na1-O2	278,9(3)	Na2-O5	270,6(3)	Al-Cl3	213,3(2)
Na1-O3	281,0(3)	Na2-O6	283,9(3)	Al-Cl4	213,2(2)
Na1-O1'	269,6(3)	Na2-O4'	274,5(3)		
Na1-O2'	278,9(3)	Na2-O5'	270,6(3)		
Na1-O3'	281,0(3)	Na2-O6'	283,9(3)		
Na1-O11	231,4(3)	Na2-O10	232,3(3)		
Na1-O11'	231,4(3)	Na2-O10'	232,3(3)		

## B Ergebnisse und Diskussion

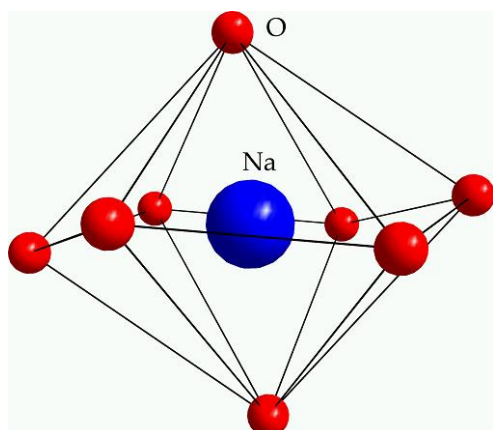
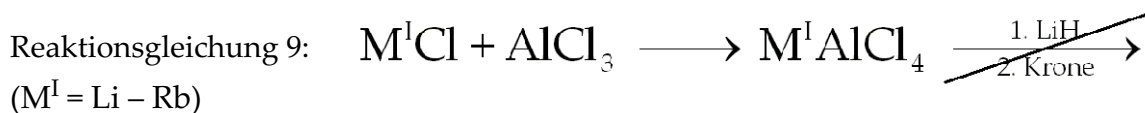


Abbildung 68: Darstellung eines Koordinationspolyeders von  $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2]^+$  in Verbindung **23**

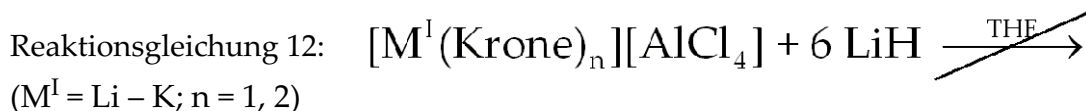
Betrachtet man nur die Anordnung der Sauerstoffatome des Polyethers, so bilden diese eine Sesselkonformation aus. Weiterhin koordinieren noch die Sauerstoffatome zweier THF-Moleküle an die  $\text{Na}^+$ -Ionen, so dass dieses die Koordinationszahl acht aufweisen. Die beiden symmetrieverwandten Sauerstoffatome der THF-Moleküle befinden sich  $231.4(3)$  pm vom  $\text{Na}1^+$ -Ion bzw.  $232.3(3)$  pm vom  $\text{Na}2^+$ -Ion entfernt und sind teilweise fehlgeordnet. Die Verbindung **23** besitzt einen ähnlichen Aufbau wie die Komplexen  $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlCl}_4]$  (**f**) und  $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlH}_4]$  (**21a**). Alle diese Verbindungen sind salzartig aufgebaut und besitzen ein komplexes Anion des Typs  $[\text{AlX}_4]^-$  ( $\text{X} = \text{H}$  bzw.  $\text{Cl}$ ) und ein komplexes Kation des Typs  $[\text{M}^{\text{I}}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2]^+$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}$  und  $\text{K}$ ). Das Aluminiumion wird in diesen Verbindungen tetraedrisch von den vier Liganden umgeben.

## 4.2 Umsetzungen von Alkalimetalltetrachloroaluminaten mit Alkalimetallhydriden

In diesem Abschnitt werden neue Synthesewege zur Darstellung der schweren Alkalimetallaluminat getestet. Zuerst wird die Darstellungsmethode über die basenfreien Alkalimetalltetrachloroaluminat (Weg a) beschrieben. Hierzu wurden zunächst verschiedene Alkalimetallchloride mit Aluminiumchlorid in Tetrahydrofuran umgesetzt. Bei dieser Tieftemperaturreaktion entsteht aus den beiden Edukten das jeweilige Alkalimetalltetrachloroaluminat. Der Ansatz wurde filtriert und in einer „*in situ* - Reaktion“ mit dem Alkalimetallhydrid umgesetzt. Der Reaktionsansatz wurde mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit cyclischen Polyethern umgesetzt (Reaktionsgleichung 9). Bei diesen Umsetzungen wurden aber nur Basenaddukte des Typs  $M^I AlCl_4 \cdot n$  Krone isoliert.



Eine weitere Möglichkeit liegt in der Umsetzung der basenstabilisierten Alkalimetalltetrachloroaluminat mit Alkalimetallhydriden (Weg b). Bei den Umsetzungen der Alkalimetalltetrachloroaluminat mit den entsprechenden Alkalimetallhydriden wurden die Verbindungen  $[Na(18\text{-Krone-6})(thf)_2][AlCl_4]$  (**23**) und  $[K(18\text{-Krone-6})(thf)_2][AlCl_4]$  (**f**) bevorzugt verwendet. Bei diesen Verbindungen ist es am einfachsten, eine Aussage über den möglichen Austausch der Chloroliganden durch Tetrahydrido-liganden zu treffen, da von den Edukten und Produkten alle spektroskopischen Daten vorhanden sind. Die isolierten basenstabilisierten Alkalimetalltetrachloroaluminat wurden in Tetrahydrofuran gelöst und zu einer Suspension aus Alkalimetallhydrid und Lösungsmittel getropft (Reaktionsgleichungen 10 - 12).



Bei den Versuchen aus den oben beschriebenen Salzen analoge Verbindungen mit einem  $[AlH_4]^-$ -Anion darzustellen, konnten nur die Edukte isoliert werden. Variationen

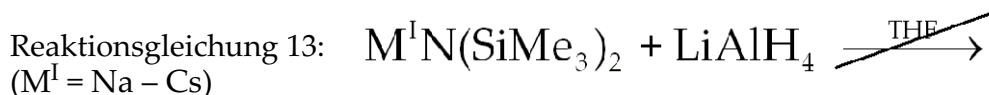


## B Ergebnisse und Diskussion

der Temperatur, des Lösungsmittels und der Reaktionsdauer lieferten keine anderen Ergebnisse. Da diese Art der Darstellung der schwereren Alkalimetallaluminiumtetrahydride keine neuen Produkte lieferten, wurden weitere Syntheserouten getestet.

### 4.3 Umsetzungen von $M^I N(SiMe_3)_2$ mit Lithiumaluminiumhydrid

Eine weitere Methode schwerere Alkalimetallaluminiumtetrahydrid-Verbindungen zu synthetisieren, könnte in der Umsetzung der Alkalimetallhexamethyldisilazide mit Lithiumalanat liegen (Weg c). Die Umsetzung der Salze  $KN(SiMe_3)_2$ ,  $RbN(SiMe_3)_2$  und  $CsN(SiMe_3)_2$  mit Lithiumalanat erfolgte in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel (Reaktionsgleichung 13). Bei diesen Reaktionen soll es zu einem Austausch der Kationen kommen (Metallaustauschreaktion).



Die Alkalimetallhexamethyldisilazide und das Lithiumaluminiumhydrid wurden in verschiedenen Schlenkrohren in Tetrahydrofuran gelöst, über eine G4-Fritte filtriert und zusammengegeben. Bei der Zugabe der beiden Reaktionslösungen fiel augenblicklich ein farbloser Feststoff aus. Der entstandene Feststoff ist in der Siedehitze nicht löslich. Der Reaktionsansatz wurde über eine G4-Fritte filtriert und der Niederschlag dreimal mit *n*-Hexan gewaschen. Das Produkt wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die isolierten Feststoffe sind in allen gängigen Lösungsmitteln nicht löslich. Von den isolierten Pulvern, die bei der Reaktion von  $M^I N(SiMe_3)_2$  mit Lithiumalanat entstanden sind, wurde exemplarisch das cäsiumhaltige Pulver untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass es sich bei dem Pulver um eine Mischung aus Lithiumalanat und Cäsiumhexamethyldisilazid der Zusammensetzung  $Li_2CsAl_2H_8(N(SiMe_3)_2)$  (**g**), handelt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung **g** konnte kein NMR-Spektrum aufgenommen werden. Die neuen Verbindungen zeigen im IR-Spektrum die gleichen Banden wie die Edukte ( $M^I N(SiMe_3)_2$  und Lithiumalanat), was darauf hindeutet, dass beide nebeneinander vorliegen. Jedoch kann keine Aussage gemacht werden, ob eine Austauschreaktion stattgefunden hat. Analytisch könnte die Verbindung **g** folgende Zusammensetzung aufweisen:  $(LiAlH_4)_2 \cdot CsN(SiMe_3)_2$  oder  $LiAlH_4 \cdot CsAlH_4 \cdot LiN(SiMe_3)_2$

## *B Ergebnisse und Diskussion*

Die oben genannten Reaktionen wurden auch in anderen Lösungsmittel durchgeführt. Auch bei diesen Reaktionen fiel bei Zugabe der beiden Reaktionslösungen ein farbloser Feststoff aus. Die Charakterisierung des isolierten Pulvers zeigte, dass es sich nicht um ein anderes Produkt handelt.

Die gewaschenen und isolierten Pulver wurden mit Kronenethern umgesetzt. Die Pulver, die über die  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Route dargestellt wurden, sind mit 18-Krone-6 umgesetzt worden. Ziel war die bekannte Verbindung **22a** auf einem neuen Weg zu synthetisieren, um später auch die anderen schwereren Alkalimetallaluminiumtetrahydrid- und Alkalimetallbortetrahydrid-Verbindungen darstellen zu können. Bei den Reaktionen der isolierten Pulver mit Kronenethern kam es jedesmal zur Bildung einer wachsartigen Verbindung, die nicht näher untersucht werden konnte. Analoge Umsetzungen wurden auch mit  $\text{LiBH}_4$  durchgeführt, jedoch lieferten auch diese nicht die gewünschten Ergebnisse.

## 5 Versuche zur Darstellung von Komplexen der Art

$M^I M^{III} H_{4-m} R_m \cdot n \text{ Krone}$  ( $M^I = \text{Li} - \text{Cs}$ ;  $M^{III} = \text{B}, \text{Al}$ ;  $R = \text{Fl}, \text{Carb}, \text{Cp}, \text{Hal}$ ;  $n = 1, 2$ ;  $m = 1, 2, 3, 4$ )

### 5.1 Einleitung

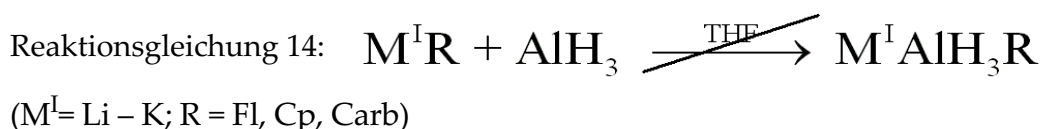
Ein weiteres Ziel dieses interessanten Forschungsgebietes lag darin, die Reaktivität der synthetisierten Komplexe zu untersuchen und wenn möglich Vorstufen für neuartige mehrkernige Borat- und Aluminat-Komplexe des Typs  $M^I(L)_n M^{III} R_2 F_l_2 ZrCl_2$  ( $M^I = \text{Li} - \text{Cs}$ ;  $M^{III} = \text{B}, \text{Al}$ ;  $R = \text{H}, \text{Cp}, \text{Cp}^*, \text{Carb}, \text{Ph}$ ;  $n = 1, 2$ ) darzustellen.<sup>[101]</sup> In diesem Teil der Arbeit wird über die Darstellung möglicher Vorstufen diskutiert. Hierzu sollen Verbindungen der Zusammensetzung  $M^I M^{III} H_{4-m} R_m \cdot n \text{ Krone}$  dargestellt werden. Mögliche Synthesewege für die Darstellung dieser Komplexe sind:

- a) Umsetzung von Diboran bzw. Aluminiumhydrid mit Alkalimetallorganylen (Additionsreaktion)
- b) Umsetzung von Diboran bzw. Aluminiumhydrid mit Alkalimetallhalogeniden und späterer Substitution des Halogenids durch organische Liganden (Additions- + Substitutionreaktion)
- c) Substitution eines H-Liganden durch organische Liganden (erweiterte Metathesereaktion)
- d) Umsetzung der  $M^I M^{III} H_4$ -Verbindung ( $M^I = \text{Li} - \text{K}$ ;  $M^{III} = \text{B}, \text{Al}$ ) mit Fluoren, Cyclopentadien, Carbazol (Säure/Basenreaktion)

Von den vier Synthesewegen scheinen die Syntheserouten **a** und **c** am geeignetsten. Die Umsetzung von Substanzen der Art  $[M^I(\text{Krone})_n][M^{III}Cl_4]$  ( $M^I = \text{K}, \text{Cs}$ ;  $M^{III} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) mit den Alkalimetallfluoreniden ist bereits bekannt.<sup>[101]</sup> Bei diesen Substitutionsreaktionen gelang es aus den Alkalimetalltetrachloroaluminat- bzw. -gallatverbindungen neuartige Verbindungen des Typs  $M^I M^{III} Cl_{4-m} Fl_m \cdot n \text{ Krone}$  zu synthetisieren.<sup>[101]</sup> Aus diesem Grund könnte auch Syntheseweg **b** von Interesse sein. Hier würde zuerst ein Chloroligand eingeführt und in späteren Umsetzungen würde dieser durch einen organischen Liganden (z. B. Fl, Cp, Carb) ausgetauscht werden.

### 5.2 Umsetzung von Alkalimetallorganylen mit Aluminiumhydrid

Bei dieser Art der Umsetzung von Alkalimetallorganylen mit Aluminiumhydrid findet eine Additionsreaktion statt, wobei Verbindungen des Typs  $M^I AlH_3 R \cdot n$  Krone ( $M^I = Li - K$ ;  $R = Fl, Cp, Carb$ ;  $n = 1, 2$ ) entstehen können (Syntheseweg a). Hierzu wird das Aluminiumhydrid mit den entsprechenden Alkalimetallfluoreniden (Reaktionsgleichung 14) umgesetzt. Bei diesen Verbindungen sind nur drei Hydridoliganden am  $M^{III}$ -Ion gebunden, diese könnten in späteren Reaktionen gegen weitere Liganden ausgetauscht werden.



Bei den Umsetzungen von Aluminiumhydrid mit Alkalimetallfluoreniden und cyclischen Polyethern wurden Pulver isoliert. Die IR-Spektren der Pulver deuten stark darauf hin, dass keine Umsetzung mit dem Aluminiumhydrid stattgefunden hat, da die erwartete Al-H-Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  nicht erkennbar ist. Auch die Ergebnisse der Elementaranalyse der Pulver bestätigen dieses. Des Weiteren wird dieses noch durch die Kristalle untermauert, die aus der Mutterlauge gewachsen sind. Bei der Umsetzung von KFl und Aluminiumhydrid mit 18-Krone-6 wurden die literaturbekannten Verbindungen  $[K(18\text{-Krone-6})(thf)_2]Fl^{[103]}$  und  $[KFl(18\text{-Krone-6})] \cdot 0.5\text{ THF}^{[104]}$  isoliert. Bei den Umsetzungen von Kaliumfluorenid und Aluminiumhydrid mit 15-Krone-5 im Verhältnis 1:1:1 und 1:1:2 wurde die Verbindung  $[K(15\text{-Krone-5})_2]Fl$  (**25**) isoliert. Bei den Umsetzungen von Natriumfluorenid mit Aluminiumhydrid und Kronenethern wurden kaum Kristalle mit guter Qualität synthetisiert. Die einzigen Kristalle mit guter Qualität konnten mit 18-Krone-6 erzielt werden. Bei den Umsetzungen von Natriumfluorenid und Aluminiumhydrid mit 18-Krone-6 im Verhältnis 1:1:1 wurde die literaturbekannte Verbindung  $[Na(18\text{-Krone-6})(thf)_2]Fl^{[105]}$  isoliert. Analoge Umsetzungen mit anderen Alkalimetallorganylen lieferten ebenfalls nicht die gewünschten Ergebnisse. Bei der Verwendung von Diboran statt Aluminiumhydrid wurden auch keine Verbindungen des Typs  $M^I AlH_3 R \cdot n$  Krone isoliert. Da bei dem Versuch Alkalimetallorganyle an das Aluminiumhydrid zu addieren nicht die gewünschten Produkte isoliert werden konnten, musste nach weiteren Möglichkeiten gesucht werden, um Verbindungen mit einem organischen Liganden zu synthetisieren.

### 5.2.1 Synthese, Eigenschaften und Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $[K(15\text{-Krone-5})_2]F1$ (25)

Bei der Umsetzung von Aluminiumhydrid mit Kaliumfluorenid und 15-Krone-5 wurde die Verbindung **25** isoliert. Neben der zuvor beschriebenen Darstellung der Basenaddukte der Alkalimetallfluorenide, können diese auch auf direkten Wege dargestellt werden. Diese Synthese verläuft über drei Reaktionsschritte (Reaktionsgleichung 15 - 17).<sup>[106,107]</sup>

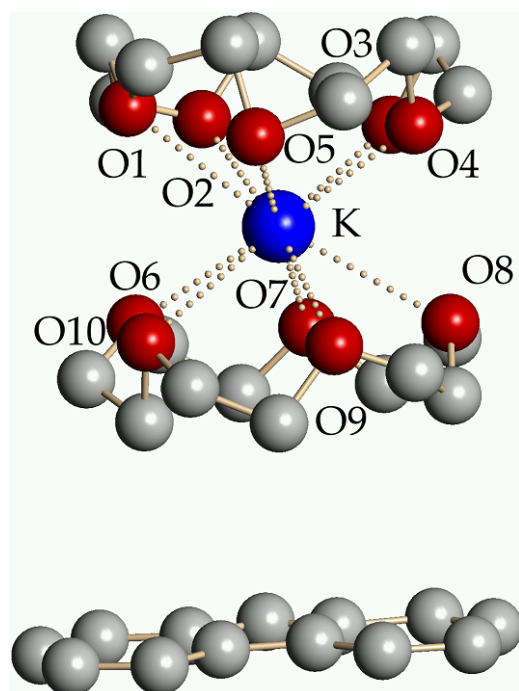


Abbildung 69: Darstellung der Verbindung **25** (ohne Fehlordnung)

Bei der Umsetzung von Kaliumfluorenid mit stöchiometrischen Mengen an 15-Krone-5 konnte Bis(15-Krone-5)kaliumfluorenid isoliert werden. Der Zersetzungspunkt der Verbindung **25** liegt bei 140 °C. Das in Nujol aufgenommenen IR-Spektrum zeigt für die Verbindung **25** die zu erwartenden Banden für den Kronenetherliganden und für das Fluorenidanion. Die Strukturaufklärung der orangen, blockförmigen Kristalle ergab für die Verbindung **25** eine monokline Zelle der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die vermessenen Kristalle haben ein geringe Streukraft. Aus diesem Grund kann nur der Aufbau der Kristalle beschrieben werden. Die Verbindung **25** (Abbildung 69) besteht aus einem einkernigen Kation, welches sandwichartig von den Sauerstoffatomen des cyclischen Liganden umgeben wird. In der Darstellung der ionischen Verbindung wurde die Fehlordnung des Kronenethers nicht berücksichtigt, des Weiteren wurden die Wasserstoffatome der cyclischen Polyether und des Fluorenidliganden zur besseren Übersicht weggelassen. Bei dem Gegenion handelt es sich um ein Fluorenidanion.

### 5.3 Umsetzung von Alkalimetallchloriden mit Diboran und Aluminiumhydrid

Eine weitere Möglichkeit die angestrebten Verbindungen des Typs  $M^I M^{III} H_{4-m} R_m \cdot n$  Krone darzustellen könnte darin bestehen, ein Alkalimetallchlorid an das Aluminiumhydrid zu addieren (Syntheseweg b, Reaktionsgleichung 18). Aus der Literatur ist bekannt, dass man Chloroliganden durch Fluorenidionen austauschen kann.<sup>[101]</sup> Somit könnten durch Umsetzungen von Aluminiumhydrid mit  $M^I X$ -Verbindungen ( $M^I = Li - Cs$ ;  $X = F - I$ ) die Komplexe der schweren Alkalimetallaluminiumhydride des Typs  $M^I M^{III} H_3 X$  ( $M^I = Li - Cs$ ;  $M^{III} = B, Al$ ;  $X = Hal$ ) hergestellt werden. Hierzu wurden die Alkalimetallhalogenide in Tetrahydrofuran gelöst und anschließend zu einer Suspension aus Aluminiumhydrid und Tetrahydrofuran getropft (Reaktionen wurden unterschiedlich durchgeführt (a - c)):

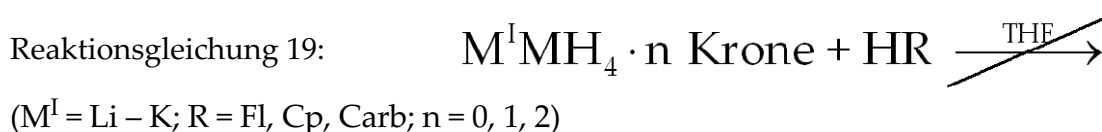


- a) mehrere Stunden gerührt
- b) mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt
- c) mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt

Anschließend wurden die Reaktionsansätze mit cyclischen Polyethern umgesetzt, filtriert und mit *n*-Hexan überschichtet. An der Phasengrenze bildeten sich nach einigen Tagen Kristalle, diese wurden mittels der Röntgenstrukturanalyse untersucht. Bei den Umsetzungen der Alkalimetallhalogenide mit Aluminiumhydrid wurden unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Jedoch konnte bei keiner der Umsetzungen Produkte des Typs  $M^I M^{III} H_{4-m} Cl_m \cdot n$  Krone ( $M^I = Li - K$ ;  $M^{III} = B, Al$ ;  $n = 1, 2$ ;  $m = 1, 2, 3, 4$ ) erhalten werden. Bei den isolierten Kristallen, die der Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden, handelte es sich um basenfreie bzw. basenhaltige Alkalimetallhalogenid-Verbindungen<sup>[30,38]</sup> (z. B.  $[(LiCl)_2(15\text{-Krone-5})]_n$ <sup>[84a]</sup>,  $[Li(15\text{-Krone-5})(H_2O)]Cl$ <sup>[84b]</sup>,  $[(LiCl)_3(\text{Benzo-18-Krone-6})]_n$  (27)). Analoge Umsetzungen wurden auch mit Diboran versucht, jedoch lieferten auch diese Umsetzungen nicht die gewünschten Ergebnisse.

#### 5.4 Umsetzungen von Verbindungen des Typs $M^I M^{III} H_4 \cdot n$ Krone ( $M^I = Li - K$ ; $M^{III} = B, Al$ ; $n = 0, 1, 2$ ) mit Fluoren, Cyclopentadien, Carbazol

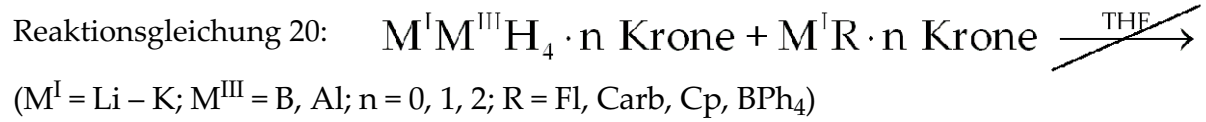
Die Umsetzungen von Verbindungen des Typs  $M^I M^{III} H_4 \cdot n$  Krone ( $M^I = Li - K$ ;  $M^{III} = B, Al$ ;  $n = 0, 1, 2$ ) mit Fluoren, Cyclopentadien und Carbazol erfolgten in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel (Syntheseweg d, Reaktionsgleichung 19). Bei den Reaktionen der Komplexe des Typs  $M^I M^{III} H_4 \cdot n$  Krone mit den organischen, aromatischen Verbindungen kam es zu Farbreaktionen, was auf eine Umsetzung schließen lässt. Die Reaktionsansätze wurden erhitzt, filtriert und mit *n*-Hexan überschichtet. Innerhalb weniger Tage bildeten sich an der Phasengrenze Kristalle aus. Die isolierten Kristalle wurden mittels der Röntgenstrukturanalyse untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass bei den Umsetzungen der Verbindungen mit Fluoren und Cyclopentadien jeweils die Edukte isoliert wurden. Alle spektroskopischen Daten weisen daraufhin, dass keine Umsetzung stattfand. Bei „*in situ*-Reaktionen“ der Alkalimetallbortetrahydride und -aluminiumtetrahydride mit Carbazol und 12-Krone-4 wurden jedesmal Kristalle der Zusammensetzung  $H_{Carb} \cdot (12\text{-Krone-}4)$  (**26**) erhalten. Über die oben beschriebene Syntheseroute konnten keine neuen Produkte erhalten werden.



#### 5.5 Umsetzungen der basenstabilisierten $M^I M^{III} H_4$ -Verbindungen mit Alkalimetallorganylen ( $M^I = Li - K$ ; $M^{III} = B, Al$ )

Da aus der Literatur bekannt ist, dass man bei den Alkalimetalltetrachloroaluminaten und -gallaten die Chloroliganden durch Fluorenylliganden substituieren kann, ist vielleicht ein Austausch eines Hydridoliganden durch ein Fluorenylliganden möglich (Syntheseweg c).<sup>[101]</sup> Bei den Umsetzungen der Alkalimetallaluminium- bzw. Alkalimetallbortetrahydridverbindungen mit den entsprechenden Alkalimetallorganylen würde als Nebenprodukt das Alkalimetallhydrid entstehen, welches aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Tetrahydrofuran als Feststoff abgetrennt werden kann. Die Umsetzungen von Verbindungen des Typs  $M^I M^{III} H_4 \cdot n$  Krone mit Alkalimetallorganylen erfolgten in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel (Reaktionsgleichung 20).

## B Ergebnisse und Diskussion



Die Reaktionsansätze wurden erhitzt, filtriert und mit *n*-Hexan überschichtet. Bei den untersuchten Kristallen handelte es sich ausschließlich um die Eddukte. Der Austausch des Hydridoliganden erfolgte nicht.



## 6 Zusammenfassung

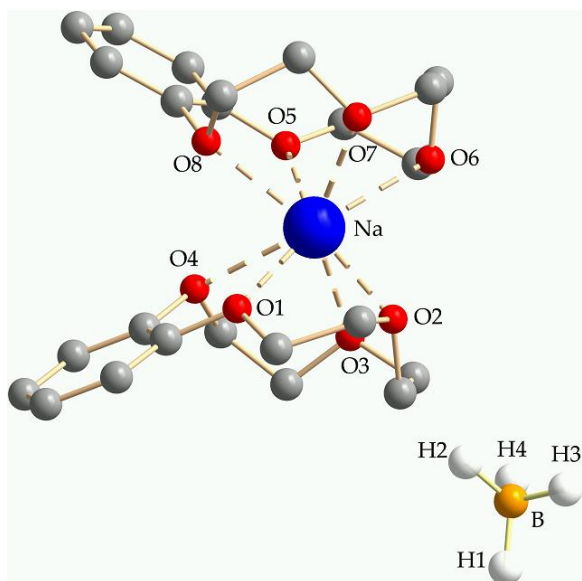


Abbildung 70: Komplex mit einer nicht koordinierten  $\text{BH}_4$ -Einheit

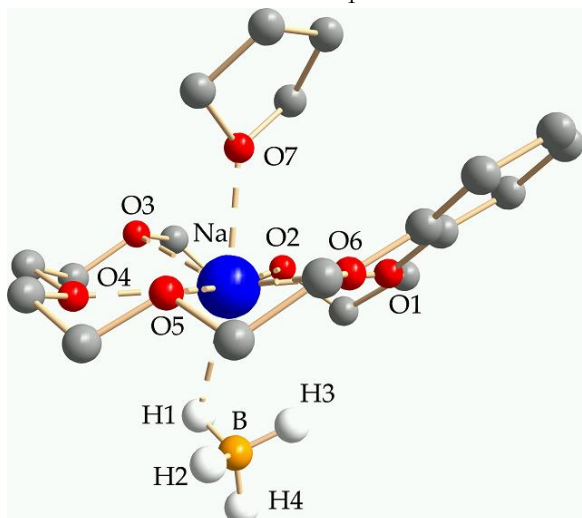


Abbildung 71: Komplex mit einer  $\eta^1$ -kordinierten  $\text{BH}_4$ -Einheit

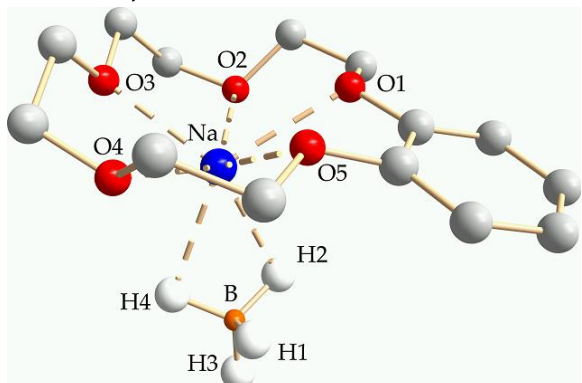


Abbildung 72: Komplex mit einer  $\eta^2$ -kordinierten  $\text{BH}_4$ -Einheit

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese der Basenaddukte der Alkalimetallbor- und Alkalimetallaluminiumtetrahydride. Durch den Einsatz von makrozyklischen Polyethern konnten viele neuartige Verbindungen isoliert und mittels der Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Im ersten Teil (Kapitel B. 1) werden die Strukturen von Kronenetherkomplexen der Alkalimetallbor-tetrahydride vorgestellt und diskutiert. Auf dem Gebiet der komplexen Alkalimetallbor-tetrahydride konnte eine enorme Variation an Strukturtypen aufgezeigt werden. In den folgenden Abbildungen sind exemplarisch Monoboranat-Komplexe von basenstabilisierten Alkalimetalationen gezeigt. Bei der Substanz  $[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{BH}_4]$  (6, [Abbildung 70](#)) wird das  $\text{Na}^+$ -Ionen von den zwei Kronenetherliganden völlig umhüllt, so dass keine Kontakte zwischen dem Anion und dem Alkalimetallion mehr vorhanden sind. Das Anion liegt somit nicht koordiniert, also nackt vor. Bei der Verbindung  $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})(\text{thf})]$  (10, [Abbildung 71](#)) handelt es sich um die erste Verbindung mit einem  $\eta^1$ -koordinierenden  $[\text{BH}_4]^-$ -Anion und einem schwereren Alkalimetallion. Hier wird das  $\text{Na}^+$ -Ion nicht vollständig abgeschirmt, so dass dieses in Wechselwirkung mit dem Anion treten kann. Zudem konnten Strukturen der schweren Alkalimetallionen mit  $\eta^2$ -koordinierenden  $[\text{BH}_4]^-$ -Anion aufgeklärt werden ( $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-15-Krone-5})]$  (8),

## B Ergebnisse und Diskussion

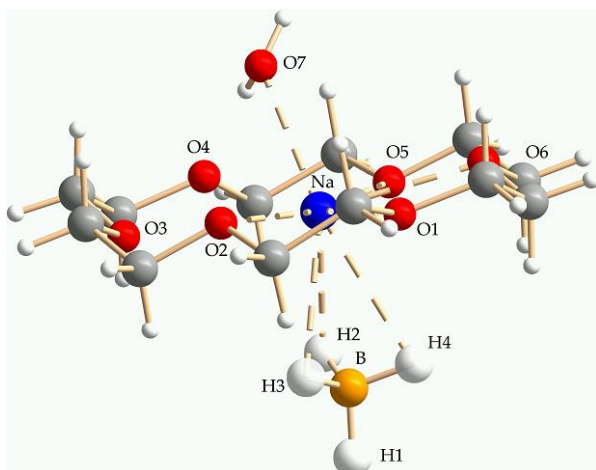


Abbildung 73: Komplex mit einer  $\eta^3$ -koordinierten  $\text{BH}_4^-$ -Einheit

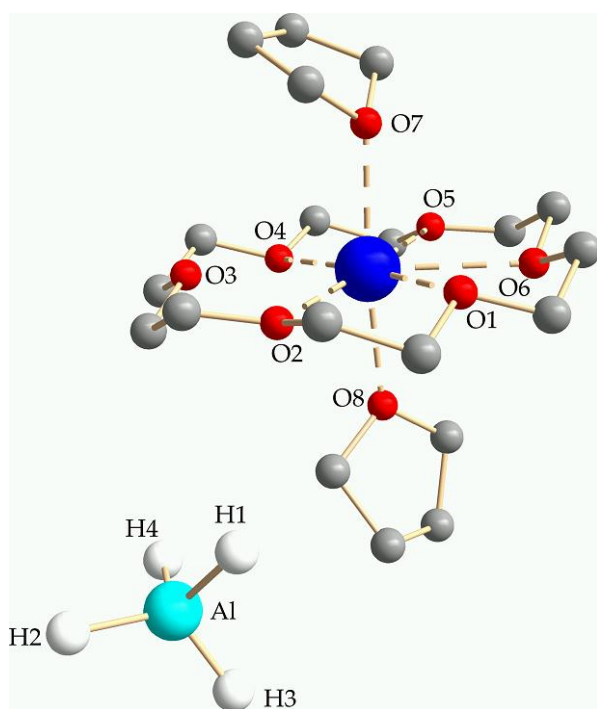


Abbildung 74: Komplex mit einer nicht koordinierten  $\text{AlH}_4^-$ -Einheit

Abbildung 72). In [Abbildung 73](#) ist die Verbindung  $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]$  (**9a**) dargestellt. Drei Hydridoliganden sind an das Natriumion gebunden. Somit handelt es sich hier um ein  $\eta^3$ -koordiniertes  $[\text{BH}_4]^-$ -Anion, welches bis jetzt für Natrium noch nicht beschrieben wurde.

Der zweiten Teil (Kapitel [B. 2](#)) dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, Eigenschaften und Strukturaufklärung der Basenaddukte der Alkalimetallaluminiumtetrahydrid-Verbindungen. Bei den systematischen Untersuchungen von Alkalimetallaluminaten mit Kronenethern bzw. bei den Umsetzungen von Aluminiumhydrid mit Alkalimetallhydriden und Kronenethern konnten neuartige Komplexe mit einem  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion isoliert werden. Hierbei konnten die ersten Basenaddukte der schweren Alkali-metalle (schwerer als Lithium) mit einem nackten Anion ( $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})_2][\text{AlH}_4]$  (**21a**), [Abbildung 74](#)) erhalten und untersucht werden. Es konnte gezeigt werden, dass beim  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion eine Vielzahl an Koordinationstypen möglich sind. In dieser Arbeit wurden erstmals molekulare Ver-

bindungen der Alkalimetallaluminiumtetrahydride (Na – K) kristallographisch untersucht. In den nachfolgenden Abbildungen sind die ersten untersuchten Komplexe mit einem  $\eta^1$ -koordinierenden  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion ( $[\text{KAlH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$  (**22a**), [Abbildung 75](#)) bzw.  $\eta^2$ -koordinierenden  $[\text{AlH}_4]^-$ -Anion ( $[\text{NaAlH}_4(15\text{-Krone-5})]$  (**19**), [Abbildung 76](#)) vorgestellt.

## B Ergebnisse und Diskussion

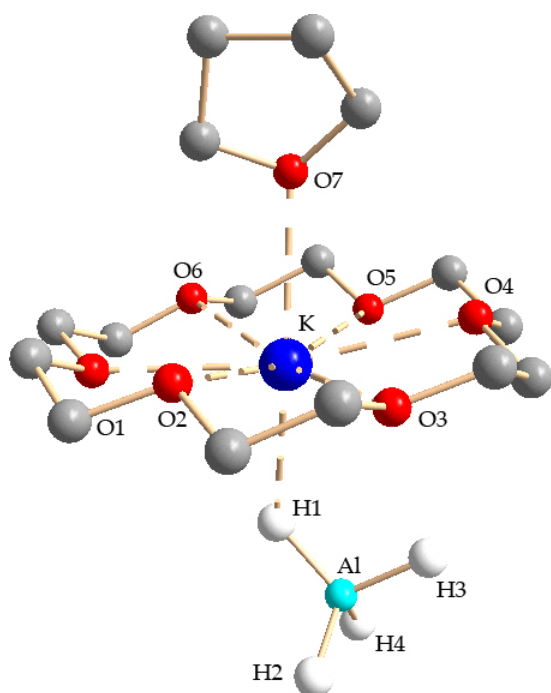


Abbildung 75: Komplex mit einer  $\eta^1$ -koordinierten  $\text{AlH}_4$ -Einheit

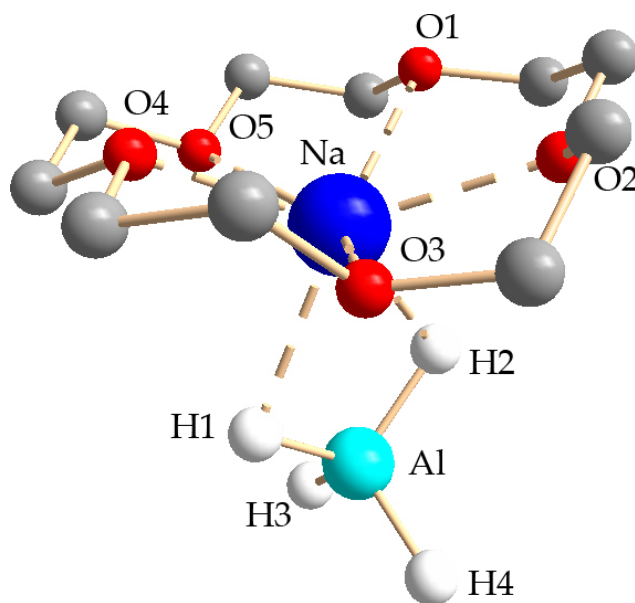


Abbildung 76: Komplex mit einer  $\eta^2$ -koordinierten  $\text{AlH}_4$ -Einheit

Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit lag auch in der Erforschung neuer Syntheserouten für die Alkalimetallbor- und Alkalimetallaluminiumtetrahydride des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums. In einem Abschnitt werden mögliche Darstellungsmethoden und ihre Ergebnisse diskutiert. Auf einem der durchgeführten Synthesewege konnten Verbindungen der Kaliumalanate ([Abbildung 75](#)) isoliert und untersucht werden.

Der letzte Teil komplettiert die Ergebnisse mit Untersuchungen zur chemischen Reaktivität der zuvor erhaltenen Komplexe. Dabei wurde versucht, durch Umsetzungen der Komplexe neue Verbindungen des Typs  $\text{M}^I\text{M}^{III}\text{H}_{4-m}\text{R}_m \cdot n \text{Krone}$  ( $\text{M}^I = \text{Li} - \text{Cs}$ ;  $\text{M}^{III} = \text{B}$  und  $\text{Al}$ ;  $\text{R} = \text{Hal}, \text{Fl}, \text{Cp}, \text{Carb}, \text{Hal}$ ,  $n = 0, 1, 2$ ) zu erhalten.

## 7 Summary

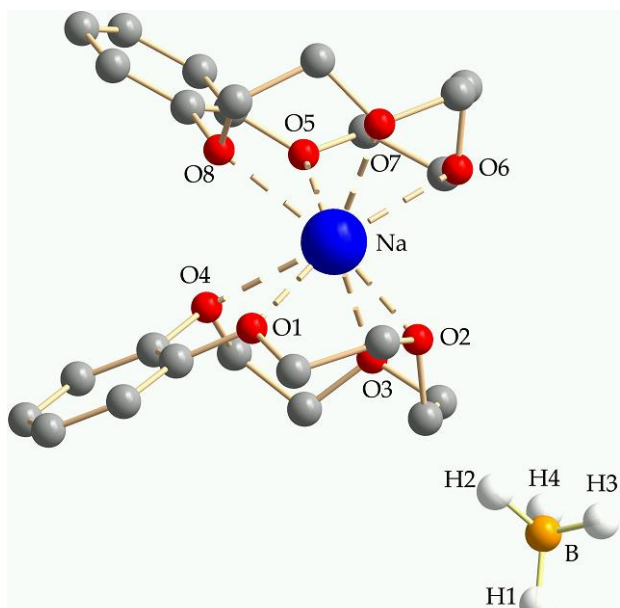


Figure 77: complex with not-coordinating  $\text{BH}_4^-$ -unit

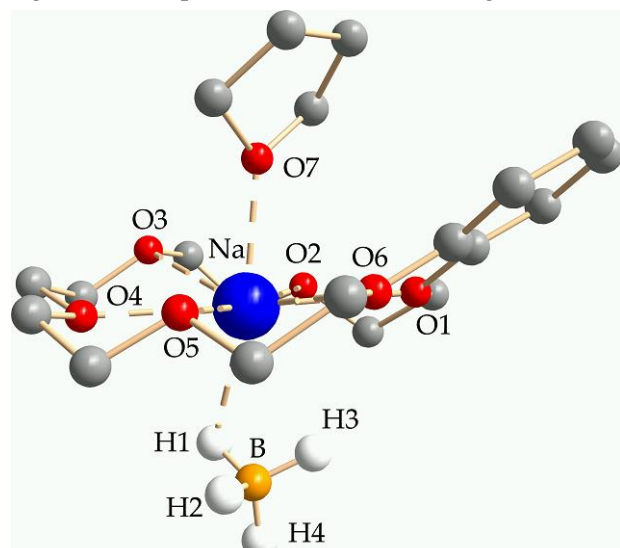


Figure 78: complex with  $\eta^1$ -coordinating  $\text{BH}_4^-$ -unit

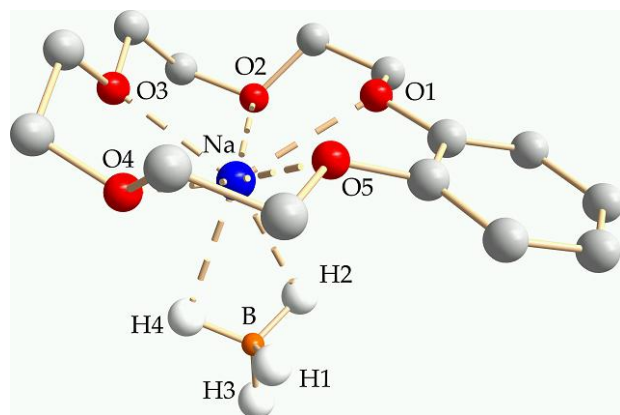


Figure 79: complex with  $\eta^2$ -coordinating  $\text{BH}_4^-$ -unit

The present work deals with the synthesis of base adducts of the alkali metal bor tetrahydrides and alkali metal aluminium tetrahydrides. Plenty of novel complexes were obtained with the use of macrocyclic ligands of the crown ether type. The solid state structures were determined by single-crystal X-ray diffraction. In the first part (chapter B. 1) the structures of crown ether complexes from alkali metal bor tetrahydrides are presented and discussed. It could be shown that there exists an enormous variation of structure types in the area of complex alkali metal bor tetrahydride. In the following illustrations the monoborate complexes with base stabilized alkali metal ions are shown. In  $[\text{Na}(\text{Benzo-12-crown-4})_2][\text{BH}_4]$  (**6**, figure 77), the  $\text{Na}^+$ -ion is completely surrounded by two crown ether ligands, thus no contacts between the  $\text{Na}^+$ -ion and the anion are present: so the anion is called "naked". The substance  $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-18-crown-6})(\text{thf})]$  (**10**, figure 78) is the first compound with both an  $\eta^1$ -coordinating  $[\text{BH}_4]^-$ -anion and a heavier alkali metal ion. The  $\text{Na}^+$ -ion isn't completely shielded, so there is interaction with the anion. Structures of the heavy alkali metal ions with  $\eta^2$ -coordinating  $[\text{BH}_4]^-$ -anions ( $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-15-crown-5})]$  (**8**, figure 79) are solved. The compound  $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-18-crown-6})(\text{H}_2\text{O})]$  (**9a**) is represented in figure 80. Three hydrido

## B Ergebnisse und Diskussion

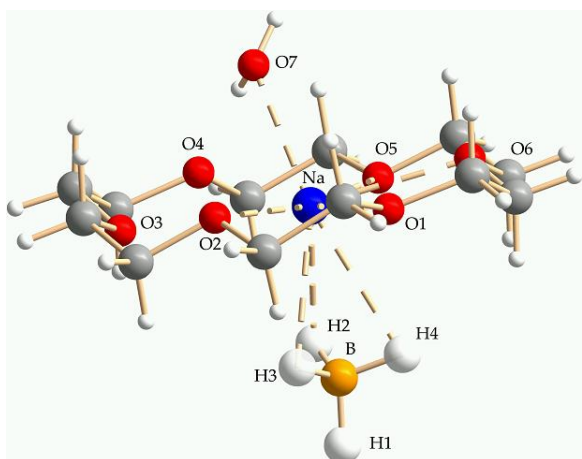


Figure 80: complex with  $\eta^3$ -coordinating  $\text{BH}_4^-$ -unit

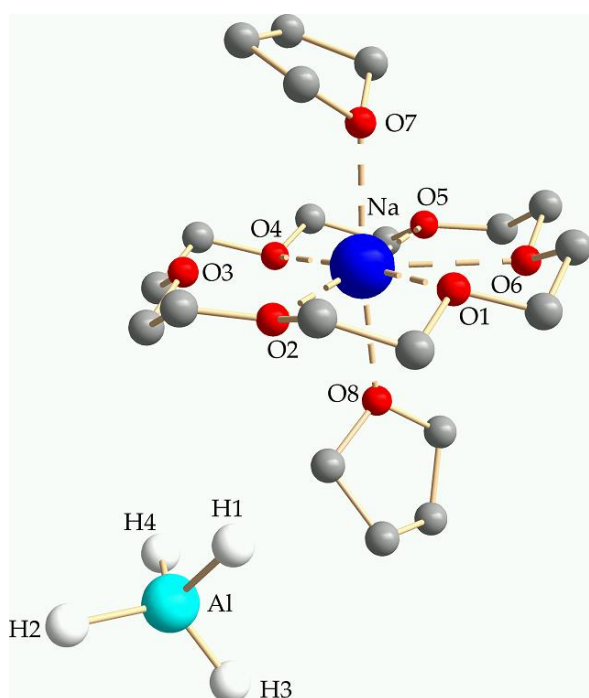


Figure 81: complex with naked  $\text{AlH}_4^-$ -unit

ligands are coordinated to the sodium ion. This is the first  $\eta^3$ -coordinated  $[\text{BH}_4]^-$ -anion with a sodium cation described.

The second part of this work (chapter B. 2) concerns with the synthesis, properties and single-crystal structure analyses of adducts of the alkali metal aluminium tetrahydride. In systematic examinations of alkali metal aluminates with crown ethers, respectively of aluminumhydride with alkalimetalhydride and crown ethers, new complexes with an  $[\text{AlH}_4]^-$ -anion were isolated. The first base adducts of the heavy alkali metal ions (heavier than lithium) with a naked anion ( $[\text{Na}(18\text{-crown-6})(\text{thf})_2][\text{AlH}_4]$  (**21a**), figure 81) were obtained and characterized. It could be shown, that the  $[\text{AlH}_4]^-$ -anion offers a variety of coordinate types. For the first time molecular units of the alkali metal aluminium tetrahydride (Na – K) were examined in this work by X-ray diffraction. The first complexes with an  $\eta^1$ -coordinating  $[\text{AlH}_4]^-$ -anion ( $[\text{KAlH}_4(18\text{-crown-6})(\text{thf})]$  (**22a**), figure 82), respectively an  $\eta^2$ -coordinating  $[\text{AlH}_4]^-$ -anion ( $[\text{NaAlH}_4(15\text{-crown-5})]$  (**19**), figure 83) are presented.

## B Ergebnisse und Diskussion

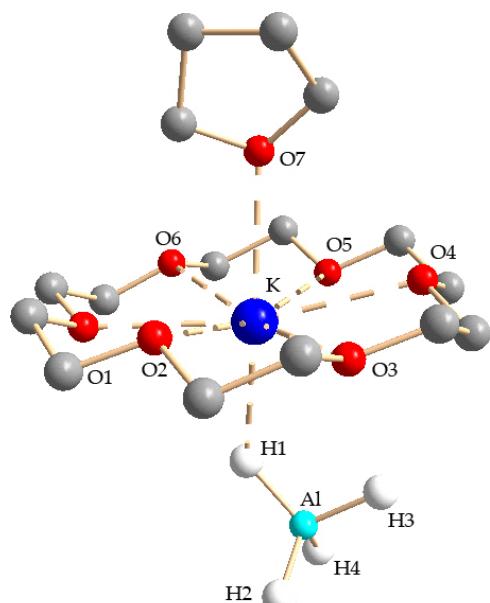


Figure 82: complex with  $\eta^1$ -coordinating  $\text{AlH}_4$ -unit

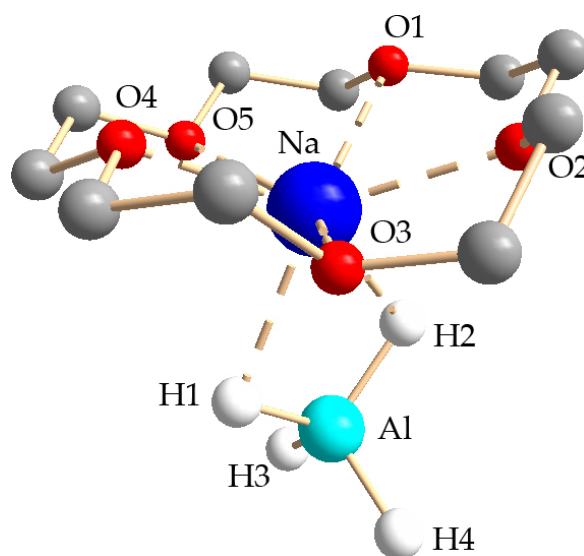


Figure 83: complex with  $\eta^2$ -coordinating  $\text{AlH}_4$ -unit

The investigation of new synthetic routes is an essential aspect of this work for the alkali metal bor and alkali metal aluminium tetrahydrides of potassium, rubidium and caesium. In one section possible synthesis routes and the subsequent results are discussed. By one of the synthesis routes compounds of potassium alanates (figure 82) could be separated and examined. The last part completes the results with examinations of chemical reactivities from the complexes obtained before. Attempts of conversions to compounds of the kind  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{H}_{4-m}\text{R}_m \cdot n \text{crown}$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li} - \text{Cs}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{B}$  and  $\text{Al}$ ;  $\text{R} = \text{Fl}$ ,  $\text{Cp}$ ,  $\text{Carb}$ ,  $\text{Hal}$ ) were performed.

### C Experimenteller Teil

#### 1 Allgemeine Arbeitstechniken

##### 1.1 Präparative Methoden

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Darstellungen, sowie weitere Arbeiten an den Verbindungen erfolgten durch Anwendung der Schlenktechnik in geschlossenen Apparaturen mit Paraffinöl-Überdruckventilen. Als Inertgas wurde nachgereinigtes Argon verwendet. Da unter Schlenk-Bedingungen<sup>[108,109]</sup> gearbeitet wurde, mussten die Glasgeräte vor dem Gebrauch mehrmals sorgfältig im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Argon gespült werden. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor ihrer Benutzung getrocknet.

##### 1.2 Käuflich erworbene Reagenzien und deren Trocknung

Folgende Chemikalien wurden von der Firma *Merck KGaA* (Darmstadt) bezogen: 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6, Benzophenon, Calciumhydrid, Carbazol, Cäsiumchlorid, Fluoren, Hexamethyldisilazan, Kalium, Kaliumhydroxid, Kaliumchlorid, Lithiumchlorid, Lithiumhydrid, Magnesiumsulfat, Natriumalanat, Natrium, Natriumhydrid, Natriumchlorid, Phosphorpentaoxid, Rubidiumchlorid, Tetrahydrofuran, TMEDA, DMSO und Pyridin. Alle verwendeten NMR-Lösungsmittel stammen von der Firma *Deutero GmbH*. Rubidium und Cäsium wurden von der Firma *ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH* und Argon von der Firma *Linde* bezogen. Die Chemikalien Aluminiumchlorid, Benzo-12-Krone-4, Benzo-15-Krone-5, Benzo-18-Krone-6, Lithiumalanat, Lithiumborhydrid, Natriumborhydrid, Kaliumborhydrid und Kaliumhydrid wurden bei der Firma *Aldrich* bestellt.

Die Entfernung von Wasser- und Sauerstoffspuren in den verwendeten Lösungsmitteln wurde in den üblichen Umlaufdestillationsapparaturen durchgeführt.

Trocknung: Die Lösungsmittel wurden mit metallischen Kalium, Natrium oder mit einer Natrium-Kalium-Legierung und Benzophenon versetzt und solange unter

## C Experimenteller Teil

Rückfluss erhitzt, bis eine Blaufärbung auftrat.<sup>[108]</sup> Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert.

TMEDA wurde zunächst mit Kaliumhydroxid versetzt, anschließend unter Zugabe von Natrium mehrere Stunden refluxiert, danach abdestilliert.

Pyridin wurde mehrere Tage über Kaliumhydroxid gelagert, im Anschluß daran filtriert und unter Zugabe von Natrium mehrere Tage refluxiert und anschließend abdestilliert.

DMSO wurde über Calciumhydrid getrocknet und anschließend erfolgte eine Destillation im Wasserstrahlvakuum.

12-Krone-4 und 15-Krone-5 wurden mehrere Tage unter Rückfluß mit Calciumhydrid getrocknet, destilliert und anschließend über Phosphorpentaoxid gelagert. Benzo-12-Krone-4, Benzo-15-Krone-5, 18-Krone-6 und Benzo-18-Krone-6 wurden mehrere Wochen über Phosphorpentaoxid unter verminderten Druck getrocknet. Das Inertöl (Präparation der Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse), sowie das Nujol (Aufnahme der IR-Spektren) wurden mehrfach entgast und über Phosphorpentaoxid gelagert. Lithiumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Cäsiumchlorid und Rubidiumchlorid wurden mehrmals unter vermindertem Druck stark erhitzt und anschließend unter Argon gelagert. Die Ausgangsverbindung Aluminiumhydrid wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.<sup>[110,111]</sup> Die Alkalimetallfluorenide, -tetraphenylborate und -carbozolid, welche als Ausgangsstoffe dienten, wurden nach den Literaturvorschriften dargestellt.<sup>[112-114]</sup> Die Ausgangsverbindungen Kaliumhexamethylidisilazid ( $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ ), Rubidiumhexamethylidisilazid ( $\text{RbN}(\text{SiMe}_3)_2$ ) und Cäsiumhexamethylidisilazid ( $\text{CsN}(\text{SiMe}_3)_2$ ) wurden nach den Literaturvorschriften synthetisiert.<sup>[105,115,116]</sup>



### 2 Untersuchungsmethoden

#### 2.1 IR-Spektroskopie

Die hydrolyse- und luftempfindlichen Verbindungen wurden unter Argon-Atmosphäre zwischen zwei KBr-Platten in Nujol suspendiert und anschließend auf einem FT-IR-Gerät (PE 1720 FT-IR) der Firma *Perkin-Elmer* vermessen. Die Banden des Nujols (2953, 2924, 2854, 1460, 1377  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[117]</sup> wurden später nicht mehr berücksichtigt.

#### 2.2 Elementaranalyse

Die Einwaage der benötigten Substanz erfolgte unter Stickstoff als Inertgas. Die Gehalte von Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch die Mikroverbrennungsanalyse bestimmt. Bei der Mikroverbrennungsanalyse wurde Helium als Sprüh- und Trägergas für die Adsorptionssäule verwendet. Das dazu verwendete Gerät der Firma *Elementar Analysensystems GmbH* ist ein Elementaranalysator. Der Analysator arbeitet nach dem Prinzip der katalytischen Rohrverbrennung unter Sauerstoffzufuhr bei hohen Temperaturen. Die Messkomponenten wurden unter Verwendung spezifischer Adsorptionssäulen voneinander getrennt und mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors bestimmt.

#### 2.3 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte (Zersetzungspunkte) wurden in abgeschmolzenen Kapillaren unter Argon als Schutzgas mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli (*Fa. Büchi*) bestimmt.

### 2.4 NMR-Spektroskopie

Für die Untersuchungen standen Geräte der Firma Varian ((Typ: Gemini 200 BB) bei 200 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR) bzw. bei 50.3 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR)) und der Firma Bruker ((Typ: Avance 400) bei 400 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR) bzw. 100 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR)) zur Verfügung. Als interner Standard für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messung diente das Lösungsmittel (Ref. THF- $d_8$ :  $\delta = 1.84$  ppm ( $^1\text{H}$ ) und  $\delta = 25.8$  ppm ( $^{13}\text{C}$ )). Die Messungen erfolgten bei 25 °C in getrocknetem THF- $d_8$ . Die Signale von THF- $d_8$  ( $^1\text{H}$ -NMR: 1.84 ppm und 3.73 ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR: 25.8 ppm und 68.0 ppm) wurden später nicht mehr berücksichtigt.<sup>[117]</sup>

In der [Abbildung 84](#) sind die Zuweisungen der Wasserstoffatome der Benzo-12-Krone-4, Benzo-15-Krone-5 bzw. Benzo-18-Krone-6 im NMR-Spektrum angegeben.<sup>[118]</sup>

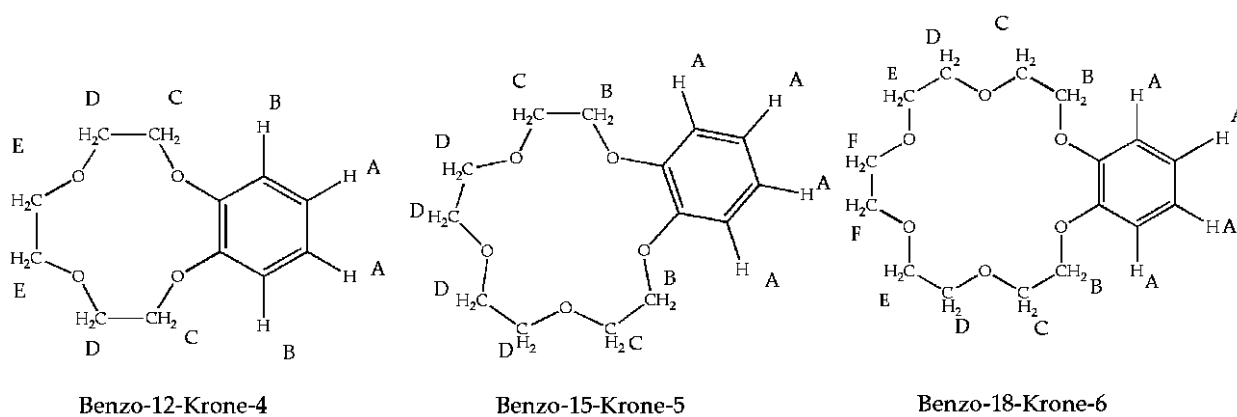


Abbildung 84: Zuweisung der Wasserstoffatome der verwendeten Benzo-Kronenether im  $^1\text{H}$ -NMR

Die Zuweisungen der Kohlenstoffatome der Benzo-12-Krone-4, Benzo-15-Krone-5 und Benzo-18-Krone-6 im NMR-Spektrum sind in [Abbildung 85](#) dargestellt.<sup>[118]</sup>

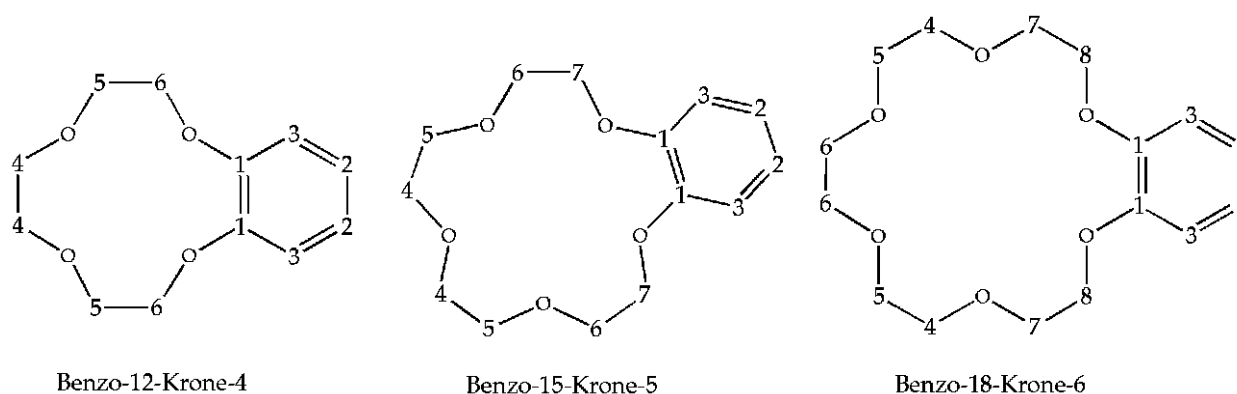


Abbildung 85: Zuweisung der Kohlenstoffatome der verwendeten Benzo-Kronenether im  $^{13}\text{C}$ -NMR

### 2.5 Röntgen-Pulverdiffraktometrie



Von einigen Verbindungen wurden Pulverdiagramme aufgenommen. Dazu wurden die Substanzen sorgfältig gemörsert und in Kapillaren mit einem Durchmesser von 0.3 mm bzw. 0.5 mm abgefüllt. Durch Abschmelzen der Kapillaren wurden diese verschlossen. Die Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen (zuerst bei Raumtemperatur ( $T = 20\text{ °C}$ ) und anschließend bei Tieftemperatur ( $T = -120\text{ °C}$ )) vermessen und mit den simulierten Datensätzen (berechnet aus den jeweiligen Einkristalldatensätzen ( $T = -120\text{ °C}$ , Kupferstrahlung)) verglichen. Für die Aufnahmen der Pulverdiagramme stand ein Stadi-P-Gerät der

Firma *STOE & Cie GmbH* (Debye-Scherre-Geometrie,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung,  $\lambda = 154.18\text{ pm}$ , Germaniumprimärmonochromator (Johann-Typ), linearer ortsempfindlicher Proportionalzähler (PSD)) zur Verfügung. Die Datensammlung und Auswertung erfolgte mit dem Programm *STOE WinXPow V 1.10*.<sup>[119]</sup>

### 2.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse

#### Präparation

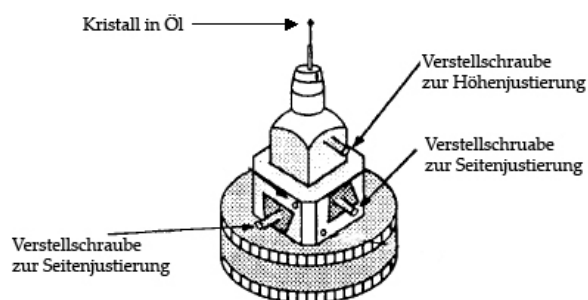


Abbildung 86: Goniometerkopf mit Kristall

Die zu vermessenen Kristalle wurden unter Schutzgasatmosphäre in ein inertes, zähflüssiges Parafinöl gegeben. Nach Aufhebung der Schutzgasatmosphäre zeigten die hydrolyseempfindlichen Kristalle im Öl eine Haltbarkeit von 20 bis 70 Minuten. In dieser Zeit fand unter dem Polarisationsmikroskop die Kristallauswahl statt. Nach

Auswahl des Kristalls wurde dieser auf eine dünne Glaskapillare befestigt und in einen Goniometerkopf eingespannt. Dieser wurde anschließend auf das Diffraktometer montiert. Die Messung fand bei Tieftemperatur statt. Durch den kalten Stickstoffstrom der Tieftemperaturanlage erstarrte das Öl und der Kristall befand sich somit bis zum Ende der Messung in einer inerten Umgebung.

## C Experimenteller Teil

### Messung

Zur Verfügung stand ein Einkristalldiffraktometer mit Flächenzähler der Firma *Bruker* mit der Bezeichnung SMART-CCD. Als Röntgenstrahlung wurde eine Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm) verwendet.

Der Kristall wurde genau im Röntgenstrahl zentriert und zur Ermittlung der Streufähigkeit wurde ein Rotationsbild angefertigt. Nach Bestimmung der Gitterparameter erfolgte die Messung der Intensität der Reflexe nach der  $\omega/2\theta$ -Scan-Technik.

Nach Beendigung der Messung auf dem SMART-CCD, wurden die aufgenommenen Frames (Beugungsbilder) mit dem Programm SAINT<sup>[120]</sup> ausgelesen und reduziert. Mit dem Programm SADABS<sup>[121]</sup> erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur (multi-scan-Methode).

### Auswertung

Anschließend erfolgte die Auswertung mit dem Programmpaket Shelxtl V 5.1.<sup>[122]</sup> Die Bestimmung der Raumgruppe aufgrund der systematischen Auslöschungsbedingungen wurde mit dem Programm XPREP<sup>[123]</sup> vorgenommen und das Phasenproblem konnte mit Hilfe der „Direkten Methode“ durch das Programm SHELXS-97<sup>[124]</sup> gelöst werden. Für die Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97<sup>[125]</sup> verwendet. Fehlende Atomlagen aus der Strukturlösung wurden aus Differenz-Fourier-Rechnungen ergänzt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit individuellen, anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, sofern keine Fehlordnung vorlag. Die Wasserstoffatome wurden jeweils in logischen Gruppen zusammengefasst und mit gemeinsamen, isotropen Temperaturfaktoren nach dem „Reitermodell“ gemeinsam geometrisch positioniert. Die Lage der negativ polarisierten Wasserstoffatome in dem [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion wurden der Differenz-Fourier-Analyse entnommen und die Positionen der Atome fixiert (DFIX-Option). Hierzu wurden die Bor-Hydrid-Abstände auf 115 pm festgehalten. Des Weiteren wurden die Winkel fixiert (SADI-Option), so dass das Monoboranat ein ideales Tetraeder bildet. Analog wurde mit dem [AlH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion verfahren. In diesem Fall wurden die Aluminium-Hydrid-Abstände auf 154 pm festgehalten. Die Lage der Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und die Positionen dieser Atome fixiert (DFIX-Option). Dazu wurden die Sauerstoff-Wasserstoff-Abstände auf 84 pm und die Wasser-

## C Experimenteller Teil

stoff-Wasserstoff-Abstände auf 132.8 pm festgelegt. Dieses ergibt einen idealen Winkel von 104.5° am Sauerstoffatom.

Sämtliche Zeichnungen wurden mit den Programmen XSELL<sup>[121]</sup> und Diamond<sup>[126]</sup> erstellt. Bei den Abbildungen der Strukturen wurden die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht weggelassen, sofern sie nicht Bestandteil der Diskussion waren. Zur Erstellung der Hinterlegungsdaten wurde das Programm CIFTAB aus dem Programmpaket Shelxtl V 5.1 genutzt. Die in dem „Röntgenographischen Teil“ angegebenen Gütefaktoren  $R$  und  $wR_2$  sind wie folgt definiert:<sup>[45]</sup>

$$R = \frac{\sum_{\text{hkl}} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{\text{hkl}} |F_o|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{\text{hkl}} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{\text{hkl}} w (F_o^2)^2}}$$

Für alle vermessenen Verbindungen sind die kristallographischen Daten und jeweils ein Strukturmodell mit gekennzeichneten Atomen im „Röntgenographischen Teil“ aufgeführt.

### 3 Darstellung der Verbindungen

#### 3.1 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot (12\text{-Krone-4})$ (1)

Zu einer Suspension aus 0.05 g (2.3 mmol) Lithiumborhydrid und 10 mL Tetrahydrofuran werden 0.37 mL (0.41 g, 2.3 mmol) 12-Krone-4 zugetropft. Bei Zugabe der Krone fällt ein farbloser Feststoff aus. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt und weitere 10 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Die Suspension wird erneut erhitzt und anschließend wird der Niederschlag über eine G4-Fritte filtriert, 3 mal mit *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Kristallzüchtung:** Durch Überschichten einer gesättigten Lösung des Produkts mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung  $[\text{LiBH}_4(12\text{-Krone-4})]$ .

**Ausbeute:** Es wurden 0.27 g (1.4 mmol)  $\text{LiBH}_4 \cdot (12\text{-Krone-4})$  erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 60 %, bezogen auf das eingesetzte Lithiumborhydrid.

**Charakterisierung:**  $\text{LiBH}_4 \cdot (12\text{-Krone-4})$  ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** schlecht löslich in kaltem THF, mäßig löslich in heißem THF, unlöslich in Toluol, Benzol, *n*-Hexan und  $\text{Et}_2\text{O}$

**Schmelzpunkt:** 149 °C (Zersetzung)

**Summenformel:**  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{BLiO}_4$

**Molare Masse:** 198.16 g/mol

**Elementaranalyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	48.4	10.2	32.3
gefunden [%]	48.0	9.5	n. b.

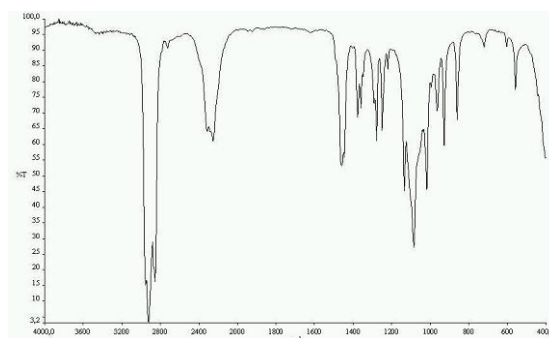


Abbildung 87: IR-Spektrum von  $\text{LiBH}_4 \cdot (12\text{-Krone-4})$  in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2315, 2252, 1360, 1293, 1279, 1250, 1135, 1087, 1019, 930

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):**  $\delta$  [ppm] 3.70 (s, 16 H,  $\text{CH}_2$ -Gruppe); -0.38 (q, 4 H,  $\text{BH}_4$ ,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 81$  Hz)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):**  $\delta$  [ppm] 72.0 (12-Krone-4)

## C Experimenteller Teil

**Pulverröntgendiffraktogramm:** Durch Vergleich der gemessenen Pulverdiagramme (RT und TT) mit dem simulierten Pulverdiagramm konnte gezeigt werden, dass das Pulver und die erhaltenen Kristalle bei diesen Temperaturen in der gleichen Modifikation vorliegen.

### 3.2 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot (\text{Benzo-12-Krone-4})$ (2)

Zu einer Suspension aus 0.02 g (0.9 mmol) Lithiumborhydrid und 10 mL Tetrahydrofuran wird eine Lösung aus 0.22 g (1.0 mmol) Benzo-12-Krone-4 und 10 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum für mehrere Stunden getrocknet.

**Kristallzüchtung:** Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten nur Kristalle mit schlechter Streukraft erhalten werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung  $[\text{LiBH}_4(\text{Benzo-12-Krone-4})]$ .

**Ausbeute:** Es wurden 0.18 g (0.7 mmol)  $\text{LiBH}_4 \cdot (\text{Benzo-12-Krone-4})$  erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 89 %, bezogen auf das eingesetzte Lithiumborhydrid.

**Charakterisierung:**  $\text{LiBH}_4 \cdot (\text{Benzo-12-Krone-4})$  ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, unlöslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , Toluol, Benzol und *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 207 °C (Zersetzung)

**Summenformel:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{BLiO}_4$

**Molare Masse:** 246.16 g/mol

**Elementaranalyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	58.5	8.2	26.0
gefunden [%]	46.9	6.4	n. b.

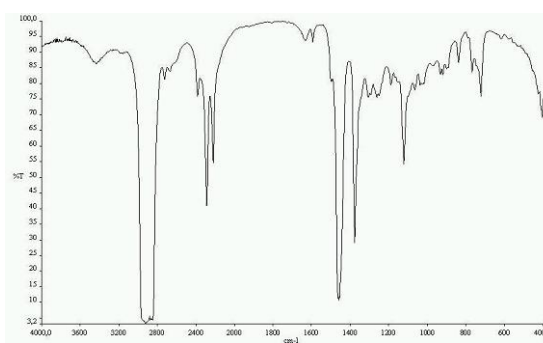


Abbildung 88: IR-Spektrum von  $\text{LiBH}_4 \cdot (\text{Benzo-12-Krone-4})$  in Nujol

**IR (Nujol:  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ])** 2383, 2287, 2221, 1632, 1594, 1307, 1262, 1190, 1123

## C Experimenteller Teil

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ )<sup>1</sup>:  $\delta$  [ppm] 7.01 - 6.99 (m, 4 H, (A + B) CH-Gruppe); 4.17 (t, 4 H, (C) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 4.14 - 3.69 (m, 8 H, (D + E) CH<sub>2</sub>-Gruppe); -0.60 (q, 4 H, BH<sub>4</sub>,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 81$  Hz)**

**$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ )<sup>2</sup>:  $\delta$  [ppm] 150.9 (C1, Benzo-12-Krone-4); 123.2 (C2, Benzo-12-Krone-4); 118.9 (C3, Benzo-12-Krone-4); 72.9 (C4, Benzo-12-Krone-4); 72.3 (C5, Benzo-12-Krone-4); 70.7 (C6, Benzo-12-Krone-4)**

### 3.3 Darstellung von LiBH<sub>4</sub> · (15-Krone-5) (3)

Zu einer Suspension aus 0.02 g (0.9 mmol) Lithiumborhydrid und 20 mL Tetrahydrofuran werden 0.20 g 15-Krone-5 (0.18 mL, 0.9 mmol) zugetropft. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Kristallzüchtung:** Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung [LiBH<sub>4</sub>(15-Krone-5)].

**Ausbeute:** Es konnten 0.14 g (0.6 mmol) LiBH<sub>4</sub> · (15-Krone-5) erhalten werden, dieses entspricht einer Ausbeute von 64 %, bezogen auf das eingesetzte Lithiumborhydrid.

**Charakterisierung:** LiBH<sub>4</sub> · (15-Krone-5) ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, unlöslich in Et<sub>2</sub>O, Toluol, Benzol und *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 212 °C

**Summenformel:** C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>BLiO<sub>5</sub>

**Molare Masse:** 242.19 g/mol

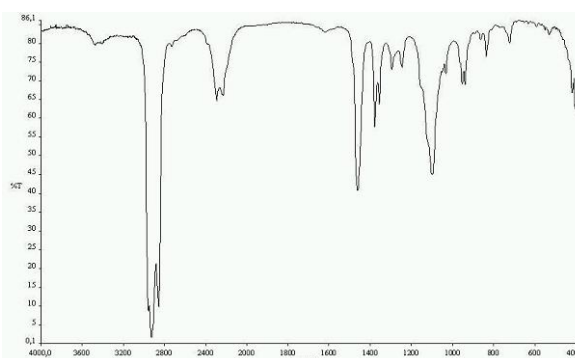


Abbildung 89: IR-Spektrum von LiBH<sub>4</sub> · (15-Krone-5) in Nujol

<sup>1</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 84 auf Seite 95.

<sup>2</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 85 auf Seite 95.



## C Experimenteller Teil

### Elementaranalyse:

	C	H	O
berechnet [%]	49.6	10.0	33.0
gefunden [%]	48.7	9.9	n. b.

**IR (Nujol):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2291, 2228, 1355, 1294, 1245, 1100, 1032, 953, 939

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ ):**  $\delta$  [ppm] 3.70 (s, 20 H,  $\text{CH}_2$ -Gruppe); -0.37 (q, 4 H,  $\text{BH}_4$ ,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 81$  Hz)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ ):**  $\delta$  [ppm] 71.7 (15-Krone-5)

**Pulverröntgendiffraktogramm:** Durch Vergleich der gemessenen Pulverdiagramme (RT und TT) mit dem simulierten Pulverdiagramm konnte gezeigt werden, dass das Pulver und die erhaltenen Kristalle bei den vermessenen Temperaturen in der gleichen Modifikation vorliegen.

### 3.4 Darstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot (\text{Benzo-15-Krone-5})$ (4)

Zu einer Suspension aus Lithiumborhydrid (0.02 g, 0.9 mmol) und 20 mL Tetrahydrofuran wird eine Lösung aus 0.25 g (0.9 mmol) Benzo-15-Krone-5 in 10 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Beim Zutropfen fällt ein farbloser Niederschlag aus, der in der Siedehitze löslich ist. Der Reaktionsansatz wird in der Siedehitze über eine G4-Fritte filtriert und das Produkt mittels *n*-Hexan ausgefällt. Anschließend wird das Pulver dreimal mit *n*-Hexan gewaschen und mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Kristallzüchtung:** Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung [ $\text{LiBH}_4(\text{Benzo-15-Krone-5})$ ].

**Ausbeute:** Es wurden 0.16 g (0.6 mmol)  $\text{LiBH}_4 \cdot (\text{Benzo-15-Krone-5})$  erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 62 %, bezogen auf das eingesetzte Lithiumborhydrid.

**Charakterisierung:**  $\text{LiBH}_4 \cdot (\text{Benzo-15-Krone-5})$  ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, schlecht löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , Toluol und Benzol, unlöslich in *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 145 °C

## C Experimenteller Teil

**Summenformel:**  $C_{14}H_{24}BLiO_5$

**Molare Masse:** 290.19 g/mol

**Elementaranalyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	58.0	8.3	27.6
gefunden [%]	57.9	8.1	n. b.

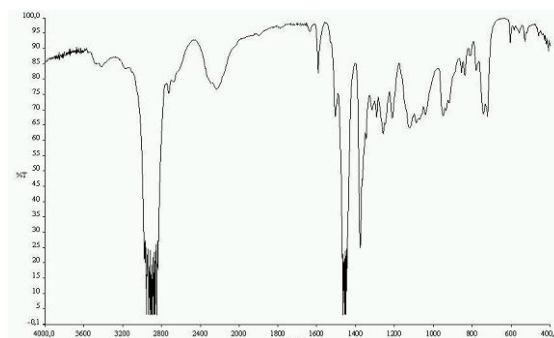


Abbildung 90: IR-Spektrum von  $LiBH_4 \cdot (Benzo-15-Krone-5)$  in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] 2286, 2226, 1594, 1505, 1357, 1317, 1292, 1256, 1213, 1120, 948, 745

**$^1H$ -NMR (200 MHz, THF- $d_8$ )<sup>1</sup>:**  $\delta$  [ppm] 6.90 - 6.85 (m, 4 H, (A) CH-Gruppe); 4.08 (t, 4 H, (B)  $CH_2$ -Gruppe); 3.86 (t, 4 H, (C)  $CH_2$ -Gruppe); 3.69-3.67 (m, 8 H, (D)  $CH_2$ -Gruppe); -0.45 (q, 4 H,  $BH_4$ ,  $^1J(^{11}B^1H) = 81$  Hz)

**$^{13}C$ -NMR (200 MHz, THF- $d_8$ )<sup>2</sup>:**  $\delta$  [ppm] 150.7 (C1, Benzo-15-Krone-5); 122.6 (C2, Benzo-15-Krone-5); 115.2 (C3, Benzo-15-Krone-5); 72.5 (C4, Benzo-15-Krone-5); 71.0 (C5, Benzo-15-Krone-5); 70.3 (C6, Benzo-15-Krone-5); 68.1 (C7, Benzo-15-Krone-5)

**Pulverröntgendiffraktogramm:** Durch Vergleich der gemessenen Pulverdiagramme (RT und TT) mit dem simulierten Pulverdiagramm konnte gezeigt werden, dass das Pulver und die erhaltenen Kristalle bei diesen Temperaturen in der gleichen Modifikation vorliegen.

### 3.5 Darstellung von $NaBH_4 \cdot (12-Krone-4)$ (5)

0.09 g (2.4 mmol) Natriumborhydrid werden mit 20 mL Tetrahydrofuran aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension werden 0.39 mL (0.43 g, 2.4 mmol) 12-Krone-4 langsam zutropft. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** Es wurden 0.35 g (1.6 mmol)  $NaBH_4 \cdot (12-Krone-4)$  erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 69 %, bezogen auf das eingesetzte Natriumborhydrid.

**Charakterisierung:**  $NaBH_4 \cdot (12-Krone-4)$  ist ein farbloser Feststoff.

<sup>1</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 84 auf Seite 95.

<sup>2</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 85 auf Seite 95.

## C Experimenteller Teil

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, schlecht löslich in Et<sub>2</sub>O, Toluol und Benzol, unlöslich in *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 216 °C (Zersetzung)

**Summenformel:** C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>BNaO<sub>4</sub>

**Molare Masse:** 214.14 g/mol

**Elementar-Analyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	44.8	9.4	29.9
gefunden [%]	42.6	7.5	n. b.

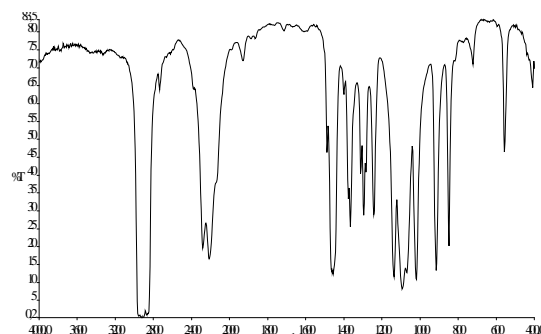


Abbildung 91: IR-Spektrum von NaBH<sub>4</sub> · (12-Krone-4) in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 2282, 2216, 1366, 1296, 1242, 1137, 1093, 1020, 915, 849

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>):**  $\delta$  [ppm] 3.70 (s, 16 H, CH<sub>2</sub>-Gruppe); -0.33 (q, 4 H, BH<sub>4</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B<sup>1</sup>H) = 81 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>):**  $\delta$  [ppm] 67.9 (12-Krone-4)

### 3.6 Darstellung von NaBH<sub>4</sub> · 2 (Benzo-12-Krone-4) (6)

0.02 g (0.5 mmol) Natriumborhydrid werden mit 20 mL Tetrahydrofuran aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension wird eine Lösung aus 10 mL Tetrahydrofuran und Benzo-12-Krone-4 (0.25 g, 1.1 mmol) zugetropft. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, filtriert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Kristallzüchtung:** Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Diese haben die Zusammensetzung [Na(Benzo-12-Krone-4)<sub>2</sub>][BH<sub>4</sub>].

**Ausbeute:** Es wurden 0.19 g (0.4 mmol) NaBH<sub>4</sub> · 2 (Benzo-12-Krone-4) erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 74 %, bezogen auf das eingesetzte Natriumborhydrid.

**Charakterisierung:** NaBH<sub>4</sub> · 2 (Benzo-12-Krone-4) ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, schlecht löslich in Et<sub>2</sub>O, Toluol und Benzol, unlöslich in *n*-Hexan

## C Experimenteller Teil

**Schmelzpunkt:** 127 °C (Zersetzung)

**Summenformel:** C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>BNaO<sub>8</sub>

**Molare Masse:** 486.24 g/mol

**Elementaranalyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	59.2	7.5	26.3
gefunden [%]	59.0	7.5	n. b.

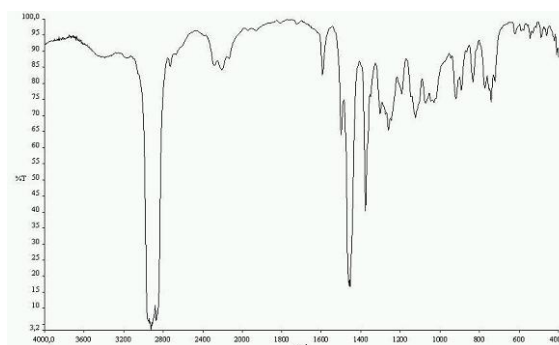


Abbildung 92: IR-Spektrum von NaBH<sub>4</sub> · 2 (Benzo-12-Krone-4) in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 2286, 2207, 2134, 1595, 1499, 1303, 1261, 1125, 1074, 1032, 921

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>)<sup>1</sup>:**  $\delta$  [ppm] 7.05 - 7.00 (m, 4 H, (A + B) CH-Gruppe); 4.21 (t, 4 H, (C) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 3.89 (t, 4 H, (D) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 3.82 (t, 4 H, (E) CH<sub>2</sub>-Gruppe); -0.40 (q, 4 H, BH<sub>4</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B<sup>1</sup>H) = 81 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>)<sup>2</sup>:**  $\delta$  [ppm] 152.6 (C1, Benzo-12-Krone-4); 123.7 (C2, Benzo-12-Krone-4); 119.5 (C3, Benzo-12-Krone-4); 73.5 (C4, Benzo-12-Krone-4); 72.9 (C5, Benzo-12-Krone-4); 71.3 (C6, Benzo-12-Krone-4)

**Pulverröntgendiffraktogramm:** Durch Vergleich der gemessenen Pulverdiagramme (RT und TT) mit dem simulierten Pulverdiagramm konnte gezeigt werden, dass die gemessenen Diffraktogramme nicht mit dem simulierten Diffraktogramm übereinstimmen. Da das Pulver und die erhaltenen Kristalle die gleiche chemische Zusammensetzung haben, kann davon ausgegangen werden, dass unterschiedliche Modifikationen vorliegen.

### 3.7 Darstellung von NaBH<sub>4</sub> · (15-Krone-5) (7)

0.08 g (2.0 mmol) Natriumborhydrid werden mit 20 mL Tetrahydrofuran aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension werden 0.4 mL (0.44 g, 2.0 mol) 15-Krone-5 langsam zutropft. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

<sup>1</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 84 auf Seite 95.

<sup>2</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 85 auf Seite 95.

## C Experimenteller Teil

**Kristallzüchtung:** Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung  $[\text{NaBH}_4(15\text{-Krone-5})]$ .

**Ausbeute:** Es wurden 0.21 g (0.9 mmol)  $\text{NaBH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$  erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 39 %, bezogen auf das eingesetzte Natriumborhydrid.

**Charakterisierung:**  $\text{NaBH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$  ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, unlöslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , Toluol, Benzol und *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 165 °C

**Summenformel:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BNaO}_5$

**Molare Masse:** 258.16 g/mol

**Elementaranalyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	46.5	9.4	31.0
gefunden [%]	46.8	9.7	n. b.

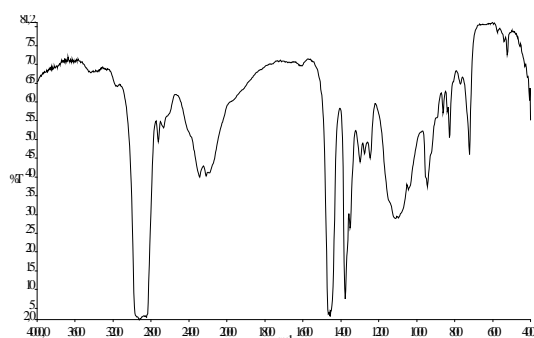


Abbildung 93: IR-Spektrum von  $\text{NaBH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$  in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2289, 2221, 2202, 1351, 1299, 1246, 1113, 1090, 944, 723

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):**  $\delta$  [ppm] 3.69 (s, 20 H,  $\text{CH}_2$ -Gruppe); -0.64 (q, 4 H,  $\text{BH}_4$ ,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 81$  Hz)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):**  $\delta$  [ppm] 72.4 (15-Krone-5)

**Pulverröntgendiffraktogramm:** Durch Vergleich der gemessenen Pulverdiagramme (RT und TT) mit dem simulierten Pulverdiagramm konnte gezeigt werden, dass die gemessenen Diffraktogramme nicht mit dem simulierten Diffraktogramm übereinstimmen. Da das Pulver und die erhaltenen Kristalle die gleiche chemische Zusammensetzung haben, kann davon ausgegangen werden, dass unterschiedliche Modifikationen vorliegen.

### 3.8 Darstellung von $\text{NaBH}_4 \cdot (\text{Benzo-15-Krone-5})$ (8)

Zu einer Suspension aus Natriumborhydrid (0.07 g, 1.8 mmol) und 20 mL Tetrahydrofuran wird eine Lösung aus 0.47 g (1.8 mmol) Benzo-15-Krone-5 und 15 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt und über

## C Experimenteller Teil

eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Kristallzüchtung:** Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung [NaBH<sub>4</sub>(Benzo-15-Krone-5)].

**Ausbeute:** Es wurden 0.36 g (1.2 mmol) NaBH<sub>4</sub> · (Benzo-15-Krone-5) erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 64 %, bezogen auf das eingesetzte Natriumborhydrid.

**Charakterisierung:** NaBH<sub>4</sub> · (Benzo-15-Krone-5) ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, unlöslich in Toluol, Benzol und *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 169 °C

**Summenformel:** C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>BNaO<sub>5</sub>

**Molare Masse:** 306.16 g/mol

**Elementar-Analyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	54.9	7.9	26.1
gefunden [%]	54.2	8.1	n. b.

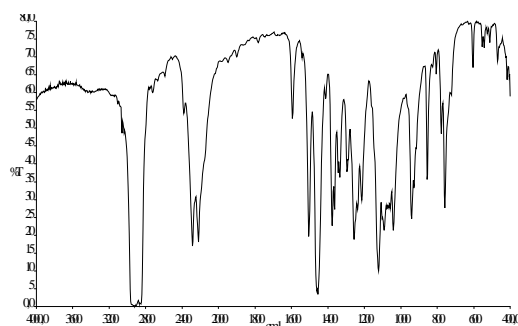


Abbildung 94: IR-Spektrum von NaBH<sub>4</sub> · (Benzo-15-Krone-5) in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 2382, 2287, 2222, 1595, 1504, 1364, 1295, 1257, 1238, 1123, 1092, 1042

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>):**  $\delta$  [ppm] 6.63 - 6.62 (m, 4 H, (A) CH-Gruppe); 3.82 (t, 4 H, (B) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 3.62 (t, 4 H, (C) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 3.45 - 3.42 (m, 8 H, (D) CH<sub>2</sub>-Gruppe); -0.29 (q, 4 H, BH<sub>4</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B<sup>1</sup>H) = 81 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>):**  $\delta$  [ppm] 151.0 (C1, Benzo-15-Krone-5); 122.3 (C2, Benzo-15-Krone-5); 115.3 (C3, Benzo-15-Krone-5); 72.8 (C4, Benzo-15-Krone-5); 72.3 (C5, Benzo-15-Krone-5); 71.1 (C6, Benzo-15-Krone-5); 70.5 (C7, Benzo-15-Krone-5)

**Pulverröntgendiffraktogramm:** Durch Vergleich der gemessenen Pulverdiagramme (RT und TT) mit dem simulierten Pulverdiagramm konnte gezeigt werden, dass die gemessenen Diffraktogramme nicht mit dem simulierten Diffraktogramm übereinstimmen. Da das Pulver und die erhaltenen Kristalle die gleiche chemische Zusammen-

<sup>1</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 84 auf Seite 95.

<sup>2</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 85 auf Seite 95.

## C Experimenteller Teil

setzung haben, kann davon ausgegangen werden, dass sie in verschiedenen Modifikationen vorliegen.

### 3.9 Darstellung von $\text{NaBH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$ (9)

0.03 g (0.8 mmol) Natriumborhydrid werden mit 20 mL Tetrahydrofuran aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension wird eine Lösung aus 0.21 g (0.8 mmol) 18-Krone-6 und 10 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** Es wurden 0.18 g (0.6 mmol)  $\text{NaBH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$  erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 75 %, bezogen auf das eingesetzte Natriumborhydrid.

**Charakterisierung:**  $\text{NaBH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$  ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, schlecht löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , Toluol und Benzol, unlöslich in *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 173 °C

**Summenformel:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BNaO}_6$

**Molare Masse:** 302.19 g/mol

**Elementaranalyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	47.7	9.3	31.8
gefunden [%]	47.8	9.7	n. b.

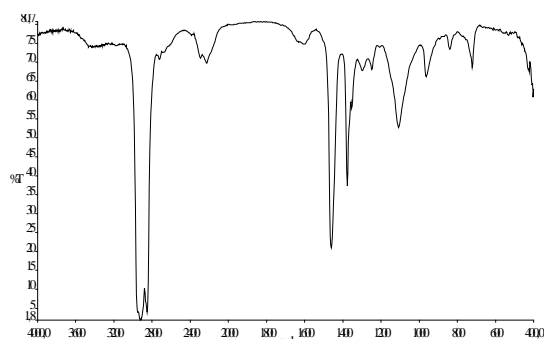


Abbildung 95: IR-Spektrum von  $\text{NaBH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$  in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2292, 2228, 1353, 1299, 1249, 1108, 964, 722

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):**  $\delta$  [ppm] 3.74 (s, 24 H,  $\text{CH}_2$ -Gruppe); -0.33 (q, 4 H,  $\text{BH}_4$ ,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 81$  Hz)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):**  $\delta$  [ppm] 71.3 (18-Krone-6)

**Pulverröntgendiffraktogramm:** Durch Vergleich der gemessenen Pulverdiagramme (RT und TT) konnte gezeigt werden, dass bei diesen Temperaturen nur eine Modifikation vorliegt. Vergleicht man die gemessenen Pulverdiagramme mit dem

## C Experimenteller Teil

simulierten Diffraktogramm, so sind Unterschiede aufgrund verschiedener Zusammensetzung zuerkennen.

**Kristallzüchtung:** Durch Übersichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten keine geeigneten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Durch Umkristallisation des isolierten Pulvers in Toluol konnten geeignete Kristalle gezüchtet werden, welche die Zusammensetzung  $[\text{NaBH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]$  (**9a**) haben.

### 3.10 Darstellung von $\text{NaBH}_4 \cdot (\text{Benzo-18-Krone-6}) \cdot \text{THF}$ (**10**)

Zu einer Suspension aus Natriumborhydrid (0.04 g, 1.1 mmol) und 20 mL Tetrahydrofuran wird eine Lösung aus 0.33 g (1.1 mmol) Benzo-18-Krone-6 und 10 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Kristallzüchtung:** Durch Übersichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung  $[\text{NaBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})(\text{thf})]$ .

**Ausbeute:** Es wurden 0.29 g (0.7 mmol)  $\text{NaBH}_4 \cdot (\text{Benzo-18-Krone-6}) \cdot \text{THF}$  erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 66 %, bezogen auf das eingesetzte Natriumborhydrid.

**Charakterisierung:**  $\text{NaBH}_4 \cdot (\text{Benzo-18-Krone-6}) \cdot \text{THF}$  ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, schlecht löslich in Toluol und Benzol, unlöslich in *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 175 °C

**Summenformel:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{BNaO}_7$

**Molare Masse:** 422.25 g/mol

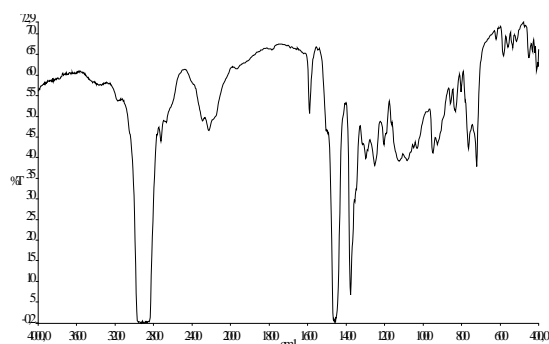


Abbildung 96: IR-Spektrum von  $\text{NaBH}_4 \cdot (\text{Benzo-18-Krone-6}) \cdot \text{THF}$  in Nujol



## C Experimenteller Teil

### Elementaranalyse:

	C	H	O
berechnet [%]	56.8	8.6	26.5
gefunden [%]	55.5	7.7	n. b.

**IR (Nujol):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2294, 2227, 1591, 1298, 1253, 1127, 1084, 950, 766, 723

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_6$ )<sup>1</sup>:**  $\delta$  [ppm] 7.00 - 6.92 (m, 4 H, (A) CH-Gruppe); 4.19 (t, 4 H, (B) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 3.98 (t, 4 H, (C) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 3.81 (t, 4 H, (D) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 3.80 (t, 4 H, (E) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 3.73 (s, 4 H, (F) CH<sub>2</sub>-Gruppe); -0.14 (q, 4 H, BH<sub>4</sub>,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 81$  Hz)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_6$ )<sup>2</sup>:**  $\delta$  [ppm] 150.8 (C1, Benzo-18-Krone-6); 122.3 (C2, Benzo-18-Krone-6); 115.5 (C3, Benzo-18-Krone-6); 72.0 (C4, Benzo-18-Krone-6); 71.8 (C5, Benzo-18-Krone-6); 71.7 (C6, Benzo-18-Krone-6); 70.7 (C7, Benzo-18-Krone-6); 70.3 (C8, Benzo-18-Krone-6)

**Pulverröntgendiffraktogramm:** Durch Vergleich der gemessenen Pulverdiagramme (RT und TT) mit dem simulierten Pulverdiagramm konnte gezeigt werden, dass die gemessenen Diffraktogramme nicht mit dem simulierten Diffraktogramm übereinstimmen. Da das Pulver und die erhaltenen Kristalle die gleiche chemische Zusammensetzung haben, kann davon ausgegangen werden, dass sie in unterschiedlichen Modifikationen vorliegen.

### 3.11 Darstellung von KBH<sub>4</sub> · (18-Krone-6) (11)

0.16 g (3.0 mmol) Kaliumborhydrid werden mit 10 mL Tetrahydrofuran aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension wird eine Lösung aus 0.78 g (3.0 mmol) 18-Krone-6 und 10 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Bei Zugabe von 18-Krone-6 fällt sofort ein farbloser Feststoff aus. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt, noch weitere 10 mL Tetrahydrofuran zugegeben und wiederum zum Sieden erhitzt. Der Reaktionsansatz wird über eine G4-Fritte abfiltriert und mit *n*-Hexan aus dem Filtrat das Produkt ausgefällt. Das Pulver wird nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

<sup>1</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 84 auf Seite 95.

<sup>2</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 85 auf Seite 95.

## C Experimenteller Teil

**Kristallzüchtung:** Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten keine Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Erhitzen einer gesättigten THF-Lösung der Substanz für mehrere Tage unter Rückfluß (55 °C) erhalten werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung [KBH<sub>4</sub>(18-Krone-6)].

**Ausbeute:** Es wurden 0.64 g (2.0 mmol) KBH<sub>4</sub> · (18-Krone-6) erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 68 %, bezogen auf das eingesetzte KBH<sub>4</sub>.

**Charakterisierung:** KBH<sub>4</sub> · (18-Krone-6) ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, unlöslich in Et<sub>2</sub>O, Toluol, Benzol und *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 293 °C (Zersetzung)

**Summenformel:** C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>BKO<sub>6</sub>

**Molare Masse:** 318.16 g/mol

### Elementar-Analyse:

	C	H	O
berechnet [%]	45.3	8.9	30.2
gefunden [%]	42.2	8.7	n. b.

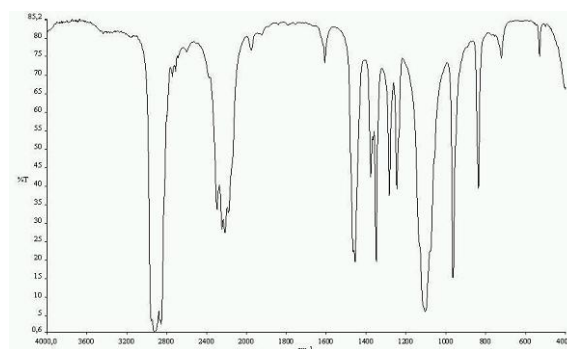


Abbildung 97: IR-Spektrum von KBH<sub>4</sub> · (18-Krone-6) in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 2296, 2245, 2216, 2178, 1607, 1350, 1284, 1247, 1103, 965

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>):**  $\delta$  [ppm]: 3.73 (s, 24 H, CH<sub>2</sub>-Gruppe); - 0.15 (q, 4 H, BH<sub>4</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B<sup>1</sup>H) = 81 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>):**  $\delta$  [ppm]: 68.6 (18-Krone-6)

**Pulverröntgendiffraktogramm:** Die gemessenen Pulverdiagramme (RT und TT) stimmen mit dem simulierten Pulverdiagramm überein. Daraus kann geschlossen werden, dass die Kristalle und die Pulver bei diesen Temperaturen die gleiche Modifikation aufweisen.

## C Experimenteller Teil

### 3.12 Darstellung von $\text{KBH}_4 \cdot (\text{Benzo-18-Krone-6})$ (12)

0.22 g (4.1 mmol) Kaliumborhydrid werden mit 20 mL Tetrahydrofuran aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension wird eine Lösung aus 1.25 g (4.1 mmol) Benzo-18-Krone-6 und 20 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt und die klare Lösung über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Kristallzüchtung:** Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten keine geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch mehrtägiges Erhitzen (55 °C) erhalten werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung  $[\text{KBH}_4(\text{Benzo-18-Krone-6})]$ .

**Ausbeute:** Es wurden 1.02 g (2.8 mmol)  $\text{KBH}_4 \cdot (\text{Benzo-18-Krone-6})$  erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 69 %, bezogen auf das eingesetzte  $\text{KBH}_4$ .

**Charakterisierung:**  $\text{KBH}_4 \cdot (\text{Benzo-18-Krone-6})$  ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, unlöslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , Toluol und Benzol und *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 210 °C (Zersetzung)

**Summenformel:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{BKO}_6$

**Molare Masse:** 366.16 g/mol

**Elementar-Analyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	52.4	7.7	26.2
gefunden [%]	51.4	8.2	n. b.

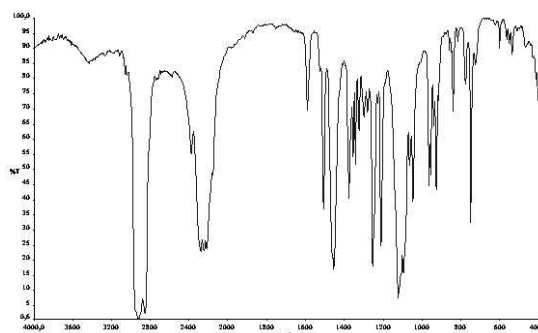


Abbildung 98: IR-Spektrum von  $\text{KBH}_4 \cdot (\text{Benzo-18-Krone-6})$  in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 2377, 2280, 2245, 2217, 1591, 1508, 1356, 1254, 1211, 1123, 1096, 1046, 955, 927, 749

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):**  $\delta$  [ppm]: 7.01 - 6.97 (m, 4 H, (A) CH-Gruppe); 4.18 (t, 4 H, (B)  $\text{CH}_2$ -Gruppe); 3.98 (t, 4 H, (C)  $\text{CH}_2$ -Gruppe); 3.82 (t, 4 H, (D)  $\text{CH}_2$ -Gruppe); 3.80

<sup>1</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 84 auf Seite 95.

## C Experimenteller Teil

(t, 4 H, (E) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 3.69 (s, 4 H, (F) CH<sub>2</sub>-Gruppe); -0.14 (q, 4 H, BH<sub>4</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B<sup>1</sup>H) = 81 Hz)

<sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>)<sup>1</sup>: δ [ppm]: 149.3 (C1, Benzo-18-Krone-6); 122.1 (C2, Benzo-18-Krone-6); 115.3 (C3, Benzo-18-Krone-6); 72.0 (C4, Benzo-18-Krone-6); 72.4 (C5, Benzo-18-Krone-6); 71.3 (C6, Benzo-18-Krone-6); 70.7 (C7, Benzo-18-Krone-6); 68.7 (C8, Benzo-18-Krone-6)

**Pulverröntgendiffraktogramm:** Durch Vergleich der gemessenen Pulverdiagramme (RT und TT) mit dem simulierten Pulverdiagramm konnte gezeigt werden, dass das Pulver und die erhaltenen Kristalle bei diesen Temperaturen in der gleichen Modifikation vorliegen.

### 3.13 Darstellung von LiAlH<sub>4</sub> · 2 (Benzo-12-Krone-4) (13)

Lithiumaluminiumhydrid (0.03 g, 0.8 mmol) wird in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst, wobei eine leichte Erwärmung festzustellen ist, und über eine G4-Fritte filtriert. Zum Filtrat wird eine Lösung aus 10 mL Tetrahydrofuran und 0.30 g Benzo-12-Krone-4 (1.3 mmol) zugetropft. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Kristallzüchtung:** Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung [Li(Benzo-12-Krone-4)<sub>2</sub>][AlH<sub>4</sub>].

**Ausbeute:** Es wurden 0.34 g (0.7 mmol) LiAlH<sub>4</sub> · 2 (Benzo-12-Krone-4) erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 89 %, bezogen auf das eingesetzte LiAlH<sub>4</sub>.

**Charakterisierung:** LiAlH<sub>4</sub> · 2 (Benzo-12-Krone-4) ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, schlecht löslich in Et<sub>2</sub>O, Toluol und Benzol, unlöslich in *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 290 °C (Zersetzung)

**Summenformel:** C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>AlLiO<sub>8</sub>

**Molare Masse:** 486.24 g/mol

---

<sup>1</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 85 auf Seite 95.

## C Experimenteller Teil

### Elementar-Analyse:

	C	H	O
berechnet [%]	59.2	7.5	26.3
gefunden [%]	57.8	7.3	n. b.

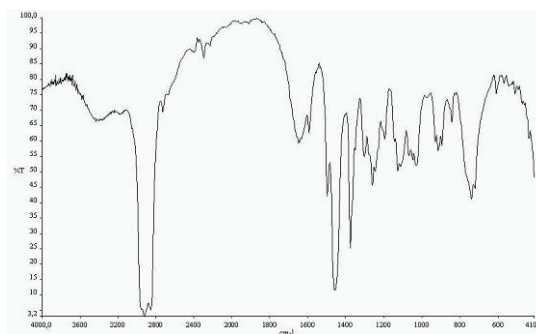


Abbildung 99: IR-Spektrum von  $\text{LiAlH}_4 \cdot 2$  (Benzo-12-Krone-4) in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 1651, 1595, 1499, 1305, 1262, 1128, 1050, 1031, 917, 897

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ )<sup>1</sup>:**  $\delta$  [ppm] 7.05 - 6.99 (m, 4 H, (A + B) CH-Gruppe); 4.23 (t, 4 H, (C)  $\text{CH}_2$ -Gruppe); 3.90 - 3.88 (m, 8 H, (D + E)  $\text{CH}_2$ -Gruppe); 0.26 (s, 4 H,  $\text{AlH}_4$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ )<sup>2</sup>:**  $\delta$  [ppm] 152.4 (C1, Benzo-12-Krone-4); 123.6 (C2, Benzo-12-Krone-4); 119.4 (C3, Benzo-12-Krone-4); 73.5 (C4, Benzo-12-Krone-4); 73.0 (C5, Benzo-12-Krone-4); 71.3 (C6, Benzo-12-Krone-4)

**Pulverröntgendiffraktogramm:** Durch Vergleich der gemessenen Pulverdiagramme (RT und TT) mit dem simulierten Pulverdiagramm konnte gezeigt werden, dass die gemessenen Diffraktogramme nicht mit dem simulierten Diffraktogramm übereinstimmen. Da das Pulver und die erhaltenen Kristalle die gleiche chemische Zusammensetzung haben, kann davon ausgegangen werden, dass sie in verschiedenen Modifikationen vorliegen

### 3.14 Darstellung von $\text{LiAlH}_4 \cdot$ (15-Krone-5) (14)

0.06 g (1.6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid werden in 15 mL Tetrahydrofuran gelöst und zu dieser Lösung wird langsam 0.31 mL (0.03 g, 1.6 mmol) 15-Krone-5 zugetropft. Es fällt sofort ein farbloser Feststoff aus. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt, wobei sich der Niederschlag nicht auflöst. Das farblose Pulver wird über eine G4-Fritte filtriert, nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

<sup>1</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 84 auf Seite 95.

<sup>2</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 85 auf Seite 95.

## C Experimenteller Teil

**Ausbeute:** Es wurden 0.27 g (1.1 mmol)  $\text{LiAlH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$  erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 66 %, bezogen auf das eingesetzte  $\text{LiAlH}_4$ .

**Charakterisierung:**  $\text{LiAlH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$  ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, schlecht löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , Toluol und Benzol, unlöslich in *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 219.5 °C (Zersetzung)

**Summenformel:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{AlLiO}_5$

**Molare Masse:** 258.16 g/mol

**Elementaranalyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	46.5	9.4	31.0
gefunden [%]	44.8	8.4	n. b.

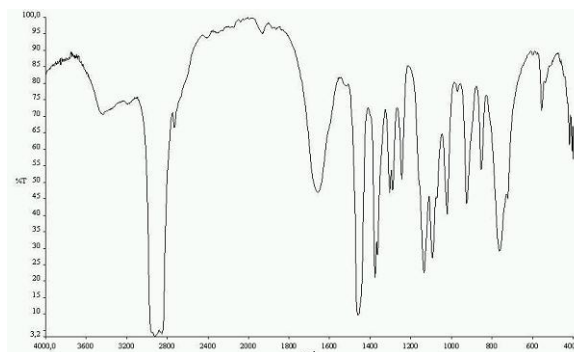


Abbildung 100: IR-Spektrum von  $\text{LiAlH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$  in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 1651, 1354, 1292, 1247, 1131, 1047, 942, 725

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):**  $\delta$  [ppm] 3.58 (s, 20 H,  $\text{CH}_2$ -Gruppe); 0.50 (s, 4 H,  $\text{AlH}_4$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):**  $\delta$  [ppm] 68.9 (15-Krone-5)

### 3.15 Darstellung von $\text{LiAlH}_4 \cdot 0.5$ (Benzo-15-Krone-5) (15)

0.10 g (2.6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid werden in 10 mL Tetrahydrofuran gelöst und zu dieser Lösung wird langsam eine Lösung aus 0.70 g (2.6 mmol) Benzo-15-Krone-5 in 10 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Es fällt sofort ein farbloser Feststoff aus. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt, wobei sich der Niederschlag nicht auflöst. Das farblose Pulver wird über eine G4-Fritte filtriert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** Es wurden 0.20 g (0.6 mmol)  $\text{LiAlH}_4 \cdot 0.5$  (Benzo-15-Krone-5) erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 22 %, bezogen auf  $\text{LiAlH}_4$ .

**Charakterisierung:**  $\text{LiAlH}_4 \cdot 0.5$  (Benzo-15-Krone-5) ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, schlecht löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , Toluol und Benzol, unlöslich in *n*-Hexan

## C Experimenteller Teil

**Schmelzpunkt:** 227 °C (Zersetzung)

**Summenformel:** C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>AlLiO<sub>2,5</sub>

**Molare Masse:** 344.19 g/mol

**Elementar-Analyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	48.8	8.2	23.2
gefunden [%]	48.6	6.2	n. b.

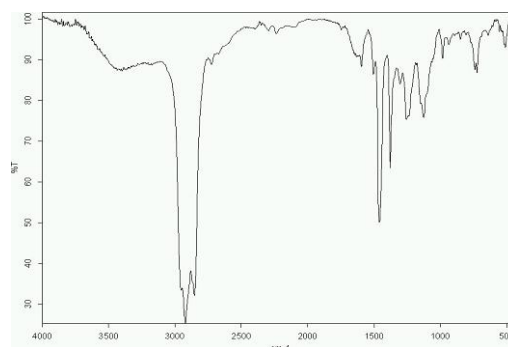


Abbildung 101: IR-Spektrum von LiAlH<sub>4</sub> · 0.5 (Benzo-15-Krone-5) in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 1594, 1504, 1303, 1256, 1126, 1063, 982, 722

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)<sup>1</sup>:**  $\delta$  [ppm] 7.23 - 7.08 (m, 4 H, (A) CH-Gruppe); 4.42 (t, 4 H, (B) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 4.11 (t, 4 H, (C) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 3.95 - 3.85 (m, 8 H, (D) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 1.19 (s, 4 H, AlH<sub>4</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)<sup>2</sup>:**  $\delta$  [ppm] 148.0 (C1, Benzo-15-Krone-5); 116.6 (C2, Benzo-15-Krone-5); 110.4 (C3, Benzo-15-Krone-5); 69.9 (C4, Benzo-15-Krone-5); 69.3 (C5, Benzo-15-Krone-5); 68.2 (C6, Benzo-15-Krone-5); 68.0 (C7, Benzo-15-Krone-5)

### 3.16 Darstellung von LiAlH<sub>4</sub> · (18-Krone-6) (16)

0.05 g (1.3 mmol) Lithiumaluminiumhydrid werden in 10 mL Tetrahydrofuran gelöst und zu dieser Lösung wird langsam eine Lösung aus 0.33 g (1.3 mmol) 18-Krone-6 in 5 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** Es wurden 0.30 g (1.0 mmol) LiAlH<sub>4</sub> · (18-Krone-6) erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 76 %, bezogen auf die eingesetzte Krone.

**Charakterisierung:** LiAlH<sub>4</sub> · (18-Krone-6) ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, schlecht löslich in Et<sub>2</sub>O, Toluol und Benzol, unlöslich in *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 226 °C (Zersetzung)

<sup>1</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 84 auf Seite 95.

<sup>2</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 85 auf Seite 95.

## C Experimenteller Teil

**Summenformel:**  $C_{12}H_{28}AlLiO_6$

**Molare Masse:** 302.19 g/mol

**Elementaranalyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	47.7	9.3	31.8
gefunden [%]	45.2	8.5	n. b.

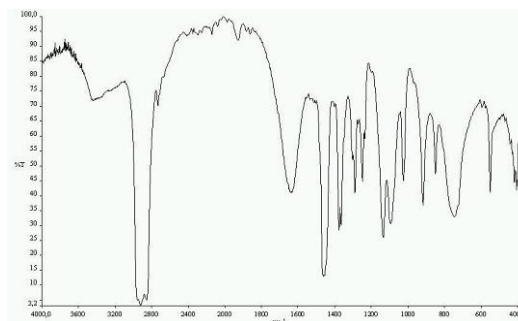


Abbildung 102: IR-Spektrum von  $LiAlH_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$  in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] 1635, 1366, 1290, 1250, 1136, 1096, 919, 749

**$^1H$ -NMR (200 MHz, THF- $d_8$ ):**  $\delta$  [ppm] 3.61 (s, 24 H,  $CH_2$ -Gruppe); 0.11 (s, 4 H,  $AlH_4$ )

**$^{13}C$ -NMR (200 MHz, THF- $d_8$ ):**  $\delta$  [ppm] 71.6 (18-Krone-6)

### 3.17 Darstellung von $NaAlH_4 \cdot 2$ (12-Krone-4) (17)

Natriumaluminiumhydrid (0.07 g, 1.3 mmol) wird in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst. Langsam werden 0.47 g 12-Krone-4 (0.52 mL, 3.0 mmol) in die  $NaAlH_4$ /THF-Lösung getropft, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt, wobei der Feststoff in Lösung geht, und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Kristallzüchtung:** Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung  $[Na(12\text{-Krone-4})_2][AlH_4]$ .

**Ausbeute:** Es konnten 0.25 g (0.6 mmol)  $NaAlH_4 \cdot 2$  (12-Krone-4) erhalten werden. Dieses entspricht einer Ausbeute von 47 %, bezogen auf das eingesetzte  $NaAlH_4$ .

**Charakterisierung:**  $NaAlH_4 \cdot 2$  (12-Krone-4) ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, schlecht löslich in  $Et_2O$ , Toluol und Benzol, unlöslich in *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 238 °C (Zersetzung)

**Summenformel:**  $C_{16}H_{36}AlNaO_8$

**Molare Masse:** 406.21 g/mol



## C Experimenteller Teil

### Elementaranalyse:

	C	H	O
berechnet [%]	47.3	8.9	31.5
gefunden [%]	45.6	7.9	n. b.

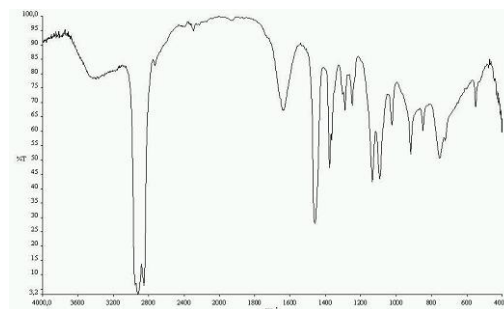


Abbildung 103: IR-Spektrum von  $\text{NaAlH}_4 \cdot 2$  (12-Krone-4) in Nujol

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 1641, 1366, 1290, 1249, 1136, 1094, 1025, 919

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.68 (s, 16 H,  $\text{CH}_2$ -Gruppe); 0.21 (s, 4 H,  $\text{AlH}_4$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  [ppm] 65.0 (12-Krone-4)

### 3.18 Darstellung von $\text{NaAlH}_4 \cdot 2$ (Benzo-12-Krone-4) (18)

Natriumaluminiumhydrid (0.05 g, 0.9 mmol) wird in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst. Vorsichtig wird 0.45 g (2.0 mmol) Benzo-12-Krone-4, gelöst in 10 mL Tetrahydrofuran, zugegeben. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Kristallzüchtung:** Durch Übersichten einer gesättigten THF-Lösung mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung  $[\text{Na}(\text{Benzo-12-Krone-4})_2][\text{AlH}_4]$ .

**Ausbeute:** Es wurden 0.43 g (0.9 mmol) des Pulvers erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 92 %, bezogen auf das eingesetzte  $\text{NaAlH}_4$ .

**Charakterisierung:**  $\text{NaAlH}_4 \cdot 2$  (Benzo-12-Krone-4) ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, schlecht löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , Toluol und Benzol, unlöslich in *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 162 °C (Zersetzung)

**Summenformel:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{AlNaO}_8$

**Molare Masse:** 502.21 g/mol

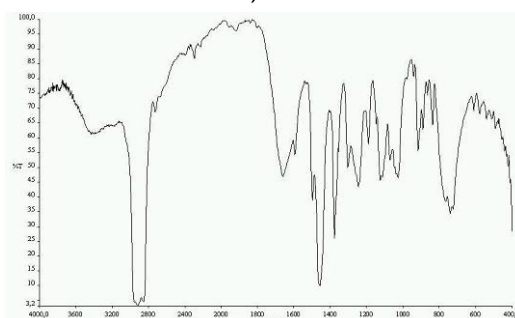


Abbildung 104: IR-Spektrum von  $\text{NaAlH}_4 \cdot 2$  (Benzo-12-Krone-4) in Nujol

## C Experimenteller Teil

### Elementaranalyse:

	C	H	O
berechnet [%]	57.3	7.2	25.5
gefunden [%]	56.7	7.1	n. b.

**IR (Nujol):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 1661, 1595, 1499, 1246, 1190, 1125, 1029, 917, 741

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ )<sup>1</sup>:**  $\delta$  [ppm] 7.08 - 7.02 (m, 4 H, (A + B) CH-Gruppe); 4.25 (t, 4 H, (C) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 3.90 - 3.82 (m, 8 H, (D) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 1.84 (s, 4 H, AlH<sub>4</sub>)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ )<sup>2</sup>:**  $\delta$  [ppm] 151.4 (C1, Benzo-12-Krone-4); 124.1 (C2, Benzo-12-Krone-4); 119.7 (C3, Benzo-12-Krone-4); 73.5 (C4, Benzo-12-Krone-4); 72.5 (C5, Benzo-12-Krone-4); 71.1 (C6, Benzo-12-Krone-4)

**Pulverröntgendiffraktogramm:** Durch Vergleich der gemessenen Pulverdiagramme (RT und TT) mit dem simulierten Pulverdiagramm konnte gezeigt werden, dass die gemessenen Diffraktogramme nicht mit dem simulierten Diffraktogramm übereinstimmen. Da das Pulver und die erhaltenen Kristalle die gleiche chemische Zusammensetzung haben, kann davon ausgegangen werden, dass sie in verschiedenen Modifikationen vorliegen.

### 3.19 Darstellung von NaAlH<sub>4</sub> · (15-Krone-5) (19)

Natriumaluminiumhydrid (0.03 g, 0.6 mmol) wird in 30 mL Tetrahydrofuran gelöst, wobei eine leichte Erwärmung festzustellen ist, und über eine G4-Fritte filtriert. Vorsichtig werden 1.11 g 15-Krone-5 (1.0 mL, 0.5 mmol) in die NaAlH<sub>4</sub>/THF-Lösung getropft. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Kristallzüchtung:** Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung [NaAlH<sub>4</sub>(15-Krone-5)].

**Ausbeute:** Es wurden 0.10 g (0.4 mmol) NaAlH<sub>4</sub> · (15-Krone-5) erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 67 %, bezogen auf das eingesetzte NaAlH<sub>4</sub>.

<sup>1</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 84 auf Seite 95.

<sup>2</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 85 auf Seite 95.

## C Experimenteller Teil

**Charakterisierung:**  $\text{NaAlH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$  ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, schlecht löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , Toluol und Benzol, unlöslich in *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 221 °C (Zersetzung)

**Summenformel:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{AlNaO}_5$

**Molare Masse:** 274.13 g/mol

**Elementaranalyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	43.8	8.8	29.2
gefunden [%]	43.0	8.4	n. b.

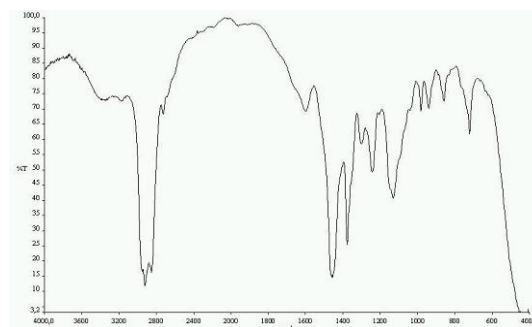


Abbildung 105: IR-Spektrum von  $\text{NaAlH}_4 \cdot (15\text{-Krone-5})$  in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 1601, 1303, 1244, 1132, 941, 722

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ ):**  $\delta$  [ppm] 3.71 (s, 20 H,  $\text{CH}_2$ -Gruppe); 0.18 (s, 4 H,  $\text{AlH}_4$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ ):**  $\delta$  [ppm] 70.0 (15-Krone-5)

### 3.20 Darstellung von $\text{NaAlH}_4 \cdot (\text{Benzo-15-Krone-5}) \cdot \text{THF}$ (20)

Natriumaluminiumhydrid (0.04 g, 0.7 mmol) wird in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst, wobei eine leichte Erwärmung festzustellen ist und über eine G4-Fritte filtriert. Vorsichtig wird eine Lösung aus 0.21 g Benzo-15-Krone-5 (0.8 mmol) und 10 mL Tetrahydrofuran getropft. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Kristallzüchtung:** Durch Übersichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung  $[\text{Na}(\text{Benzo-15-Krone-5})(\text{thf})][\text{AlH}_4]$ .

**Ausbeute:** Es wurden 0.15 g (0.4 mmol) eines Pulvers erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 52 %, bezogen auf das eingesetzte  $\text{NaAlH}_4$ .

**Charakterisierung:**  $\text{NaAlH}_4 \cdot (\text{Benzo-15-Krone-5}) \cdot \text{THF}$  ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, schlecht löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , Toluol und Benzol, unlöslich in *n*-Hexan

## C Experimenteller Teil

**Schmelzpunkt:** 191 °C (Zersetzung)

**Summenformel:** C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>AlNaO<sub>6</sub>

**Molare Masse:** 394.19 g/mol

**Elementaranalyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	54.8	8.2	24.3
gefunden [%]	47.3	5.9	n. b.

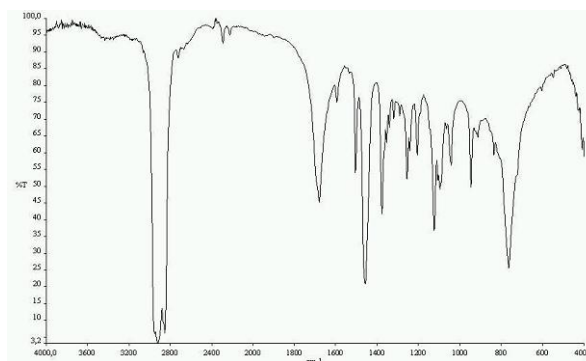


Abbildung 106: IR-Spektrum von NaAlH<sub>4</sub> · (Benzo-15-Krone-5) · THF in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 1681, 1595, 1504, 1256, 1207, 1125, 1108, 1098, 1043, 948

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>)<sup>1</sup>:**  $\delta$  [ppm] 6.86 - 6.83 (m, 4 H, (A) CH-Gruppe); 4.05 (t, 4 H, (B) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 3.83 (t, 4 H, (C) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 3.58 (s, 8 H, (D) CH<sub>2</sub>-Gruppe); 0.12 (s, 4 H, AlH<sub>4</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>)<sup>2</sup>:**  $\delta$  [ppm] 147.7 (C1, Benzo-15-Krone-5); 118.9 (C2, Benzo-15-Krone-5); 112.0 (C3, Benzo-15-Krone-5); 69.5 (C4, Benzo-15-Krone-5); 69.0 (C5, Benzo-15-Krone-5); 67.8 (C6, Benzo-15-Krone-5); 67.2 (C7, Benzo-15-Krone-5)

### 3.21 Darstellung von NaAlH<sub>4</sub> · (18-Krone-6) (21)

0.10 g (1.9 mmol) Natriumaluminiumhydrid werden mit 10 mL Tetrahydrofuran aufgeschlämmt, dabei ist eine Wärmeentwicklung zu erkennen. Zu dieser Suspension wird eine Lösung aus 0.50 g (1.9 mmol) 18-Krone-6 in 10 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Bei Zugabe von 18-Krone-6 fällt sofort ein farbloser flockiger Feststoff aus. Der Reaktionsansatz wird bis zum Sieden erhitzt, noch weitere 10 mL Tetrahydrofuran zugegeben, bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** Es wurden 0.37 g (1.1 mmol) NaAlH<sub>4</sub> · (18-Krone-6) erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 63 %, bezogen auf das eingesetzte NaAlH<sub>4</sub>.

**Charakterisierung:** NaAlH<sub>4</sub> · (18-Krone-6) ist ein farbloser Feststoff.

<sup>1</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 84 auf Seite 95.

<sup>2</sup> Für die Zuordnung siehe Abbildung 85 auf Seite 95.

## C Experimenteller Teil

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, schlecht löslich in Et<sub>2</sub>O, Toluol und Benzol, unlöslich in *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 235 °C (Zersetzung)

**Summenformel:** C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>AlNaO<sub>6</sub>

**Molare Masse:** 318.16 g/mol

**Elementaranalyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	45.3	8.9	30.2
gefunden [%]	44.7	8.5	n. b.

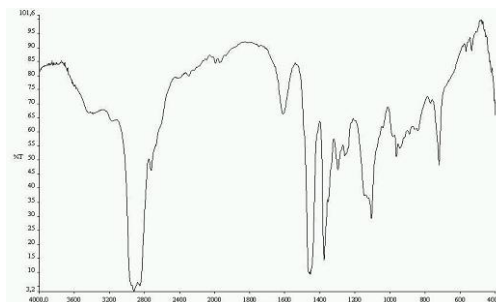


Abbildung 107: IR-Spektrum von NaAlH<sub>4</sub> · (18-Krone-6) in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 1660, 1297, 1254, 1106, 952, 933, 723

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>):**  $\delta$  [ppm] 3.68 (s, 24 H, CH<sub>2</sub>-Gruppe); 0.20 (s, 4 H, AlH<sub>4</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>):**  $\delta$  [ppm] 71.7 (18-Krone-6)

**Pulverröntgendiffraktogramm:** Durch Vergleich der gemessenen Pulverdiagramme (RT und TT) konnte gezeigt werden, dass bei diesen Temperaturen nur eine Modifikation vorliegt. Vergleicht man die gemessenen Pulverdiffraktogramme mit dem simulierten Diffraktogramm, so sind Unterschiede aufgrund verschiedener Zusammensetzung zuerkennen.

**Kristallzüchtung:** Durch Übersichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die isolierten Kristalle haben die Zusammensetzung [Na(18-Krone-6)(thf)<sub>2</sub>][AlH<sub>4</sub>] (**21a**).

### 3.22 Darstellung von KAlH<sub>4</sub> · (18-Krone-6) (**22**)

Kaliumhydrid (0.05 g, 1.3 mmol) wird in 20 mL Tetrahydrofuran vorgelegt. Zu dieser Suspension wird eine Suspension aus 0.04 g (1.3 mmol) AlH<sub>3</sub> und 20 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Vorsichtig wird 0.33 g 18-Krone-6 (1.3 mmol) zum Reaktionsgemisch gegeben. Es ist eine Erwärmung zu beobachten. Nachdem diese beendet ist, wird der Reaktionsansatz bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan im Ölpumpenvakuum getrocknet.

## C Experimenteller Teil

**Ausbeute:** Es wurden 0.18 g (0.5 mmol)  $\text{KAlH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$  erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 43 %, bezogen auf das eingesetzte Kaliumhydrid.

**Charakterisierung:**  $\text{KAlH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$  ist ein farbloser Feststoff.

**Löslichkeit:** mäßig löslich in kaltem THF, löslich in heißem THF, schlecht löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , Toluol und Benzol, unlöslich in *n*-Hexan

**Schmelzpunkt:** 225 °C (Zersetzung)

**Summenformel:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{AlKO}_6$

**Molare Masse:** 334.13 g/mol

**Elementaranalyse:**

	C	H	O
berechnet [%]	43.1	8.4	28.7
gefunden [%]	40.7	7.2	n. b.

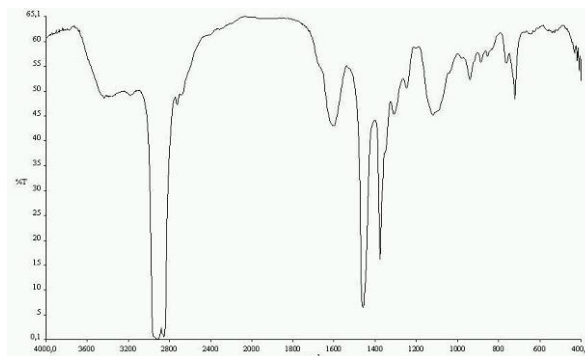


Abbildung 108: IR-Spektrum von  $\text{KAlH}_4 \cdot (18\text{-Krone-6})$  in Nujol

**IR (Nujol):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 1605, 1311, 1120, 941, 723

Aufgrund der schlechten Löslichkeit dieser Verbindung konnte kein NMR-Spektrum aufgenommen werden.

**Pulverröntgendiffraktogramm:** Durch Vergleich der gemessenen Pulverdiagramme (RT und TT) konnte gezeigt werden, dass bei diesen Temperaturen nur eine Modifikation vorliegt. Vergleicht man die gemessenen Pulverdiffraktogramme mit dem simulierten Diffraktogramm, so sind Unterschiede aufgrund verschiedener Zusammensetzung zuerkennen.

**Kristallzüchtung:** Durch Übersichten einer gesättigten THF-Lösung der Substanz mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle haben die Zusammensetzung  $[\text{KAlH}_4(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$  (**22a**).

## D Sicherheit und Entsorgung

### Entsorgung

Die Reste von Alkalimetallen, Alkalimetallaluminaten, Alkalimetallborat und Alkalimetallhydriden wurden unter Schutzgas in einem inertem Lösungsmittel vorsichtig durch Zutropfen von Isopropanol und anschließender Zugabe von Wasser entsorgt.

Die Entsorgung der dargestellten Verbindungen wurde analog zur Entsorgung der Metallhydride durchgeführt.

Die dargestellten Alkalimetallorganyle werden mittels eines Ethanol/Wasser-Gemisches vorsichtig hydrolysiert. Die organische Phase wird anschließend mit *n*-Hexan ausgeschüttelt und in den Sammelbehälter für organische, halogenfreie Lösemittel entsorgt. Die verwendeten organischen Lösungsmittel werden in die entsprechenden Sammelbehälter für halogenfreie und halogenhaltige Lösungsmittel entsorgt.

Tabelle 42: Sicherheitsdaten verwendeter Substanzen<sup>[127]</sup>

Substanz	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
2-Propanol	F, Xi	11-36-67	7-16-24-26
12-Krone-4	T+	26	28-38-45
15-Krone-5	Xn	20/22-36	26-39
18-Krone-6	Xn	20/22-36	26-39
Aceton	F, Xi	11-36-66-67	9-16-26
Aluminiumchlorid	C	34	7/8-28.1-45
Argon	/	/	/
Benzo-12-Krone-4	Xi	36/37/38	24/25
Benzo-15-Krone-5	Xi	36/37/38	24/25
Benzo-18-Krone-6	Xi	36/37/38	22-23/24
Benzophenon	N	50/53	61
Cäsiumchlorid	/	/	/
Diglyme	T	60-61-10-19	53-45
Diethylether	F+, Xn	12-19-22-66-67	9-16-29-33

## *D Sicherheit und Entsorgung*

Fortsetzung der Tabelle 42: Sicherheitsdaten verwendeter Substanzen

Dioxan	<b>F, Xn</b>	11-19-36/37-40-66	9-16-36/37-46
Ethanol	<b>F</b>	11	7-16
Ethylacetat	<b>F, Xi</b>	11-36-66-67	16-26-33
Fluoren	/	/	/
Hexamethyldisilazan	<b>F, C</b>	11-20/21/22-34	16-36/37/39-45
Inden	/	/	/
Kalium	<b>F, C</b>	14/15-34	5.3-8-43.6-45
Kaliumborhydrid	<b>F, T</b>	14/15-24/25-34	7/8-36/37/39-45
Kaliumhydrid	<b>F, C</b>	15-34	7/8-26-36/37/39-43.6-45
Kaliumhydroxid	<b>C</b>	22-35	26-36/37/39-45
Lithiumaluminimhydrid	<b>F, T</b>	15-25-35	7/8-24/25-26-36/37/39-43.2-45
Lithiumborhydrid	<b>F, C</b>	15-34	26-36/37/39-43.6-45
Lithiumchlorid	<b>Xn</b>	22-36/38	/
Lithiumhydrid	<b>F, C</b>	14-34	16-26-27-36/37/39
<i>n</i> -Hexan	<b>F, Xn, N</b>	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62
Natrium	<b>F, C</b>	14/15-34	5.3-8-43.7-45
Natriumborhydrid	<b>F, T</b>	15-34	14.2-26-36/37/39-43.6-45
Natriumhydrid	<b>F, C</b>	15-34	7/8-26-36/37/39-43.6-45
Phosphorpenntaoxid	<b>C</b>	11-20/22-29-50	61
Pyridin	<b>F, Xn</b>	11-20/21/22	26-28.1
Rubidium	<b>F, C</b>	14/15-34	8-26-36/37/39-43.7-45
Tetrahydrofuran	<b>F, Xi</b>	11-19-36/37	6-29-33
TMEDA	<b>F, C</b>	11-20/22-24	16-26-36/37/39-45
Toluol	<b>F, Xn</b>	11-20	16-25-29-33
Wasserstoff	<b>F<sup>+</sup></b>	12	9-16-33



## E Röntgenographischer Teil

Nachfolgend sind alle in dieser Arbeit dargestellten und diskutierten Strukturen zusammengefasst, inklusive der Verbindungsnummern und der Hinterlegungsnummern, sofern vorhanden.

Tabelle 43 : Übersicht der Strukturen

Verbindung	(1)	CCDC-Nr/Refcode	Seite
[LiBH <sub>4</sub> (12-Krone-4)]	(1)	637706	25
[LiBH <sub>4</sub> (Benzo-12-Krone-4)]	(2)	n. h. <sup>a</sup>	22
[LiBH <sub>4</sub> (15-Krone-5)]	(3)	678239	27
[LiBH <sub>4</sub> (Benzo-15-Krone-5)]	(4)	JEHNEQ	28
[Na(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][BH <sub>4</sub> ]	(6)	680158	19
[NaBH <sub>4</sub> (15-Krone-5)]	(7)	JEHNIU	33
[NaBH <sub>4</sub> (Benzo-15-Krone-5)]	(8)	634294	30
[NaBH <sub>4</sub> (18-Krone-6)(H <sub>2</sub> O)]	(9a)	680157	35
[NaBH <sub>4</sub> (Benzo-18-Krone-6)(thf)]	(10)	634296	23
[KBH <sub>4</sub> (18-Krone-6)]	(11)	n. h.	37
[KBH <sub>4</sub> (Benzo-18-Krone-6)]	(12)	637568	31
[Li(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ]	(13)	630080	52
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ]	(17)	n. h. <sup>a</sup>	52
[Na(Benzo-12-Krone-4) <sub>2</sub> ][AlH <sub>4</sub> ]	(18)	630933	52
[NaAlH <sub>4</sub> (15-Krone-5)]	(19)	PAPNOK	58
[Na(Benzo-15-Krone-5)(thf)][AlH <sub>4</sub> ]	(20)	614891	49
[Na(18-Krone-6)(thf <sub>2</sub> )][AlH <sub>4</sub> ]	(21a)	634295	50
[KAlH <sub>4</sub> (18-Krone-6)(thf)]	(22a)	NAXDEW	56
[Na(18-Krone-6)(thf)][AlCl <sub>4</sub> ]	(23)	NAXDIA	75
[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ]	(24)	n. h. <sup>a</sup>	74
[K(15-Krone-5) <sub>2</sub> ]Fl	(25)	n. h. <sup>a</sup>	82
[HCarbazol(12-Krone-4)]	(26)	n. n. h. <sup>b</sup>	84
[(LiCl) <sub>3</sub> (Benzo-18-Krone-6)] <sub>n</sub>	(27)	678240	83

<sup>a</sup> zu schlechte Qualität der Einkristalle; keine Hinterlegung möglich

<sup>b</sup> noch nicht hinterlegt, da eine Publikation in *Z. Kristallogr.* geplant ist

## *E Röntgenographischer Teil*

Die Datensätze sowie die vollständigen kristallographischen Daten mit Atomkoordinaten, anisotropen Temperaturfaktoren, Bindungslängen, Winkeln, berechneten und beobachteten Struktur Faktoren können auf Wunsch angefordert oder eingesehen werden bei:

Priv.-Doz. Dr. Falk Olbrich

Universität Hamburg,

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

Martin-Luther-King-Platz 6,

20146 Hamburg

Tel.: 040-42838-7177

E-Mail: [olbrich@chemie.uni-hamburg.de](mailto:olbrich@chemie.uni-hamburg.de).

Die „Crystal Information Files“ (.cif) können kostenlos unter den angegebenen CCDC-Nummern/REFCODE's unter folgender Adresse angefordert werden:

The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK

Fax: +44-1223-336033,

e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)

Url: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>

1 Kristallographische Daten von [LiBH<sub>4</sub>(12-Krone-4)] (1)

Tabelle 44 : Kristallographische Daten von [LiBH<sub>4</sub>(12-Krone-4)]

Strukturkennzeichnung	152ST
CCDC-Nr.	637706
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> BLiO <sub>4</sub>
Molare Masse (in g/mol)	198.16
Messtemperatur (in °C)	-120
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4/n (Nr. 85)
Zellparameter	a = 856.46(9)
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 856.46(9)
	c = 784.63(11)
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	0.57554(12)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.142
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.085
F (000)	216
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.36 x 0.07 x 0.07
Messbereich(Θ in °)	2.60 bis 24.95
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ -10, -9 ≤ l ≤ 9
Gemessene Reflexe	5588
Unabhängige Reflexe	511 [R(int) = 0.0818]
Vollständigkeit	100 %
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9941 Min.: 0.9702
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>
Verfeinerte Parameter	41
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.007
R-Wert [I>2 <sub>σ</sub> ]	R1 : 0.0655 wR2 : 0.1554
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.0879 wR2 : 0.1668
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.676 Min.: -0.149

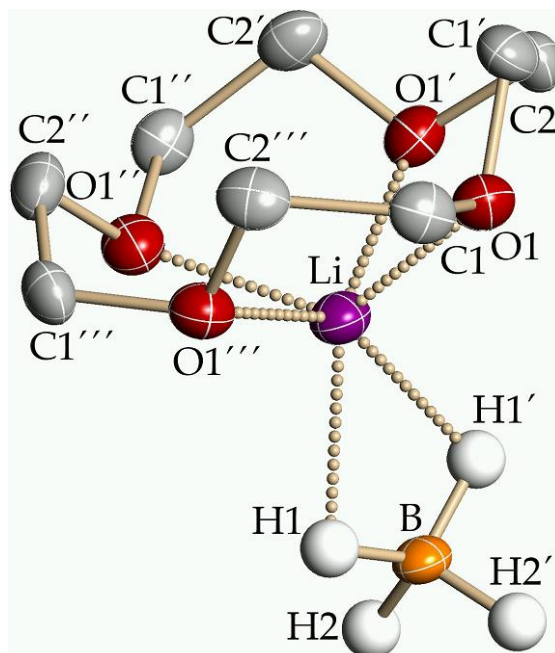


Abbildung 109: Struktur der Verbindung 1 (ohne Wasserstoffatome der Neutralliganden und ohne Fehlordnung)

2 Kristallographische Daten von [LiBH<sub>4</sub>(Benzo-12-Krone-4)] (2)

Tabelle 45 : Kristallographische Daten von [LiBH<sub>4</sub>(Benzo-12-Krone-4)]

Strukturkennzeichnung	10EP	
CCDC-Nr.	n. h.	
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> BLiO <sub>4</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	246.16	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)	
Zellparameter	a = 761.6(13)	α = 90.48
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 2237(4)	β = 105.55(3)
	c = 806.3(13)	γ = 90.01
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	1.321(1)	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.220	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.103	
F (000)	520	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.50 x 0.24 x 0.05	
Messbereich (Θ in °)	1.82 bis 28.06	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 9, -26 ≤ k ≤ 29, -10 ≤ l ≤ 10	
Gemessene Reflexe	11379	
Unabhängige Reflexe	5348 [R(int) = 0.2001]	
Vollständigkeit	94.5 %	
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	117	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	2.982	
R-Wert [I > 2(σ)]	R1 : 0.4506 wR2 : 0.7332	
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.5566 wR2 : 0.7752	
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 3.971 Min.: -1.757	

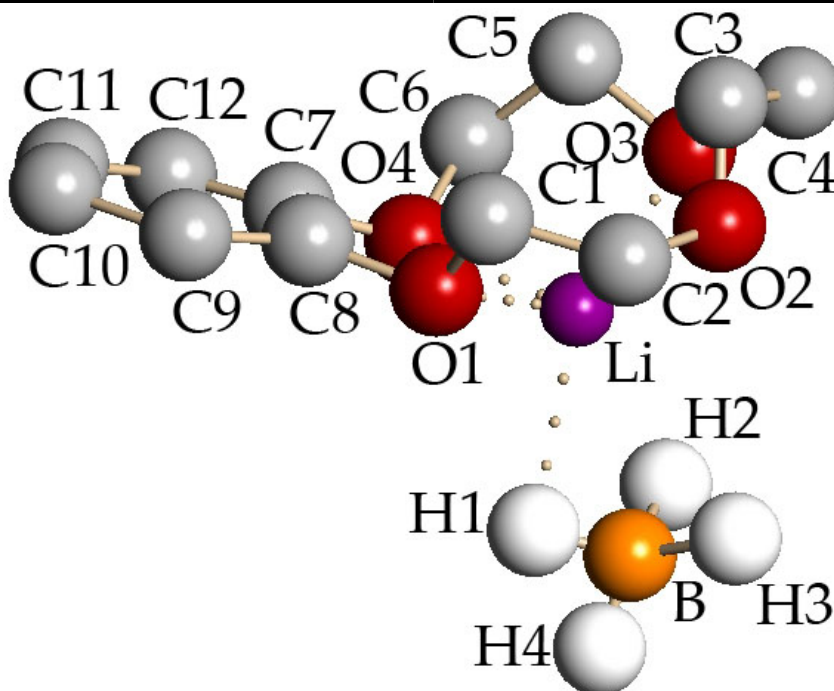


Abbildung 110: Struktur der Verbindung 2 (ohne Wasserstoffatome der Neutralliganden)

3 Kristallographische Daten von [LiBH<sub>4</sub>(15-Krone-5)] (3)

Tabelle 46 : Kristallographische Daten von [LiBH<sub>4</sub>(15-Krone-5)]

Strukturkennzeichnung	160ST
CCDC-Nr.	678239
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> BLiO <sub>5</sub>
Molare Masse (in g/mol)	242.19
Messtemperatur (in °C)	-120
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr. 19)
Zellparameter	a = 791.94(11)
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 1105.73(15)
	c = 1578.1(2)
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	1.3819(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.163
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.087
F (000)	528
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.50 × 0.12 × 0.10
Messbereich (Θ in °)	2.25 bis 25.00
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	13717
Unabhängige Reflexe	1418 [R(int) = 0.1962]
Vollständigkeit	99.9 %
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9913 Min.: 0.9577
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>
Verfeinerte Parameter	171
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.002
R-Wert [I>2σ(I)]	R1 : 0.0652 wR2 : 0.1080
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.1009 wR2 : 0.1196
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.255 Min.: -0.185

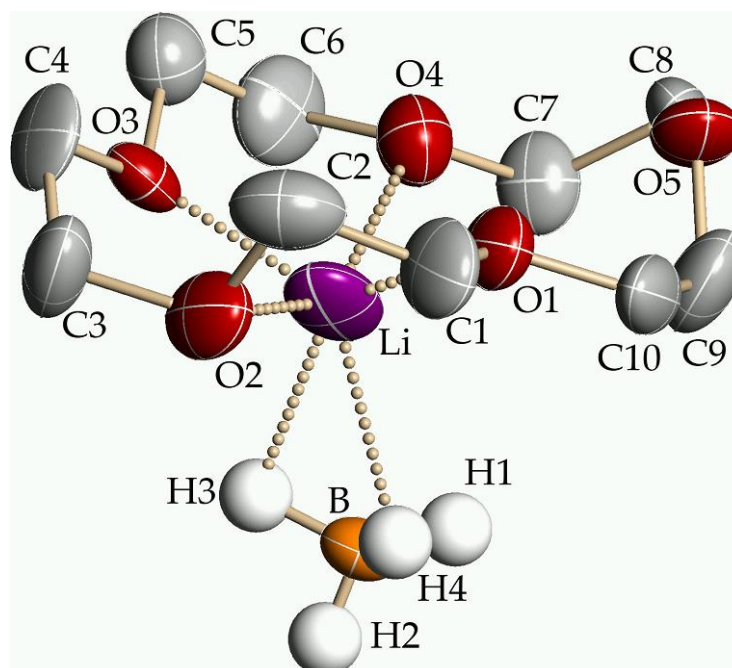


Abbildung 111: Struktur der Verbindung 3 (ohne Wasserstoffatome der Neutralliganden)

4 Kristallographische Daten von [LiBH<sub>4</sub>(Benzo-15-Krone-5)] (4)

Tabelle 47 : Kristallographische Daten von [LiBH<sub>4</sub>(Benzo-15-Krone-5)]

Strukturkennzeichnung	120ST	
Ref-Code	JEHNEQ	
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> BLiO <sub>5</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	290.19	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	
Zellparameter	a = 835.20(10)	
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 1632.19(19)	β = 92.488(2)
	c = 1173.19(13)	
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	1.5978(3)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.206	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.087	
F (000)	624	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.50 × 0.12 × 0.10	
Messbereich (Θ in °)	2.14 bis 27.50	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -20 ≤ k ≤ 21, -15 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	18940	
Unabhängige Reflexe	3649 [R(int) = 0.0787]	
Vollständigkeit	99.4 %	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9914	Min.: 0.9578
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	209	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.000	
R-Wert [I>2σ(I)]	R1 : 0.0525	wR2 : 0.0546
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.0958	wR2 : 0.0616
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.185	Min.: -0.162

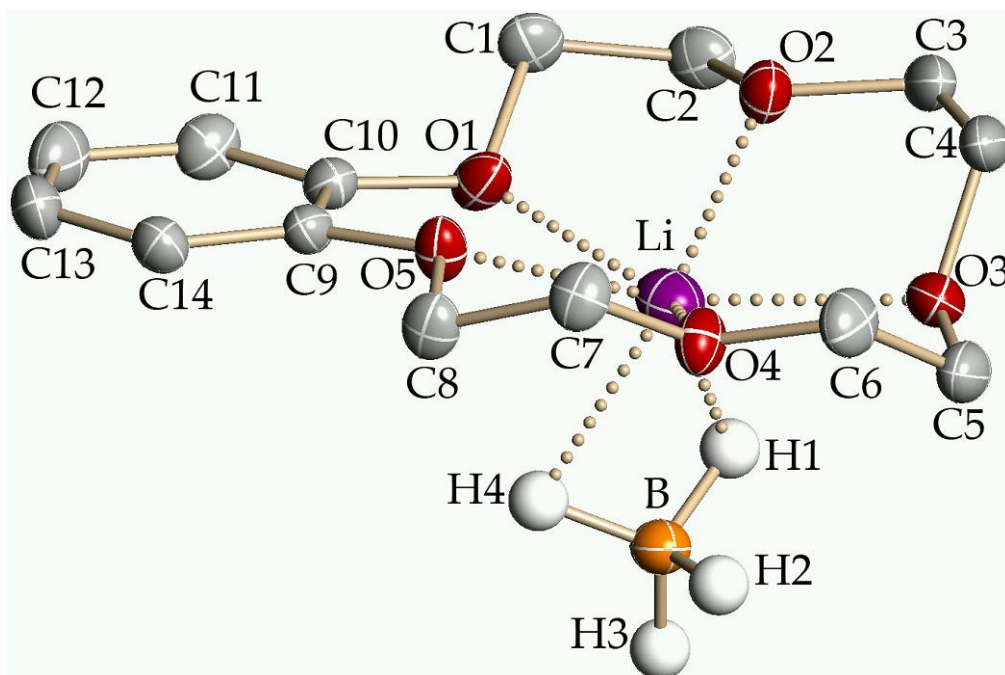


Abbildung 112: Struktur der Verbindung 4 (ohne Wasserstoffatome der Neutralliganden)

## E Röntgenographischer Teil

### 5 Kristallographische Daten von [Na(Benzo-12-Krone-4)<sub>2</sub>][BH<sub>4</sub>] (6)

Tabelle 48 : Kristallographische Daten von [Na(Benzo-12-Krone-4)<sub>2</sub>][BH<sub>4</sub>]

Strukturkennzeichnung	11SM	
CCDC-Nr.	680158	
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> BNaO <sub>8</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	486.24	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Cc (Nr. 9)	
Zellparameter	a = 1762.57(19)	
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 1314.04(14)	β = 119.539(2)
	c = 1278.23(13)	
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	2.5757(5)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.254	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.106	
F (000)	1040	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.36 x 0.24 x 0.07	
Messbereich (Θ in °)	2.04 bis 25.00	
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20, -15 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	12781	
Unabhängige Reflexe	2272 [R(int) = 0.0826]	
Vollständigkeit	100 %	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9926	Min.: 0.9629
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	327	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	0.946	
R-Wert [I>2σ]	R1 : 0.0310	wR2 : 0.0480
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.0440	wR2 : 0.0500
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.166	Min.: -0.162

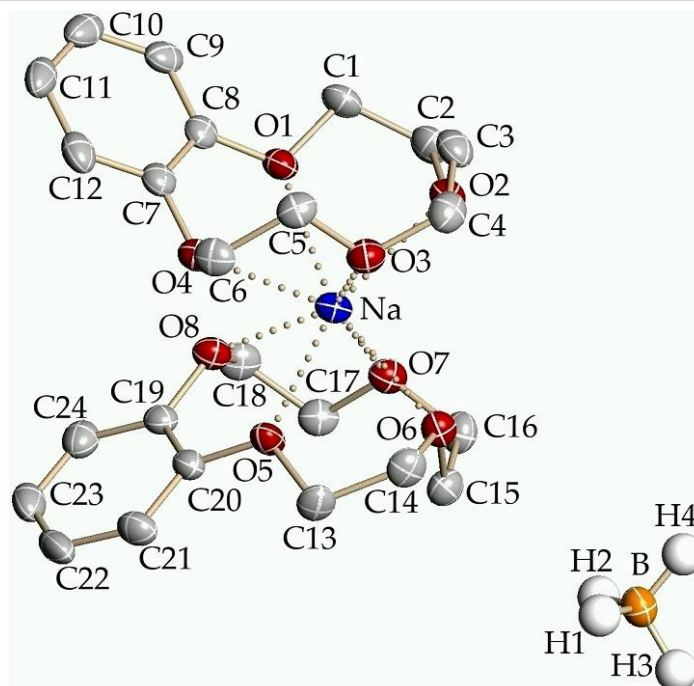


Abbildung 113: Struktur der Verbindung 6 (ohne Wasserstoffatome der Neutralliganden)

6 Kristallographische Daten von [NaBH<sub>4</sub>(15-Krone-5)] (7)

Tabelle 49 :Kristallographische Daten von [NaBH<sub>4</sub>(15-Krone-5)]

Strukturkennzeichnung	99aST
Ref-Code	JEHNIU
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> BNaO <sub>5</sub>
Molare Masse (in g/mol)	258.16
Messtemperatur (in °C)	-120
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 33)
Zellparameter	a = 1211.72(10)
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 1271.50(10)
	c = 940.28(8)
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	1.4487(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.183
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.115
F (000)	560
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.48 × 0.26 × 0.19
Messbereich (Θ in °)	2.32 bis 27.49
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -11 ≤ l ≤ 11
Gemessene Reflexe	16584
Unabhängige Reflexe	1749 [R(int) = 0.0638]
Vollständigkeit	99.3 %
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9786 Min.: 0.9470
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>
Verfeinerte Parameter	172
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.002
R-Wert [I>2(I)]	R1 : 0.0431 wR2 : 0.0999
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.0512 wR2 : 0.1045
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.343 Min.: -0.156

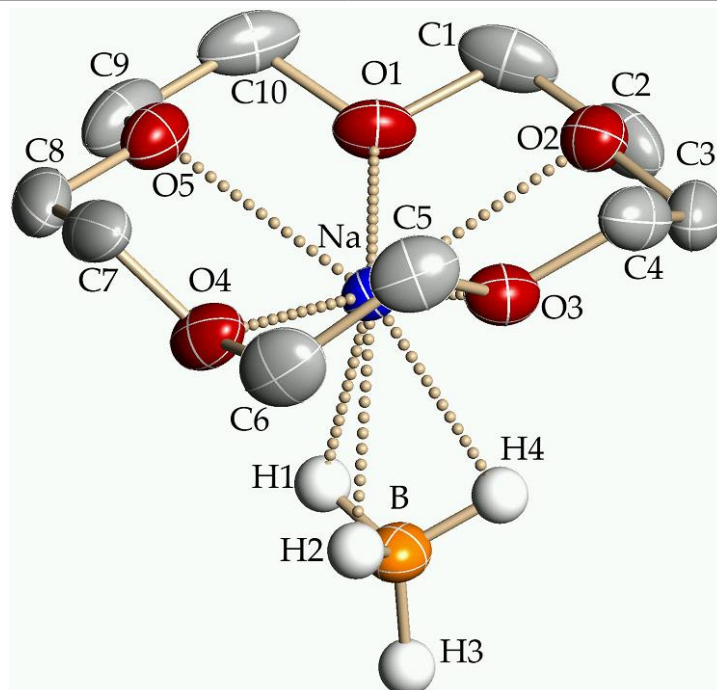


Abbildung 114: Struktur der Verbindung 7 (ohne Wasserstoffatome der Neutralliganden)



## E Röntgenographischer Teil

### 7 Kristallographische Daten von [NaBH<sub>4</sub>(Benzo-15-Krone-5)] (8)

Tabelle 50 : Kristallographische Daten von [NaBH<sub>4</sub>(Benzo-15-Krone-5)]

Strukturkennzeichnung	123aST	
CCDC-Nr.	634294	
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> BNaO <sub>5</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	306.16	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	
Zellparameter	a = 998.95(17)	
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 1218.3(2)	β = 97.302(3)
	c = 1371.2(2)	
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	1.6553(5)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.228	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.111	
F (000)	656	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.36 × 0.29 × 0.05	
Messbereich (Θ in °)	2.24 bis 25.00	
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	16226	
Unabhängige Reflexe	2916 [R(int) = 0.1263]	
Vollständigkeit	100 %	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9945	Min.: 0.9610
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	208	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	0.936	
R-Wert [I > 2(I)]	R1 : 0.0419	wR2 : 0.0681
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.0848	wR2 : 0.0758
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.215	Min.: -0.257

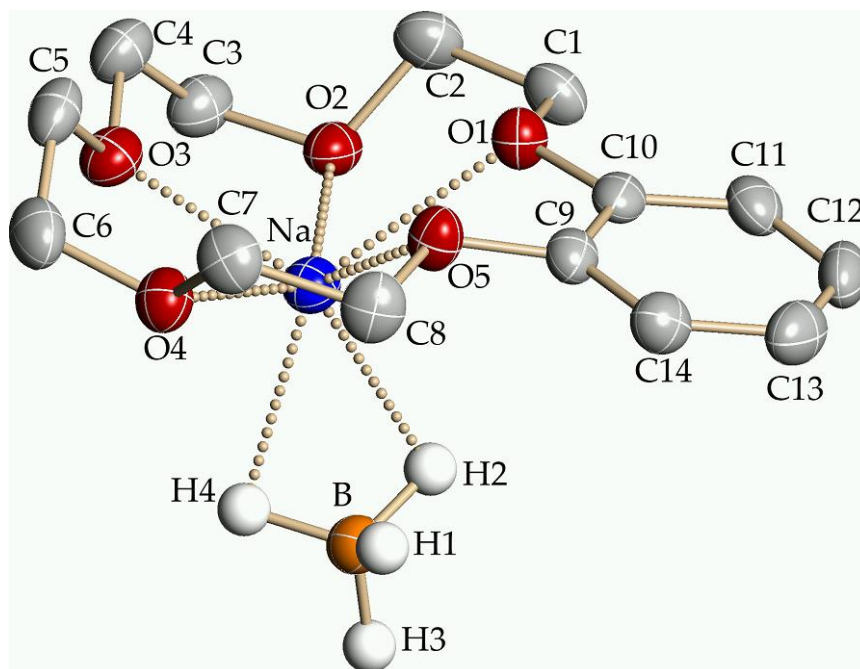


Abbildung 115: Struktur der Verbindung 8 (ohne Wasserstoff-atome der Neutralliganden)

## E Röntgenographischer Teil

### 8 Kristallographische Daten von [NaBH<sub>4</sub>(18-Krone-6)(H<sub>2</sub>O)] (9a)

Tabelle 51 : Kristallographische Daten von [NaBH<sub>4</sub>(18-Krone-6)(H<sub>2</sub>O)]

Strukturkennzeichnung	180bST
CCDC-Nr.	680157
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> BNaO <sub>7</sub>
Molare Masse (in g/mol)	320.16
Messtemperatur (in °C)	-120
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Pc</i> (Nr. 7)
Zellparameter (Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	a = 801.03(9) b = 1415.24(17)    β = 98.074(2) c = 785.59(9)
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	0.88176(18)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.206
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.115
F (000)	348
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.34 x 0.17 x 0.07
Messbereich (Θ in °)	2.57 bis 27.48
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 18, -10 ≤ l ≤ 10
Gemessene Reflexe	10382
Unabhängige Reflexe	2019 [R(int) = 0.0368]
Vollständigkeit	99.1 %
Max. und min. Transmission an F <sup>2</sup>	Max.: 0.9920    Min.: 0.9620
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>
Verfeinerte Parameter	211
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.008
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 : 0.0351    wR2 : 0.0656
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.0461    wR2 : 0.0678
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.343    Min.: -0.198

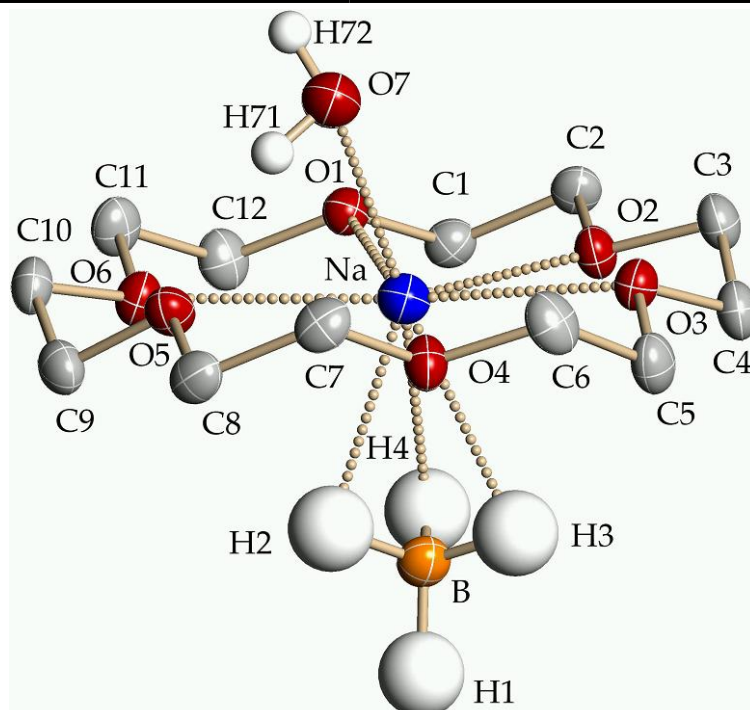


Abbildung 116: Struktur der Verbindung 9a (ohne Wasserstoffatome der Neutralliganden)

## E Röntgenographischer Teil

### 9 Kristallographische Daten von [NaBH<sub>4</sub>(Benzo-18-Krone-6)(thf)] (10)

Tabelle 52 : Kristallographische Daten von [NaBH<sub>4</sub>(Benzo-18-Krone-6)(thf)]

Strukturkennzeichnung	131ST	
CCDC-Nr.	634296	
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> BNaO <sub>7</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	422.25	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)	
Zellparameter	a = 828.67(7)	α = 99.588(2)
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 971.42(9)	β = 95.629(2)
	c = 1520.35(14)	γ = 107.981(2)
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	1.13315(18)	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.238	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.106	
F (000)	456	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.38 x 0.34 x 0.07	
Messbereich (Θ in °)	2.25 bis 27.50	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	13684	
Unabhängige Reflexe	5081 [R(int) = 0.0592]	
Vollständigkeit	97.3 %	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9926	Min.: 0.9607
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	278	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.007	
R-Wert [I>2σ]	R1 : 0.0450	wR2 : 0.0897
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.0720	wR2 : 0.0961
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.292	Min.: -0.231

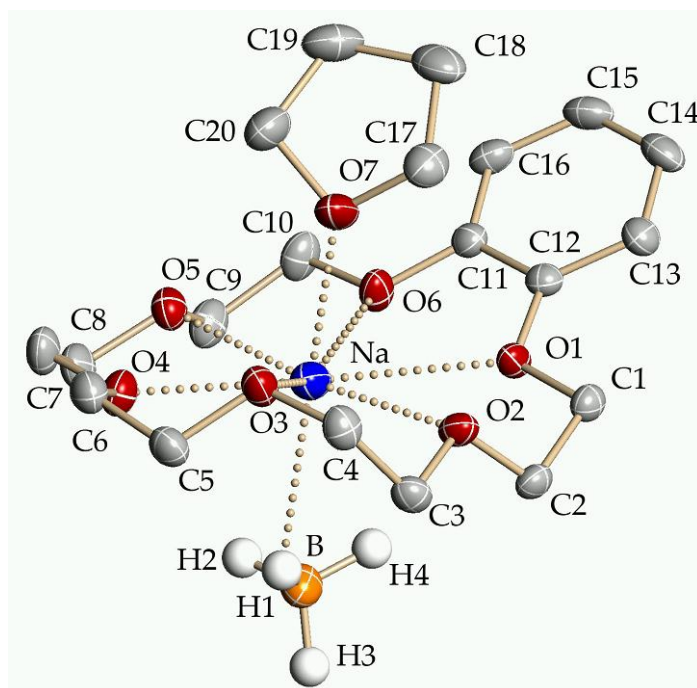


Abbildung 117: Struktur der Verbindung 10 (ohne Wasserstoffatome der Neutralliganden)

10 Kristallographische Daten von [KBH<sub>4</sub>(18-Krone-6)] (11)

Tabelle 53 : Kristallographische Daten von [KBH<sub>4</sub>(18-Krone-6)]

Strukturkennzeichnung	155ST	
CCDC-Nr.	n. h.	
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> BKO <sub>6</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	318.16	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr. 19)	
Zellparameter	a = 818.6(3)	
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 1197.3(5)	
	c = 1788.9(7)	
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	1.7534(12)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.206	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.321	
F (000)	688	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.43 × 0.14 × 0.12	
Messbereich (Θ in °)	2.05 bis 27.50	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	20926	
Unabhängige Reflexe	4020 [R(int) = 0.1421]	
Vollständigkeit	99.8 %	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9625	Min.: 0.8743
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	198	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.008	
R-Wert [I>2(σ)]	R1 : 0.0591	wR2 : 0.0951
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.1364	wR2 : 0.1080
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.673	Min.: -0.411

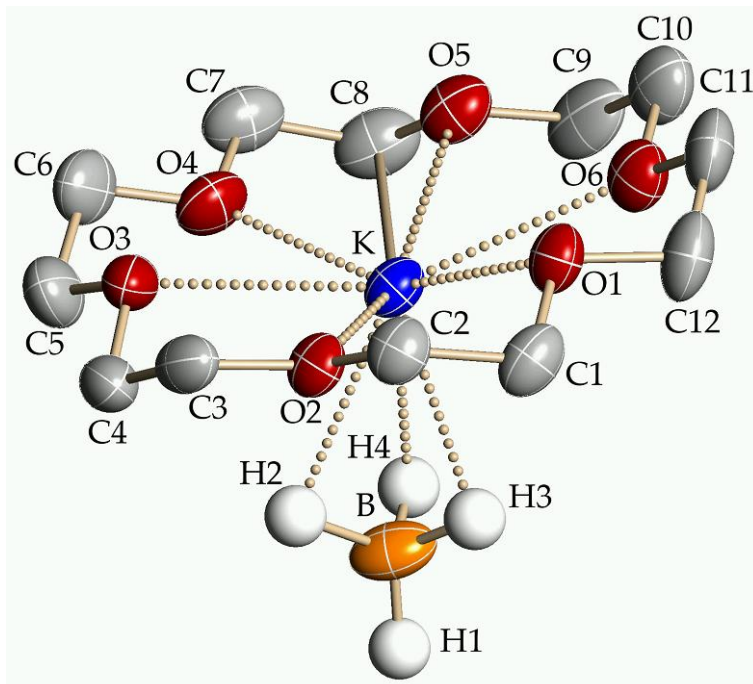


Abbildung 118: Struktur der Verbindung 11 (ohne Wasserstoffatome der Neutralliganden)

11 Kristallographische Daten von [KBH<sub>4</sub>(Benzo-18-Krone-6)] (12)

Tabelle 54 : Kristallographische Daten von [KBH<sub>4</sub>(Benzo-18-Krone-6)]

Strukturkennzeichnung	12_1kb	
CCDC-Nr.	637568	
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> BKO <sub>6</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	366.16	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr. 14)	
Zellparameter	a = 1052.3(2)	
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 791.25(15)	β = 97.638(3)
	c = 2316.6(4)	
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	1.9117(6)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.273	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.304	
F (000)	784	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.38 x 0.36 x 0.19	
Messbereich (Θ in °)	1.77 bis 27.50	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -10 ≤ k ≤ 10, -29 ≤ l ≤ 30	
Gemessene Reflexe	21902	
Unabhängige Reflexe	4353 [R(int) = 0.0410]	
Vollständigkeit	99.2 %	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9445	Min.: 0.8932
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	235	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.006	
R-Wert [I>2(σ)]	R1 : 0.0506	wR2 : 0.0913
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.0552	wR2 : 0.0933
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.311	Min.: -0.366

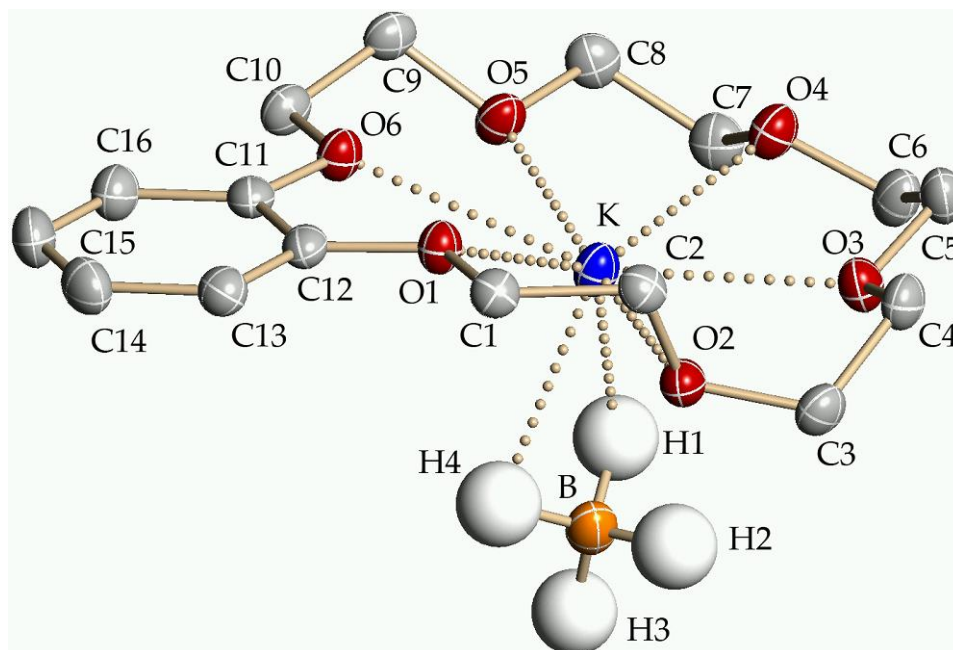


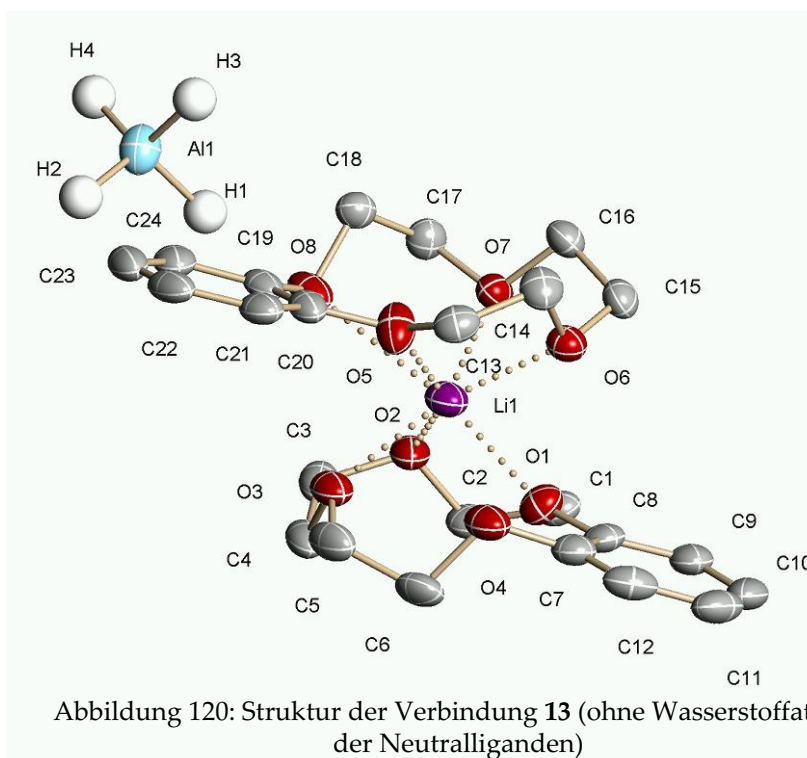
Abbildung 119: Struktur der Verbindung 12 (ohne Wasserstoffatome des polycyclischen Liganden)

## E Röntgenographischer Teil

### 12 Kristallographische Daten von [Li(Benzo-12-Krone-4)<sub>2</sub>][AlH<sub>4</sub>] (13)

Tabelle 55 : Kristallographische Daten von [Li(Benzo-12-Krone-4)<sub>2</sub>][AlH<sub>4</sub>]

Strukturkennzeichnung	8SM	
CCDC-Nr.	630080	
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> AlLiO <sub>8</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	486.24	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)	
Zellparameter	a = 976.36(14)	α = 89.614(3)
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 1147.94(16)	β = 79.496(2)
	c = 1178.13(17)	γ = 82.278(2)
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	1.2863(3)	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.256	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.123	
F (000)	520	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.46 x 0.24 x 0.10	
Messbereich (Θ in °)	1.76 bis 27.49	
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	15433	
Unabhängige Reflexe	5761 [R(int) = 0.0753]	
Vollständigkeit	97.5 %	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9878	Min.: 0.9457
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	327	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	0.999	
R-Wert [I>2(I)]	R1 : 0.0507	wR2 : 0.0902
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.1081	wR2 : 0.0990
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.301	Min.: -0.296



13 Kristallographische Daten von [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>][AlH<sub>4</sub>] (17)

Tabelle 56 : Kristallographische Daten von [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>][AlH<sub>4</sub>]

Strukturkennzeichnung	151ST	
CCDC-Nr.	n. h.	
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> AlNaO <sub>8</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	406.21	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	
Zellparameter	a = 2313.5(3)	
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 1521.35(19)	β = 104.216(3)
	c = 2630.3(3)	
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	897.45(2)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.203	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.145	
F (000)	3520	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.24 x 0.22 x 0.07	
Messbereich (Θ in °)	0.91 bis 27.50	
Indexbereich	-29 ≤ h ≤ 29, -19 ≤ k ≤ 19, -33 ≤ l ≤ 33	
Gemessene Reflexe	106152	
Unabhängige Reflexe	20481	
Vollständigkeit	100 %	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.0398	Min.: 0.0602
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	1009	
Goof-Wet an F <sup>2</sup>	0.987	
R-Wert [I>2(I)]	R1 : 0.0606	wR2 : 0.0763
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.2991	wR2 : 0.2498
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.231	Min.: -0.161

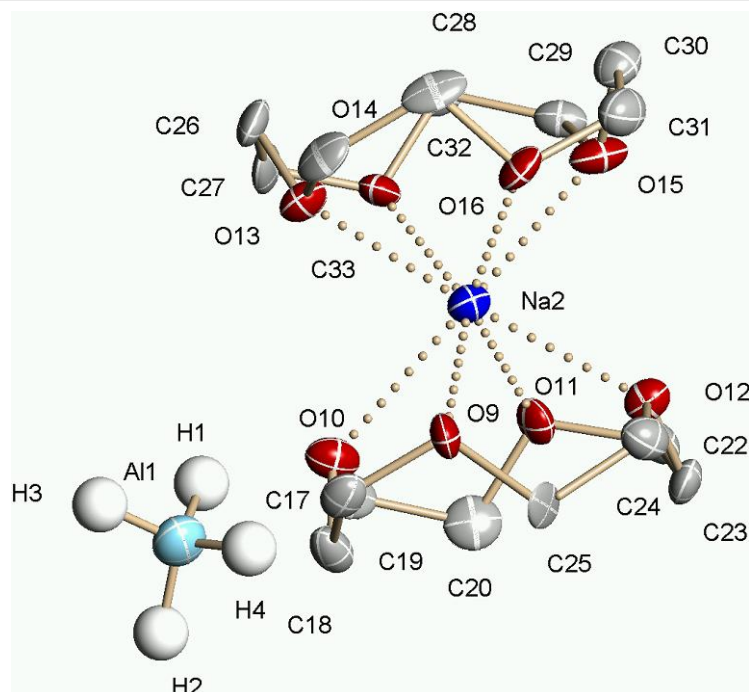


Abbildung 121: Struktur der Verbindung 17 (ohne Wasserstoffatome der Neutralliganden)

14 Kristallographische Daten von [Na(Benzo-12-Krone-4)<sub>2</sub>][AlH<sub>4</sub>] (18)

Tabelle 57 : Kristallographische Daten von [Na(Benzo-12-Krone-4)<sub>2</sub>][AlH<sub>4</sub>]

Strukturkennzeichnung	6SM	
CCDC-Nr.	630933	
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> AlNaO <sub>8</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	502.21	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)	
Zellparameter	a = 893.58(4)	α = 109.0670(10)
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 1268.09(5)	β = 101.3700(10)
	c = 1374.02(5)	γ = 109.0760(10)
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	1.30776(9)	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.276	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.138	
F (000)	536	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.50 x 0.34 x 0.12	
Messbereich (Θ in °)	1.87 bis 27.50	
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	29984	
Unabhängige Reflexe	5964 [R(int) = 0.0456]	
Vollständigkeit	99.4 %	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9836	Min.: 0.9341
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	327	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.000	
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 : 0.0383	wR2 : 0.0982
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.0509	wR2 : 0.1034
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.303	Min.: -0.302

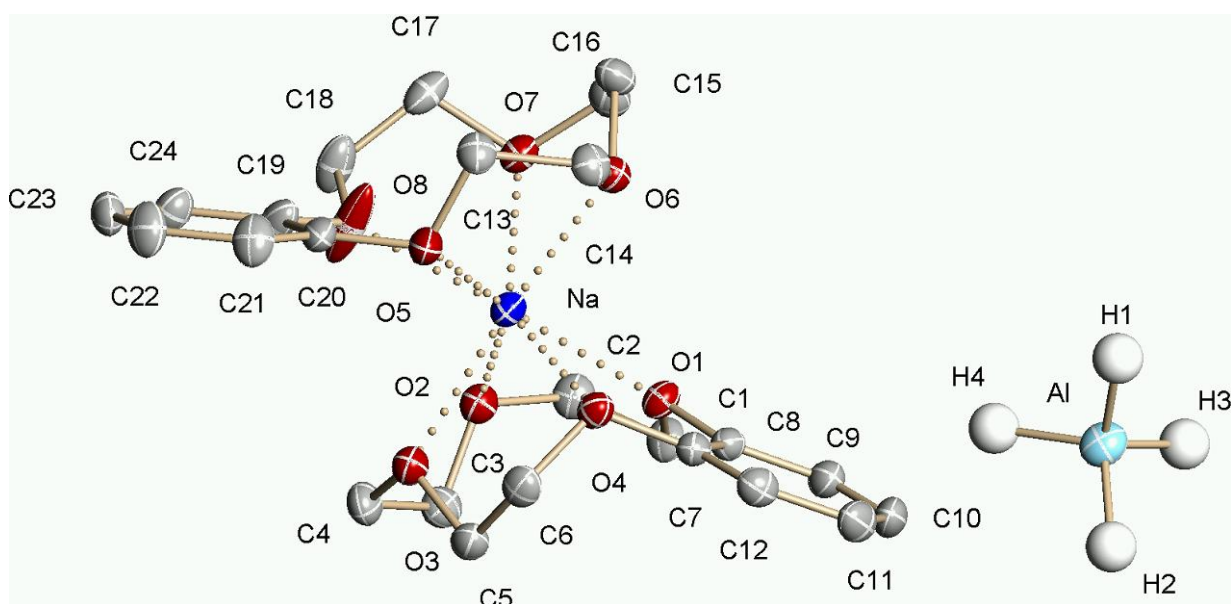


Abbildung 122: Struktur der Verbindung 18 (ohne Wasserstoffatome der Neutralliganden)



15 Kristallographische Daten von [NaAlH<sub>4</sub>(15-Krone-5)] (19)

Tabelle 58 : Kristallographische Daten von [NaAlH<sub>4</sub>(15-Krone-5)]

Strukturkennzeichnung	2ST	
Ref-Code	PAPNOK	
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> AlNaO <sub>5</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	274.13	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	
Zellparameter	a = 976.55(13)	
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 1025.13(13)	β = 97.268(2)
	c = 1588.8(2)	
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	1.5777(4)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.155	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.162	
F (000)	592	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.65 x 0.43 x 0.05	
Messbereich (Θ in °)	2.10 bis 27.50	
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 20	
Gemessene Reflexe	18114	
Unabhängige Reflexe	3603 [R(int) = 0.0511]	
Vollständigkeit	99.1 %	
MAX. und min. Transmission	Max.: 0.9920	Min.: 0.9022
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	171	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.007	
R-Wert [I>2σ(I)]	R1 : 0.0375	wR2 : 0.0810
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.0593	wR2 : 0.0854
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max. : 0.206	Min. : -0.161

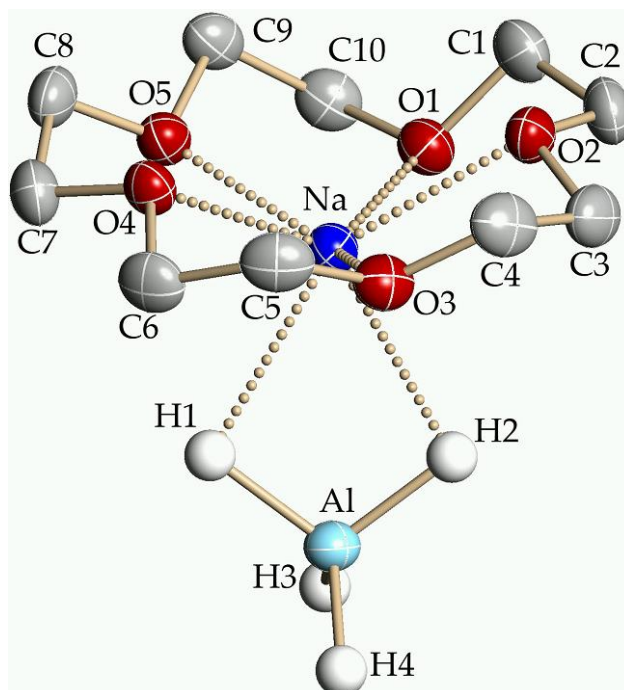


Abbildung 123: Struktur der Verbindung 19  
(ohne Wasserstoffatome der Neutralliganden)

## E Röntgenographischer Teil

### 16 Kristallographische Daten von [Na(Benzo-15-Krone-5)(thf)][AlH<sub>4</sub>] (20)

Tabelle 59 : Kristallographische Daten von [Na(Benzo-15-Krone-5)(thf)][AlH<sub>4</sub>]

Strukturkennzeichnung	92aST
CCDC-Nr.	614891
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> AlNaO <sub>6</sub>
Molare Masse (in g/mol)	394.19
Messtemperatur (in °C)	-120
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Zellparameter	a = 1613.02(17)
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 1015.23(11)
	c = 1330.50(14)
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	2.1788(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.202
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.141
F (000)	848
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.72 × 0.24 × 0.17
Messbereich (Θ in °)	1.98 bis 27.50
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	13992
Unabhängige Reflexe	2590 [R(int) = 0.0308]
Vollständigkeit	98.0 %
Max. und mni. Transmission	Max.: 0.9765    Min.: 0.9054
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>
Verfeinerte Parameter	145
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	0.997
R-Wert [I>2σ]	R1 : 0.0457    wR2 : 0.1294
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.0632    wR2 : 0.1371
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.281    Min.: -0.255

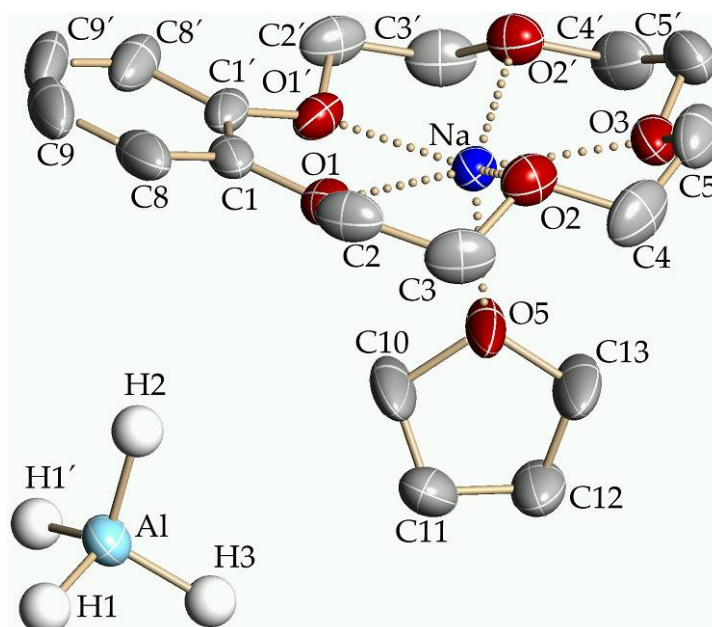


Abbildung 124: Struktur der Verbindung 20 (ohne Wasserstoffatome der Liganden)

## E Röntgenographischer Teil

### 17 Kristallographische Daten von [Na(18-Krone-6)(thf)<sub>2</sub>][AlH<sub>4</sub>] (21a)

Tabelle 60 : Kristallographische Daten von [Na(18-Krone-6)(thf)<sub>2</sub>][AlH<sub>4</sub>]

Strukturkennzeichnung	5EP	
CCDC-Nr.	634295	
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> AlNaO <sub>8</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	462.52	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	
Zellparameter	a = 1047.2(2)	
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 1339.8(3)	β = 100.858(3)
	c = 1931.8(4)	
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	2.6619(9)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.154	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.130	
F (000)	1008	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.50 × 0.24 × 0.10	
Messbereich (Θ in °)	1.86 bis 27.50	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -24 ≤ l ≤ 24	
Gemessene Reflexe	28933	
Unabhängige Reflexe	6065 [R(int) = 0.1097]	
Vollständigkeit	99.0 %	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9872	Min.: 0.9380
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	290	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.002	
R-Wert [I>2(σ)]	R1 : 0.0670	wR2 : 0.0991
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.1799	wR2 : 0.1205
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.472	Min.: -0.222

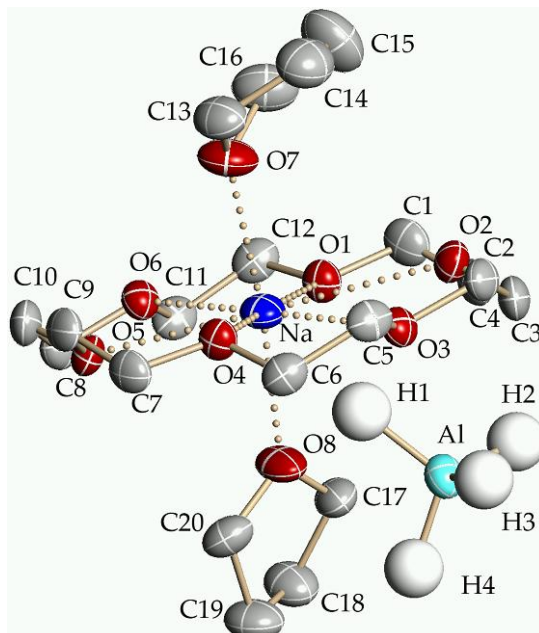


Abbildung 125: Struktur der Verbindung **21a**  
(ohne Wasserstoffatome der Liganden)

## E Röntgenographischer Teil

### 18 Kristallographische Daten von [KAlH<sub>4</sub>(18-Krone-6)(thf)] (22a)

Tabelle 61 : Kristallographische Daten von [KAlH<sub>4</sub>(18-Krone-6)(thf)]

Strukturkennzeichnung	38aST	
Ref-Code	NAXDEW	
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> AlKO <sub>7</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	406.53	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Cc (Nr. 9)	
Zellparameter	a = 1404.24(12)	β = 107.5360(10)
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 993.86(9)	
	c = 1684.31(12)	
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	2.2414(3)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.205	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.306	
F (000)	880	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.50 x 0.31 x 0.05	
Messbereich (Θ in °)	2.54 bis 27.50	
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18, -12 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	12968	
Unabhängige Reflexe	5037 [R(int) = 0.0420]	
Vollständigkeit	99.1 %	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9849	Min.: 0.8622
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	238	
Goof-Wert	1.005	
R-Wert [I>2(I)]	R1 : 0.0437	wR2 : 0.0544
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.0627	wR2 : 0.0571
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.512	Min.: -0.310

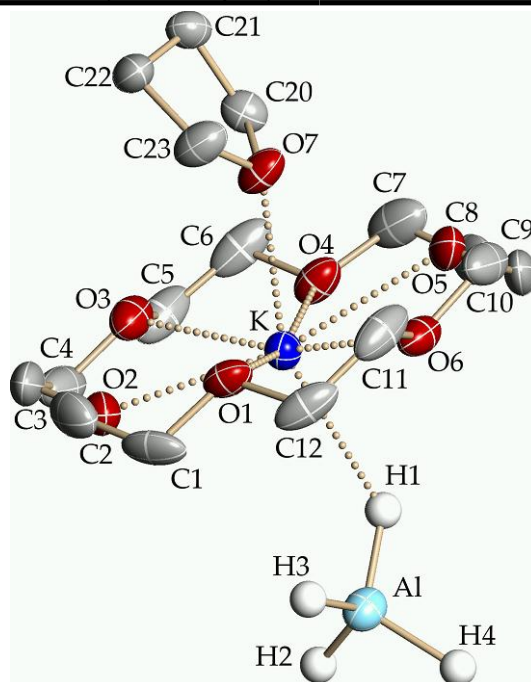


Abbildung 126: Struktur der Verbindung **22a**  
(ohne Wasserstoffatome der Neutralliganden)

19 Kristallographische Daten von [Na(18-Krone-6)(thf)<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>] (23)

Tabelle 62 : Kristallographische Daten von [Na(18-Krone-6)(thf)<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>]

Strukturkennzeichnung	26cST	
Ref-Code	NAXDIA	
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> AlCl <sub>4</sub> NaO <sub>8</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	600.29	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)	
Zellparameter	a = 922.38(13)	α = 91.033(2)
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 922.44(13)	β = 90.781(2)
	c = 1784.3(2)	γ = 95.670(2)
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	1.5103(4)	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.320	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.473	
F (000)	632	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.36 x 0.12 x 0.10	
Messbereich (Θ in °)	2.22 bis 27.50	
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	18102	
Unabhängige Reflexe	6722 [R(int) = 0.1348]	
Vollständigkeit	97.5 %	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9542	Min.: 0.8482
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	355	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.001	
R-Wert [I>2σ]	R1 : 0.0721	wR2 : 0.1439
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.1300	wR2 : 0.1542
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.482	Min.: -0.459

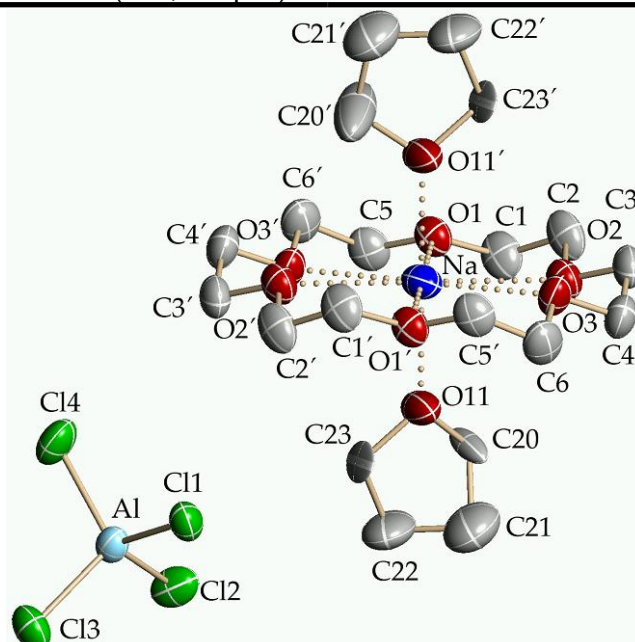


Abbildung 127: Struktur der Verbindung 23 (ohne Wasserstoffatome des polycyclischen Liganden)

## E Röntgenographischer Teil

### 20 Kristallographische Daten von [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>] (24)

Tabelle 63 : Kristallographische Daten von [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>]

Strukturkennzeichnung	101aST	
CCDC-Nr.	n. h.	
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> AlCl <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Rb	
Molare Masse (in g/mol)	692.03	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)	
Zellparameter	a = 931.85(7)	α = 82.2540(10)
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 1890.94(13)	β = 86.6350(10)
	c = 12735.58(19)	γ = 86.8670(10)
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	4.7627(6)	
Formeleinheiten pro Zelle	8	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.650	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	2.283	
F (000)	2480	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.46 x 0.36 x 0.12	
Messbereich (Θ in °)	1.09 bis 20.00	
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 8, -18 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	29943	
Unabhängige Reflexe	8867	
Vollständigkeit	100 %	
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	601	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	0.926	
R-Wert [I>2(σ)]	R1 : 0.1641	wR2 : 0.3143
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.1903	wR2 : 0.3309
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 2.108	Min.: -1.439

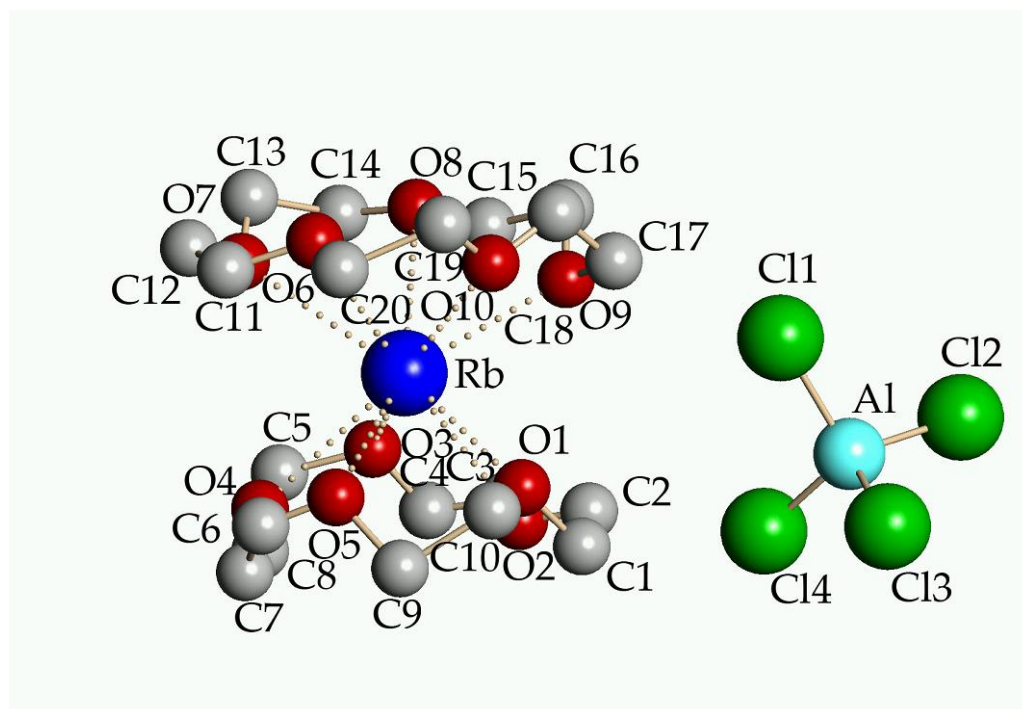


Abbildung 128: Struktur der Verbindung **24** (ohne Wasserstoffatome des polycyclischen Liganden)

21 Kristallographische Daten von [K(15-Krone-5)<sub>2</sub>]F1 (25)

Tabelle 64 : Kristallographische Daten von [K(15-Krone-5)<sub>2</sub>]F1

Strukturkennzeichnung	6KS	
CCDC-Nr.	n. h.	
Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>49</sub> AlKO <sub>10</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	671.28	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	
Zellparameter	a = 1380.24(10)	
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 1521.93(11)	β = 105.298(2)
	c = 1652.23(11)	
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	3.3477(4)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.279	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.213	
F (000)	1384	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.45 x 0.15 x 0.14	
Messbereich (Θ in °)	1.85 bis 20.00	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	20762	
Unabhängige Reflexe	3129 [R(int) = 0.1031]	
Vollständigkeit	100 %	
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	259	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.405	
R-Wert [I>2(σ)]	R1 : 0.1784	wR2 : 0.4301
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.2666	wR2 : 0.4824
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.793	Min.: -0.631

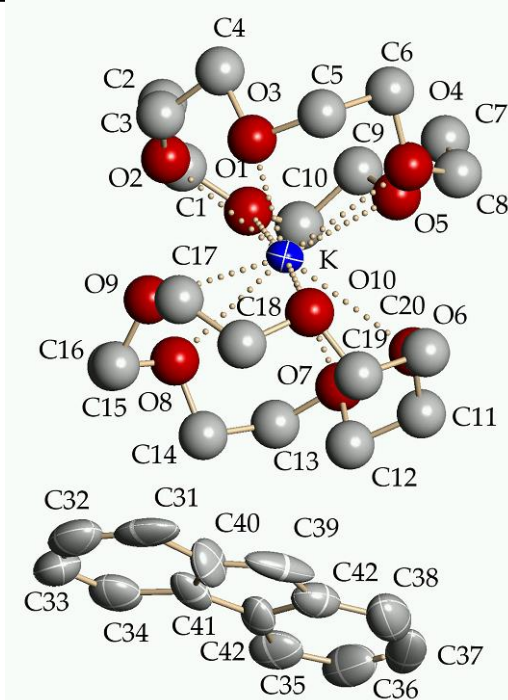


Abbildung 129: Struktur der Verbindung 25 (ohne Wasserstoffatome des polycyclischen Liganden)

## E Röntgenographischer Teil

### 22 Kristallographische Daten von [HCarb(12-Krone-4)] (26)

Tabelle 65 : Kristallographische Daten von [HCarb(12-Krone-4)]

Strukturkennzeichnung	EP8	
CCDC-Nr.	n. n. h.	
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	343.41	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	
Zellparameter	a = 1078.38(5)	β = 106.5340(10)
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	b = 980.43(5)	
	c = 1803.32(9)	
Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	1.82777(16)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.248	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.086	
F (000)	736	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.50 × 0.48 × 0.15	
Messbereich (Θ in °)	1.99 bis 32.53	
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -14 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 27	
Gemessene Reflexe	48204	
Unabhängige Reflexe	6583 [R(int) = 0.0493]	
Vollständigkeit	99.4 %	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9871	Min.: 0.9580
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>	
Verfeinerte Parameter	233	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.000	
R-Wert [I>2σ]	R1 : 0.0461	wR2 : 0.1135
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.0667	wR2 : 0.1203
Restelektronendichte (in e/10 <sup>6</sup> pm)	Max.: 0.353	Min.: -0.205

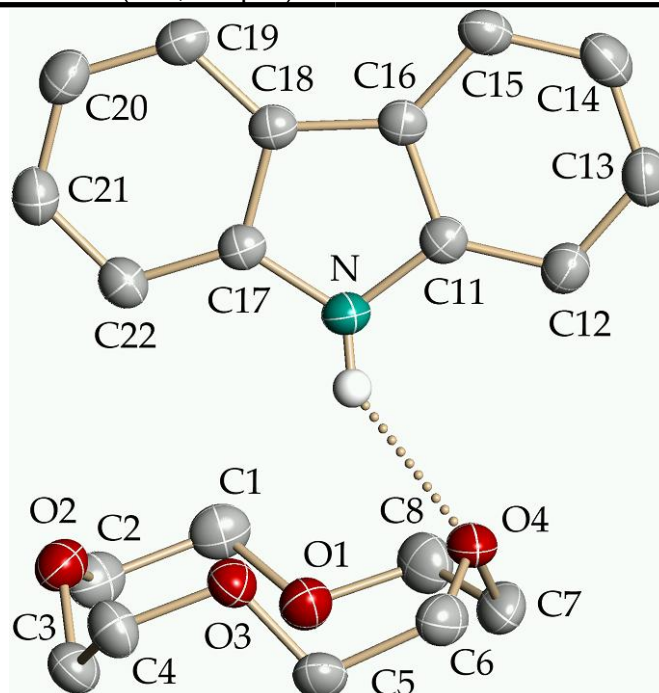


Abbildung 130: Struktur der Verbindung **26** (Das Wasserstoffatom H1 ist nicht als thermischer Ellipsoid dargestellt. Alle anderen Wasserstoffatome wurden der besseren Übersicht nicht dargestellt.)



23 Kristallographische Daten von  $[(\text{LiCl})_3(\text{Benzo-18-Krone-6})]_n$  (27)

Tabelle 66 : Kristallographische Daten von  $[(\text{LiCl})_3(\text{Benzo-18-Krone-6})]_n$

Strukturkennzeichnung	186ST	
CCDC-Nr.	678240	
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{Li}_3\text{O}_6$	
Molare Masse (in g/mol)	439.52	
Messtemperatur (in °C)	-120	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	
Zellparameter	$a = 791.9(5)$	
(Gitterkonstante in pm; Winkel in °)	$b = 1211.1(7)$	$\beta = 96.723(10)$
	$c = 2120.8(13)$	
Zellvolumen (in $\text{nm}^3$ )	2.02(1)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in $\text{Mg/m}^3$ )	1.445	
Absorptionskoeffizient (in $\text{mm}^{-1}$ )	0.482	
F (000)	912	
Kristallgröße (in $\text{mm}^3$ )	$0.48 \times 0.12 \times 0.10$	
Messbereich ( $\Theta$ in °)	1.94 bis 27.50	
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 15, -27 \leq l \leq 27$	
Gemessene Reflexe	23394	
Unabhängige Reflexe	4575 [R(int) = 0.0716]	
Vollständigkeit	98.6 %	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9534	Min.: 0.8016
Strukturverfeinerung	an $F^2$	
Verfeinerte Parameter	255	
Goof-Wert an $F^2$	1.001	
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 : 0.0368	wR2 : 0.0624
R-Wert für alle Reflexe	R1 : 0.0621	wR2 : 0.0655
Restelektronendichte (in $e/10^6$ pm)	Max.: 0.405	Min.: -0.290

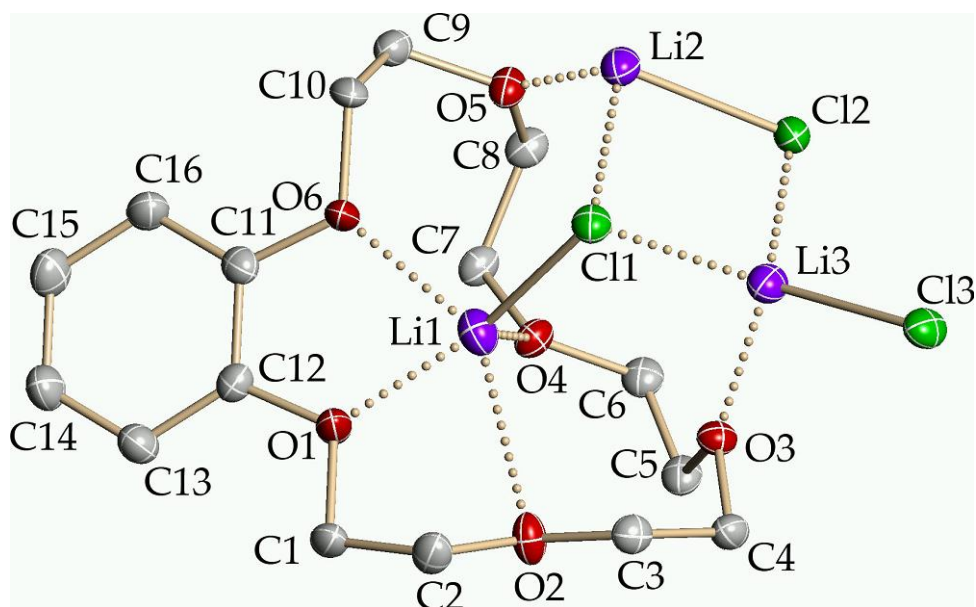


Abbildung 131: Struktur der Verbindung 27 (ohne Wasserstoffatome des polycyclischen Liganden)

### F Literaturverzeichnis

- [1] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter **1995**.
- [2] H. R. Christen, *Grundlagen der allgemeinen und anorg. Chemie*, 2. Auflage, Verlag Sauerländer **1973**.
- [3] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Auflage, VCH-Verlag **1988**.
- [4] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, de Gruyter **1995**.
- [5] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Anorganische Chemie*, Wiley-VCH, Übersetzung J. Heck, W. Kaim, M. Weidenbruch **1997**.
- [6] A. S. Antsyshkina, G. G. Sadikov, M. A. Porai-Koshits, V. N. Konoplev, T. A. Silina, A. S. Sizareva, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)* **1994**, 20, 274-278, Ref-Code: LERYAI.
- [7a] H. H. Giese, T. Habereeder, H. Nöth, W. Ponikwar, S. Thomas, M. Warchhold, *Inorg.Chem.* **1999**, 38, 4188-4196, Ref-Code: DEQMUH.
- [7b] H. H. Giese, T. Habereeder, H. Nöth, W. Ponikwar, S. Thomas, M. Warchhold, *Inorg.Chem.* **1999**, 38, 4188-4196, Ref-Code: QABFOO.
- [7c] H. H. Giese, T. Habereeder, H. Nöth, W. Ponikwar, S. Thomas, M. Warchhold, *Inorg.Chem.* **1999**, 38, 4188-4196, Ref-Code: QABFUU.
- [7d] H. H. Giese, T. Habereeder, H. Nöth, W. Ponikwar, S. Thomas, M. Warchhold, *Inorg.Chem.* **1999**, 38, 4188-4196, Ref-Code: DEQNIW.
- [8] A. E. Finholt, R. Nystrom, W. G. Brown, H. I. Schlesinger, *Abstracts of Paper, 110th Meeting Amer. Chem. Soc.* **1946**, 27.
- [9] A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1199-1203.
- [10] H. Nöth, E. Wiberg, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1967**, 8(3), 321-436.
- [11] N. Sklar, B. Post, *Inorg. Chem.* **1967**, 6(4), 669-671, Coll-Code: 2224.
- [12] H. I. Schlesinger, R. T. Sanderson, A. B. Burg, *J. Amer. Chem. Soc.* **1939**, 61, 536.
- [13] G. Barbaras, G. D. Barbaras, A. E. Finholt, H. I. Schlesinger, *J. Amer. Chem. Soc.* **1948**, 70, 877.
- [14] A. E. Finholt, G. D. Barbaras, G. K. Barbaras, G. Urry, T. Wartik und H. I. Schlesinger, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, 1, 317-325.
- [15] Autorengemeinschaft, *Organikum*, 22. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2004**, 535ff.
- [16] H. Clasen, *Angew. Chem.* **1961**, 73(10), 322-331.
- [17] E. Wiberg, *Z. anorg. allg. Chem.* **1930**, 187, 362-368.
- [18] K. H. Büchel, H. H. Moretto, P. Woditsch, *Industrielle Anorganische Chemie*, dritte, vollständige überarbeitete Auflage, Wiley-VCH **1998**, 262.
- [19] R. C. Wade, *Sodium Borhydride and its Derivatives*, The Royal Society of Chemistry, Whitestable Litho Ltd., Withestable, Kent **1981**, 25-28.
- [20] U. Eberle, *Kernspinresonanzuntersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff in kubischen Lavesphasen*, 1. Auflage, Cuvillier Verlag **2002**.
- [21] M. Fichtner, *Publikation des AT-Fachverlags GmbH*, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nanotechnologie **2003**, 5.

## F Literaturverzeichnis

- [22] D. Herbst, *Untersuchungen der Eignung eines Verfahrens zur Erzeugung von Silizium für den Einsatz in Kraftfahrzeugen*, Dissertationsschrift, Institut für Maschinenkonstruktionslehre und Kraftfahrzeugbau, Universität Karlsruhe **2003**.
- [23] A. Stock, *Cornell University Press*, Ithaca, New York **1933**.
- [24] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra, L. R. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 199-204.
- [25] H. I. Schlesinger, R. T. Sanderson, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 3421-3425.
- [26] R. Hartwimmer, H. Nöth, E. Wiberg, *Z. Naturforsch.* **1955**, *10b*, 292-294.
- [27] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Ergänzungswerk zur 8. Auflage (Band 8) Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York **1973**, 39-41.
- [28] T. J. Marks, W. J. Kennelly, J. R. Kolb, L. A. Shimp, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*(10), 2540-2546.
- [29] A. B. Burg, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 3425-3429.
- [30] FindIt, Inorganic Crystal Structure Database, Version 1.4.2. **2007**.
- [31a] J. Ph. Soulié, G. Renaudin, R. Černý, K. Yvon, *J. Alloys Comp.* **2002**, *346*, 200-205, Coll-Code: 95207.
- [31b] J. Ph. Soulié, G. Renaudin, R. Černý, K. Yvon, *J. Alloys Comp.* **2002**, *346*, 200-205, Coll-Code: 95208.
- [32] J. K. Kang, S. Y. Kim, Y. S. Han, R. P. Muller, W. A. Goddard III, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 111904-3, Coll-Code: 153287.
- [33] R. S. Kumar, A. L. Cornelius, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 261916-1-261916-3, Coll-Code: 153293.
- [34a] S. C. Abrahams, J. Kalnajs, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*(3), 434-436, Coll-Code: 27861.
- [34b] S. C. Abrahams, J. Kalnajs, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*(3), 434-436, Coll-Code: 27862.
- [34c] S. C. Abrahams, J. Kalnajs, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*(3), 434-436, Coll-Code: 27863.
- [34d] S. C. Abrahams, J. Kalnajs, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*(3), 434-436, Coll-Code: 27864.
- [35] A. M. Soldate, *J. Am. Chem. Phys.* **1947**, *69*, 987-988, Coll-Code: 28845.
- [36] R. L. Luck, E. J. Schelter, *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, IUC9900151, Coll-Code: 280181.
- [37] H. H. Giese, Dissertationsschrift **1998**, LMU München.
- [38] F. H. Allen, O. Kennard, Cambridge Structural Database: Datenbank für Röntgenstrukturen von organischen und metallorganischen Verbindungen, *Chem. Des. Automatic News* **1993**, *8*, 31; Version 5.27/Con Quest 1.9, **2007**.
- [39a] H. H. Giese, T. Habereeder, J. Knizek, H. Nöth, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1195-1205, Ref-Code: UBEVEC.
- [39b] H. H. Giese, T. Habereeder, J. Knizek, H. Nöth, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1195-1205, Ref-Code: UBEVOM.
- [40a] H. H. Giese, H. Nöth, H. Schwenk, S. Thomas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998** 941-949, Ref-Code: QABFII.
- [40b] H. H. Giese, H. Nöth, H. Schwenk, S. Thomas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 941-949, Ref-Code: QABFEE.
- [40c] H. H. Giese, H. Nöth, H. Schwenk, S. Thomas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 941-949, Ref-Code: DEQNIW.
- [41] A. Heine, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 25-28, Ref-Code: QABFEE01.

## F Literaturverzeichnis

- [42a] C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Acta Cryst.* **2006**, C62, m275-m277, Ref-Code: CELCIG.
- [42b] C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Acta Cryst.* **2006**, C62, m275-m277, Ref-Code: CELCEC.
- [43] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage (Band 33) Springer Verlag Heidelberg **1975**, 34-35.
- [44] P. G. Jones, *Röntgenstrukturanalyse*, Inst. Anorg. Analyt. Chemie, TU Braunschweig **WS2005-2006**.
- [45] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 4. Auflage, Teubner-Verlag **2005**.
- [46] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*, 6. Auflage, Springer-Verlag **2002**.
- [47] J. N. Glusker, K. N. Trueblood, *Crystal Structure Analysis, A Primer*, 2. Auflage, OUP **1985**.
- [48] D. Dougherty, P. J. Herley, J. W. Lauher, *Acta Cryst.* **1979**, B35, 1454-1456, Coll-Code: 8022.
- [49] V. Ozolins, E. H. Majzoub, T. J. Udovic, *J. Alloys Comp.* **2004**, 375(1-2), 1-10, Coll-Code: 99257.
- [50a] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, *J. Alloys Comp.* **2004**, 363(1-2), L8-L12, Coll-Code: 99082.
- [50b] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, *J. Alloys Comp.* **2004**, 363(1-2), L8-L12, Coll-Code: 99083.
- [51] F. A. Cottom, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie **1982**.
- [52] M. G. Gardiner, S. M. Lawrence, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1349, Ref-Code: ZUBPIV.
- [53a] M. M. Andrianarison, A. G. Avent, M. C. Ellerby, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, D. R. Stanley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 249-253, Ref-Code: PEQVIQ.
- [53b] M. M. Andrianarison, A. G. Avent, M. C. Ellerby, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, D. R. Stanley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 249-253, Ref-Code: PEQVOW.
- [54] M. G. Gardiner, S. M. Lawrence, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1999**, 38(20), 4467-4472, Ref-Code: XECYEJ.
- [55] M. Bollmann, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2004**, Ref-Code: IQOVUF.
- [56] K. N. Semenenko, A. P. Chargun, V. B. Polyakova, A. L. Dorosininskii, A. A. Plachtii, *Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Struct. Chem.)* **1970**, 15, 2890, Ref-Code: QQQGHY.
- [57] K. N. Semenenko, A. L. Dorosininskii, E. B. Lobkovskii, *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) (J. Struct. Chem.)* **1973**, 14, 749, Ref-Code: TEAMAL.
- [58a] H. Nöth, M. Schmidt, A. Treitl, *Chem. Ber.* **1995**, 128(10), 999-1006, Ref-Code: ZEYJUI.
- [58b] H. Nöth, M. Schmidt, A. Treitl, *Chem. Ber.* **1995**, 128(10), 999-1006, Ref-Code: ZEYKAP.
- [58c] H. Nöth, M. Schmidt, A. Treitl, *Chem. Ber.* **1995**, 128(10), 999-1006, Ref-Code: ZEYKET.
- [59] M. Fichtner, O. Fuhr, *J. Alloys Comp.* **2002**, 345(1-2), 286-296, Ref-Code: ZEYJUI01.

## F Literaturverzeichnis

- [60] M. Fichtner, C. Frommen, O. Fuhr, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3479-3484, Ref-Code: CAPQUG.
- [61] G. I. Nikonov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Dalton Transactions* **2002**, 3037-3046, Ref-Code: XOTNUP.
- [62] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495.
- [63] C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
- [64] C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 391.
- [65] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, *84(1)*, 16.
- [66] J. J. Christensen, D. J. Eatough, R. M. Izatt, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 351.
- [67] J. Huheey, *Anorganische Chemie*, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York **1998**, 583.
- [68] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim **1982**, 160.
- [69] R. D. Hancock, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69(8)*, 615-621.
- [70] G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands in Monographs in Supramolecular Chemistry*, ed. J. F. Stoddart, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain **1991**.
- [71] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag **1995**, *101. Aufl.*, 1185ff.
- [72] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, *84(1)*, 16.
- [73] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- [74] E. Mason, H. A. Eick, *Acta Cryst.* **1982**, *B38(6)*, 1821-1823, Ref-Code: BEYHES.
- [75] E. Luboch, A. A. Dvorkin, Y. A. Simonov, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **1995**, *20*, 335-351, Ref-Code: ZIGQUA.
- [76] F. P. Boer, M. A. Neuman, F. P. van Remoortere, E. C. Steiner, *Inorg. Chem.* **1974**, *13(12)*, 2826-2834, Ref-Code: TOXDOD.
- [77] P. Grothe, *Acta Chem. Scan. A* **1981**, *35*, 463, Ref-Code: BARVOF.
- [78] P. P. Power, X. Xiaojie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 358-359, Ref-Code: CEMVIZ.
- [79a] H. Nöth, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1115-1124, Ref-Code: EBAFIX.
- [79b] H. Nöth, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1115-1124, Ref-Code: EBAFAP.
- [80] M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 896-905, Ref-Code: AFEQOR.
- [81] T. Kähler, U. Behrens, S. Neander, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649(1)*, 50-54, Ref-Code: AFEQOR1.
- [82] B. Wilde, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2004**, Ref-Code: AVIFUG.
- [83] M. Hernández-Arganis, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, V. García-Montalvo, R. Cea-Olivares, *Chem. Commun.* **2004**, 310-311, Ref-Code: BENRES.
- [84a] R. Boulatov, B. Du, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1999**, *38(20)*, 4554-4558, Ref-Code: QAPMID.
- [84b] R. Boulatov, B. Du, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1999**, *38(20)*, 4554-4558, Ref-Code: QAPMEZ.
- [85] B. M. Bulychev, V. K. Bel'sky, *Zh. Neorg. Khim. (Russ.) (Russ. J. Inorg. Chem.)* **1997**, *42*, 260-266, Ref-Code: RIJYUE.

## F Literaturverzeichnis

- [86] P. C. Stark, M. Huff, E. A. Babaian, L. M. Barden, D. C. Hrncir, S. G. Bott, J. L. Atwood, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **1987**, 5(6), 683-688, Ref-Code: FUVFUX.
- [87] S. Chadwick, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **1997**, 16(26), 5792-5803, Ref-Code: PAYRUC.
- [88a] J. W. Steed, P. C. Junk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1999**, 13, 2141-2146, Ref-Code: HORYIW.
- [88b] J. W. Steed, P. C. Junk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1999**, 13, 2141-2146, Ref-Code: HORZIX.
- [88c] J. W. Steed, P. C. Junk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1999**, 13, 2141-2146, Ref-Code: HORYOC.
- [89] J. W. Steed, K. Johnson, C. Legido, P. C. Junk, *Polyhedron* **2003**, 22(5), 769-774, Ref-Code: LUZLAT.
- [90] M. Dobler, J. D. Dunitz, P. Seiler, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1974**, 30(11), 2741-2743, Ref-Code: NATHOD.
- [91] S. W. Ng, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1998**, 213, 159-162, Ref-Code: NUYFAO.
- [92] H. Nöth, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 5, 1115-1124, Ref-Code: EBAFET.
- [93] M. Bollmann, F. Olbrich, *priv. Comm.* **2003**, Ref-Code: GUXKAL.
- [94] Z. Fei, D. Zhao, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 5, 860-865, Ref-Code: YAMGID.
- [95] S. E. Landau, K. E. Groth, A. J. Lough, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **2002**, 41(11), 2995-3007, Ref-Code: XODSEO.
- [96] J. Körnich, F. Olbrich, *priv. Commun.* **1999**, Ref-Code: HORRIP.
- [97] J. Körnich, F. Olbrich, *priv. Commun.* **1999**, Ref-Code: HORROV.
- [98] J. Körnich, F. Olbrich, *priv. Commun.* **1999**, Ref-Code: HORRAH.
- [99] D. L. Ward, R. R. Rhinebager, A. I. Popov, *Inorg. Chemie* **1986**, 25, 2825-2827.
- [100] J. A. Boon, R. T. Carlin, A. M. Elias, J. S. Wilkes, *J. Chem. Cryst.* **1995**, 25(2), 57-62.
- [101] M. Bollmann, *Basenstabilisierte Alkalimetallaluminat- und -gallatkomplexe des Typs  $[M^{(I)}(L)][M^{(III)}Fl_2R_2]$  (Darstellung und Strukturuntersuchung)*, Dissertationsschrift, Universität Hamburg **2007**.
- [102] S. Trzaska, *Kronenether-Addukte von Komplexen des Typs  $M^{(I)}M^{(III)}X_4$  (Darstellung und Strukturuntersuchung)*, Diplomarbeit, Universität Hamburg **2004**.
- [103] A. Zaeni, F. T. Edelmann, T. Kähler, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2003**, Ref-Code: ULOWAT.
- [104] S. Neander, F. E. Tio, R. Buschmann, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582(1), 58-65, Ref-Code: BIQNEU.
- [105] T. Kähler, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2001**, Ref-Code: BADPUS.
- [106] F. T. Edelmann, F. Pauer, M. Wedler, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4143-4146.
- [107] S. Neander, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625(9), 1429-1434.
- [108] E. Müller, Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. 1/2, Thieme Verlag, Stuttgart **1976**.
- [109] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The manipulation of air-sensitive compounds*, John Wiley & Sons, New York, NY **1986**.

## F Literaturverzeichnis

- [110] A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, *J. Amer. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1199-1203.
- [111] F. M. Brower, N. E. Matzek, P. F. Reigler, H. W. Rinn, C. B. Roberts, D. L. Schmidt, J. A. Snover, K. Terada, *J. Amer. Chem. Soc.* **1976**, 98(9), 2450-2453.
- [112] S. Neander, *Synthesen und Kristallstrukturuntersuchung von Organen und Amiden der Alkalimetalle*, Dissertationsschrift, Universität Hamburg **1999**.
- [113] H. Esbak, *Synthesen, Eigenschaften und Strukturen von neuartigen Alkalimetallazoliden*, Dissertationsvorschrift, Universität Hamburg **2005**.
- [114] G. Wittig, G. Keicher, A. Ruckert, P. Raff, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1949**, 563, 110.
- [115] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, 94(6), 1540-1547.
- [116] R. Grüning, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 137, 101-111.
- [117] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. überarb. Aufl., Thieme, Stuttgart **2005**.
- [118] Internet: [http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/sdbs/owa/sdbs\\_sea.cre\\_frame\\_sea](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/sdbs/owa/sdbs_sea.cre_frame_sea).
- [119] Stoe & Cie GmbH, *Stoe WinXPow*, Darmstadt, V. 1.10, **2002**.
- [120] Bruker Industrial Automation, *SAINT 6.02 A*, Program for data reduction **2000**.
- [121] SADABS, Program for area detector absorption corrections, Siemens Analytical X-Ray Instruments.
- [122] G. Sheldrick, *SHELXTL V 5.1*, Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instr. Inc., Madison, Wisconsin, USA **1997**.
- [123] G. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS-Release V 4.21*, Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA **1990**.
- [124] G. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen **1997**.
- [125] Bruker AXS, *XSHELL*, V 4.01 **2000**.
- [126] K. Brandenburg & M. Berndt GbR, *DIAMOND V3.1d*, Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact, Bonn, Germany, **2005**.
- [127] Der Laborkatalog Merck: *Chemikalien und Reagenzien*, Fa Merck Eurolab GmbH, Darmstadt **2002**.

## G Anhang

### Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinen beiden Doktorvätern Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens und Herrn PD. Dr. Falk Olbrich für die Überlassung des abwechslungsreichen Themas und die freie Gestaltungsmöglichkeit, sowie für die hervorragende Betreuung.

Meinen Arbeitskreismitgliedern Dr. Marc Bollmann, Elena Dimos, Dr. Hoda Esbak, Dr. Anja Jaenschke, Torsten Kähler und Dr. Björn Wilde danke ich für die schöne Zeit und dass sie mir immer mit Rat und Tat zu Seite standen.

Insbesondere möchte ich mich bei Marc Bollmann für das gute Arbeitsklima und die wissenschaftlichen Diskussionen bedanken.

Den Studenten, die mich im Rahmen des AC-Fortgeschrittenen-Praktikums mit ihrem hochmotivierten Engagement unterstützt haben, gilt mein Dank. Den Auszubildenen der Universität Hamburg, die mich im Rahmen ihrer Ausbildung unterstützt haben, danke ich für ihren hochmotivierten Einsatz.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der von mir in Anspruch genommenen Serviceeinrichtungen für ihre schnelle und unkomplizierten Bemühungen. Insbesondere bedanke ich mich bei Isabelle Nevoigt für die freundschaftlichen Diskussionen und für Ihre Geduld.

Zu besonderem Dank bin ich vor allem meiner Familie, insbesondere meinen lieben Eltern, meinen beiden Kindern, Jeroen-Niclas und Vivian-Jacqueline, meinem Mann Torsten und meinem Bruder Klaus-Dieter verpflichtet, die mir mit ihrer Unterstützung all die Jahre dieses Studium ermöglicht und verschönert haben. Meiner Mutter danke ich dafür, dass sie immer viel Geduld mit ihren Kindern und meinen Kindern hatte.



# G Anhang

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Name Silke-Nicola Trzaska  
Geburtstag 02.Oktober 1973 in Wattenscheid

### Schulbildung

---

1980 - 1983 Besuch der Grundschule Essen-Katernberg  
1983 - 1984 Besuch der Grundschule Buxtehude  
1984 - 1986 Besuch der Orientierungsstufe Nord, Buxtehude  
1986 - 1990 Besuch der Realschule Nord, Buxtehude  
1990 - 1994 Besuch der Halephagen Schule, Abitur

### Berufliche Ausbildung

---

1994 - 1997 Ausbildung zur Chemielaborantin, Universität  
Hamburg

### Berufliche Tätigkeit

---

1997 - 1998 Perseptive Biosystem  
1999 - 2000 Studentische Hilfskraft am Institut für Organische  
Chemie  
2001 - 2002 Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische  
und Angewandte Chemie

## G Anhang

April 2005 – April 2006	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Hamburg im Fachbereich Chemie; Zuständig für die Betreuung im Grundpraktikum
April 2005 – September 2006	Lehrbeauftragte an der Universität Hamburg im Fachbereich Chemie zur Durchführung von Chemiepraktika für Medizinstudenten
Oktober 2005 – März 2008	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Hamburg; Zuständig für die Organisation des Grundpraktikums

### Hochschulstudium

---

1998 - 2000	Grundstudium der Chemie an der Universität Hamburg
September/Oktober 2000	Mündliche Vordiplomsprüfungen
Oktober 2002	Sachkundeprüfung nach §5 der Chemikalienverordnung
März/April 2004	Mündliche Diplomprüfung
April 2004 - Oktober 2004	Diplomarbeit; Titel der im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Behrens angefertigten Arbeit: „Darstellung und Strukturuntersuchungen von Kronenether-Addukte von Komplexen des Typs $M^I M^{III} X_4$ ( $M^I = \text{Li und Na}$ , $M^{III} = \text{Al und Ga}$ , $X_4 = \text{H und Cl}$ )“
Februar 2005 - ...	Promotion am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Behrens