

Die oxidative Fluorierung thiocyanisierter und die Diazotierung aminiierter *closo*- Dodecaborate

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

an der Bergischen Universität Wuppertal

vorgelegt von

Fabian Burzlaff

geboren in Bonn

Wuppertal, den 22.06.2026

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die die Erstellung dieser Arbeit ermöglicht haben.

Mein herzlicher Dank gilt Prof. Dr. Carsten Jenne für die Möglichkeit der Promotion in diesem spannenden Forschungsgebiet, die Hilfestellung bei Problemen und bei der Auswertung von Kristallstrukturen, das Vertrauen in meine eigenständige Arbeit und die Aufnahme in den Arbeitskreis.

Prof. Dr. Fabian Mohr danke ich für die Begutachtung dieser Arbeit und die Hilfe im Umgang mit dem Einkristalldiffraktometer.

Dr. Eduard Bernhardt möchte ich für die Hilfe bei der Auswertung von Kristallstrukturen, der Vermittlung seines Wissens über Borchemie und die Teilnahme an der Prüfungskommission danken.

Bei Prof. Dr. Thorsten Benter bedanke ich mich für die Teilnahme an der Prüfungskommission.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Andreas Siebert, Dr. Björn Beele und Dr. Harald Scherer. Ebenso gilt mein Dank Ilka Polanz, Boris Ihmenkamp und der Gruppe von Prof. Dr. Jonas Warneke für die Aufnahme der Massenspektren. Für die Messung der thermogravimetrischen Analysen danke ich Dr. Björn Beele und Dr. Marc Nierstenhöfer. Friedbert Lücker und Dr. Bernd Mell danke ich für die Hilfe bei technischen Problemen. Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Frau Marion Litz für die Hilfe bei Verwaltungsangelegenheiten und die Versorgung meines Sohnes mit Süßigkeiten, wenn die Laune mal kippte. Robin Brüning danke ich für die Anfertigung der Glasapparaturen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei all meinen (ehemaligen) Kolleginnen und Kollegen der anorganischen Chemie für die wunderbare Zeit. Ganz besonders danke ich Sarah Fellingner, Deniz Cam, Ferdinand Ehlers und Dr. Marc Nierstenhöfer, für die freundliche Aufnahme in die Gruppe, sowie Lara Heiderich und Hannes Reitemeier für die Zeit im Büro und Labor zum Ende meiner Promotion. Ferdinand Ehlers danke ich darüber hinaus für die stets erheiternde Begleitung seit dem Bachelor. Den ehemaligen Mitarbeitern Dr. Laura Kubens, Dr. Nicole Leonetti, Dr. Lucie Lindenbeck, Dr. Julia Ruhland und Dr. Maximilian Clauberg, danke ich für die vielen Gespräche in Teepausen und auf Gruppenausflügen.

Für das Korrekturlesen danke ich Lara Heiderich, Dr. Nicole Leonetti, Frau Marion Litz, Dr. Maximilian Clauberg, Dr. Marc Nierstenhöfer und Hannes Reitemeier.

Ich möchte mich auch bei Sebastian Hamacher, Moaz Altahan, Ranim Aldyar Bakarli, Joshua Stausberg und Philipp Schäfer bedanken, deren Abschlussarbeiten ich betreuen durfte. Ganz besonders danke ich Ranim Aldyar Bakarli für ihre Beiträge zu dieser Arbeit.

Abschließend danke ich meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung während der Promotion. Ganz besonders danke ich meinen Eltern, ohne deren Unterstützung mein Studium gar nicht möglich gewesen wäre, sowie meiner Frau Eva und meinem Sohn Jakob dafür, dass sie immer für mich da sind.

Eidesstattliche Erklärung

Ich gebe die eidesstattliche Erklärung ab, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Diese Dissertation hat in gleicher oder ähnlicher Form noch nicht als Arbeit vorgelegen und wurde noch nicht veröffentlicht. Teile dieser Arbeit wurden in Tagungsbeiträgen publiziert.

.....

Datum

.....

Fabian Burzlaff

Kurzzusammenfassung

Das Dianion $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ stellt den stabilsten Vertreter der Borclusterverbindungen dar. Die Eigenschaften dieses *closo*-Dodecaborats lassen sich durch Funktionalisierung gezielt steuern. Es ist bereits eine Vielzahl an substituierten *closo*-Dodecaboraten beschrieben, die Anwendung in der medizinischen Forschung, der Entwicklung von Energiespeichern, der Untersuchung reaktiver Kationen und der Stabilisierung von Katalysatoren finden. Die Einführung reaktionsfreudiger Substituenten erlaubt eine vielfältige Folgechemie, die neue Anwendungsmöglichkeiten erschließen kann. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Substituenten waren für halogenierte *closo*-Dodecaborate bisher nicht bekannt.

Der erste Teil dieser Arbeit präsentiert die Ergebnisse der oxidativen Fluorierung des thiocyanisierten $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit Fluorgas. Dabei konnten zwei Reaktionswege beobachtet werden, die vom Wassergehalt der Reaktion abhängen. Unter wasserfreien Bedingungen konnte die Bildung des Schwefelpentafluorids $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$ beobachtet werden, während die Zugabe von Wasser zur Bildung des Sulfonylfluorids $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ führte. Zusätzlich fand im Falle des hydrierten *closo*-Dodecaborats die Fluorierung der Boratome des Clustergerüsts statt. Für die größeren Halogenide ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) wurden Halogenaustauschreaktionen beobachtet. Die erhaltenen Anionen wurden auf ihre thermische Stabilität untersucht, wobei sich zeigte, dass die gebildeten Funktionen unter Abgabe von SF_4 oder SO_2 zersetzt werden können.

Der zweite Teil behandelt die Diazotierung halogenierter *closo*-Dodecaborate. Während $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2]^-$ nicht dargestellt werden konnte, wurden die Diazoniumsalze der halogenierten Cluster $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{N}_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in guten Ausbeuten aus $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ erhalten. Mit präparativ einfachsten Methoden konnten hieraus entsprechende *closo*-Dodecaborate mit *N*-Heterozyklen als Substituenten synthetisiert werden. Die Einführung einer Azidgruppe an die *closo*-Dodecaborate gelang durch Reaktion mit Alkalimetallaziden. Diese konnte in einer kupferkatalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition analog zu den Aziden der organischen Chemie zum 1,2,3-Triazol umgesetzt werden.

Abstract

The dianion $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ represents the most stable member of the family of boron cluster compounds. The properties of this *closo*-dodecaborate can be tuned by functionalization. Many substituted *closo*-dodecaborates have already been reported, which find application in medicinal research, development of new methods of energy storage, investigation of reactive cations, and stabilization of catalysts. Introducing reactive substituents enables a versatile follow-up chemistry to open up new applications. All substituents described in this thesis were previously unknown for halogenated *closo*-dodecaborates.

In the first part of this thesis, results of the oxidative fluorination of the thiocyanated $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) with fluorine gas are presented. This reaction led to two pathways, which were dependent on the presence of water in the reaction. Under anhydrous conditions the sulfurpentafluoride $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$ was formed, while the addition of water led to formation of the sulfonylfluoride $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$. In addition, fluorination of the boron atoms in the cluster cage could be observed for the hydrogen-substituted *closo*-dodecaborate. For the larger halides ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) halogen exchange reactions occurred. The anions were examined for their thermal stability, where degradation of the formed functionalities by release of SF_4 or SO_2 could be observed.

The second part of this thesis presents the diazotization of halogenated *closo*-dodecaborates. All diazonium salts $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{N}_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) were obtained in good yields from $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_3)]^-$, while $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2]^-$ could not be synthesized. Substitution with *N*-heterocycles was achieved by simple reaction with the *N*-heteroaromatic compounds. Reactions with alkali metal azides led to the formation of the corresponding azide-substituted *closo*-dodecaborates. These were converted to 1,2,3-triazols in a copper-catalyzed azide-alkyne-cycloaddition reaction analogous to azides known from organic chemistry.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Das <i>closo</i> -Dodecaborat	1
1.2	Funktionalisierung von <i>closo</i> -Dodecaboraten.....	2
1.2.1	Kohlenstoffsubstituierte <i>closo</i> -Dodecaborate	2
1.2.2	Stickstoffsubstituierte <i>closo</i> -Dodecaborate	3
1.2.3	Sauerstoffsubstituierte <i>closo</i> -Dodecaborate	4
1.2.4	Phosphor- und arsensubstituierte <i>closo</i> -Dodecaborate.....	5
1.2.5	Schwefel- und selensubstituierte <i>closo</i> -Dodecaborate	6
1.3	Halogenierte <i>closo</i> -Dodecaborate	7
2	Zielsetzung	9
2.1	Fluorierung schwefelsubstituierter <i>closo</i> -Dodecaborate	9
2.2	Stickstoffsubstituierte <i>closo</i> -Dodecaborate	9
3	Zur Fluorierung des <i>closo</i>-Dodecaborats $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ (X=F-I)	11
3.1	Einleitung	11
3.2	Versuche zur Synthese von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$	11
3.3	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$	15
3.4	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$	20
3.5	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$	27
3.6	Synthese und Versuche zur Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$	32
3.7	Versuche zur Synthese von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$	35
3.8	Versuche zur Synthese von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$	37
4	Synthese diazoniumfunktionalisierter <i>closo</i>-Dodecaborate	39
4.1	Einleitung	39
4.2	Diazoniumsalze	41
4.2.1	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$	41
4.2.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]^-$	48

4.2.3	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]^-$	53
4.2.4	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$	58
4.3	Versuche zu weiteren Folgereaktionen.....	62
4.4	Reaktionen als elektrophiles Anion.....	63
4.4.1	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]^-$	63
4.4.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14})]^-$	72
4.4.3	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)]^-$	77
5	Synthese azidfunktionalisierter <i>closo</i>-Dodecaborate	86
5.1	Einleitung	86
5.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$	87
5.3	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]^{2-}$	93
5.4	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]^{2-}$	98
5.5	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]^{2-}$	102
5.6	Untersuchungen zum Mechanismus der Diazonium- und der Azidbildung	106
5.7	Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)]^{2-}$	114
6	Thermogravimetrische Untersuchungen	124
6.1	Schwefelsubstituierte <i>closo</i> -Dodecaborate	124
6.2	Stickstoffsubstituierte <i>closo</i> -Dodecaborate	129
7	Zusammenfassung und Ausblick	134
8	Experimenteller Teil	139
8.1	Arbeitstechniken.....	139
8.2	Verwendete Chemikalien.....	139
8.3	Verwendete Geräte	140
8.4	Synthesen mit schwefelsubstituierten <i>closo</i> -Dodecaboraten	142
8.4.1	Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$	142
8.4.2	Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$	143
8.4.3	Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$	144
8.4.4	Synthese und Versuche zur Isolierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5)]$	145

8.4.5	Versuche zur Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ und $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SF}_5)]$	146
8.4.6	Versuche zur Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ und $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SF}_5)]$	147
8.5	Synthesen mit stickstoffsubstituierten <i>closo</i> -Dodecaboraten.....	148
8.5.1	Synthese von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$	148
8.5.2	Synthese von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]$	149
8.5.3	Synthese von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]$	150
8.5.4	Synthese von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]$	150
8.5.5	Synthese von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6]$	151
8.5.6	Synthese von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14}]$	152
8.5.7	Synthese von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{NC}_5\text{H}_5]$	153
8.5.8	Synthese von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$	154
8.5.9	Synthese von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]$	155
8.5.10	Synthese von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]$	156
8.5.11	Synthese von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]$	157
8.5.12	Synthese von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2]$	158
9	Anhang	159
9.1	Kristallstrukturdaten.....	159
10	Literatur	162
11	Abkürzungsverzeichnis.....	173
12	Abbildungsverzeichnis	174
13	Tabellenverzeichnis	183
14	Tagungsbeiträge.....	185

1 Einleitung

1.1 Das *closo*-Dodecaborat

Bei dem *closo*-Dodecaborat $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ handelt es sich um einen Ikosaeder aus B-H-Einheiten, welche über Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen (eine Entdeckung,^[1] für die William Lipscomb 1976 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurde) der Boratome zu einer hochsymmetrischen Struktur verbunden sind (Abbildung 1). Analog zum zweidimensionalen Benzol handelt es sich um einen dreidimensionalen Aromaten.^[2]

Bereits 1955 sagten Molekülorbitalberechnungen die Struktur und Ladung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ voraus.^[3] Diese konnten 1960 von Hawthorne et al. experimentell bestätigt werden, indem 2-Iododecaboran und Triethylamin in Benzol zur Reaktion gebracht wurden.^[4] Da diese Reaktion nur mit sehr geringer Ausbeute verlief, bot sich zur Erforschung dieser neuen Verbindung eine Optimierung der Syntheseroute an. In den folgenden vier Jahren wurde die Darstellung durch Pyrolyse von $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$,^[5] durch die Reaktion von B_2H_6 mit $\text{NEt}_3 \cdot \text{BH}_3$,^[6] die Reaktion von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ mit $\text{Na}[\text{BH}_4]$ ^[7] und die Reaktion von B_2H_6 mit $\text{Na}[\text{BH}_4]$ ^[8] publiziert, was das damalige Interesse an diesem neuen Feld der Chemie unterstreicht. Die heutigen Synthesen im Labormaßstab verlaufen beispielsweise über die Reaktion von $\text{Na}[\text{BH}_4]$ mit Iod,^[9] die Pyrolyse von $\text{K}[\text{B}_3\text{H}_8]$,^[10] die lösungsmittelfreie Reaktion zwischen $\text{Li}[\text{BH}_4]$ und $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$,^[11] oder die erst 2024 veröffentlichte Reaktion von $\text{K}[\text{BH}_4]$ mit dem *N,N*-Dipropylanilin-Boran-Addukt.^[12]

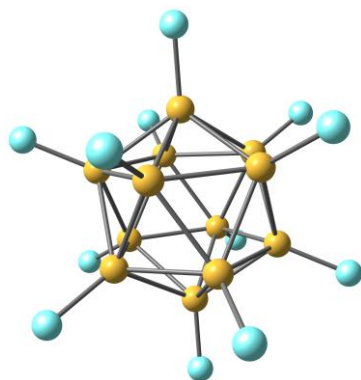


Abbildung 1: Dreidimensionale Struktur des Dianions $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$.

Aufgrund der hohen chemischen und elektrochemischen Stabilität des *closo*-Dodecaborats und seiner Derivate sowie deren Leitfähigkeit finden diese Verbindungen unter anderem

aktuelle Anwendung in der medizinischen Forschung,^[13–18] der Forschung an Festphasen-elektrolyten,^[19,20] als Wasserstoffspeicher,^[21,22] Farbstoff^[23,24] und schwach koordinierende Anionen zur Stabilisierung reaktiver Kationen^[25,26] und Katalysatoren.^[27,28]

1.2 Funktionalisierung von *closo*-Dodecaboraten

Für die *closo*-Dodecaborate sind eine Reihe an Nichtmetallsubstituenten in der Literatur beschrieben, deren Reaktionen die Einführung organischer Reste an das anorganische Clustergerüst ermöglichen. Während Carborane und Dicarborane die Knüpfung von C-X-Bindungen analog zur klassischen organischen Chemie in den meisten Fällen ermöglichen, benötigen die *closo*-Dodecaborate alternative Reaktionen zur Knüpfung von B-X-Bindungen, welche im Folgenden vorgestellt werden.

1.2.1 Kohlenstoffsubstituierte *closo*-Dodecaborate

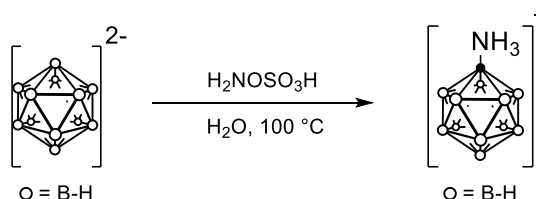
Das carbonylsubstituierte $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{CO})]^-$ wurde erstmals durch Umsetzung des *closo*-Dodecaborats mit Kohlenstoffmonoxid gebildet.^[29] Eine Alternative unter milderen Bedingungen bildet die Reaktion von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ und Oxalylchlorid, welche mit quantitativer Ausbeute abläuft.^[30] Aufgrund der hohen Reaktivität des Carbonylsubstituenten konnten Folgereaktionen durchgeführt werden. Durch die Hydrolyse des Carbonyls konnte die Carbonsäure erhalten werden,^[31] die Reaktion mit Natriumazid führt zum isocyanisierten Derivat,^[32] während Alkohole und Amine die entsprechenden Ester und Amide erzeugen.^[33] Semioshkin et al. konnten ketonfunktionalisierte *closo*-Dodecaborate erhalten, indem $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ mit Carbonsäurechloriden umgesetzt wurde.^[34]

Die direkte Reaktion von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ und Arylen findet bei Temperaturen von 150 °C–220 °C statt, wobei Wasserstoff freigesetzt wird.^[35–39] Durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$ und Grignardverbindungen^[40] oder Zinnorganylen^[41] können entsprechende aryl- und alkylsubstituierte *closo*-Dodecaborate synthetisiert werden. In einer mikrowellengestützten Katalyse können so alkinsubstituierte Cluster realisiert werden.^[42] Die Methylierung findet katalysefrei durch Reaktion iodierter *closo*-Dodecaborate mit Trimethylaluminium statt, wobei der Substitutionsgrad von der Anzahl

der Iodatome am Clustergerüst abhängt und zu einer vollständigen Substitution führen kann.^[43] Ein weiteres persubstituiertes Derivat stellt das cyanisierte $[\text{B}_{12}(\text{CN}_{12})]^{2-}$ dar, welches photochemisch^[44] oder palladiumkatalysiert^[45] erhalten werden kann und zur Bindung von Edelgasen in der Gasphase Verwendung fand.^[44,46]

1.2.2 Stickstoffsubstituierte *closo*-Dodecaborate

Die Synthese des aminierten $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ wurde 1964 durch Hertler und Raasch beschrieben (Schema 1).^[47] Die Reaktion wurde mit Hydroxylamin-*O*-Sulfonsäure durchgeführt und führte zu ein- und zweifacher Substitution, wobei die Produkte aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit getrennt werden konnten. Für die aminierten *closo*-Dodecaborate sind Halogenierungen zu den fluorierten,^[48] chlorierten,^[49] bromierten^[50] und iodierten^[50] Verbindungen bekannt (s. Kapitel 1.3). Durch Umsetzung mit Dimethylsulfat^[47] oder Deprotonierung und anschließender Reaktion mit Halogenalkanen^[51–56] können Alkylamine gewonnen werden. Sterisch anspruchsvollere Amine wurden durch Sivaev et al.^[57] beschrieben. Dazu wurden aromatische Aldehyde mit $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ zu den entsprechenden Iminen umgesetzt, die mit $\text{Na}[\text{BH}_4]$ zu monofunktionalisierten Benzylaminen reduziert wurden. $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ kann direkt mit Iminiumsalzen zu den entsprechenden ammoniumsubstituierten Derivaten umgesetzt werden.^[58]



Schema 1: Literatursynthese von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}_3)]^-$.^[47]

Wie für die kohlenstoffsubstituierten *closo*-Dodecaborate beschrieben, können direkte B-N-Bindungsknüpfungen bei erhöhter Temperatur unter Wasserstofffreisetzung erfolgen.^[59,60] Alternativ lassen sich stickstoffsubstituierte *closo*-Dodecaborate in einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplung mit $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$ synthetisieren. Gabel et al. beschrieben auf diese Weise Cluster, die mit Anilinen, Naphthylaminen, Azol, Pyrazol, Imidazol, Indol, Carbazol und Amiden funktionalisiert wurden.^[61] Carbonsäurehalogenide

bilden mit dem aminierten *closo*-Dodecaborat Amide, welche zyklisiert zu Diboraoxazolen antimikrobielle Eigenschaften gegen *Neisseria gonorrhoeae* zeigten.^[15]

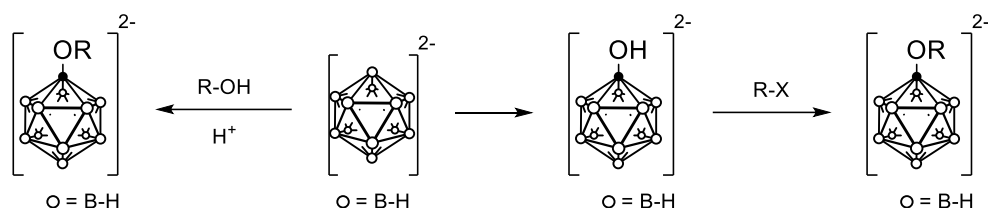
Jenne et al. beschrieben die Synthese der halogenierten Nitrocluster $[B_{12}X_{11}(NO_2)]^{2-}$ ($X = F, Cl, Br, I$) durch Oxidation der entsprechenden halogenierten Amine mit Wasserstoffperoxid^[62] und die Derivatisierung der Isocyanate $[B_{12}X_{11}(NCO)]^{2-}$ ($X = F, Cl, Br, I$). Dabei zeigten sich die Reaktionen stark abhängig von der Größe der Halogensubstituenten des Borclustergerüsts. Während das Isocyanat des fluorierten Derivats durch thermische Zersetzung des harnstoffsubstituierten Clusters erhalten wurde, konnte das chlorierte Analogon lediglich durch Chlorierung von $[B_{12}H_{11}(NCO)]^{2-}$ dargestellt werden. Die thermische Zersetzung der anderen halogenierten isocyanatsubstituierten *closo*-Dodecaborate führte zur Bildung von Formamiden.

1.2.3 Sauerstoffsubstituierte *closo*-Dodecaborate

Für die Hydroxylierung des *closo*-Dodecaborats wurden verschiedene Syntheseansätze publiziert. So führt die Umsetzung von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ mit Amiden wie NMP^[63] oder Sulfonen wie Dipropylsulfon^[64] durch anschließende Hydrolyse zu $[B_{12}H_{11}(OH)]^{2-}$. Muetterties et al. berichteten daneben bereits 1964 die direkte Oxidation des *closo*-Dodecaborats mit Oxalsäure und die Hydroxylierung mit Schwefeldioxid.^[63] Eine säurekatalysierte Hydroxylierung wurde 2000 von Hawthorne et al. durch die Reaktion von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ mit Schwefelsäure bei 90 °C beschrieben.^[65] Wird statt Schwefelsäure ein Gemisch aus Aceton und Salzsäure verwendet, so erhält man das zweifach substituierte $[B_{12}H_{10}(OH)_2]^{2-}$, wobei die Substitution in 1,2- und 1,7-Position stattfindet. Die selektive 1,2-Hydroxylierung erreichten Preetz et al.^[66] 1995 durch Carboxylierung von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ und anschließende Verseifung, während die 1,7-Hydroxylierung 1998^[67] in Ethylenglykol bei 160 °C erreicht wurde. Höhere Substitutionsgrade können durch die Reaktion von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ mit Schwefelsäure bei unterschiedlichen Temperaturen erreicht werden.^[65] Die Perhydroxylierung wurde von Hawthorne et al. durch Umsetzen des *closo*-Dodecaborats mit refluxierender Wasserstoffperoxidlösung erreicht.^[68,69]

Neben den hydroxylierten sind als *O*-substituierte *closo*-Dodecaborate vor allem die alkoxylierten und acylierten Derivate beschrieben. Diese können entweder aus der Reaktion des $[B_{12}H_{11}(OH)]^{2-}$ mit Halogenalkanen und Carbonsäurechloriden,^[70,71] oder

durch direkte Reaktion von Alkoholen mit $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ unter sauren Bedingungen erhalten werden (Schema 2).^[35,63,72–74]



Schema 2: Hydroxylierung und Folgereaktionen von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$.

Weitere Möglichkeiten zur Funktionalisierung bieten die Oxoniumderivate des *closo*-Dodecaborats, welche 1997 erstmals von Gabel et al.^[75] durch einen Ringschluss an der Hydroxygruppe in $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{OH})]^{2-}$ mit Dibrompentan beschrieben wurden. Sivaev et al. synthetisierten 2000^[76] das diethyloxoniumfunktionalisierte $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{OEt}_2)]^-$ direkt aus $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ und THF durch Zugabe von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Die Reaktion verläuft dabei als elektrophil-induzierte nukleophile Substitution durch Abstraktion eines Hydrids des *closo*-Dodecaborats und anschließende Reaktion der „freien“ Borposition mit THF. Gabel et al. entwickelten 2021 eine alternative Synthese der Oxoniumderivate in salzsaurer wässriger Lösung, wodurch Aufarbeitung und Ausbeuten optimiert werden konnten.^[77] Die cyclischen Oxoniumsalze lassen sich durch Nukleophile öffnen, was unter anderem für OH^- ,^[75] F^- ,^[75] OMe^- ,^[76] CN^- ,^[76] Amine^[78] und Aminosäuren^[78] beschrieben ist. Über den entstehenden Linker wurden Liganden an *closo*-Dodecaborate eingeführt, welche durch *in vitro* Untersuchungen auf ihre medizinische Anwendung getestet wurden.^[79,80]

1.2.4 Phosphor- und arsensubstituierte *closo*-Dodecaborate

Durch Pyrolyse der $\text{Me}_3\text{X} \cdot \text{BH}_3$ Komplexe ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) können die substituierten *closo*-Dodecaborate $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{XMe}_3)]^-$ erhalten werden.^[81] Der Palladiumkomplex $(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{PdCl}_2$ wurde durch Todd et al.^[82] in THF zusammen mit $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ zum zweifach substituierten $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ umgesetzt, während die Reaktion des einfach iodierten $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$ mit $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ zu $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{PPh}_3)]^-$ führt.^[83] 2018 berichteten Dopke et al.^[84] die Synthese phosphorsubstituierter *closo*-Dodecaborate aus $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ und verschiedenen Phosphanen mit einer Mikrowellenreaktion in hohen Ausbeuten mit Ausblick auf die Anwendung als Ligand in metallkatalysierten Reaktionen.

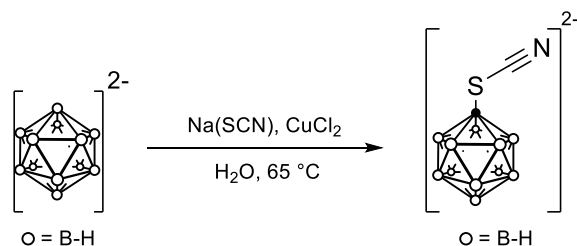
1.2.5 Schwefel- und selensubstituierte *closo*-Dodecaborate

Von besonderem medizinischen Interesse ist das thiolsubstituierte $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SH})]^{2-}$. Die Erstsynthese des Thiols $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SH})]^{2-}$ wurde 1964 von Muetterties et al. beschrieben.^[63] Dazu wurde $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in einem Druckgefäß mit H_2S zur Reaktion gebracht. Da die Synthese mit niedriger Ausbeute verlief und zu mehrfacher Substitution führte, wurden optimierte Routen mit *N*-Methylbenzothiazol-2-thion^[85] und *N*-Methylpyrrolidin-2-thion^[86] entwickelt, welche nach Hydrolyse in basischem Medium $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SH})]^{2-}$ ergeben.

Die Verbindung fand als Natriumsalz Anwendung in der Bor-Neutroneneinfangtherapie, wo eine Anreicherung im Tumorgewebe festgestellt werden konnte.^[13,87–89] Dabei handelt es sich um ein modernes Verfahren in der Krebstherapie, das den hohen Einfangquerschnitt des Borisotops ^{10}B für Neutronen nutzt, welches dabei in einen hochenergetischen ^4He - und einen ^7Li -Kern zerfällt.^[90]

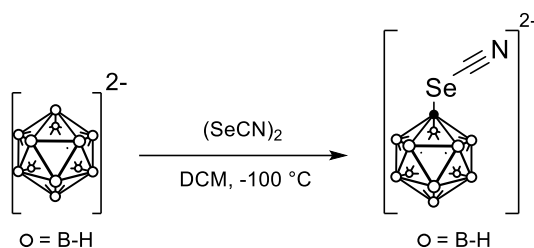


Durch Oxidation des Thiols kann das Dimer $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SSH}_{11}\text{B}_{12}]^{4-}$ erhalten werden,^[91,92] welches durch Sauerstoff weiter zu den Sulfoxiden und Sulfonen $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}(\text{O})\text{SH}_{11}\text{B}_{12}]^{4-}$ und $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}(\text{O})\text{S}(\text{O})_2\text{H}_{11}\text{B}_{12}]^{4-}$ oxidiert werden kann.^[92,93] Durch Substitutionsreaktionen am Thiol können Alkylgruppen,^[94–99] Thioester^[94,100] und Disulfide^[85,101,102] eingeführt werden, welche vor allem auf ihre Anwendbarkeit in der medizinischen Forschung untersucht wurden. Auch elektrochemisch kann das Thiol $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SH})]^{2-}$ erhalten werden. Die 2025 publizierte Synthese verläuft über die elektrochemische Oxidierung einer Thiocyanatlösung zum Dirhodan $(\text{SCN})_2$, welches mit $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ zu $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ reagiert und anschließend mit P_2S_5 zum Thiol reduziert wird.^[103] Nasschemisch ist das thiocyanatsubstituierte *closo*-Dodecaborat bereits seit 1984 durch die Reaktion von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ und Dirhodan bekannt.^[104] 2010 veröffentlichte Lepšík et al. eine darauf basierende Synthese, in der Dirhodan *in situ* aus $\text{Na}[\text{SCN}]$ und CuCl_2 hergestellt wurde (Schema 3).^[105]



Schema 3: Literatursynthese von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$.^[105]

Analog zur Synthese mit Dirhodan kann das selenocyanatsubstituierte $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SeCN})]^{2-}$ aus $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ und $(\text{SeCN})_2$ bei -100 °C in Dichlormethan gewonnen werden (Schema 4).^[106] Ein weiteres selensubstituiertes *closo*-Dodecaborat stellt das achtfach negativ geladene $[\text{B}_{12}(\text{BSe}_3)_6]^{8-}$ dar, welches aus Cs_2Se , sowie elementarem Bor und Selen bei 700 °C synthetisiert wird.^[107] Die sechs planar trigonalen Substituenten sind dabei jeweils über zwei Selenatome mit zwei Boratomen des *closo*-Dodecaboratgerüsts verbunden.



Schema 4: Literatursynthese von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SeCN})]^{2-}$.^[106]

1.3 Halogenierte *closo*-Dodecaborate

Die ersten Halogenierungen für *closo*-Dodecaborate wurden bereits 1964, vier Jahre nach der ersten Isolierung eines *closo*-Dodecaborats,^[4] beschrieben.^[108] Dabei konnte $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) durch Umsetzung mit den elementaren Halogenen erhalten werden. Statt einer Perfluorierung mit Fluorgas wurde das hydroxylierte $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{OH})]^{2-}$ erhalten. Da die Reaktivität von Fluor zu Iod abnahm, wurde der Iodierung zusätzlich Iodmonochlorid zugefügt, um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten.

Eine vollständige Fluorierung des *closo*-Dodecaborats gelang Solntsev et al.^[109] durch Umsetzung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ bei 550 °C in überkritischem HF mit einer Ausbeute von 38 %. Die Reaktionstemperatur konnte durch Strauss et al.^[110] auf 70 °C reduziert werden, indem ein 20/80 F_2/N_2 -Gemisch zugegeben wurde. Durch die milderen Reaktionsbedingungen stieg die Ausbeute auf 72 %, da es zu weniger Zersetzung des Clusters kam. Dennoch war

der Einsatz eines Monelreaktors und ein Druck von mehr als 3 bar nötig. Eine fluorwasserstofffreie Synthese wurde 2009, ebenfalls von Strauss et al.,^[111] veröffentlicht. Hierfür wurde verdünntes Fluorgas bei 0 °C in eine Acetonitrillösung eingeleitet, wodurch Reaktionen im Multigrammmaßstab mit Ausbeuten von bis zu 76 % und verkürzten Reaktionszeiten durchgeführt werden konnten. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen konnte 2017 auch $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ erhalten werden.^[48]

Die erste Chlorierung der *closo*-Dodecaborate wurde 1964 durch Muettertief et al.^[108] beschrieben, wobei zuerst Chlorgas bei Raumtemperatur durch eine wässrige Lösung geleitet wurde. Da auf diesem Weg keine vollständige Chlorierung erreicht wurde, wurde das teilchlorierte *closo*-Dodecaborat in einem Autoklaven bei 150 °C mit Chlor behandelt, wonach eine Ausbeute von 77 % erreicht wurde. Soll auf die Nutzung eines Autoklaven verzichtet werden, kann die Reaktion auch in wässriger Lösung bei 100 °C vollständig ablaufen.^[9] Eine alternative Syntheseroute wurde 2011 von Ozerov et al.^[27] etabliert. Als Chlorierungsmittel wurde Sulfurylchlorid statt Chlorgas eingesetzt, Acetonitril wurde aufgrund der geringen Löslichkeit der chlorierten *closo*-Dodecaborate in reinem Sulfurylchlorid zugefügt. Jenne et al.^[112] veröffentlichten daneben eine Route zur Chlorierung des aminierten $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ mit SbCl_5 unter erhöhter Temperatur.

Zur vollständigen Bromierung des *closo*-Dodecaborats wird Brom als Reagenz eingesetzt. Muettertief et al.^[108] führten die Reaktion in 1:1 Methanol/Wasser durch und mussten zusätzlich Chlorgas einleiten, um das dodecabromierte Produkt zu erhalten. Schleid et al.^[113] stellten fest, dass auf die Einleitung von Chlor verzichtet werden kann, wenn die Reaktion unter Reflux stattfindet. Zur Bromierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ wird die Reaktion in einem Druckgefäß mit Wasser und Brom bei 300 °C durchgeführt.^[50]

Das iodierter *closo*-Dodecaborat $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ wurde 1964 durch Umsetzung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ mit Iod und Iodmonochlorid in refluxierendem 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 70 % Ausbeute erhalten.^[108] Alternativ kann die Reaktion in Diiodmethan durchgeführt werden.^[113] Jushasz et al.^[114] veröffentlichten zusätzlich eine mikrowellenunterstützte Synthese, die eine vollständige Halogenierung mit Iod in Essigsäure bei einer Ausbeute von 96 % ermöglicht. Die Iodierung zum aminierten $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ verläuft in 1,2-Dichlorethan mit Iod und Iodmonochlorid bei 300 °C in einem Druckgefäß.^[50]

2 Zielsetzung

Diese Arbeit behandelt zwei Themenbereiche. Zuerst wird die oxidative Fluorierung schwefelsubstituierter *closo*-Dodecaborate diskutiert. Dazu wurden bereits literaturbekannte Edukte verwendet und deren Reaktivität mit Fluorgas unter verschiedenen Bedingungen untersucht werden.

Der zweite Teil befasst sich mit der Synthese stickstoffsubstituierter *closo*-Dodecaborate. Hierfür wurden bekannte aminierte, halogenierte *closo*-Dodecaborate als Ausgangsverbindungen genutzt werden. Die Produkte sollten auf ihre Eignung für Folgereaktionen untersucht werden, welche den Zugang zu bisher schwer zugänglichen Borverbindungen ermöglichen sollten.

2.1 Fluorierung schwefelsubstituierter *closo*-Dodecaborate

Im Jahr 2021 wurde eine Reihe halogener, thiocyanatsubstituierter *closo*-Dodecaborate der Struktur $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) beschrieben.^[39] Diese konnten mit Wasserstoffperoxid zu den entsprechenden Sulfonsäuren ($-\text{SO}_3\text{H}$) oxidiert werden, welche auf ihre thermische und Oxidationsstabilität untersucht wurden. Da das fluorierte Analogon in den beschriebenen Arbeiten nicht erhalten wurde, sollten die entsprechenden Verbindungen zum Vergleich synthetisiert werden. Dazu sollte $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ in Acetonitril mit verdünntem Fluorgas fluoriert werden.

2.2 Stickstoffsubstituierte *closo*-Dodecaborate

Obwohl bereits eine Reihe funktioneller Gruppen für Folgereaktionen an *closo*-Dodecaboraten bekannt sind, zeigen diese Gruppen nur eine begrenzte Auswahl an Reaktionsmöglichkeiten für neue B-X-Bindungsknüpfungen. Die Verfügbarkeit einer präparativ einfach zu erhaltenden und vielseitig einsetzbaren Gruppe könnte das Feld der synthetischen Borclusterchemie erweitern.

Die Gasphasensynthese des $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]^-$ Anions^[115] stellt einen so funktionalisierten Cluster dar, ist jedoch präparativ aufwändig. Zugängliche diazoniumsubstituierte *closo*-

Dodecaborate könnten, in Analogie zu den Gasphasenreaktionen von $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}]^-$, für eine Vielzahl an Reaktionen eingesetzt werden und als Bindeglied zwischen der anorganischen und der klassischen organischen Synthesechemie fungieren. Aus diesem Grund sollten diazoniumfunktionalisierte halogenierte *closo*-Dodecaborate aus den jeweiligen Aminen $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) erhalten und auf mögliche Folgereaktionen untersucht werden. Von besonderem Interesse war dabei die Synthese azidsubstituierter Cluster, welche in einer CuAAC-Click-Reaktion als „Linker“ zu organischen Gruppen dienen sollten.

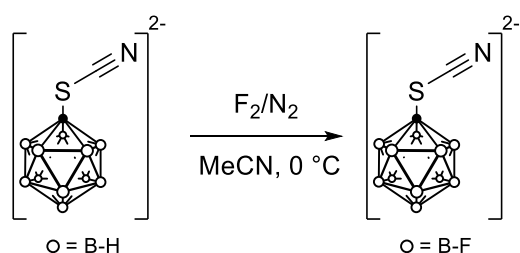
3 Zur Fluorierung des *closo*-Dodecaborats $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ (X=F-I)

3.1 Einleitung

Die Halogenierung des thiocyanatsubstituierten *closo*-Dodecaborats $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) wurde 2021 erstmals beschrieben.^[39] Die Halogenierungen fanden mit SO_2Cl_2 in Acetonitril, Br_2 in Dichlorethan und I_2/ICl in Dichlorethan bei erhöhter Temperatur statt. Die Iodierung mit I_2/ICl zeigte dabei, neben dem gewünschten Produkt $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$, eine Umsetzung der Thiocyanatgruppe zu $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SI})]^{2-}$. Die Chlorierung und Bromierung in wässrigem Medium mit Cl_2 , beziehungsweise Br_2 , zeigten eine Oxidation der Thiocyanatgruppe zur entsprechenden Sulfonsäure. Die Oxidation erfolgte des Weiteren an den halogenierten *closo*-Dodecaboraten $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) mittels Wasserstoffperoxid, wodurch auch $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$ erhalten werden konnte.

Da die Synthese des fluorierten, thiocyanatsubstituierten *closo*-Dodecaborats bisher noch nicht beschrieben wurde, werden in Kapitel 3.2 Versuche zur Synthese dieses Dianions beschrieben und deren Ergebnisse diskutiert.

3.2 Versuche zur Synthese von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$



Schema 5: Geplante Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SCN})]$.

Die Versuche zur Synthese von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ (Schema 5) wurden angelehnt an die Fluorierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ nach Peryshkov et al.^[111] durchgeführt, indem ein Gemisch aus Fluor- und Stickstoffgas (20:80) durch eine Acetonitrillösung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ und KF geleitet wurde. Der Versuchsaufbau (Abbildung 2) bestand aus einer Durchflussapparatur bei Normaldruck, die Flussgeschwindigkeit wurde mittels

Durchflussregler auf 110 sccm eingestellt und der Reaktionsfortschritt über eine dem Reaktionsgefäß nachgeschaltete Gaswaschflasche mit wässriger Kaliumiodidlösung verfolgt. Nach vollständiger Fluorierung wurde im Reaktionsgefäß kein Fluor mehr verbraucht und überschüssiges Fluorgas oxidierte Iodid zu elementarem Iod, welches sich in einer braunviolett-färbung der KI-Lösung zeigte.

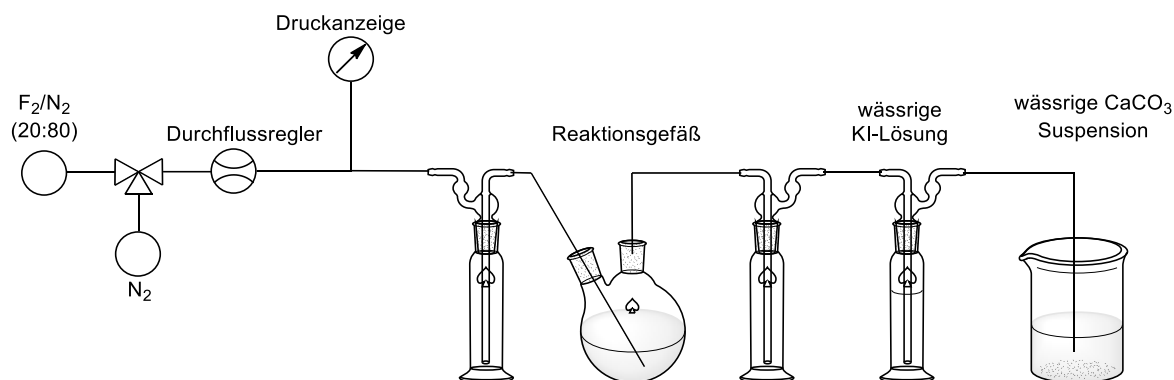


Abbildung 2: Schematischer Versuchsaufbau zur Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$. Der Aufbau wurde als Durchflussapparatur konzipiert. Fluor (verdünnt auf 20 % in Stickstoff) und reiner Stickstoff können einzeln über Ventile in die Apparatur eingeführt werden. Ein digitaler Durchflussregler ermöglicht die Steuerung der Gasmenge und wurde auf 110 sccm eingestellt. Um ein mögliches Verstopfen der Apparatur frühzeitig erkennen zu können, wurde eine Druckanzeige in den Gasdurchfluss geschaltet. Vor und nach dem Reaktionsgefäß wurden zwei Gaswaschflaschen so angebracht, dass bei unerwarteter Druckänderung aus dem Reaktionskolben austretende Reaktionslösung in den Waschflaschen aufgefangen wird. Zur Reaktionskontrolle diente eine Gaswaschflasche, welche mit wässriger KI-Lösung gefüllt wurde. Wird im Reaktionsgefäß kein Fluor mehr verbraucht (die Reaktion ist also abgeschlossen), dann oxidiert überschüssiges Fluor das in der Lösung enthaltene Iodid zu elementarem Iod, was sich in einer Verfärbung der Lösung äußert. Am Ende der Durchflussapparatur wurde das austretende Reaktionsgas durch eine wässrige Calciumcarbonatsuspension geleitet, um überschüssiges Fluor zu neutralisieren.

Da das bei der Reaktion entstehende HF die Fluorierung mit F₂ inhibiert,^[111] musste der Reaktion Kaliumfluorid zugefügt werden, welches den Fluorwasserstoff als unlösliches KHF₂ bindet.

Erste Versuche zeigten, dass nicht das gewünschte Produkt $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ entstand, sondern neben der Fluorierung des Clustergerüsts eine oxidative Fluorierung am Schwefelatome stattfand. Das ESI-Massenspektrum (Abbildung 3, links) der Reaktion zeigt zwei Hauptsignale, welche den Dianionen $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ und $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$ zugeordnet werden konnten und weitere Signale, die sich den jeweiligen Natrium- und Cäsiumaddukten zuordnen lassen. Um zu untersuchen, in welchem Schritt die Thiocyanatfunktion oxidiert wird, wurde die Fluorierung unter gleichen Bedingungen wiederholt und nach 10 Minuten eine Probe zur Reaktionskontrolle entnommen. Das zugehörige ESI-Massenspektrum (Abbildung 3, rechts) zeigt eine Reihe teilfluorierter Kaliumaddukte der Dianionen $[\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{11-x}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ ($x = 3-9$), es konnte jedoch kein teilfluorierter Borcluster mit erhaltener Thiocyanatfunktion nachgewiesen werden, was

darauf hindeutet, dass die Thiocyanatgruppe vor dem Clustergerüst fluoriert wird und $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ nicht auf diesem Weg durch Steuerung der Reaktionszeit erhalten werden kann.

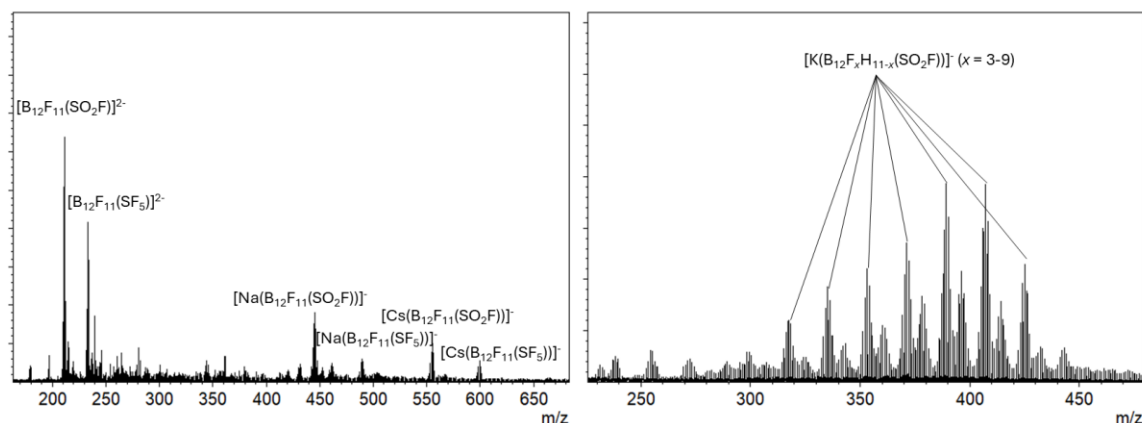
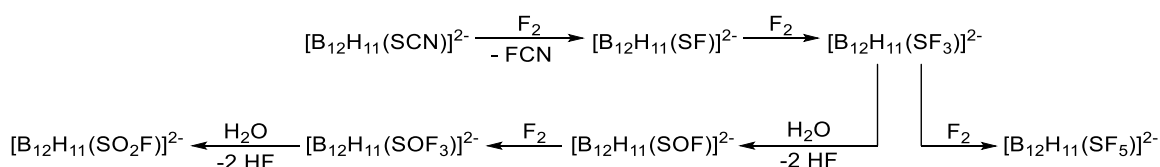


Abbildung 3: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) der Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ mit F_2 nach Aufarbeitung (links). Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) der Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ mit F_2 nach 10 Minuten Reaktionszeit (rechts).

Da aus der oxidativen Fluorierung ein Gemisch aus zwei Produkten erhalten wurde, werden folgend mögliche Reaktionswege diskutiert, die Rückschlüsse auf die Steuerung der Reaktionsbedingungen und die gezielte Synthese der beiden Verbindungen ermöglichen. In beiden Fällen handelt es sich um eine Oxidation des Schwefels von -II zu +IV. Unter Verlust der Cyanidgruppe werden im Falle der Schwefelpentafluoridfunktion fünf Fluoratome an das Schwefelatom addiert, während die Sulfonylfluoridgruppe formal durch Addition von zwei Sauerstoffatomen und einem Fluoratom entsteht. Da Wasser als einzige Sauerstoffquelle in der Reaktion zur Verfügung steht, sollte die Entstehung der Reaktionsprodukte über den Wassergehalt der Reaktionslösung gesteuert werden können, wobei wasserfreie Bedingungen zu einer bevorzugten Bildung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$ führen sollten, während Reaktionen in einem wasserhaltigen Lösungsmittel zur Entstehung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ führen sollten. Ein vergleichbarer Reaktionsmechanismus ist bereits für die Reaktion von Fluor mit Diaryldisulfiden postuliert.^[116] Hierbei wird eine Fluorierung des Schwefels über mehrere Stufen angenommen, wobei die Anwesenheit von Wasser zu Sulfinylfluoriden und Sulfinyltrifluoriden als Intermediate führt. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit kann dieser Mechanismus für die oxidative Fluorierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ vermutet werden und ist angepasst in Schema 6 dargestellt.



Schema 6: Postulierter Reaktionsmechanismus der oxidativen Fluorierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ in wässrigem Medium. Angelehnt an Ajenjo *et al.*^[116]

ESI-Massenspektren (Abbildung 4) von Versuchen in einem Acetonitril/Wasser Gemisch (1:1) und in trockenem Acetonitril bestätigten, dass der Wassergehalt der Reaktionsmischung das Produktverhältnis beeinflusst.

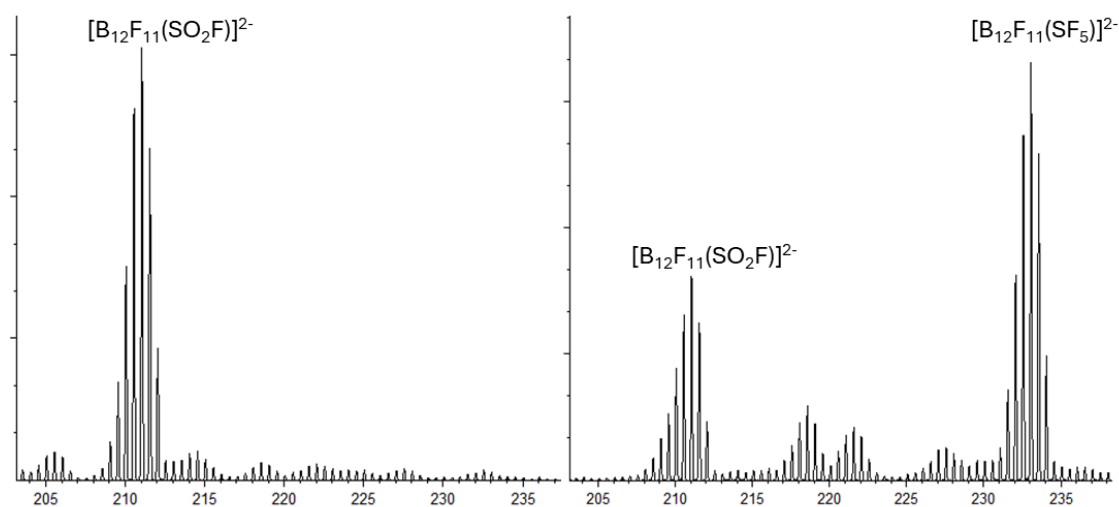
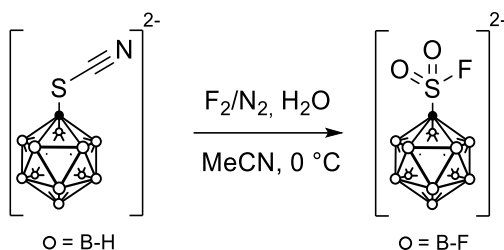


Abbildung 4: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) der Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ mit F_2 in H_2O /Acetonitril (1:1) (links). Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) der Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ mit F_2 in wasserfreiem Acetonitril (rechts).

Auch in trockenem Acetonitril entstand $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$. Offensichtlich ist in der Reaktion also trotzdem eine geringe Menge Wasser anwesend, was auf den nicht-inerten Versuchsaufbau und die hygroskopischen Eigenschaften des zugefügten Kaliumfluorids zurückzuführen ist. Dies ließe sich womöglich durch einen Versuchsaufbau in einem geschlossenen System mit wasserfreiem HF als Lösungsmittel, ähnlich der publizierten Synthesen für das fluorierte Carba-*closo*-dodecaborat $[\text{CHB}_{11}\text{F}_{11}]^-$, verhindern.^[117,118] Die folgenden Kapitel befassen sich detaillierter mit der Synthese, Isolierung und Charakterisierung dieser sulfonylfluorid- und schwefelpentafluoridsubstituierten *closo*-Dodecaborate. Diese funktionellen Gruppen sind in der organischen Chemie bereits beschrieben,^[116,119–128] waren jedoch bisher als Substituenten für Borcluster unbekannt und wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert und charakterisiert.

3.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$

Die gezielte Synthese des sulfonylfluoridsubstituierten Dianions $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ sollte in einem 70:30 Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Wasser mit $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ und Fluorgas weiter untersucht werden (Schema 7).



Schema 7: Oxidative Fluorierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ mit Fluorgas.

Der Fluorierungsgrad konnte über ESI-massenspektrometrische Untersuchungen von Proben in definierten Zeitabständen verfolgt werden. Diese wurden jeweils nach Spülen der Reaktionsapparatur mit N_2 entnommen und aufgearbeitet. Im Vergleich zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs über das Verschwinden der B-H Schwingungsbande mittels IR-Spektroskopie oder der Signalverschiebung in den ^{11}B -NMR-Spektren, lag der Vorteil der Massenspektrometrie im geringen benötigten Probenvolumen und der Verfolgung des genauen Fluorierungsgrades anhand der gut aufgetrennten Isotopenmuster der Dianionen $[\text{B}_{12}\text{H}_{11-x}\text{F}_x(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ ($x = 0-11$). Abbildung 5 zeigt den Reaktionsverlauf in drei ESI-Massenspektren. Nach einer Stunde konnten Anionen mit $x = 3-11$ beobachtet werden. Das ESI-Massenspektrum nach vier Stunden zeigt hauptsächlich Anionen mit $x = 9-11$, während nach sieben Stunden keine Signale mit niedrigerem m/z -Verhältnis als $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ mehr vorhanden waren, was für eine vollständige Fluorierung des *closo*-Dodecaborats spricht. Nach Aufarbeitung konnte $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ mit einer Ausbeute von 80 % erhalten werden.

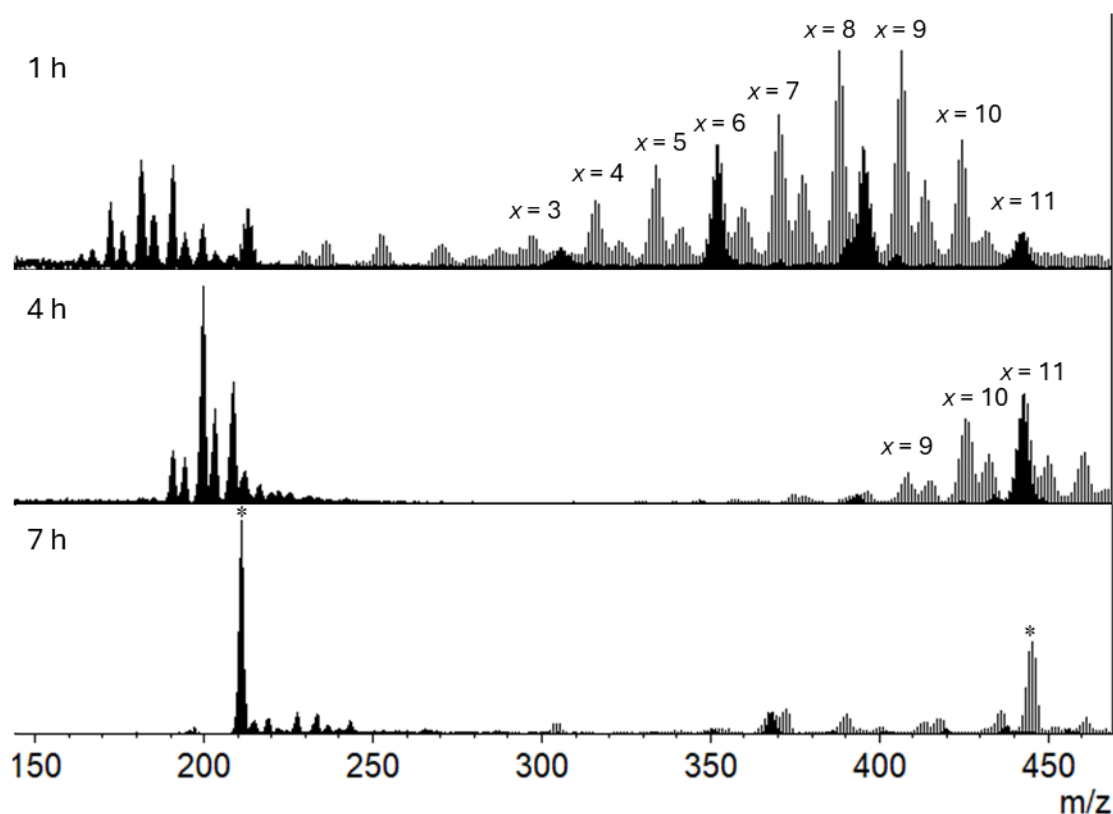


Abbildung 5: Ausschnitt aus den ESI-Massenspektren (negativer Modus) des Reaktionsverlaufes der Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ in wässrigem Acetonitril. x kennzeichnet den Fluorierungsgrad von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11-x}\text{F}_x(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ als Ionenpaar mit Na^+ . * markiert $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ und das Ionenpaar mit Na^+ .

Das ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 6) zeigt drei Signale in einem Intensitätsverhältnis von 1:10:1, wobei eine exakte Zuordnung der Signale aufgrund fehlender Korrelationsspektren nicht möglich war. So können die Signale bei -11.7 ppm und -35.5 ppm jeweils den Boratomen B1 oder B12 zugeordnet werden, während das Signal bei -16.2 ppm eindeutig den zehn Boratomen B2-11 zugeordnet werden kann. Das ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum bestätigt die Zuordnung der Signale.

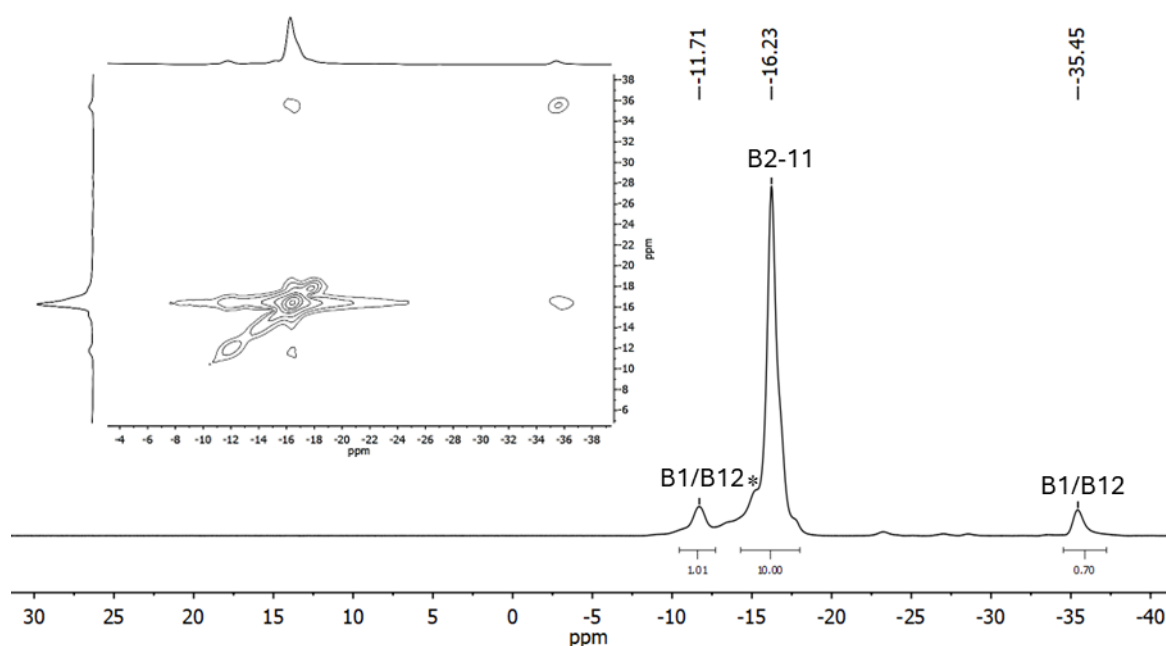


Abbildung 6: ^{11}B -NMR-Spektrum (192.59 MHz, CD_3CN) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (192.59 MHz, CD_3CN) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$. * markiert eine unbekannte Verunreinigung, bei der es sich möglicherweise um $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$ handelt.

Im $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 7) sind drei Signale im erwarteten Bereich^[129–131] mit einem Integralverhältnis von 1:5:5 zu finden, was den Erwartungen für ein monosubstituiertes, fluoriertes *closo*-Dodecaborat entspricht. Dabei kann das Signal bei -256.0 ppm dem antipodalen Fluoratom F12 zugeordnet werden, während die anderen beiden Signale bei -260.5 ppm und -267.1 ppm jeweils den Fluoratomen F2-6 oder F7-11 zugeordnet werden können. Auch hier konnte aufgrund fehlender Korrelationsspektren keine genaue Zuordnung der Signale erfolgen.

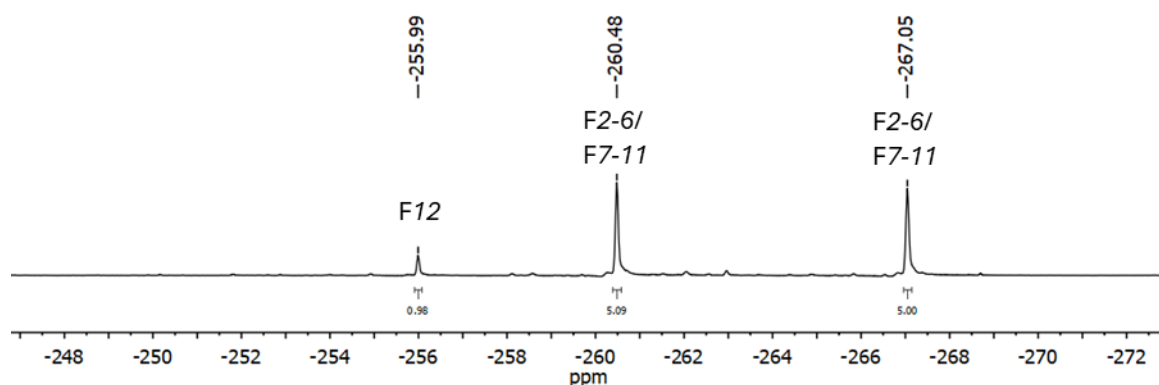


Abbildung 7: Ausschnitt aus dem $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (282.40 MHz, Aceton-d_6) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$.

Abbildung 8 zeigt das ESI-Massenspektrum des isolierten Produkts, in dem sowohl das Dianion $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ bei $m/z = 211.01$, als auch ein Ionenpaar mit Na^+ bei

$m/z = 445.01$ zugeordnet werden kann. Die Isotopenverteilung stimmt mit dem simulierten Spektrum des Dianions überein.

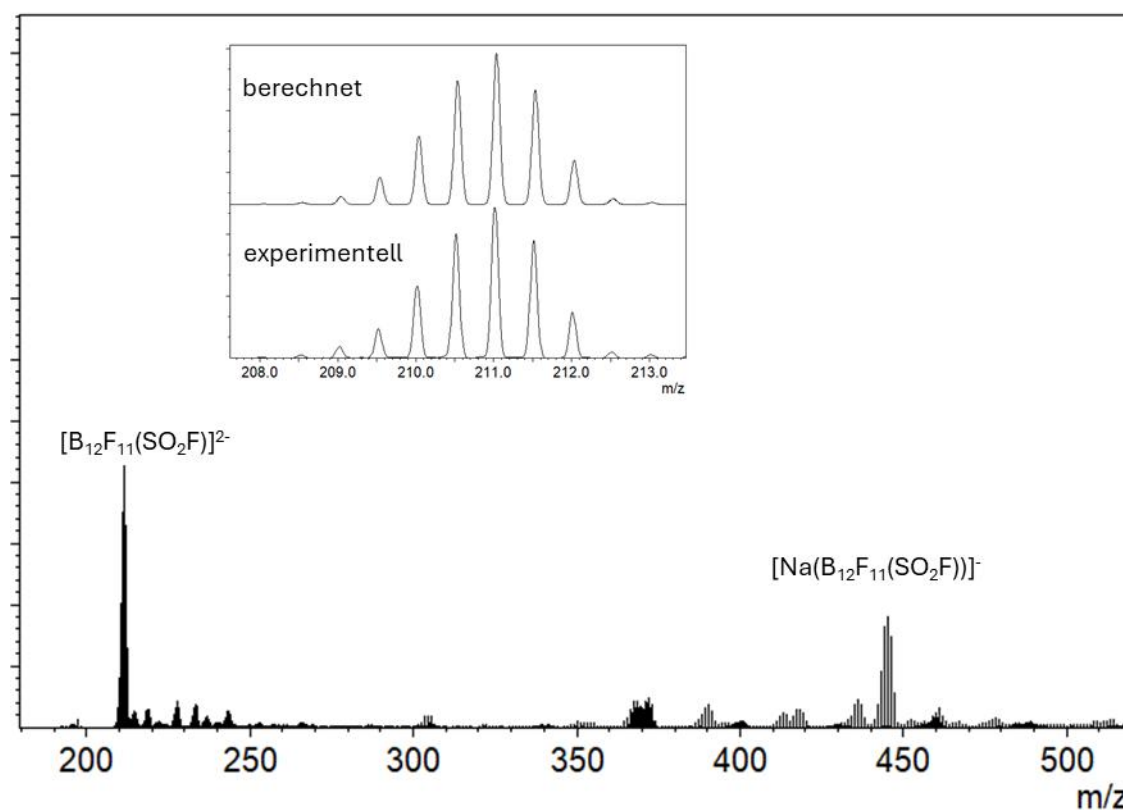


Abbildung 8: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$.

Schwingungsspektroskopische Messungen (Abbildung 9) zeigen die Bildung der Sulfonylfluoridfunktion in Form einer Bande bei 1367 cm^{-1} (berechnet auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau: 1402 cm^{-1}) für die Schwingung der S=O Bande. Außerdem kann die B-S Streckschwingung bei 1037 cm^{-1} (berechnet: 1019 cm^{-1}), die Streckschwingung der B-F Bindungen des Borclustergerüsts bei 1223 cm^{-1} (berechnet: 1267 cm^{-1}) und die B-F Biegeschwingung bei 724 cm^{-1} (berechnet: 739 cm^{-1}) beobachtet werden.

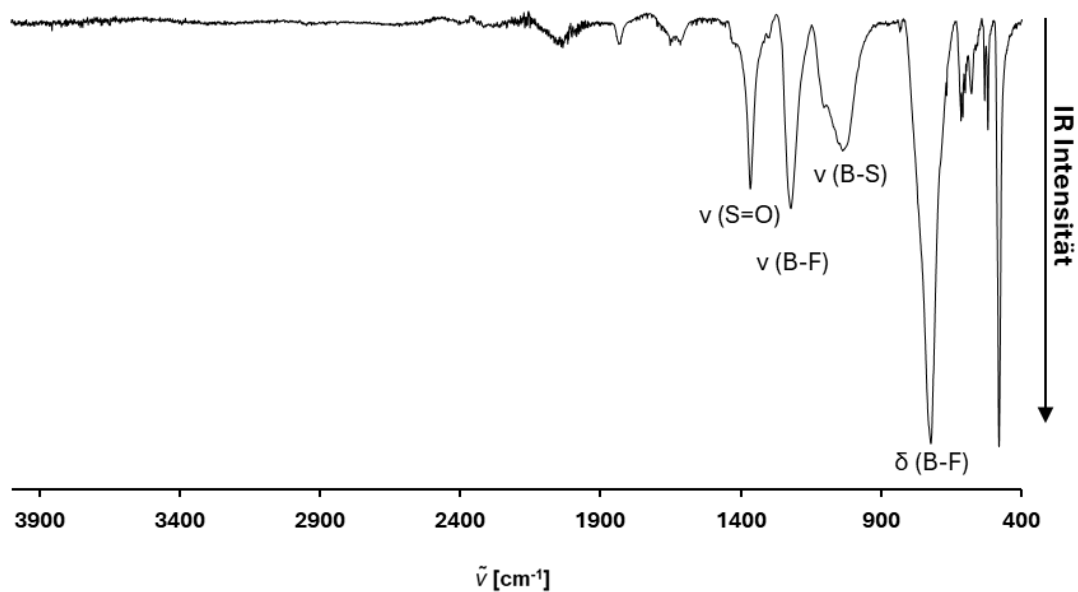


Abbildung 9: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$.

Zur Bestätigung der Zuordnungen im Infrarotspektrum und als Vergleich mit den aus der Röntgenstruktur erhaltenen Daten, wurden alle Anionen und deren Schwingungsfrequenzen quantenchemisch berechnet, optimiert und die Ergebnisse mit den experimentellen Beobachtungen verglichen. Abbildung 10 zeigt die berechnete Struktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$. Der O1-S1-O2-Winkel beträgt 118.42° , die O-S1-F1-Winkel 103.88° . Mit $1.431 \text{ \AA}$ ist der S1-O-Abstand durch die Doppelbindung deutlich kürzer als der S1-F1-Abstand ($1.603 \text{ \AA}$). Der B1-S1-Abstand beträgt $1.869 \text{ \AA}$.

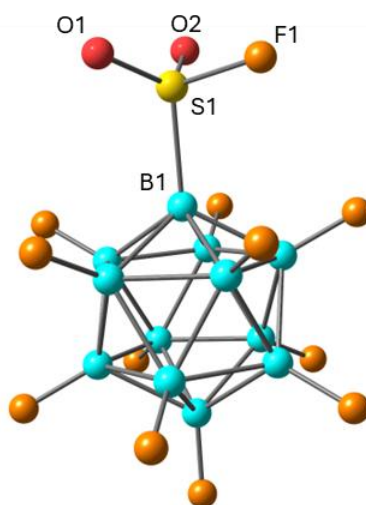
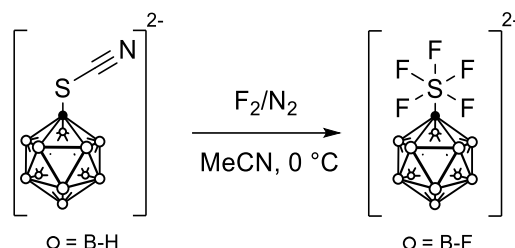


Abbildung 10: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$.

3.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$

Die gezielte Synthese des schwefelpentafluoridsubstituierten Dianions $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$ sollte nach Schema 8 in wasserfreiem Acetonitril aus $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ und Fluorgas erfolgen.



Schema 8: Oxidative Fluorierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ mit Fluor unter wasserfreien Bedingungen.

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, konnte nach der Reaktion nur ein Gemisch aus $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ und dem gewünschten Produkt $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$ erhalten werden. Abbildung 11 zeigt das ESI-Massenspektrum, in dem beide Produkte und die Ionenpaare mit Na^+ und Cs^+ zugeordnet werden können.

$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$ konnte aus dem Produktgemisch isoliert werden, indem das Gemisch mit einer wässrigen CsOH -Lösung versetzt wurde. Dadurch wurde das Nebenprodukt $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ zu $\text{Cs}_3[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_3)]$ hydroxyliert und deprotoniert. Anschließend konnte durch Extraktion mit Acetonitril das Dianion $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$ in die organische Phase überführt werden, während das dreifach negativ geladene $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_3)]^{3-}$ in der wässrigen Phase verblieb. Da bei Raumtemperatur jedoch keine Hydroxylierung des $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ beobachtet werden konnte, wurde mit $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine möglichst geringe Temperatur für die Hydroxylierung gewählt. Als Nebenprodukt dieser Isolierungsmethode wurde das perfluorierte *closo*-Dodecaborat $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ identifiziert, welches das Produkt der Zersetzung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ und $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$ ist (siehe Kapitel 6.1) Aufgrund der Bildung des Nebenprodukts $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ und der Zersetzung des Produkts während der Aufarbeitung, konnte $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$ lediglich in einer Ausbeute von 21 % erhalten werden.

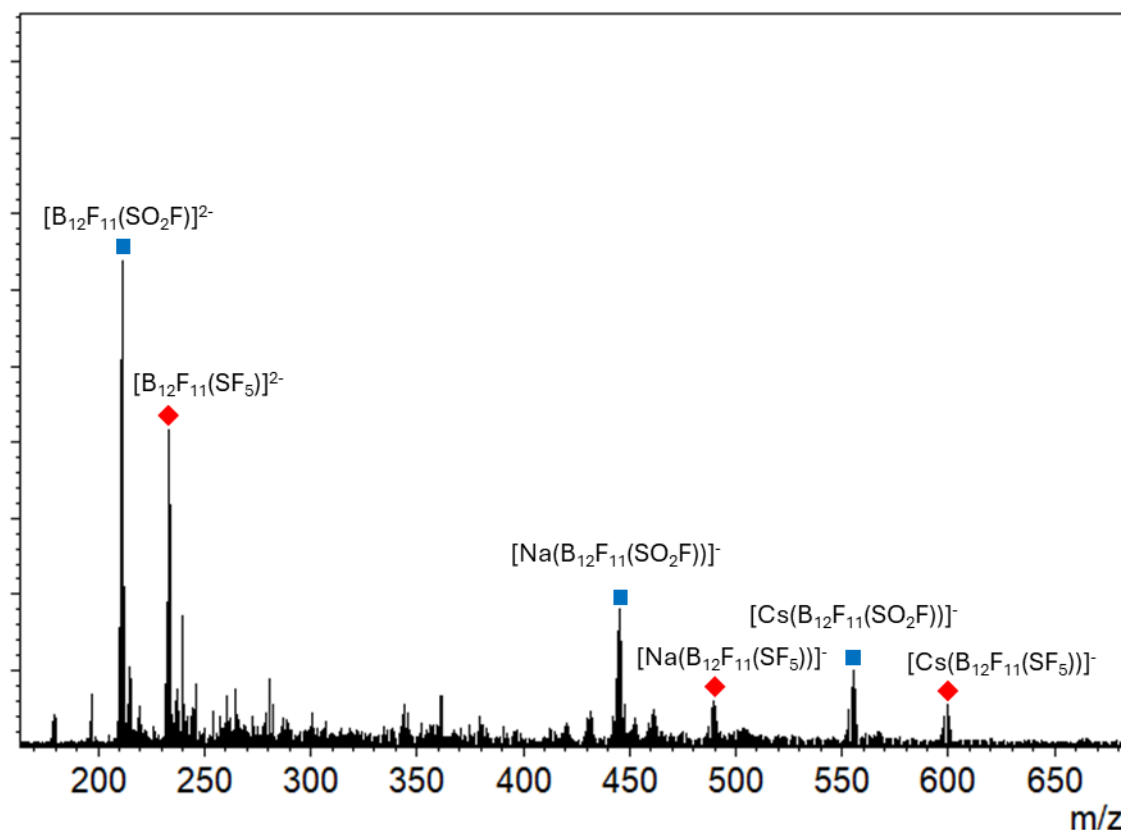


Abbildung 11: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des Produktgemisches aus der Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ in wasserfreiem Acetonitril.

Abbildung 12 zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum und das ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$. Dabei zeigen sich drei Signale mit dem erwarteten Integralverhältnis von 1:10:1. Die Signale bei -11.7 ppm und -35.5 ppm können jeweils den Boratomen B1 und B12 zugeordnet werden, wobei durch fehlende Korrelationsspektren keine genaue Zuordnung erfolgen kann. Bei -16.3 ppm ist das Signal der 10 Boratome B2-B11 zu finden. Das ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum bestätigt die zu erwartenden Korrelationen. Neben den erwarteten Signalen des Produkts, zeigen sich im Spektrum $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ und $[\text{BF}_4]^-$, welche als Zersetzungsprodukte während der Aufarbeitung entstanden sind.

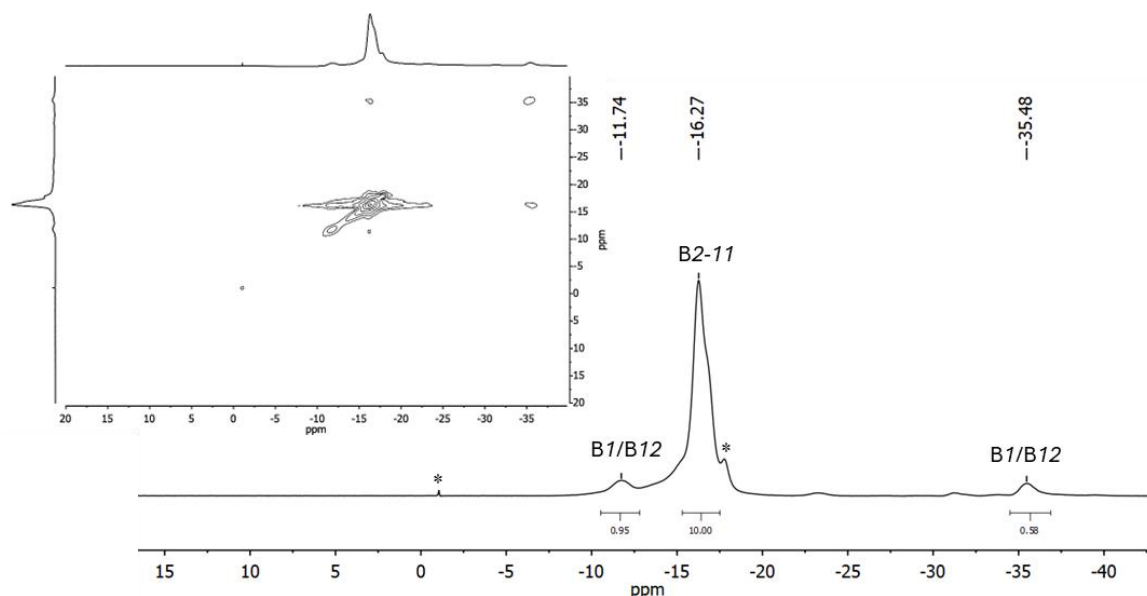


Abbildung 12: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, Aceton- d_6) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$. * markiert eine Verunreinigung mit $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ und $[\text{BF}_4]$.

Die Konstitution der Zielverbindung konnte ebenfalls mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Im Tieffeld (Abbildung 13 links) sind zwei Signale der Schwefelpentafluoridgruppe zu sehen, ein Quintett bei 98.7 ppm für das axiale Fluoratom, welches durch die Kopplung zu den vier äquatorialen Fluoratomen aufspaltet, sowie ein Multiplett für die äquatorialen Fluoratome bei 88.3 ppm. Das hier zu erwartende Dublett ist in ein komplexeres Signal aufgespalten, da, neben der Kopplung zu dem axialen Fluoratom, weitere Kopplungen zu den Fluoratomen des Borclustergerüsts auftreten. Das ^{19}F - ^{19}F -COSY-NMR-Spektrum bestätigt die Zugehörigkeit der beiden Signale zu einer Verbindung. Die drei Signale im Hochfeld zeigen die typische Verschiebung und Intensitätsverteilung einfach substituierter, fluorierter *closo*-Dodecaborate. Das Signal bei -255.9 ppm kann dem Fluoratom F12 zugeordnet werden und spaltet durch die B-F-Kopplung in ein Quartett auf. Die Signale bei -260.3 ppm und -266.9 ppm können den Fluoratomen F2-11 zugeordnet werden, wobei keine genauere Zuordnung durch fehlende Korrelationsspektren erfolgen konnte. Des Weiteren sind Signale unbekannter Verunreinigungen zu erkennen, welche nicht genauer zugeordnet werden konnten.

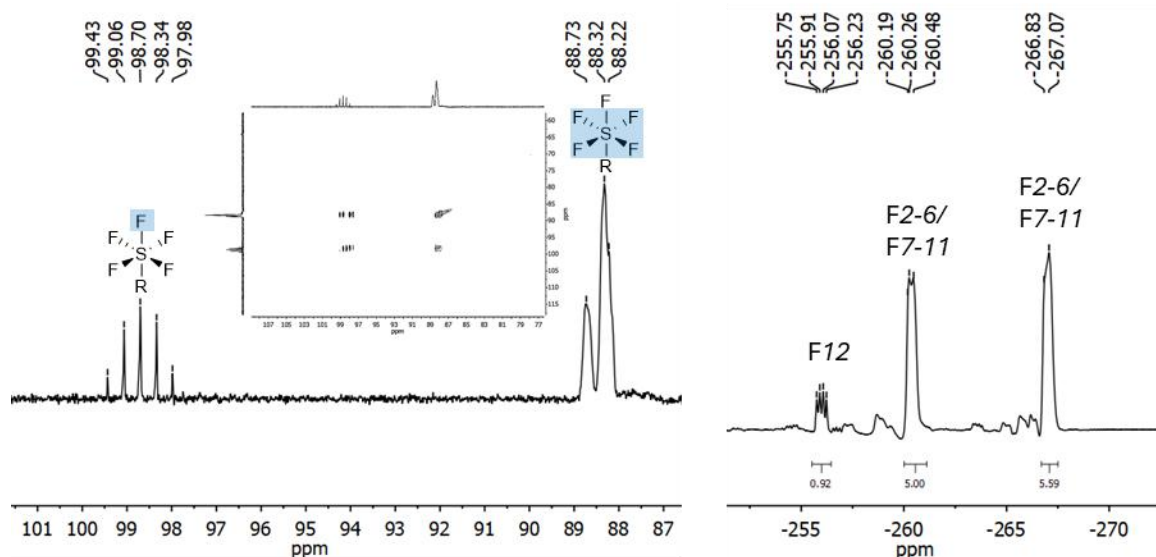


Abbildung 13: Ausschnitte aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum (376.42 MHz, Aceton- d_6) und dem ^{19}F - ^{19}F -COSY-NMR-Spektrum (376.40 MHz, Aceton- d_6) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$.

Das ESI-Massenspektrum (Abbildung 14) zeigt die Signale für das Dianion $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$ bei $m/z = 233.02$ und das Ionenpaar $(\text{Na}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)])^-$ bei $m/z = 489.01$. Das bei der Aufarbeitung entstandene $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ ist bei $m/z = 179.04$ zu sehen.

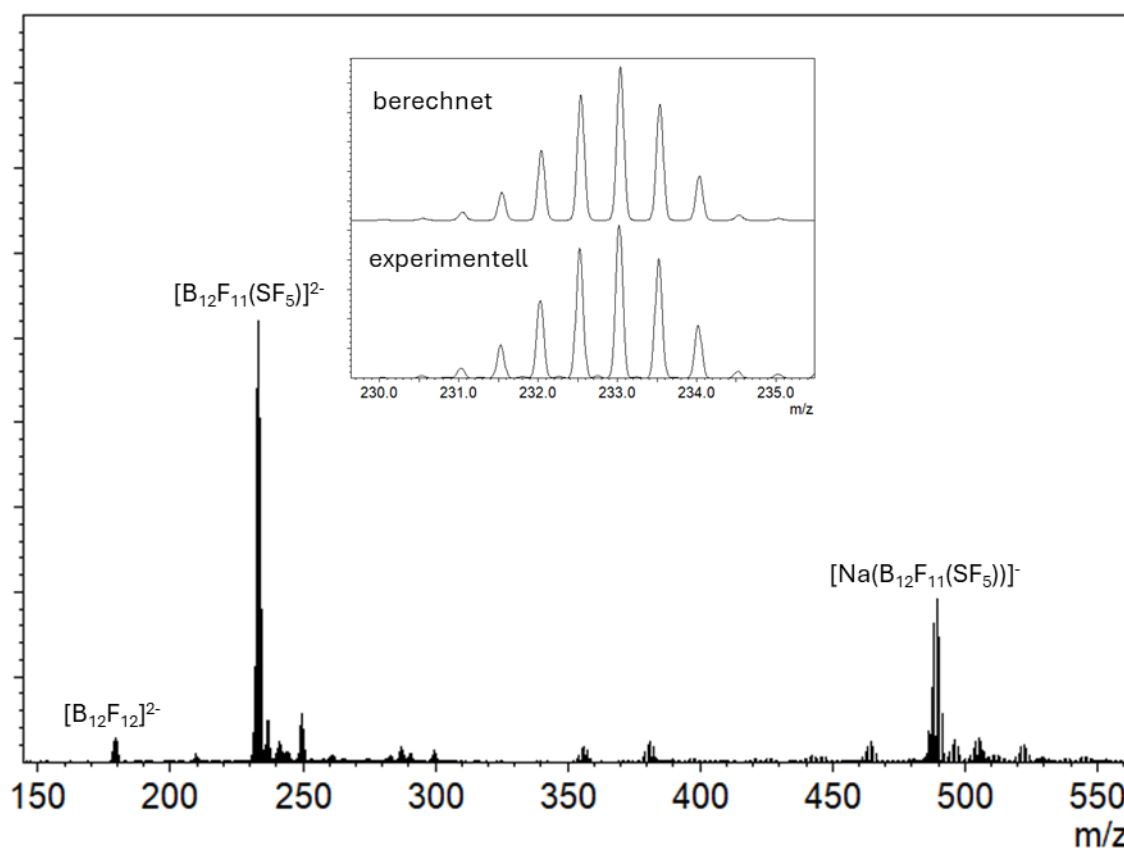


Abbildung 14: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$.

Das IR-Spektrum (Abbildung 15) zeigt die erwarteten Banden für die B-S Streckschwingung bei 1064 cm^{-1} (berechnet: 1002 cm^{-2}), sowie die B-F Streckschwingungen bei 1217 cm^{-1} (berechnet: 1265 cm^{-1}) und die B-F Biegeschwingungen bei 718 cm^{-1} (berechnet: 740 cm^{-1}) für das fluoriierte *closo*-Dodecaboratgerüst. Die entstandene Bande der S-F Biegeschwingung bei 809 cm^{-1} (berechnet: 835 cm^{-1}) bestätigt die oxidative Fluorierung des Thiocyanatsubstituenten.

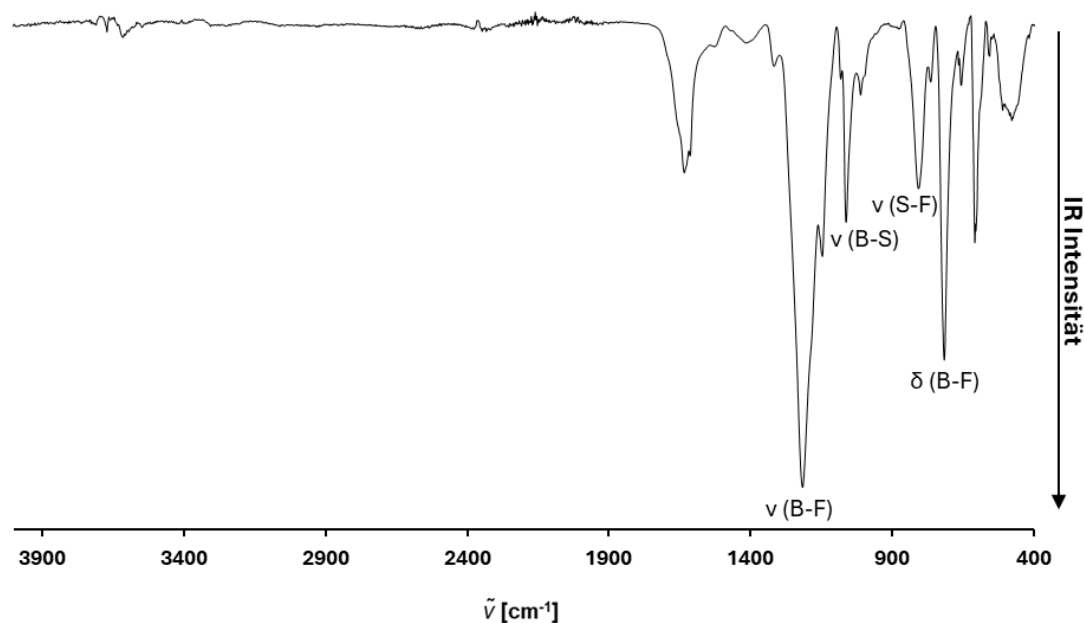


Abbildung 15: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$.

Aus der Reaktionslösung konnten Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse gewonnen werden (Abbildung 16). Das Produkt kristallisierte dabei im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Cmce$ als Natriumsalz. Das Kationen-Anionen Verhältnis beträgt 2:1, was der erwarteten Zusammensetzung entspricht. Jedes Kation wird dabei von jeweils einem Wassermolekül koordiniert. Symmetriebedingt durch die vierzählige Drehachse des Schwefelpentafluoridsubstituenten und die fünfzählige Drehachse des *closo*-Dodecaboratgerüsts, ist eine Fehlordnung der vier äquatorialen Fluoratome der Schwefelpentafluoridgruppe zu beobachten. Während sich die B-F und B-B-Bindungslängen im Bereich bereits bekannter Abstände von $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ befinden,^[132] ist die B-S Bindungslänge mit $1.879(8)\text{ Å}$ im Vergleich zur B-S Bindungslänge in $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN}]$ von $1.784(4)\text{ Å}$ ^[39] deutlich verlängert, was auf die sterisch anspruchsvolleren Fluorsubstituenten des *closo*-Dodecaboratgerüsts und die sterisch anspruchsvollere Schwefelpentafluoridgruppe zurückzuführen ist. Der B-S-F_{ax}-Winkel ist

mit $179.4(3)^\circ$ nahezu linear, während die B-S-F_{äq}-Winkel mit $92.2(4)^\circ$ - $95.9(4)^\circ$ leicht von den C-S-F_{äq}-Winkeln organischer Schwefelpentafluoridverbindungen abweichen [$91.3(2)^\circ$ - $93.50(13)^\circ$], was ebenfalls durch den erhöhten sterischen Anspruch und Abstoßung der B-F und S-F_{äq} Atome untereinander erklärt werden kann.

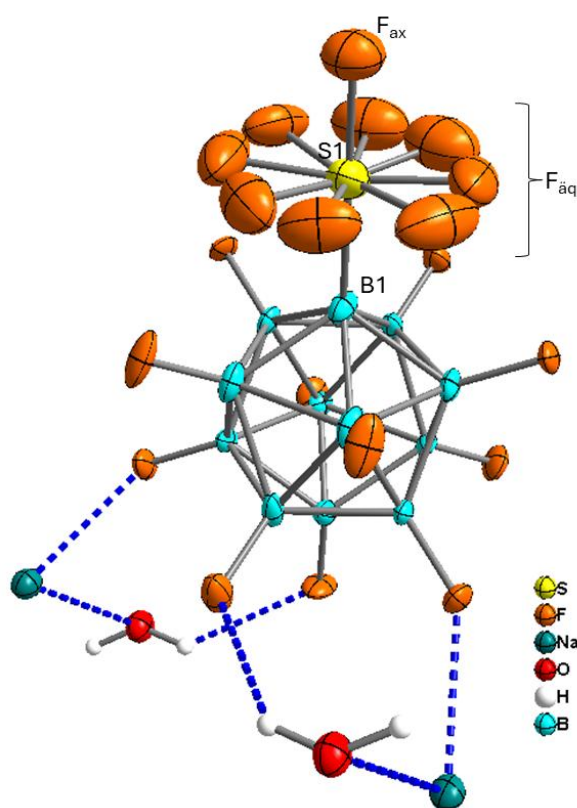


Abbildung 16: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 1 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Struktur im Vergleich zu einer Reihe bereits bekannter Arylschwefelpentafluoridverbindungen.^[133] Eine Zusammenfassung von Liebing et al. aus dem Jahr 2021 listet alle bis 2019 röntgenographisch beschriebenen Strukturen von organischen Schwefelpentafluorid-verbindungen auf.^[134]

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zum literaturbekannten $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 6[\text{SO}_2]$,^[132] $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ ^[39] und ausgewählten Arylschwefelpentafluoridverbindungen.^[133]

Bindung	$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 6[\text{SO}_2]$ ^[132]	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ ^[39]	$\text{Ar}[\text{SF}_5]$ ^[133]
B-F	1.369(6) Å-1.404(8) Å (1.373 Å-1.378 Å)	1.378(3) Å - 1.392(3) Å	-	-
B-B	1.75(1) Å -1.828(7) Å (1.787 Å-1.805 Å)	1.767(4) Å - 1.805(5) Å	-	-
B1-S1	1.879(8) Å (1.928 Å)	-	1.784(4) Å	-
S1-F _{ax}	1.609(5) Å (1.630 Å)	-	-	1.568(4) Å - 1.607(3) Å
S1-F _{äq}	1.553(9) Å-1.615(9) Å (1.609 Å-1.611 Å)	-	-	1.572(3) Å - 1.618(3) Å
B1/C1-S1-F _{ax}	179.4(3)° (179.92)	-	-	178.94(14)°-180°
B1/C1-S1-F _{äq}	92.2(4)°-95.9(4) (94.19°-94.23°)	-	-	91.3(2)°- 93.50(13)°

F_{äq}: Äquatoriale Fluoratome der Schwefelpentafluoridgruppe. F_{ax}: Axiales Fluoratom der Schwefelpentafluoridgruppe. Die Werte in Klammern geben die berechneten Abstände und Winkel für die jeweilige Gasphasenstruktur des Anions auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau an.

Abbildung 17 zeigt die berechnete Struktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$. Mit 179.92° ist der B1-S1-F_{ax}-Winkel wie in der Kristallstruktur beobachtet linear, die B1-S1-F_{äq}-Winkel betragen in der berechneten Struktur 94.19°-94.23° und weichen damit leicht von einer rechtwinkligen Struktur ab. Der B1-S1-Abstand beträgt 1.928 Å und ist damit länger als der B-S-Abstand in $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ (1.869 Å), was durch die sterisch anspruchsvollere Gruppe erklärt werden kann. Ein Vergleich der Bindungslängen von S1-F_{ax} und S1-F_{äq} zeigt, dass das axiale Fluoratom mit 1.630 Å einen größeren Abstand zum Schwefelatom aufweist als die äquatorialen Fluoratome (1.609 Å -1.611 Å).

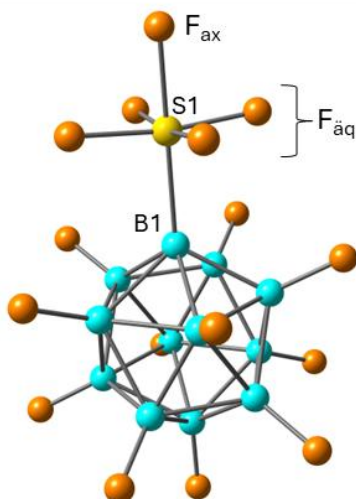
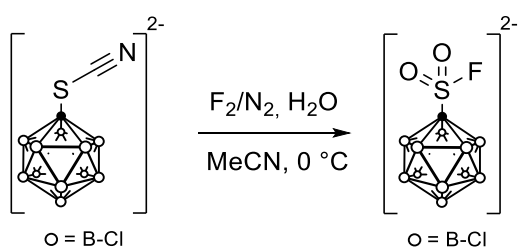


Abbildung 17: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$.

3.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$



Schema 9: Synthese von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ aus $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$.

Die Synthese von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ (Schema 9) sollte analog zur Synthese von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ mittels oxidativer Fluorierung einer wässrigen Acetonitrillösung des chlorierten Thiocyanats $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ erfolgen. Die Reaktionszeit konnte dabei auf wenige Minuten verkürzt werden, da durch die Chlorsubstituenten keine Fluorierung des Clustergerüsts mehr erfolgen kann.

Das ESI-Massenspektrum der Reaktion (Abbildung 18) bestätigt den Erfolg der oxidativen Fluorierung, während kein Halogenaustausch zwischen den Chlorsubstituenten und Fluor auftrat. Das Signal bei $m/z = 301.38$ kann dem Dianion $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ zugeordnet werden, bei $m/z = 734.67$ kann $[\text{Cs}(\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F}))]^-$ beobachtet werden.

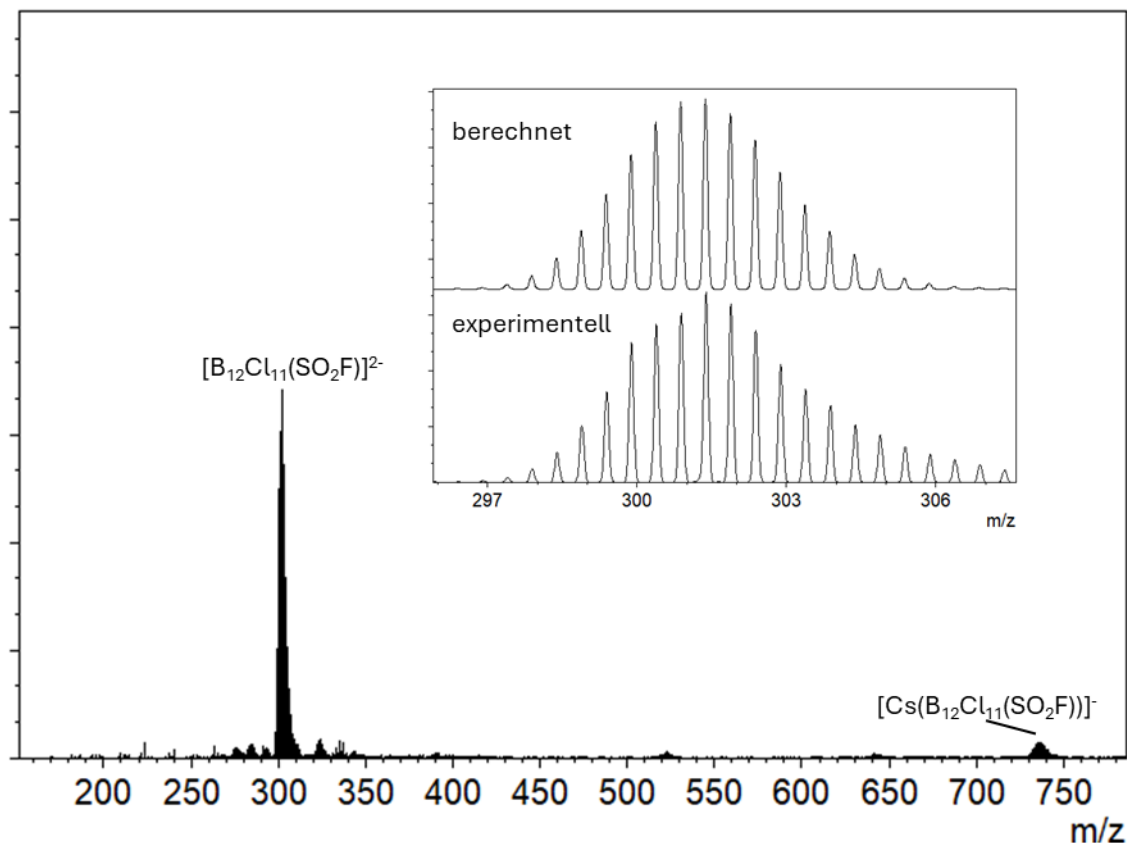


Abbildung 18: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $Cs_2[B_{12}Cl_{11}(SO_2F)]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[B_{12}Cl_{11}(SO_2F)]^{2-}$.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 19) zeigt das erwartete Aufspaltungsmuster mit einer Signalintensität von 1:5:5:1, wobei die Signale aufgrund fehlender Korrelationsspektren nicht genau zugeordnet werden konnten. Die Signale bei -8.3 ppm und -19.3 ppm können jeweils den Boratomen B1 oder B12 zugeordnet werden, während die Signale bei -11.1 ppm und -12.9 ppm den Boratomen B2-11 zugeordnet werden können. Das ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum bestätigt die Zuordnung.

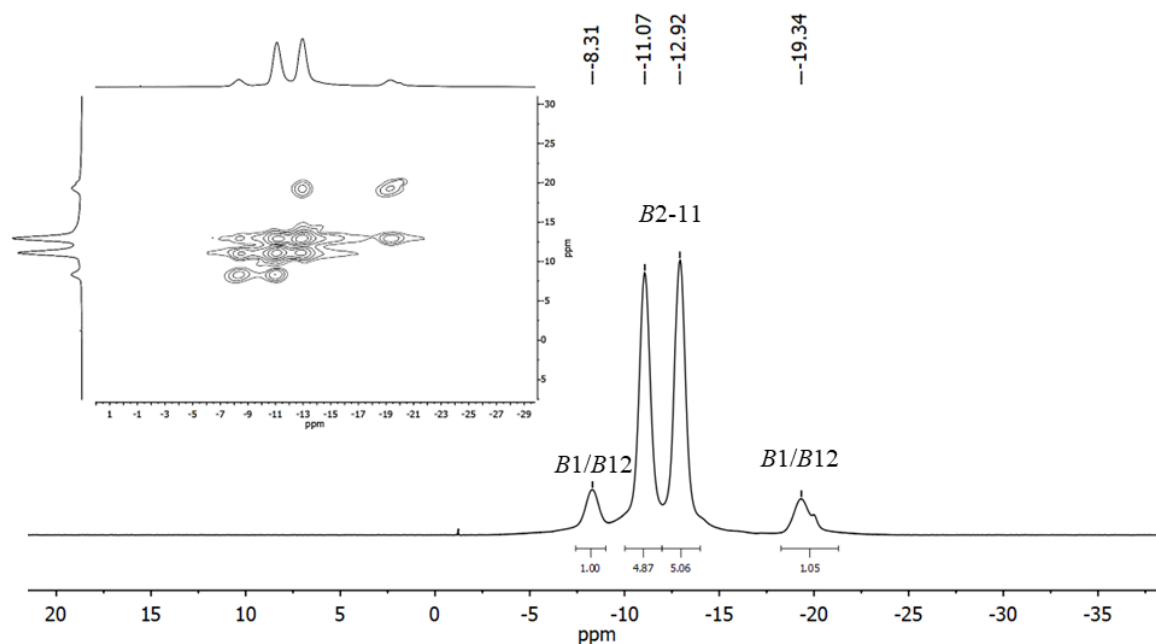


Abbildung 19: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, CD_3CN) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (128.38 MHz, CD_3CN) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$.

Auch schwingungsspektroskopische Untersuchungen (Abbildung 20) bestätigten den Erfolg der Synthese. Dafür sprechen die Banden der S=O Streckschwingungen bei 1365 cm^{-1} (berechnet: 1417 cm^{-1}) und 1194 cm^{-1} (berechnet: 1231 cm^{-1}), sowie die Bande der S-F Streckschwingung bei 765 cm^{-1} (berechnet: 764 cm^{-1}). Die Bande der B-Cl Streckschwingungen ist bei 1026 cm^{-1} (berechnet: 1047 cm^{-1}) zu finden.

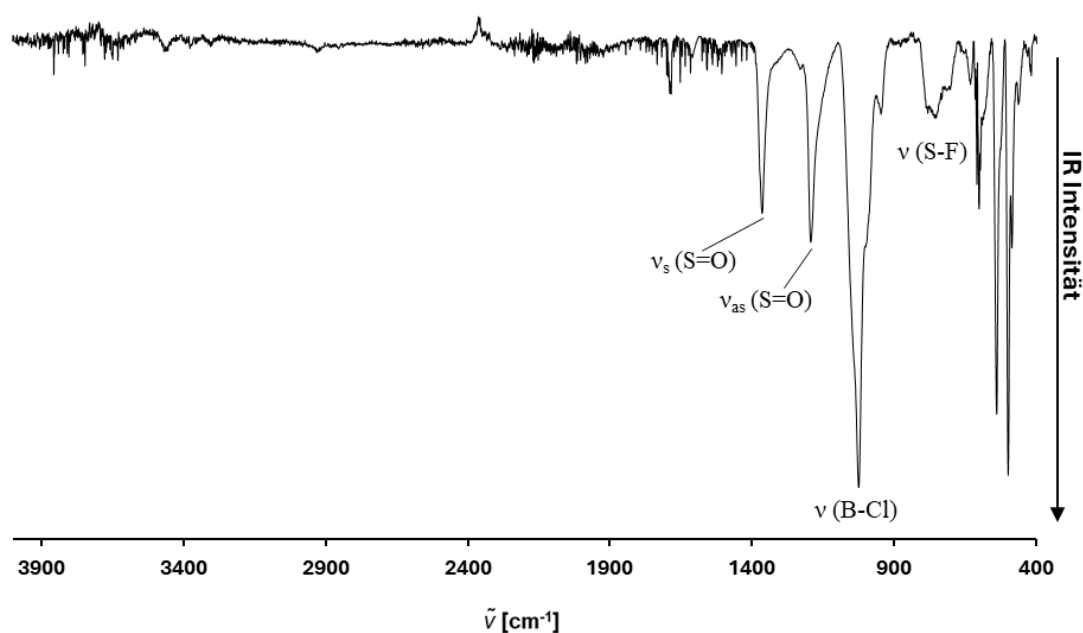


Abbildung 20: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$.

Durch Fällung des Anions aus wässriger Lösung mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ als $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ und anschließender Verdunstung des Lösungsmittels einer konzentrierten Lösung des Tetraphenylphosphoniumsalzes in Acetonitril konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Abbildung 21 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Wie bei einem Dianion zu erwarten, finden sich in der Kristallstruktur zwei Kationen pro Anion. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/n$ und weist eine Fehlordnung der Sulfonylfluoridgruppe über die 1/12-Positionen auf. Die B-B- ($1.780(4) \text{ \AA}$ - $1.792(4) \text{ \AA}$) und B-Cl-Abstände ($1.786(3) \text{ \AA}$ - $1.794(3) \text{ \AA}$) stimmen gut mit den Abständen im strukturell vergleichbaren $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$ ^[39] überein. Auch der B-S-Abstand zur Sulfonylfluoridgruppe liegt mit $1.864(7) \text{ \AA}$ im Bereich des B-S-Abstands der Sulfonsäure ($1.88(2) \text{ \AA}$). Die B-S-O- und B-S-F-Winkel sind mit $108.5(5)^\circ$, $111.2(5)^\circ$ und $101.1(4)^\circ$ vergleichbar zu den Winkeln in 2-Mesitylensulfonylfluorid^[135] ($108.9(7)^\circ$, $113.39(12)^\circ$ und $103.1(6)^\circ$).

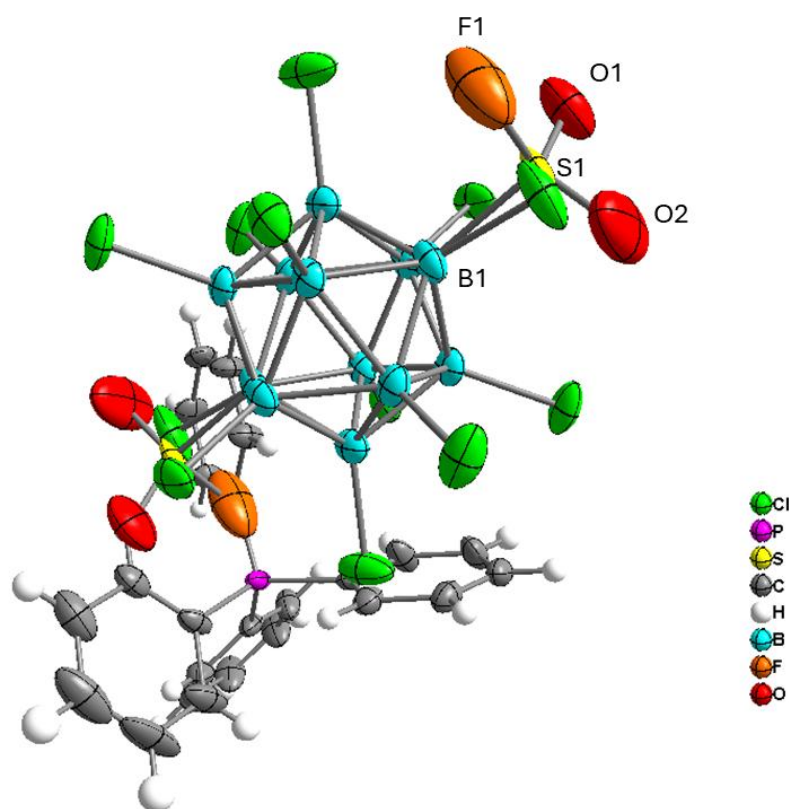


Abbildung 21: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht ist nur ein $[\text{PPh}_4]^+$ -Kation abgebildet.

Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur im Vergleich mit $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$ ^[39] und 2-Mesitylensulfonylfluorid.^[135]

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ im Vergleich zu dem literaturbekannten $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{[39]}$ und 2-Mesitylensulfonylfluorid.^[135]

Bindung	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{[39]}$	2-Mesitylen-sulfonylfluorid ^[135]
B-Cl	1.786(3) Å-1.794(3) Å (1.786 Å-1.790 Å)	1.773(2) Å -1.791(2) Å	-
B-B	1.780(4) Å -1.792(4) Å (1.777 Å-1.797 Å)	1.774(3) Å -1.85(3) Å	-
B1-S1	1.864(7) Å (1.896 Å)	1.88(2) Å	-
S1-F1	1.506(11) Å (1.593 Å)	-	1.466(16) Å
S1-O1	1.385(10) Å (1.427 Å)	1.411(17) Å	1.387(2) Å
S1-O2	1.410(9) Å (1.427 Å)	1.414(19) Å	1.495(19) Å
B1/C1-S1-F1	101.1(4)° (101.31°)	-	103.1(6)°
O1-S1-O2	118.6(6)° (118.98°)	117.9°	105.1(7)°
B1/C1-S1-O	108.5(5)°, 111.2(5)° (112.8°)	101.4(9)°, 103.4(9)°	108.9(7)°, 113.39(12)°

Die Werte in Klammern geben die berechneten Abstände und Winkel für die jeweilige Gasphasenstruktur des Anions auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau an.

Abbildung 22 zeigt die berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$. Der O1-S1-O2-Winkel stimmt mit 118.98° und die O-S1-F1-Winkel mit 104.21° gut mit dem Winkel in der berechneten Struktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ (118.42°, 103.88°) überein. Wie durch die größeren Substituenten des Clustergerüsts zu erwarten ist, hat sich der B1-S1-Abstand im Vergleich von 1.869 Å auf 1.896 Å erhöht.

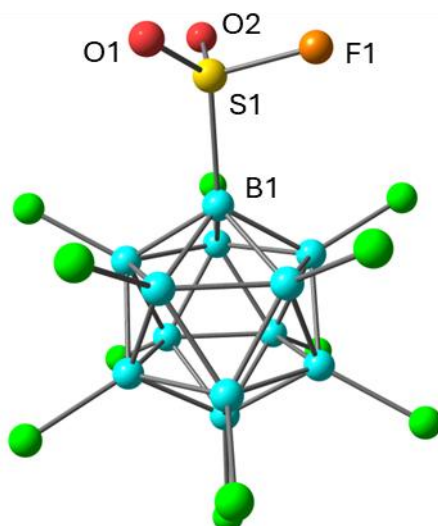
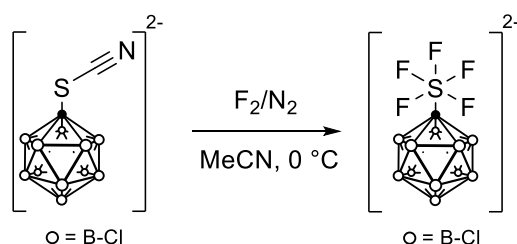


Abbildung 22: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$.

3.6 Synthese und Versuche zur Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$

Analog zur Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$, sollte $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5)]$ mittels oxidativer Fluorierung der Thiocyanatgruppe von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]$ mit Fluorgas in wasserfreiem Acetonitril hergestellt werden (Schema 10).



Schema 10: Synthese von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$ aus $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$.

Zur Aufreinigung sollte das Reaktionsgemisch mit CsOH versetzt und erwärmt werden, um als Nebenprodukt entstehendes $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ zu entfernen. Dabei zeigte das ESI-Massenspektrum (Abbildung 23), dass sich stattdessen $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{F}]^{2-}$ als neues Nebenprodukt bildete. Der Vergleich der ESI-Massenspektren des Reaktionsgemisches vor und nach der versuchten Aufreinigung zeigte, dass sich die relativen Verhältnisse der drei Anionen $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{F}]^{2-}$, $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ und $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$ während des Erhitzens in basischer Lösung änderten. So ist ein steigender Anteil des monofluorierten $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{F}]^{2-}$

festzustellen, während der Anteil an $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ abnahm. Diese Beobachtung deckt sich mit dem Vorkommen von $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ nach Aufreinigung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$ (Kapitel 3.4) und ließe sich durch Zersetzung der Reaktionsprodukte erklären. Unter Freisetzung von SO_2 bzw. SF_4 könnte aus den sulfonylfluorid- und schwefelpentafluoridsubstituierten *closo*-Dodecaboraten das monofluorierte Anion entstehen. Genauere Untersuchungen zu diesem Mechanismus werden in Kapitel 6.1 diskutiert. Da bei Verringerung der Reaktionstemperatur keine Reaktion festgestellt werden konnte und sich das monofluorierte $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{F}]^{2-}$ nicht durch Extraktion, Kristallisation oder chromatographische Methoden vom gesuchten Produkt $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$ trennen ließ, wurde auf eine Aufreinigung verzichtet und stattdessen das Reaktionsgemisch, welches hauptsächlich $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ und $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$ enthielt, untersucht.

Im ESI-Massenspektrum der Reaktion (Abbildung 23) ist das Signal für das Dianion $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$ bei $m/z = 322.87$ zu finden, die Signale bei $m/z = 669.73$ und $m/z = 779.66$ können den jeweiligen Ionenpaaren mit Na^+ und Cs^+ zugeordnet werden. Als Verunreinigungen konnten, neben dem Dianion $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{F}]^{2-}$ ($m/z = 269.39$) mit dem entsprechenden Ionenpaar mit Na^+ ($m/z = 561.77$), das Sulfonylfluorid $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ als Dianion bei $m/z = 300.88$ und als Ionenpaar mit Na^+ bei $m/z = 625.73$ und Cs^+ bei $m/z = 734.66$ identifiziert werden.

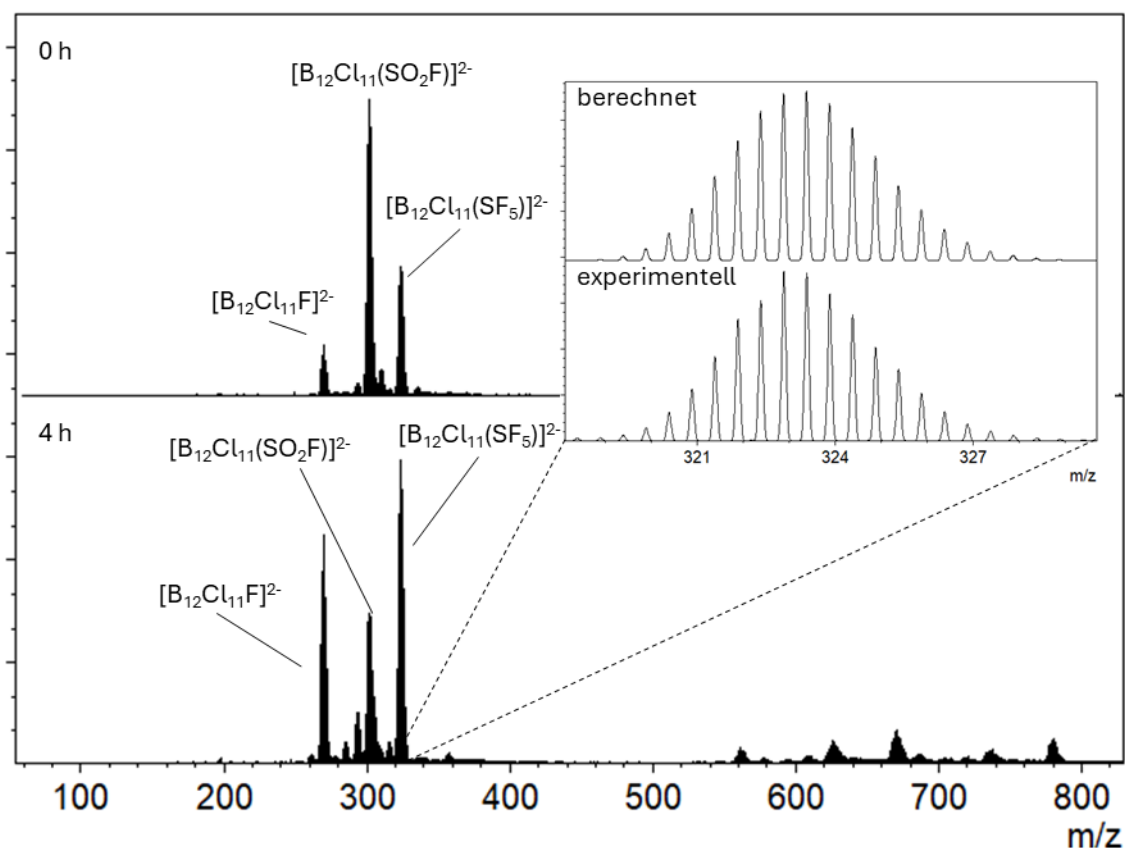


Abbildung 23: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des Versuchs der Isolierung von $Cs_2[B_{12}Cl_{11}(SF_5)]$ mittels einer $CsOH$ -Lösung bei $60\text{ }^{\circ}C$ vorher (oben) und nach 4 h (unten). Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[B_{12}Cl_{11}(SF_5)]^{2-}$.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 24) können zwei Signalsätze gefunden werden, die den Reaktionsprodukten $[B_{12}Cl_{11}(SO_2F)]^{2-}$ und $[B_{12}Cl_{11}(SF_5)]^{2-}$ zugeordnet werden können. Die Signale bei -8.4 ppm , -11.1 ppm , -13.0 ppm und -19.3 ppm stimmen bei Vergleich mit reinem $Cs_2[B_{12}Cl_{11}(SO_2F)]$ mit dem unerwünschten, sulfonylfluoridsubstituierten *closo*-Dodecaborat überein. Die Signale des gesuchten Produkts $Cs_2[B_{12}Cl_{11}(SF_5)]$ können bei -5.3 ppm und -19.9 ppm für das schwefelpentafluoridsubstituierte B1 und das *para*-ständige B12 gefunden werden, wobei keine genauere Zuordnung aufgrund fehlender Korrelationsspektren erfolgen konnte. Von den zwei erwarteten Signalen für die Boratome B2-6 und B7-11 kann ein Signal bei -14.1 ppm gefunden werden, welches in einem Integralverhältnis von 10:1 mit dem Signal bei -5.3 ppm steht, woraus sich folgern lässt, dass die beiden Signale in diesem Fall zusammenfallen.

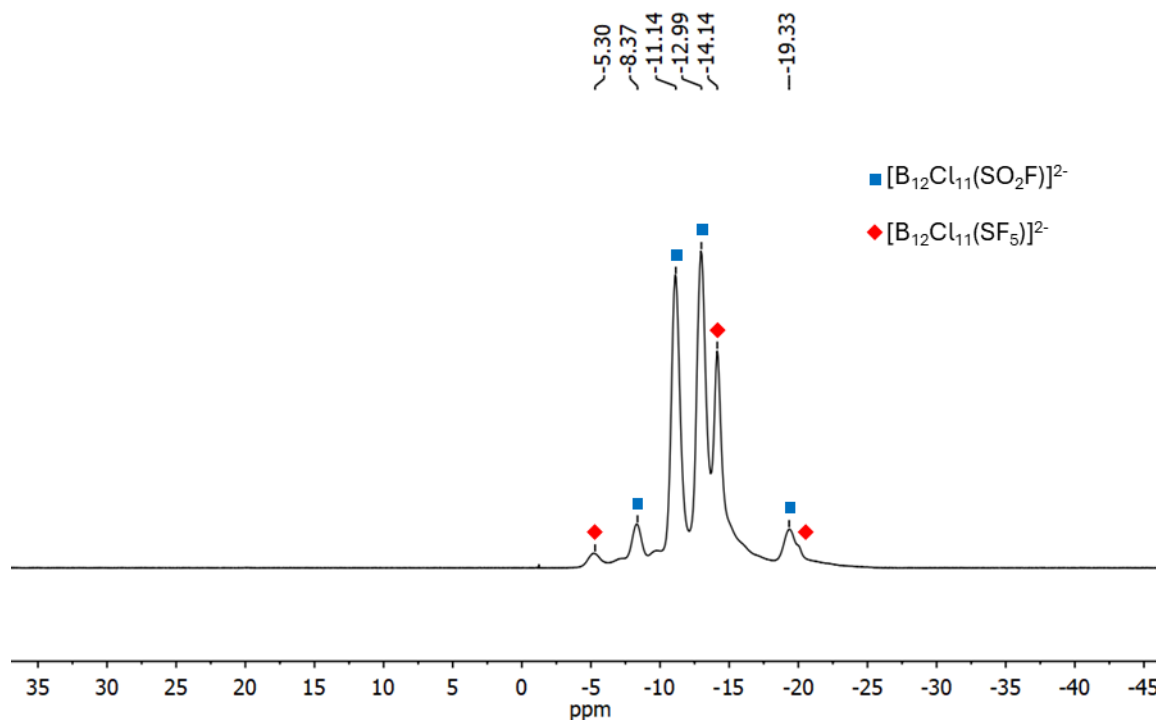
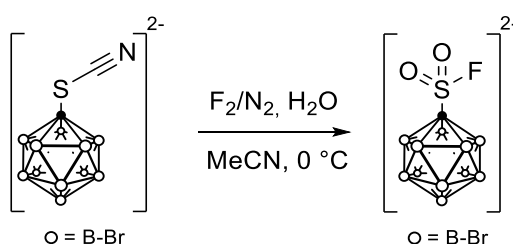


Abbildung 24: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, CD_3CN) des Produktgemisches aus $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ und $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$.

3.7 Versuche zur Synthese von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$

Analog zur Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$, sollte $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ mittels oxidativer Fluorierung der Thiocyanatgruppe von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SCN})]$ mit Fluorgas in Acetonitril hergestellt werden (Schema 11).



Schema 11: Synthese von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ aus $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$.

Das ESI-Massenspektrum der Reaktion (Abbildung 25) zeigte jedoch nicht nur die erwartete oxidative Fluorierung der Thiocyanatgruppe, sondern darüber hinaus einen Halogenaustausch der Bromsubstituenten des *closo*-Dodecaborats mit Fluor. Derartige Austauschreaktionen sind bereits für bromierte Triphenylmethanfarbstoffe mit verdünntem Fluorgas^[136] und das an 5-Position bromsubstituierte *closo*-2,4-Dicarbaheptaboran mit

TBAF^[137] bekannt. Die Signale des ESI-Massenspektrums zeigen die für den Halogenaustausch zu erwartende Verschiebung um $m/z = 30.5$, da es sich bei den Verbindungen um Dianionen handelt und der Gewichtsunterschied zwischen Fluor und Brom von 60.9 somit halbiert wird. Es kann ein Austausch von bis zu fünf Bromatomen durch Fluoratome beobachtet werden, wobei davon auszugehen ist, dass eine Verlängerung der Reaktionszeit zu weiteren Austauschreaktionen führt.

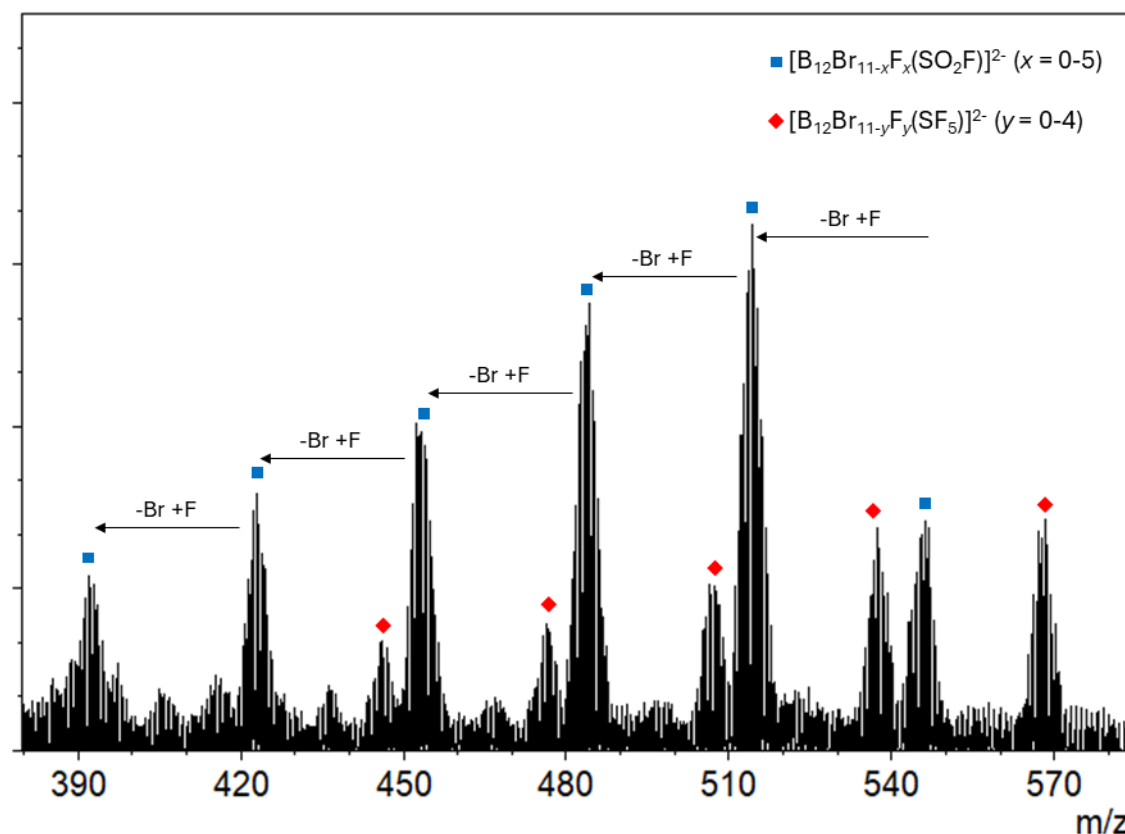
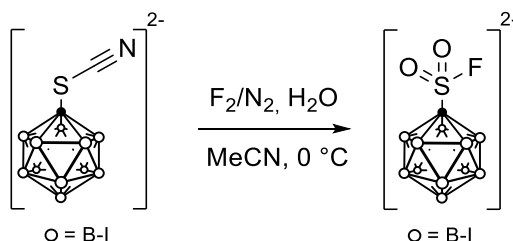


Abbildung 25: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des Produktgemisches der Fluorierung von $Cs_2[B_{12}Br_{11}(SCN)]$.

3.8 Versuche zur Synthese von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$

Analog zur Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$, sollte $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ mittels oxidativer Fluorierung der Thiocyanatgruppe von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]$ mit Fluorgas in Acetonitril hergestellt werden (Schema 12).



Schema 12: Synthese von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ aus $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$.

Im ESI-Massenspektrum (Abbildung 26) zeigte sich nicht das erwartete Produkt der oxidativen Fluorierung, sondern eine Halogenaustauschreaktion ähnlich der Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SCN})]$ (Kapitel 3.7). Für organische Moleküle sind ähnliche Halogenaustauschreaktionen mit hypervalenten Iodanen und Fluor bekannt,^[138,139] die Fluorierung des dem *closo*-Dodecaborat ähnlichen Carba-*closo*-dodecaborats $[(7-12)\text{I}_6-(2-6)\text{Me}_5\text{-HCB}_{11}]^-$ erfolgt mit Fluorgas bei einem Druck von 200 psi (13.8 bar).^[140]

Im Gegensatz zur Halogenaustauschreaktion des bromierten, thiocyanatfunktionalisierten *closo*-Dodecaborats, welche zusammen mit der oxidativen Fluorierung auftrat, blieb die Thiocyanatfunktion des $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]$ teilweise erhalten. Dies ist möglicherweise durch den sterischen Anspruch der Iodsubstituenten des *closo*-Dodecaboratgerüsts zu erklären, welche die Thiocyanatgruppe abschirmen. Da die oxidative Fluorierung des Thiocyanats auch bei einem Fluorierungsgrad des *closo*-Dodecaborats von $x = 7$ noch inhibiert wird, liegt die Vermutung nahe, dass die Halogenaustauschreaktion erst an den *meta*- und *para*-Positionen stattfindet und die Iodsubstituenten in *ortho*-Position zur Thiocyanatfunktion erhalten bleiben und die Gruppe weiterhin sterisch abschirmen.

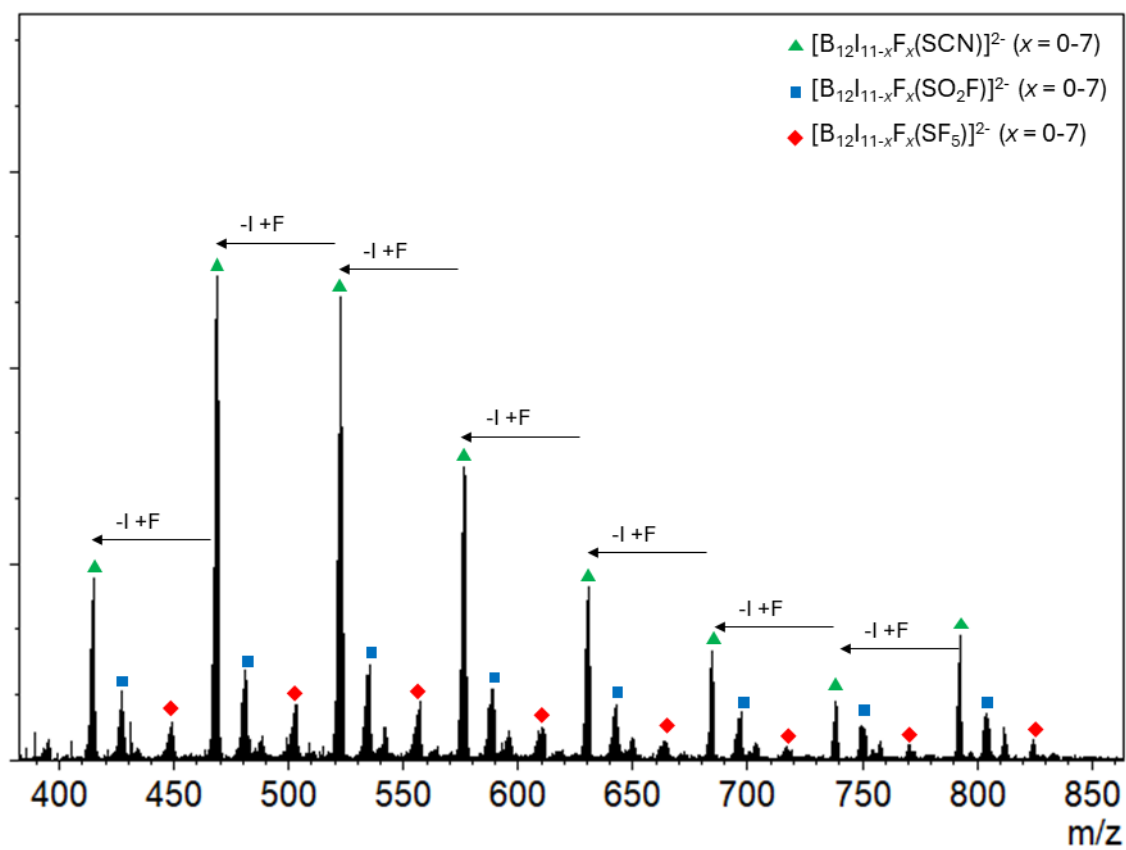


Abbildung 26: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des Produktgemisches der Fluorierung von $Cs_2[B_{12}I_{11}(SCN)]$.

4 Synthese diazoniumfunktionalisierter *closo*-Dodecaborate

Teile dieser Arbeiten wurden von Ranim Aldyar Bakarli im Rahmen ihrer Bachelorthesis^[141] unter meiner Anleitung durchgeführt.

4.1 Einleitung

Die ersten Diazoniumsalze ($R-(N\equiv N)^+$) wurden bereits 1858 durch Umsetzung eines aromatischen Amins mit salpetriger Säure beschrieben.^[142] Die Reaktivität dieser Verbindungen führte zum Einsatz in einer Reihe synthetisch relevanter Reaktionen, wie der Sandmeyer-Reaktion, in der Diazoniumsalze kupferkatalysiert mit Nucleophilen umgesetzt werden,^[143] der Gomberg-Bachmann-Reaktion zur C-C-Bindungsknüpfung von Biarylen,^[144] der Meerwein-Arylierung,^[145] palladiumkatalysierter Kreuzkupplungen,^[146–148] Azokupplungen zur Synthese von Farbstoffen,^[149,150] sowie photo-^[151–153] und elektrochemische^[154–156] Reaktionen. Abbildung 27 zeigt eine Übersicht über Beispielreaktionen aromatischer Diazoniumverbindungen.

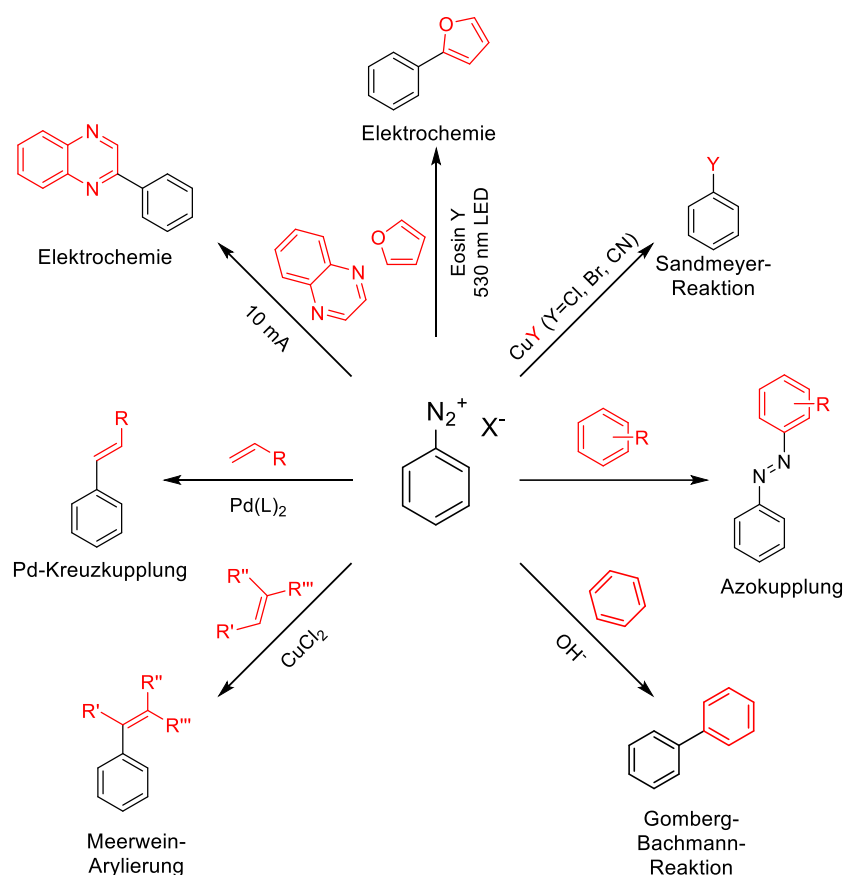


Abbildung 27: Beispielreaktionen aromatischer Diazoniumsalze.^[143–147,149–156]

Diazoniumfunktionalisierte Borcluster finden sich in der Literatur vor allem in Form des substituierten *closo*-Decaborats $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ ^[29,157–161] und verschiedener Carborane.^[162–168] Die Synthese des ungeladenen Decaboranclusters $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{N}_2)_2]$ erfolgt durch Umsetzung mit salpetriger Säure und anschließender Reduktion eines unbekannten Intermediats mit $\text{Na}[\text{BH}_4]$.^[29] Hawthorne und Leyden konnten einfach substituiertes $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{N}_2]^-$ durch eine Azokupplung zwischen $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ und einem Phenyldiazoniumkation mit anschließender thermischer C-N-Bindungsspaltung erhalten.^[159,160] Bereits 1964 wurde die unterschiedliche Reaktivität von $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ und $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ beschrieben, wobei letzteres keine Umsetzung in einer versuchten Azokupplung mit Aryldiazoniumsalzen zeigte.^[157,158] DFT-Berechnungen und experimentelle Ergebnisse zeigten, dass diazoniumfunktionalisierte *closo*-Dodecaborate mit Hydridsubstituenten instabil sind und unter sofortigem Verlust von Stickstoff zu hochreaktiven Verbindungen zerfallen.^[169] Die Diazotierung von Carboranen, wie dem substituierten [*closo*-1-CB₉H₈-1-R-10-NH₃]^[162,163,167] und dem *ortho*-Carboran [*o*-C₂B₁₀H₁₂]^[165,166,168] erfolgt hingegen durch direkte Umsetzung mit einem Nitrosylkation, welches als $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ oder $[\text{NO}][\text{PF}_6]$ stabilisiert wird.

Im Jahr 2012 wurde eine Azokupplung zwischen $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ und Phenolen beschrieben, welche über das *in situ* gewonnene Diazoniumion $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2]^-$ verlaufen soll.^[170] Dazu wurde in einer Eintopfreaktion im ersten Schritt eine Diazotierung unter sauren Bedingungen mit Natriumnitrit durchgeführt und das diazoniumsubstituierte *closo*-Dodecaborat danach im basischen Milieu mit Phenol umgesetzt. Ebenso soll die Reaktion mittels Diazotierung eines Anilinderivats und anschließender Umsetzung mit einem substituierten *closo*-Dodecaborat, wie $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SH})]^{2-}$ oder $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{OH})]^{2-}$ erfolgen können.

2023 berichtete die Gruppe um Jonas Warneke erstmals die Synthese eines diazonium-funktionalisierten *closo*-Dodecaborats.^[115] Durch gezielte Fragmentation des Dianions $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ mittels kollisionsinduzierter Dissoziation in einem Ion-Soft-Landing-Instrument konnte das Fragmention $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}]^-$ erzeugt werden. Fragmentionen der *closo*-Dodecaborate zeigten bereits hohe Reaktivität und gingen in der Gasphase als „superelektrophiles Anion“ Bindungen mit den Edelgasen Neon,^[46] Argon,^[44] Krypton^[171] und Xenon,^[171] CO ,^[171] sowie einer Reihe gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe^[172,173] ein. Die Reaktion mit Stickstoffgas führte so zur Bildung von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]^-$, welches auf einer geladenen Goldoberfläche deponiert wurde.

Im Folgenden werden nasschemische Erstsynthesen diazoniumsubstituierter *closo*-Dodecaborate und deren Charakterisierung und Reaktivität diskutiert.

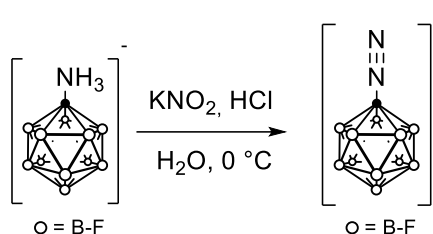
4.2 Diazoniumsalze

Da Versuche zur Diazotierung von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]$ keine Produktbildung zeigten und auch die *in situ* Bildung in der bereits 2012 beschriebene Azokupplung^[170] mit diesem Salz nicht reproduziert werden konnte, wurden die Versuche mit halogenierten *closo*-Dodecaboraten der Struktur $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{NH}_3]^-$ wiederholt.

4.2.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$

Die Diazotierung von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]$ erfolgte in saurer, wässriger Lösung unter Zugabe von Kaliumnitrit (Schema 13). Die Reaktion wurde bei 0 °C durchgeführt, um die Hydrolyse der Diazoniumgruppe zu unterbinden. Der Reaktionsumsatz konnte weiter

gesteigert werden, indem der Reaktionskolben verschlossen wurde. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass Nitrit unter sauren Bedingungen als Nebenreaktion in gasförmige Stickoxide zerfällt. In einem geschlossenen Reaktionsgefäß werden diese Gase nicht mehr aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt und eine weitere Zersetzung des Nitrits wird inhibiert.



Schema 13: Synthese von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ aus $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^-$.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 28) zeigt vier Signale mit einem Integralverhältnis von 1:10:1, wobei die Signale bei -15.2 ppm und -15.7 ppm den Boratomen B2-11 zugeordnet werden können. Das ^{11}B - ^{19}F -COSY-NMR-Spektrum (Abbildung 28, links unten) zeigt eine Korrelation des ^{11}B -Signals bei -9.9 ppm, wodurch dieses als B12 identifiziert werden kann. Entsprechend ist bei -39.6 ppm das *ipso*-Boratom B1 zu finden. Das ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum bestätigt die Zuordnung der Signale zu einer Verbindung.

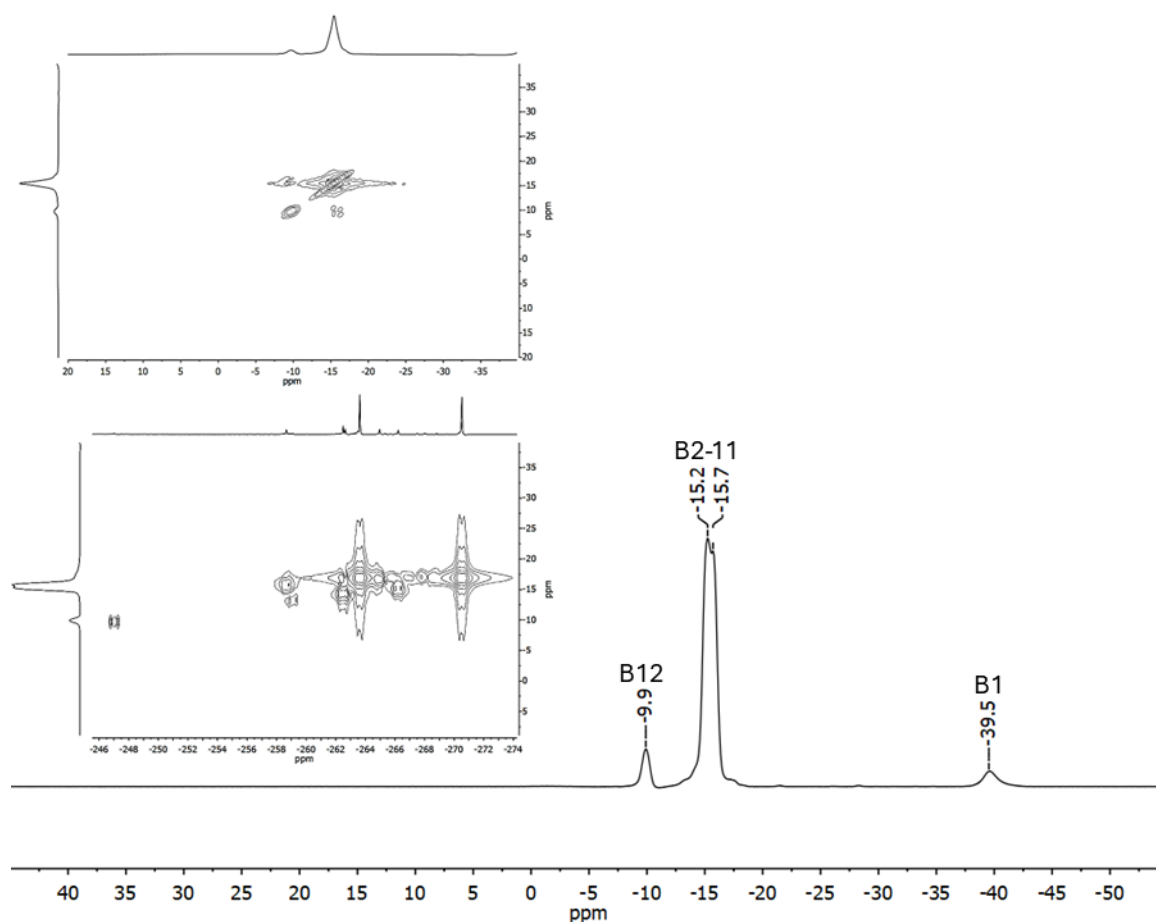


Abbildung 28: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, Aceton- d_6), ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (128.38 MHz, Aceton- d_6 , oben) und ^{19}F - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (376.44 MHz, 128.38 MHz, Aceton- d_6 , unten) von $K[B_{12}F_{11}N_2]$.

Im ^{19}F -NMR Spektrum (Abbildung 29) sind, neben einer Verunreinigung von Tetrafluoroborat bei -151.35 ppm, drei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 1:5:5 zu sehen. Während das Signal bei -246.96 ppm eindeutig dem antipodalen F12 zugewiesen werden kann, konnte keine eindeutige Zuordnung der Signale bei -258.60 ppm und -266.15 ppm getroffen werden, da die korrelierenden ^{11}B -NMR-Signale B2-6 und B7-11 des ^{19}F - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrums (Abbildung 28) überlappen.

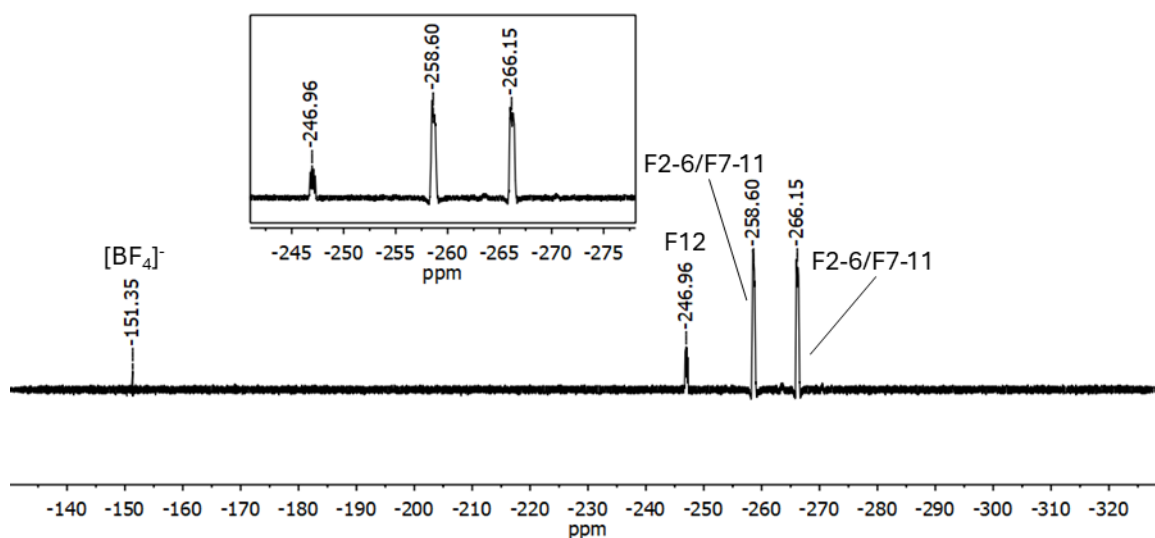


Abbildung 29: ^{19}F -NMR-Spektrum (376.41 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$.

Das ESI-Massenspektrum (Abbildung 30) zeigt das erwartete Isotopenmuster für das Anion $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ bei $m/z = 367.11$ und bestätigt die Bildung der Diazoniumverbindung.

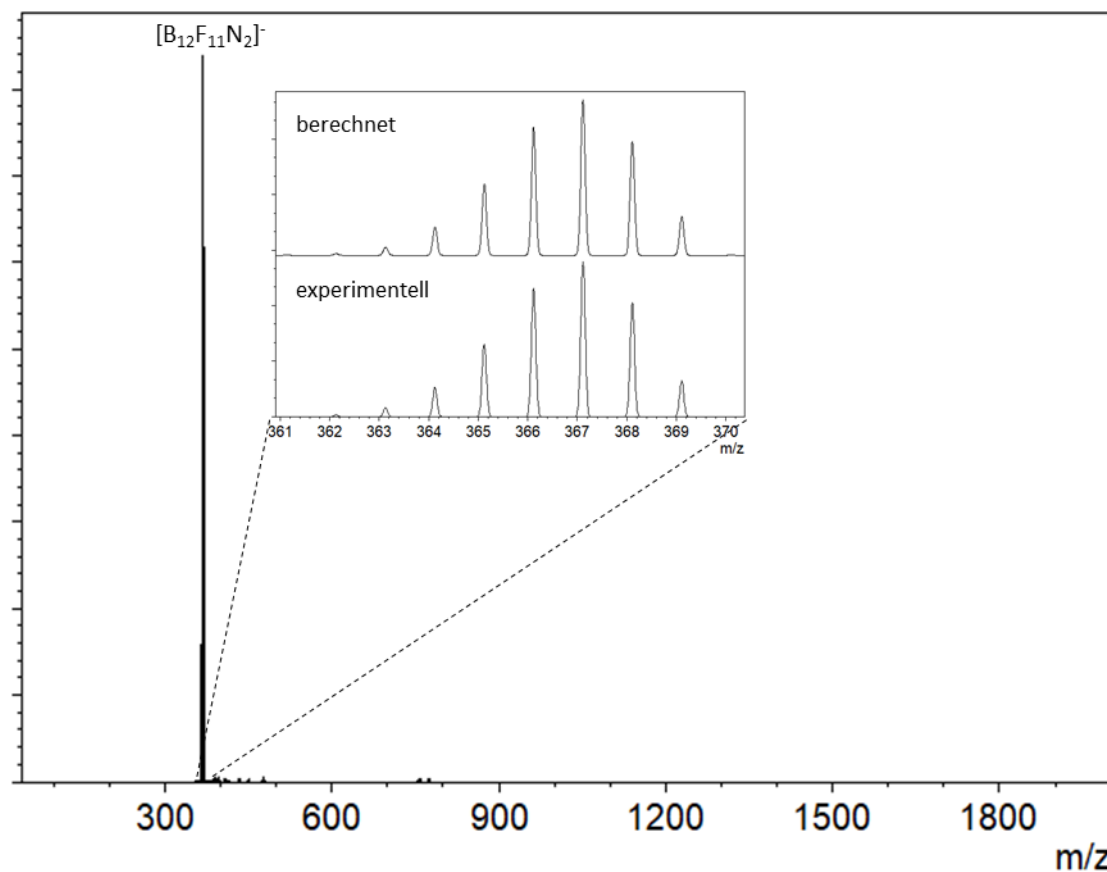


Abbildung 30: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Anions $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$.

Auch schwingungsspektroskopisch konnte die Bildung des Produktes durch die Bande der N-N-Streckschwingung bei 2304 cm^{-1} (berechnet auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau: 2356 cm^{-1}) im Diamant-ATR-IR-Spektrum (Raman: 2309 cm^{-1}) bestätigt werden. Die Bande liegt im Bereich für literaturbekannte organische Aryldiazoniumsalze.^[174,175] Daneben zeigt das IR-Spektrum zwei Banden der B-F-Streckschwingungen bei 1229 cm^{-1} (berechnet: 1286 cm^{-1}) und 728 cm^{-1} (berechnet: 740 cm^{-1}). Abbildung 31 zeigt das IR- und das Ramanspektrum des Produkts.

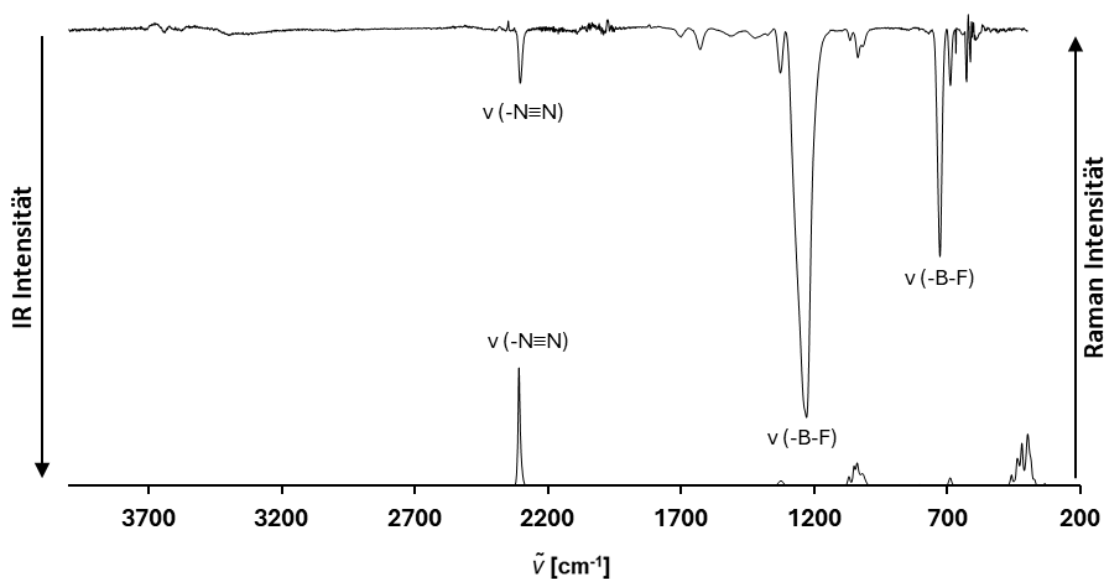


Abbildung 31: IR-Spektrum (Diamant-ATR, oben) und Raman-Spektrum (unten) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$.

Von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ konnten keine geeigneten Kristalle für eine röntgenographische Analyse erhalten werden, $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ ergab jedoch durch Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Acetonitrillösung Einkristalle, welche für die Strukturuntersuchung geeignet waren (Abbildung 32). Das Salz kristallisiert im triklinen System in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die B-B- und B-F-Abstände stimmen gut mit denen der Kristallstruktur von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]$ ^[176] überein. Auch der N-N-Abstand der Diazoniumgruppe ist mit $1.089(3)\text{ \AA}$ gut vergleichbar mit dem N-N-Abstand der Diazoniumgruppe des *p*-Iodphenyldiazoniumkations^[177] von $1.094(8)\text{ \AA}$. Wie erwartet ist der B-N-N-Winkel der Diazoniumgruppe mit $175.3(3)^\circ$ nahezu linear.

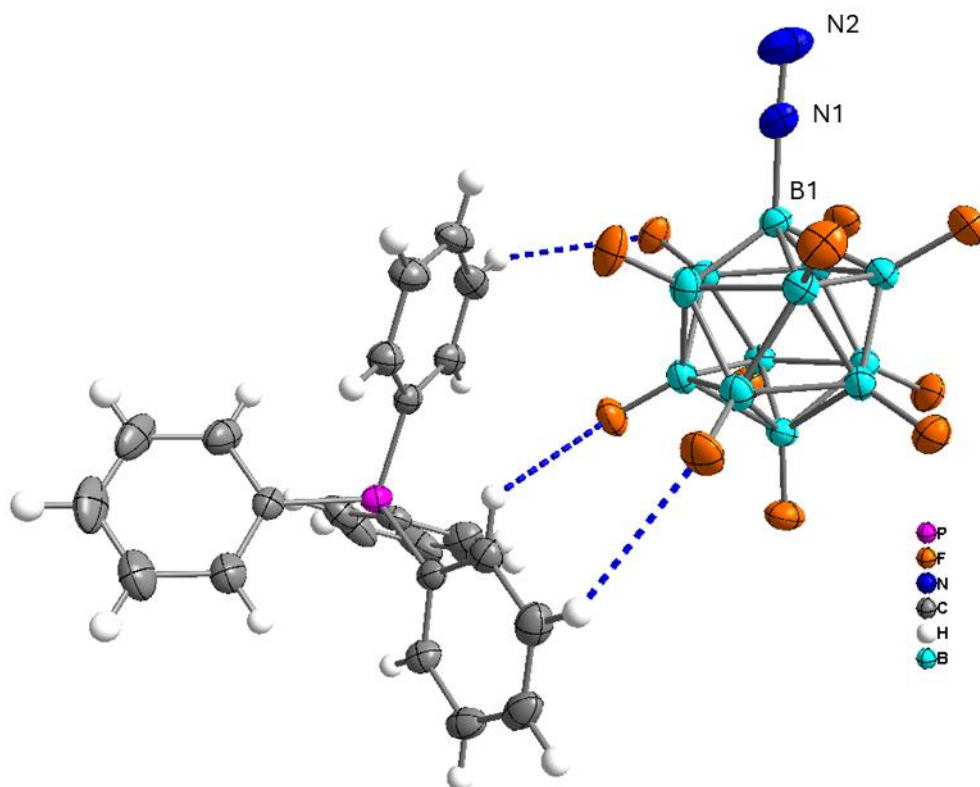


Abbildung 32: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Struktur im Vergleich zu den literaturbekannten Kristallstrukturen von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^{[176]}$ und *p*-Iodphenyldiazoniumtosylat.^[177]

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ (links) im Vergleich zu dem literaturbekannten $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^{[176]}$ und *p*-Iodphenyldiazoniumtosylat^[177] (rechts).

Bindung	$[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$	$\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^{[176]}$	<i>p</i> -Iodphenyldiazonium- tosylat ^[177]
B-F	1.361(3) Å - 1.374(3) Å (1.361 Å - 1.363 Å)	1.357(5) Å - 1.391(3) Å	-
B-B	1.772(4) Å - 1.823(4) Å (1.780 Å - 1.827 Å)	1.778(4) Å - 1.799(5) Å	-
B1-N1	1.498(3) Å (1.446 Å)	1.554(5) Å	-
N1-N2	1.089(3) Å (1.101 Å)	-	1.094(8) Å
B1/C1-N1-N2	175.3(3)° (180.0°)	-	178.4(6)°

Die Werte in Klammern geben die berechneten Abstände und Winkel für die jeweilige Gasphasenstruktur des Anions auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau an.

Die berechnete Struktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ (Abbildung 33) zeigt die erwartete lineare Anordnung der Diazoniumgruppe durch einen B1-N1-N2-Winkel von 180° . Der berechnete B1-N1-Abstand liegt mit $1.446 \text{ \AA}$ und der N1-N2-Abstand mit $1.101 \text{ \AA}$ im Bereich der in der Kristallstruktur gefundenen Werte.

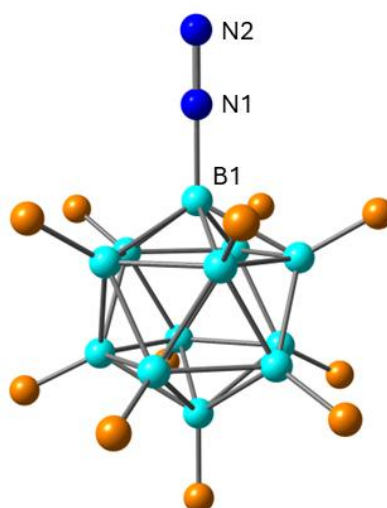


Abbildung 33: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$.

Im Gegensatz zum Phenyl diazoniumkation, welches sich durch Reibung, Wärme oder Stöße explosiv zersetzen kann, zeigte sich $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ auch im getrockneten Zustand vollständig unempfindlich gegen Schlag und Reibung und zersetzte sich erst in der Bunsenbrennerflamme unter Verpuffung. Als Produkte der Verbrennung konnten massenspektrometrisch $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ und $[\text{BF}_4]^-$ identifiziert werden (Abbildung 34). Es findet also sowohl eine vollständige Zersetzung des Clusters als auch eine einfache Substitution von N_2 mit Fluor statt.

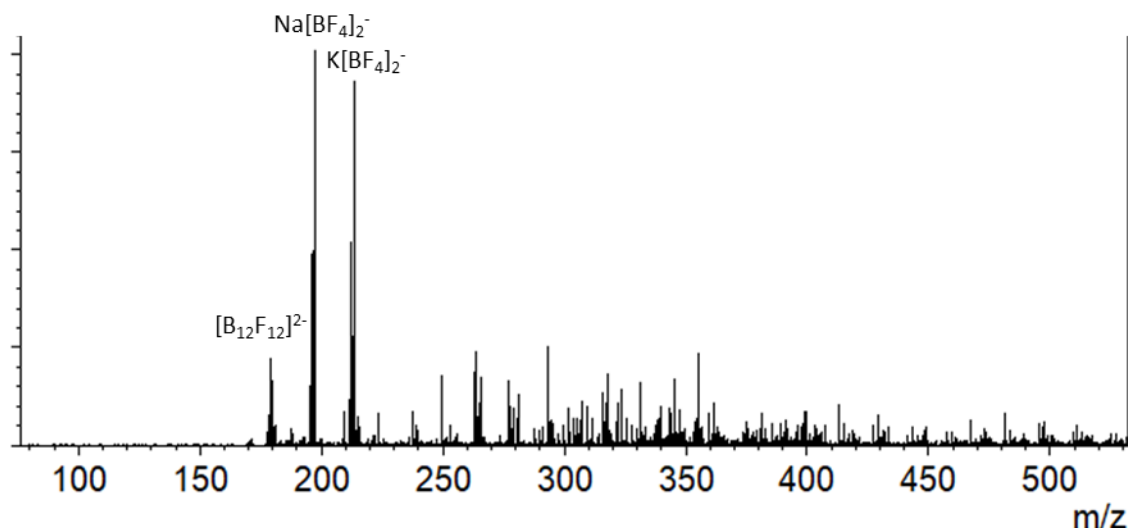
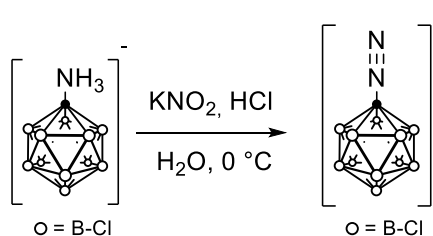


Abbildung 34: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) der Rückstände aus der Verpuffung von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ in der Bunsenbrennerflamme.

4.2.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]^-$

Die Diazotierung von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]$ erfolgte analog zur Reaktion von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]$ in saurer, wässriger Lösung unter Zugabe von Kaliumnitrit (Schema 14).



Schema 14: Synthese von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]^-$ aus $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]^-$.

Abbildung 35 zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]$ mit dem erwarteten Integralverhältnis der vier Signale von 1:5:5:1. Während das ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (Abbildung 35, links) bestätigt, dass die Signale zu einer Verbindung gehören, lässt es durch fehlende Korrelation zu Heterokernen keine genaue Zuordnung zu. Anhand des ^{11}B -NMR-Spektrums von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ und den zugehörigen Korrelationsspektren (Abbildung 28) können jedoch Rückschlüsse für die Zuordnung der Signale getroffen werden. Während das Signal für das *ipso*-Boratom B1 im ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ bei -39.6 ppm zu finden ist, kann eine Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals zu -20.1 ppm für das chlorierte *closo*-Dodecaborat beobachtet werden. Dies lässt sich durch die geringere Abschirmung durch die Chlorsubstituenten im

Vergleich zu $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ erklären. Somit kann über das ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum das Signal bei -12.5 ppm den Boratomen B2-6 und das Signal bei -11.0 ppm den Boratomen B7-11 zugewiesen werden. Das Signal für das *para*-ständige Boratom B12 liegt bei -6.1 ppm.

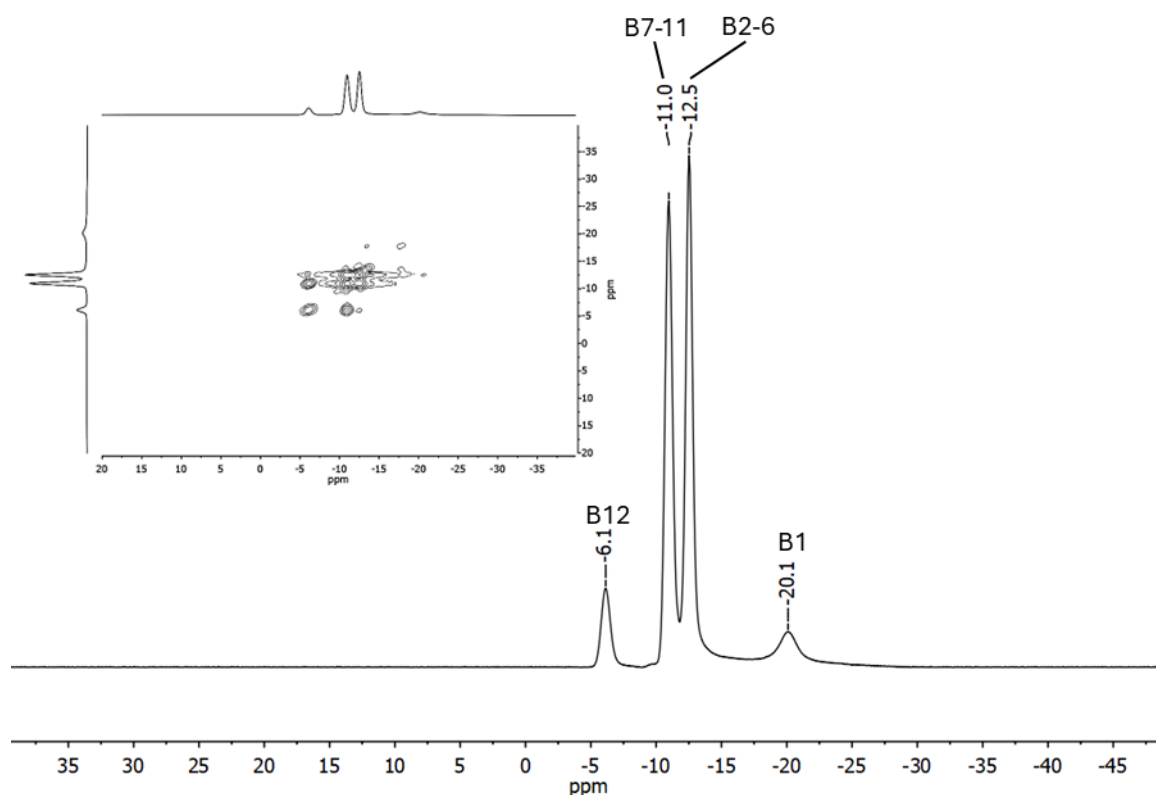


Abbildung 35: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, Aceton- d_6) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (128.38 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]$.

Das ESI-Massenspektrum (Abbildung 36) der Verbindung zeigt das erwartete Signal für das Anion $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]^-$ bei $m/z = 547.7$. Das Isotopenmuster stimmt mit der berechneten Isotopenverteilung überein.

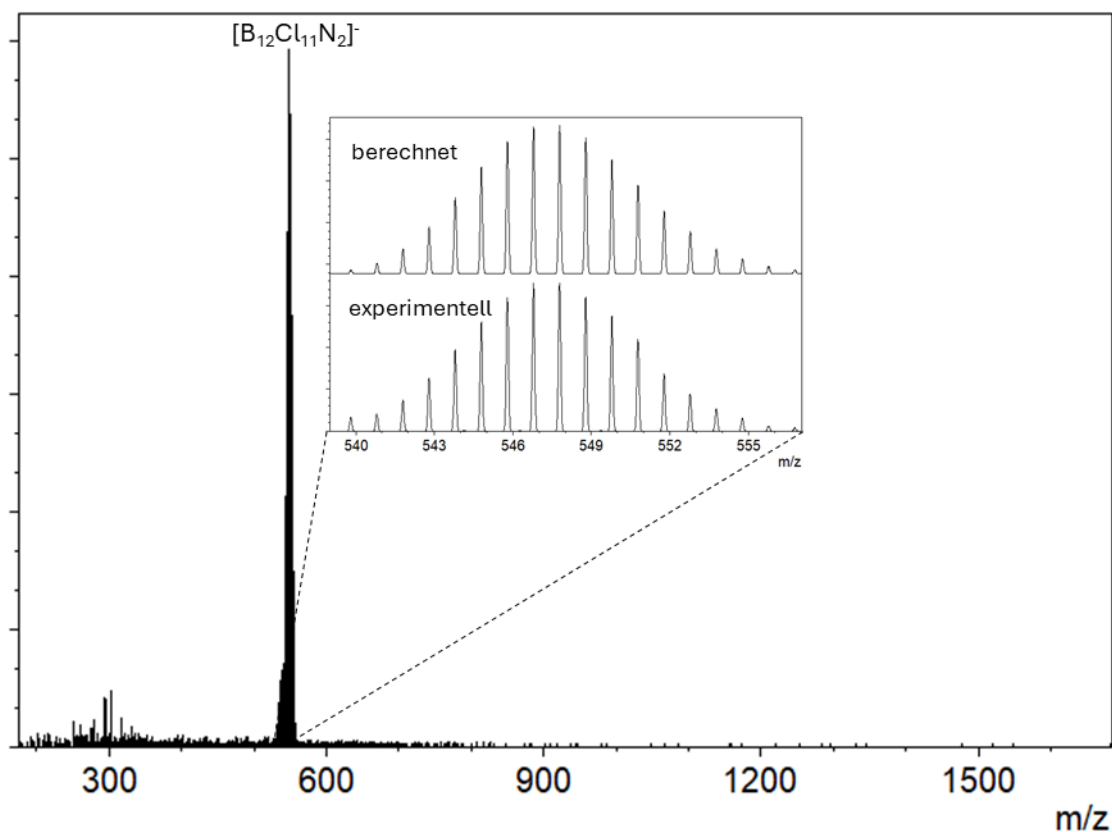


Abbildung 36: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $K[B_{12}Cl_{11}N_2]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Anions $[B_{12}Cl_{11}N_2]^-$.

Durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen (Abbildung 37) konnte ebenfalls die Diazotierung des chlorierten *closo*-Dodecaborats belegt werden. So liegt die beobachtete Bande bei 2313 cm^{-1} (berechnet: 2412 cm^{-1}) im IR- und 2319 cm^{-1} des Ramanspektrums im erwarteten Bereich für die $N\equiv N$ -Streckschwingung in Diazoniumverbindungen. Die Streckschwingungen der B-Cl-Bindungen des Borclustergerüsts zeigen sich in den Banden bei 987 cm^{-1} (berechnet: 1055 cm^{-1}) und 299 cm^{-1} (berechnet: 343 cm^{-1}).

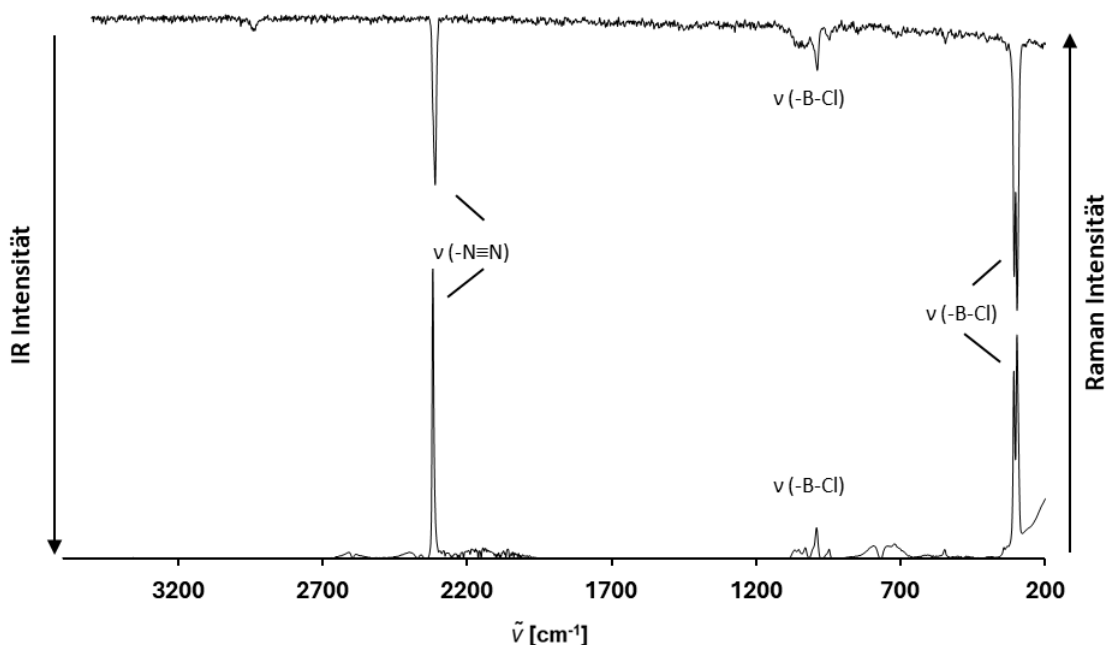


Abbildung 37: IR-Spektrum (Diamant-ATR, oben) und Raman-Spektrum (unten) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]$.

Abbildung 38 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]$. Die Kristalle konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer konzentrierten Acetonitrillösung von $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]$ erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Neben dem Anion $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]^-$ und dem Kation $[\text{PPh}_4]^+$ ist ein Solvensmolekül Acetonitril in der Struktur vorhanden. Der B-N-N-Winkel weicht mit $171.3(4)^\circ$ leicht von der zu erwartenden linearen Struktur ab, während sich der B1-N1-Abstand mit $1.529(5) \text{ \AA}$ im Vergleich zum B-N-Abstand in $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ von $1.498(3) \text{ \AA}$ verlängert hat. Dies lässt sich durch den erhöhten sterischen Anspruch der Chlorsubstituenten im Vergleich zur fluorierten Verbindung zurückführen. Die B-Cl- und B-B-Abstände sind vergleichbar mit denen der Kristallstruktur von $[\text{NEt}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]$ und liegen im erwarteten Bereich.^[178]

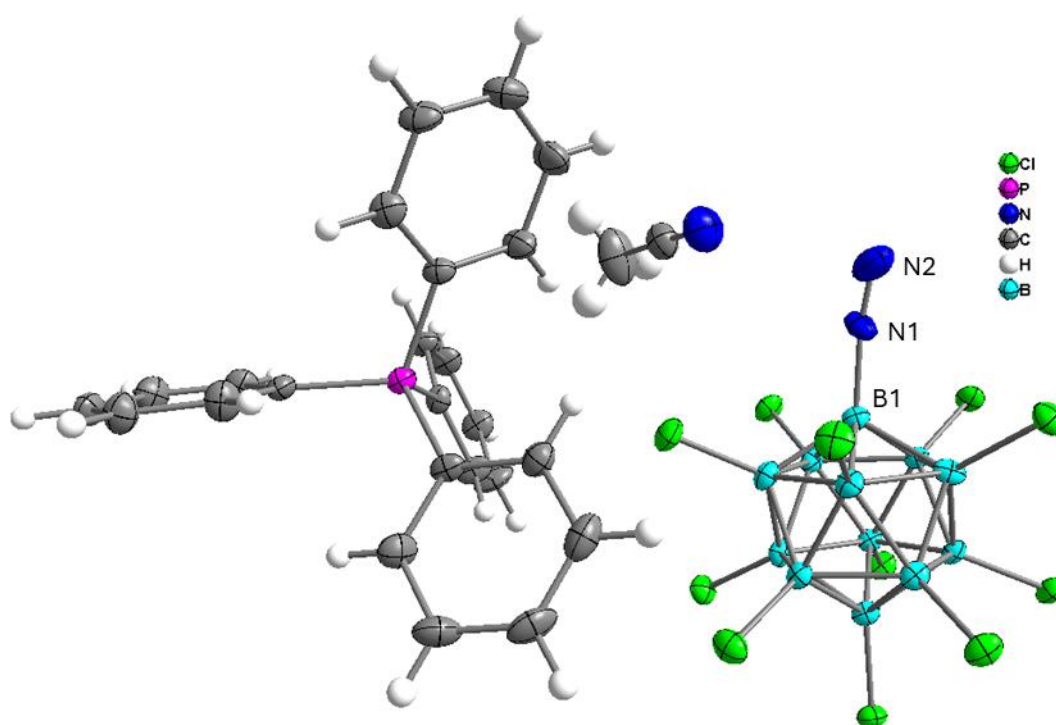


Abbildung 38: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 4 zeigt ausgewählte Bindungsparameter von $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ im Vergleich mit den literaturbekannten Strukturen von $[\text{NEt}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]^{[178]}$ und *p*-Iodphenyldiazoniumtosylat.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (links) im Vergleich zu dem literaturbekannten $[\text{NEt}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]^{[178]}$ und *p*-Iodphenyldiazoniumtosylat^[177] (rechts).

Bindung	$[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{NEt}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]^{[178]}$	<i>p</i> -Iodphenyldiazoniumtosylat ^[177]
B-Cl	1.774(4) Å - 1.794(4) Å (1.776 Å - 1.780 Å)	1.747(15) Å - 1.797(10) Å	-
B-B	1.761(6) Å - 1.816(5) Å (1.762 Å - 1.812 Å)	1.745(14) Å - 1.837(13) Å	-
B1-N1	1.529(5) Å (1.470 Å)	1.516(13) Å	-
N1-N2	1.031(4) Å (1.094 Å)	-	1.094(8) Å
B1/C1-N1-N2	171.3(4)° (180.0°)	-	178.4(6)°

Die Werte in Klammern geben die berechneten Abstände und Winkel für die jeweilige Gasphasenstruktur des Anions auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau an.

Die berechnete Struktur von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]^-$ (Abbildung 39) zeigt die erwartete lineare Anordnung der Diazoniumgruppe durch einen B1-N1-N2-Winkel von 180° . Der berechnete B1-N1-Abstand ist mit 1.470 Å im Vergleich zu $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ (1.446 Å) durch die größeren Halogensubstituenten verlängert, während der N1-N2-Abstand mit 1.094 Å ($[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$: 1.101 Å) vergleichbar ist.

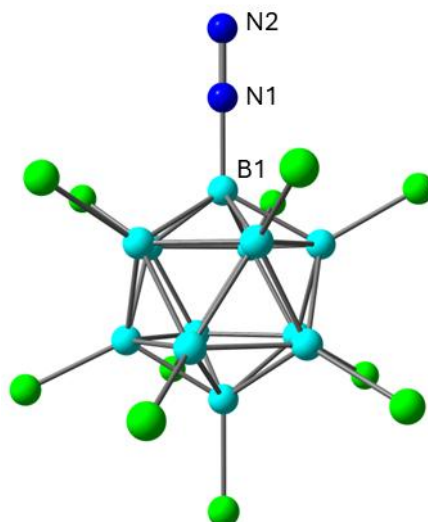
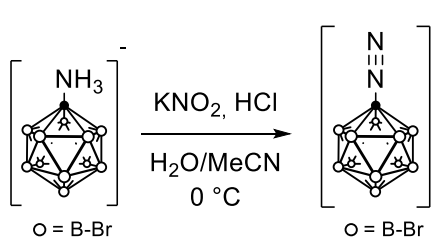


Abbildung 39: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]^-$.

4.2.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]^-$

Die Diazotierung von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NH}_3)]$ erfolgte analog zur Reaktion von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]$ in saurer, wässriger Lösung unter Zugabe von Kaliumnitrit (Schema 15). Da das bromierte *closo*-Dodecaborat auch als Kaliumsalz in Wasser schlecht löslich war, wurde der Reaktion Acetonitril hinzugefügt, bis das Edukt gelöst vorlag.



Schema 15: Synthese von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]^-$ aus $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NH}_3)]^-$.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 40) zeigt drei Signale mit einem Integralverhältnis von 1:5:6, wobei die Abweichung von der erwarteten 1:5:5:1-Aufspaltung durch eine Überlappung zweier Signale erklärt werden kann. Während eine direkte Zuordnung der Signale aufgrund fehlender Korrelationsspektren nicht möglich ist, kann die Zuordnung indirekt über den Vergleich mit dem ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ (siehe Kapitel 4.2.1) erfolgen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]$ setzt sich der in Kapitel 4.2.2 am ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]$ beobachtete Trend fort. Das Signal des Boratoms B1 verschiebt sich weiter ins Tieffeld und fällt mit dem Signal der Boratome B2-6 bei -13.6 ppm zusammen. Daneben können durch Korrelationspektren die Signale bei -11.6 ppm und -7.1 ppm den Boratomen B7-11 und dem Boratom B12 zugeordnet werden.

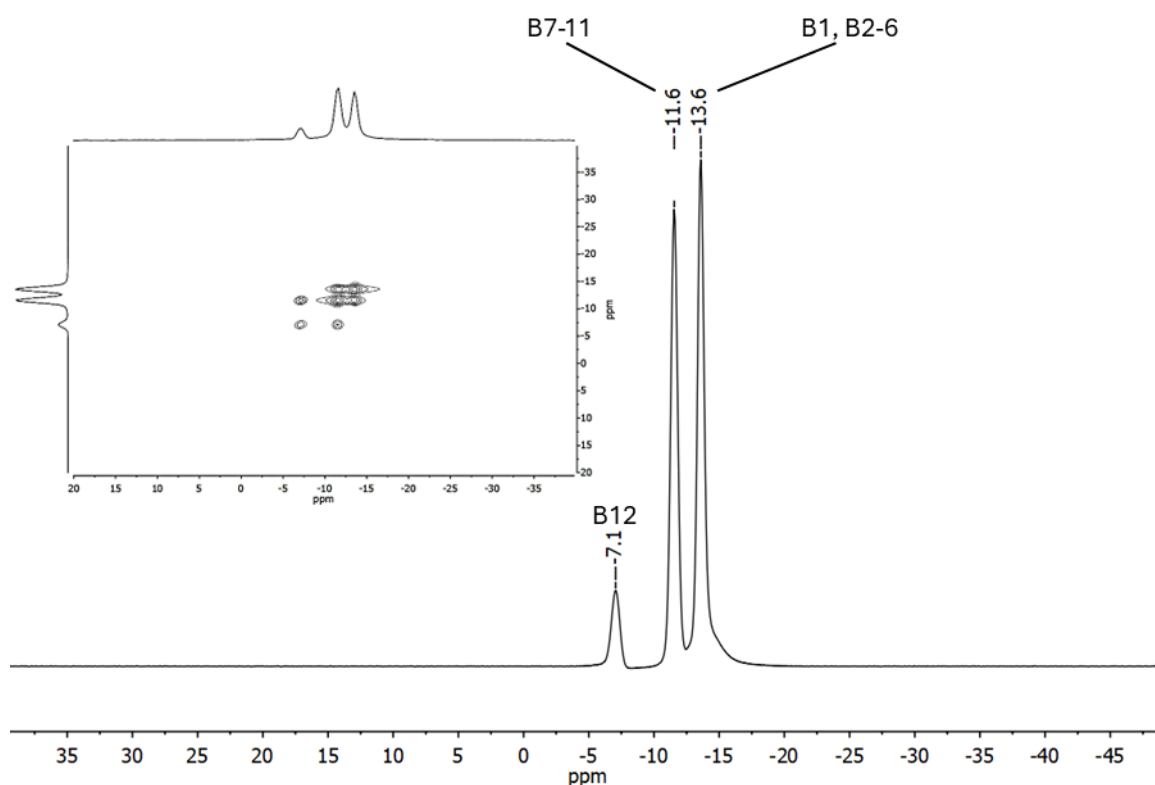


Abbildung 40: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, CD_3CN) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (128.38 MHz, CD_3CN) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]$.

Das ESI-Massenspektrum (Abbildung 41) zeigt ein Signal mit der durch Berechnungen erwarteten Isotopenverteilung bei $m/z = 1036.1$ für das Anion $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]^-$. Der Bildausschnitt zeigt einen Vergleich der Signale der berechneten und der experimentell gefundenen Isotopenverteilung.

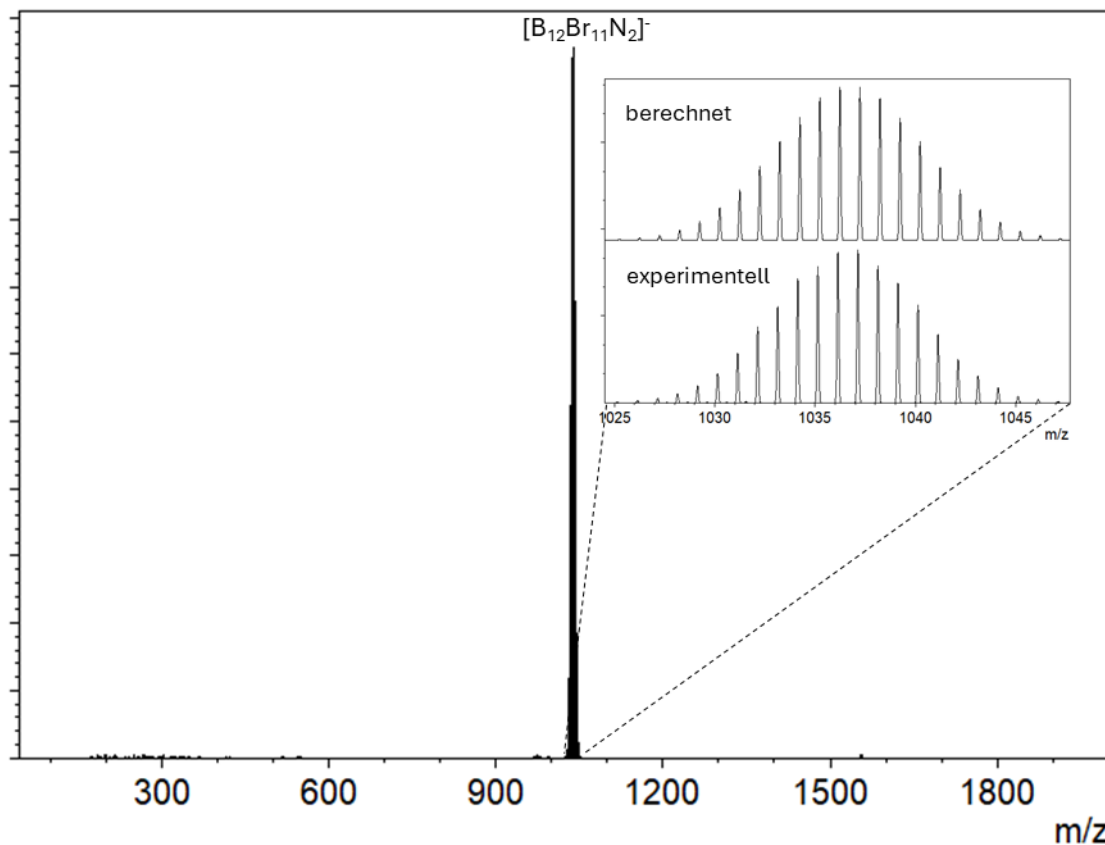


Abbildung 41: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Anions $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]^-$.

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung (Abbildung 42) des $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]$ zeigt eine IR-Bande der Diazoniumstreckschwingung im erwarteten Bereich bei 2313 cm^{-1} (berechnet: 2431 cm^{-1}), womit die erfolgreiche Diazotierung nachgewiesen werden konnte. Des Weiteren findet sich eine intensive Bande der B-Br-Streckschwingung bei 960 cm^{-1} (berechnet: 999 cm^{-1}).

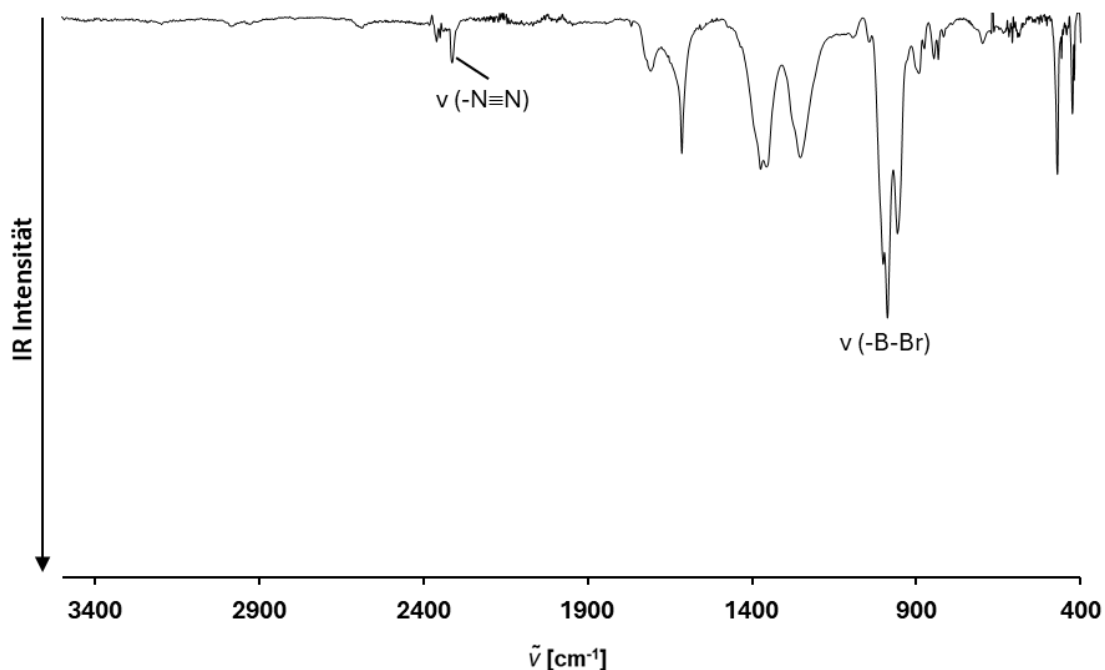


Abbildung 42: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $K[B_{12}Br_{11}N_2]$.

Aus einer konzentrierten Lösung von $[PPh_4][B_{12}Br_{11}N_2]$ in Acetonitril konnten Einkristalle gewonnen werden, welche für röntgenographische Untersuchungen geeignet waren (Abbildung 43). Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/n$, wobei die Einlagerung eines Moleküls Acetonitril in die Struktur beobachtet werden kann. Mit $179.2(7)^\circ$ ist der B1-N1-N2-Winkel linear, was der erwarteten Struktur entspricht. Der B1-N1-Abstand vergrößert sich mit $1.617(8) \text{ \AA}$ nochmals im Vergleich zu den B-N-Abständen in den Kristallstrukturen von $[PPh_4][B_{12}F_{11}N_2]$ ($1.498(3) \text{ \AA}$) und $[PPh_4][B_{12}Cl_{11}N_2]$ ($1.529(5) \text{ \AA}$), was durch die zunehmende Größe der Halogensubstituenten erklärt werden kann. Die B-Br-Abstände von $1.932(6) \text{ \AA}$ - $1.947(5) \text{ \AA}$ stimmen gut mit denen des strukturell vergleichbaren, formamidsubstituierten $[PPh_4]_2[B_{12}Br_{11}(NHC(O)H)]$ überein ($1.935(5) \text{ \AA}$ - $1.961(5) \text{ \AA}$).^[131] Die B-B-Abstände sind mit $1.758(8)$ - $1.806(8)$ ebenfalls vergleichbar ($1.765(7)$ - $1.783(7)$).^[131]

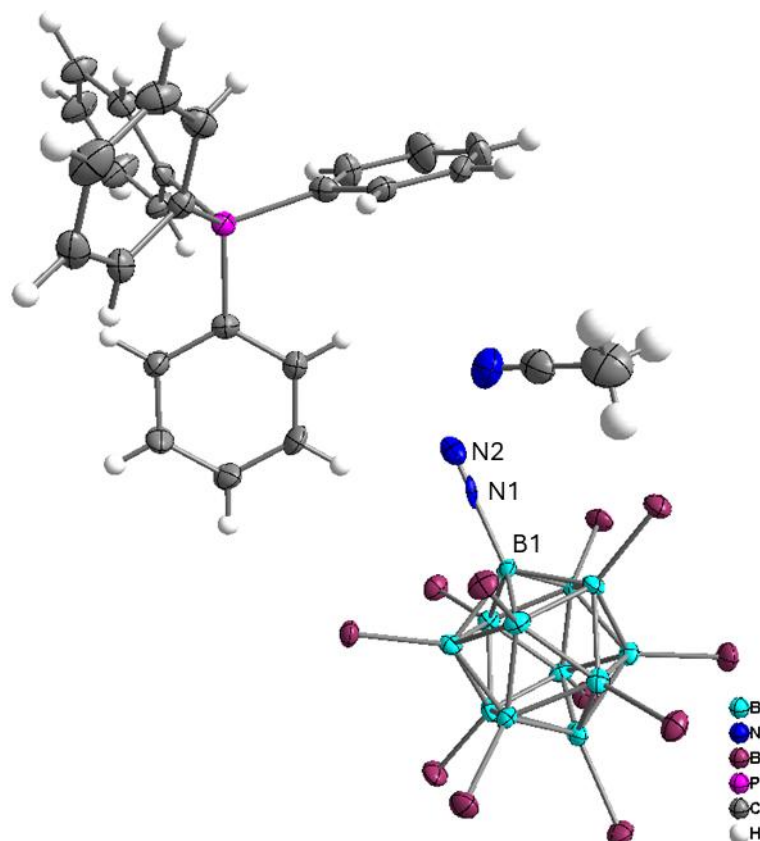


Abbildung 43: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 5 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ im Vergleich mit den Strukturen ebenfalls in dieser Arbeit synthetisierter, diazoniumsubstituierter *closo*-Dodecaborate.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ im Vergleich zu $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ und $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Bindung	$[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$	$[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
B-X	1.361(3) Å - 1.374(3) Å	1.774(4) Å - 1.794(4) Å	1.932(6) Å - 1.947(5) Å
	(1.361 Å - 1.363 Å)	(1.776 Å - 1.780 Å)	(1.936 Å - 1.941 Å)
B-B	1.772(4) Å - 1.823(4) Å	1.761(6) Å - 1.816(5) Å	1.758(8) Å - 1.806(8) Å
	(1.780 Å - 1.827 Å)	(1.762 Å - 1.812 Å)	(1.762 Å - 1.810 Å)
B1-N1	1.498(3) Å	1.529(5) Å	1.617(8) Å
	(1.446 Å)	(1.470 Å)	(1.479 Å)
N1-N2	1.089(3) Å	1.031(4) Å	1.055(16) Å
	(1.101 Å)	(1.094 Å)	(1.093 Å)
B1-N1-N2	175.3(3)°	171.3(4)°	179.2(7)°
	(180.0°)	(180.0°)	(180.0°)

Die Werte in Klammern geben die berechneten Abstände und Winkel für die jeweilige Gasphasenstruktur des Anions auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau an.

Die berechnete Struktur von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]^-$ (Abbildung 44) zeigt die erwartete lineare Anordnung der Diazoniumgruppe durch einen B1-N1-N2-Winkel von 180° . Der berechnete B1-N1-Abstand ist mit $1.479 \text{ \AA}$ wieder im Vergleich zu den Abständen in $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ ($1.446 \text{ \AA}$) und $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]^-$ ($1.470 \text{ \AA}$) verlängert, während der N1-N2-Abstand mit $1.093 \text{ \AA}$ ($[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$: $1.101 \text{ \AA}$, $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]^-$: $1.094 \text{ \AA}$) vergleichbar ist.

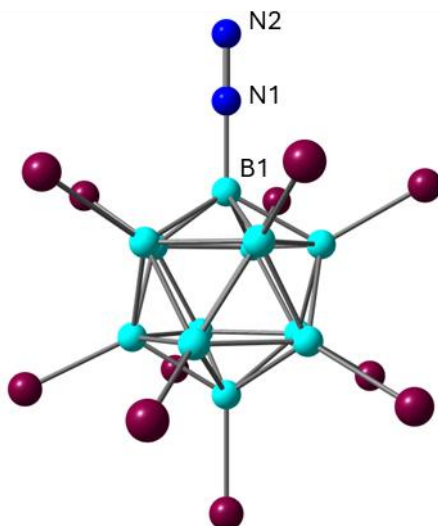
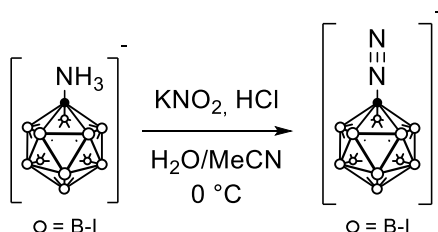


Abbildung 44: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]^-$.

4.2.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$

Die Diazotierung von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_3)]$ erfolgte analog zur Reaktion von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]$ in saurer, wässriger Lösung unter Zugabe von Kaliumnitrit (Schema 16). Da die Löslichkeit der *closo*-Dodecaborate in Wasser mit steigender Ordnungszahl der Halogensubstituenten abnimmt, musste der Reaktion Acetonitril zugesetzt werden, bis alle Edukte gelöst vorlagen.



Schema 16: Synthese von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$ aus $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_3)]^-$.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 45) zeigt die zu erwartende 1:5:5:1 Aufspaltung. Auch in diesem Fall konnte durch die Substitution mit Iod keine direkte Zuordnung der

Signale über Korrelationsspektren erfolgen. Im Vergleich zu den bereits diskutierten ^{11}B -NMR-Spektren der Diazoniumverbindungen $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{N}_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) setzt sich auch im ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]$ der beobachtete Trend der Tieffeldverschiebung des Signals für das *ipso*-Boratom B1 weiter fort. Die Signale bei -7.8 ppm und -12.0 ppm können dabei nicht mehr eindeutig den Boratomen B1 und B12 zugeordnet werden, die bisher beobachtete Signalverbreiterung durch Kopplungen der B-N-Bindung des Boratom B1 zum benachbarten Stickstoff legt jedoch den Schluss nahe, dass es sich bei dem Signal bei -7.8 ppm um das *ipso*-B1-Atom handelt. Folgend können durch ^{11}B - ^{11}B -COSY-Korrelationsspektren die Signale bei -15.4 ppm den Boratomen B7-11 und bei -18.5 ppm den Boratomen B2-6 zugeordnet werden.

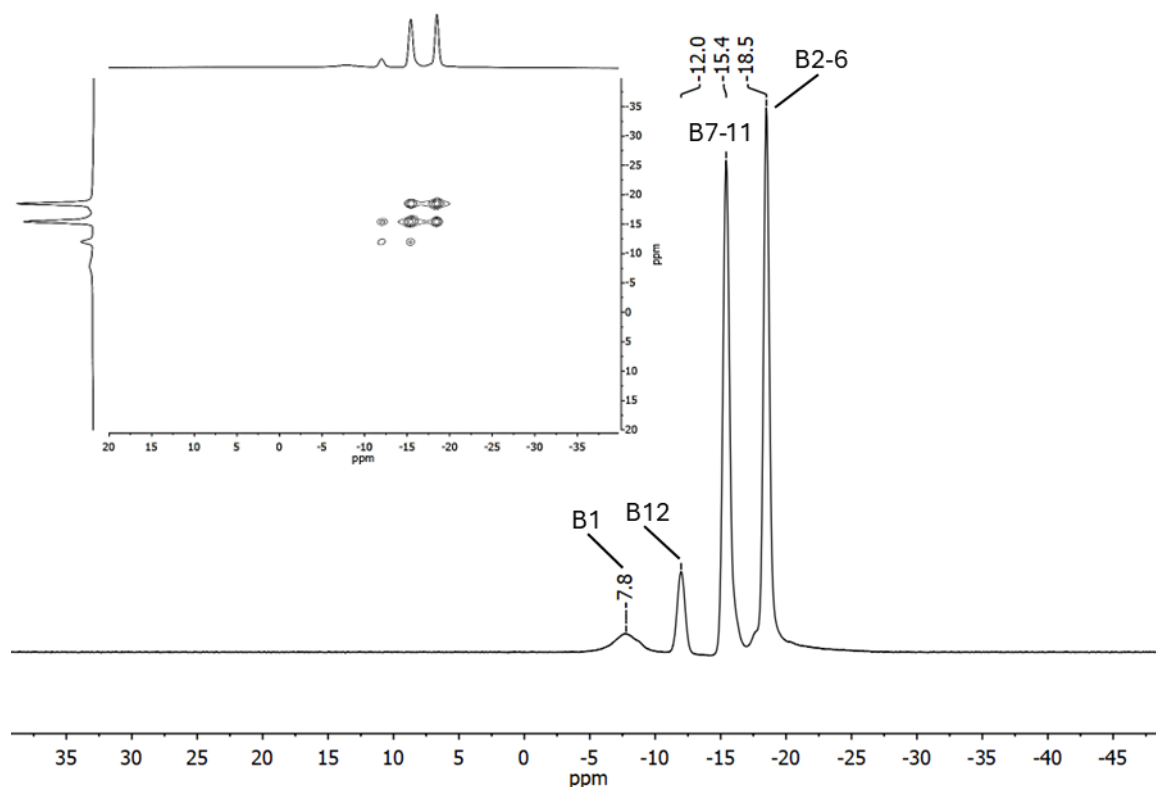


Abbildung 45: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, CD_3CN) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (128.38 MHz, CD_3CN) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]$.

Im ESI-Massenspektrum (Abbildung 46) ist im negativen Modus ein Signalsatz mit $m/z = 1554.0741$ zu sehen, welcher der berechneten Isotopenverteilung und dem erwarteten m/z -Verhältnis ($m/z = 1554.0744$) von $[\text{B}_{11}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$ entspricht.

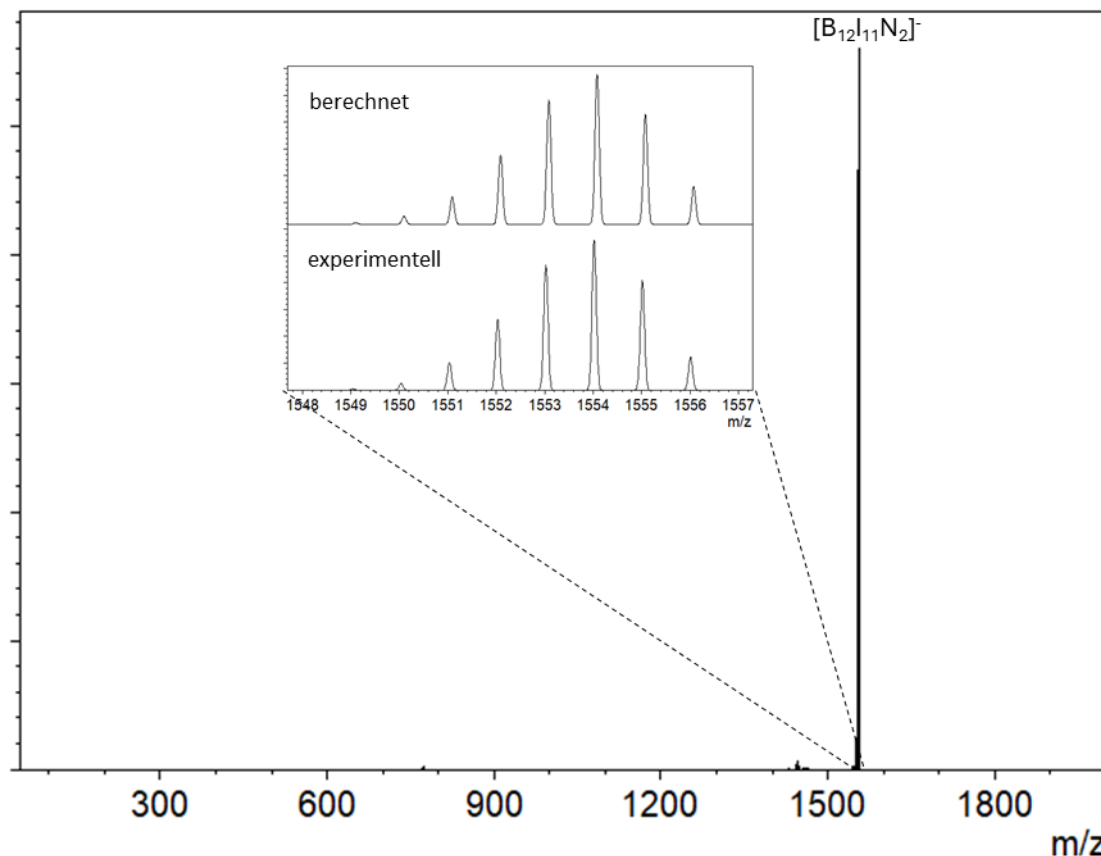


Abbildung 46: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Anions $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$.

Auch über Raman- und Infrarotspektroskopie konnte die Konstitution der Produktverbindung bestätigt werden (Abbildung 47). So sind die Banden im IR-Spektrum bei 2350 cm^{-1} (berechnet: 2437 cm^{-1}) und die starke Bande im Raman Spektrum bei 2307 cm^{-1} auf die Streckschwingung der Diazoniumgruppe zurückzuführen, während die Bande der B-I-Streckschwingung des Clustergerüsts im IR-Spektrum bei 916 cm^{-1} (berechnet: 938 cm^{-1}) und im Ramanspektrum bei 969 cm^{-1} gefunden werden kann.

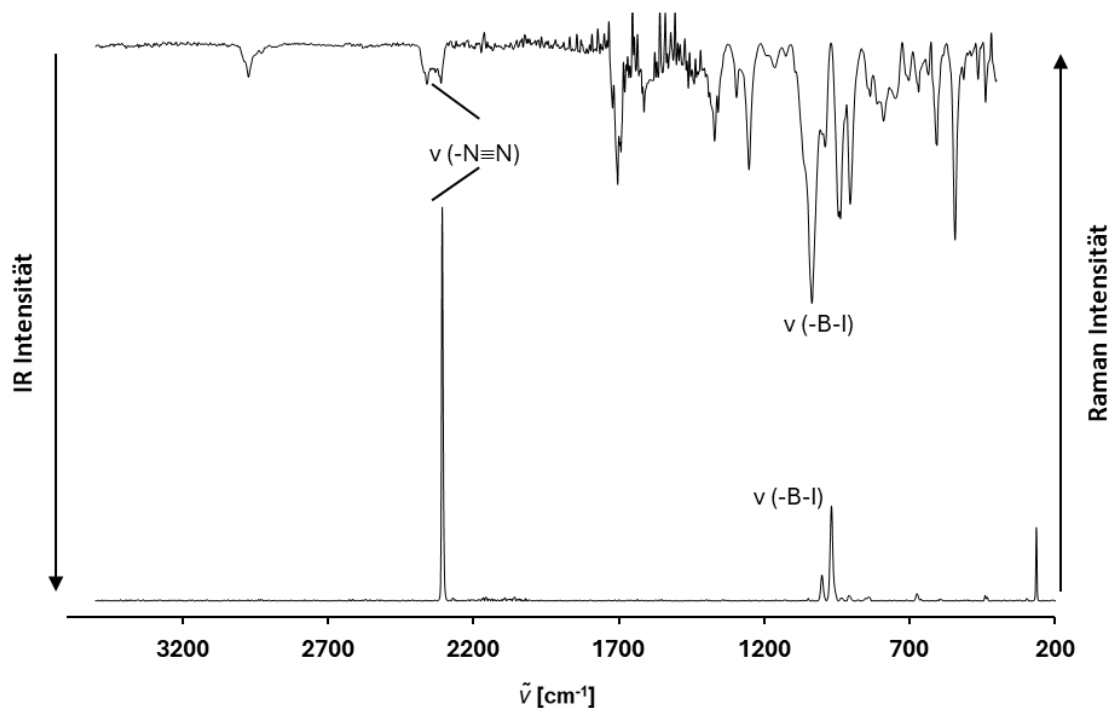


Abbildung 47: IR-Spektrum (Diamant-ATR, oben) und Raman-Spektrum (unten) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]$.

Die berechnete Struktur von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$ (Abbildung 48) zeigt die erwartete lineare Anordnung der Diazoniumgruppe durch einen B1-N1-N2 -Winkel von 180° . Der berechnete B1-N1 -Abstand ist mit $1.489 \text{ \AA}$ erneut verlängert ($[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]^-$: $1.479 \text{ \AA}$). Die N1-N2 -Abstände haben sich dagegen von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ ($1.101 \text{ \AA}$) zu $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$ ($1.092 \text{ \AA}$) leicht verkürzt.

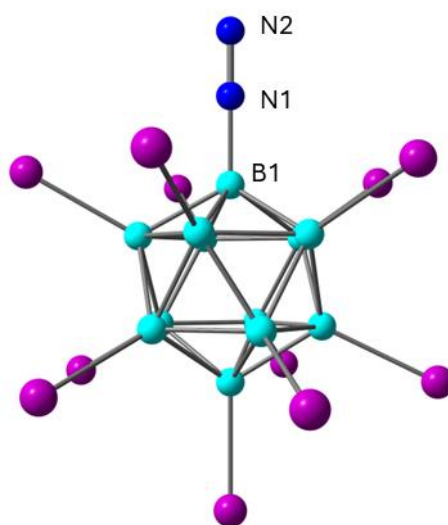


Abbildung 48: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$.

4.3 Versuche zu weiteren Folgereaktionen

Versuche zu in Kapitel 4.1 beschriebenen Folgereaktionen mit Aryldiazoniumsalzen wurden mit $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ durchgeführt. Dabei zeigten sich erhebliche Unterschiede in der Reaktivität der Bor- und Kohlenstoffdiazoniumverbindungen. So führten Reaktionen unter den wässrigen Bedingungen der Sandmeyer-Reaktion, der Gomberg-Bachmann-Arylierung und der Azokupplung nicht zu den erwarteten Produkten, sondern zur Hydrolyse der Diazoniumfunktionalität. $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{OH})]^{2-}$ konnte massenspektrometrisch als Produkt identifiziert werden (Abbildung 49). Versuche zu palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen nach Matsuda^[148] ergaben keinen Umsatz des Diazoniumsalzes.

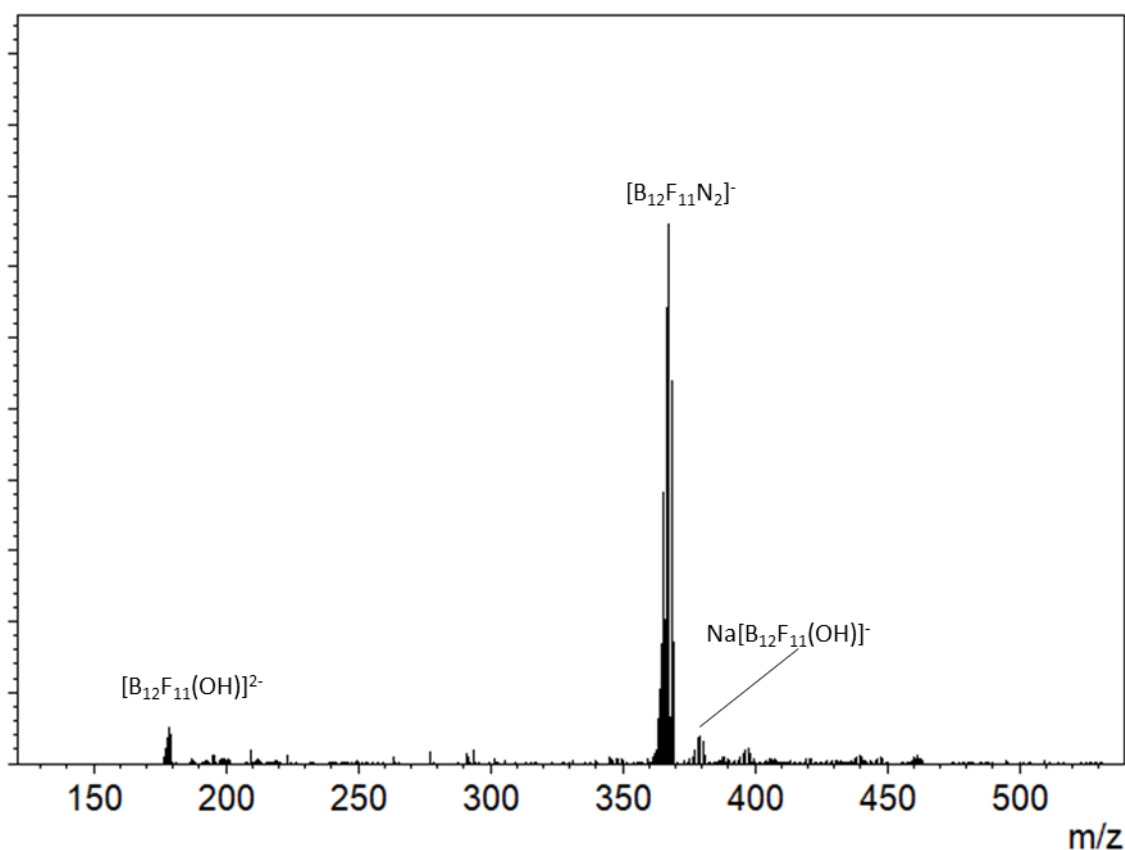


Abbildung 49: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) einer versuchten Sandmeyer-Reaktion zwischen $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ und CuCN unter wässrigen Bedingungen. Nach 2 h bei 75 °C kann eine Hydrolyse des Diazoniumsalzes beobachtet werden.

Die verminderte Reaktivität zeigt sich nicht nur im Vergleich zu Aryldiazoniumsalzen, sondern ebenso zum diazoniumsubstituierten *closo*-Decaborat. Während $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{N}_2]^-$ durch Diazotierung gewonnen werden kann und mit Aromaten Azokupplungen eingeht,^[157] sind für beide *closo*-Borate keine Sandmeyer-Reaktionen oder Palladiumkupplungen beschrieben.

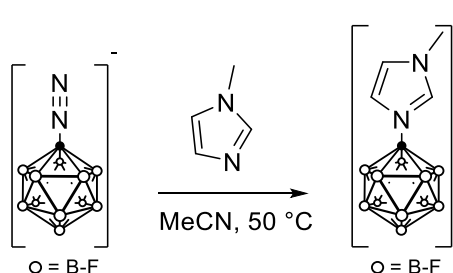
4.4 Reaktionen als elektrophiles Anion

Das Fragmentanion $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}]^-$ ist in der Gasphase als „superelektrophiles Anion“ bekannt.^[44,46,115,171–173] Die strukturelle Ähnlichkeit zu $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{N}_2]^-$ ließ die Vermutung zu, dass sich unter Freisetzung von elementarem Stickstoff eine ähnliche Reaktivität am Boratom B1 finden lassen könnte. Reaktionen mit Heteroaromaten, Nitrilen und Alkoholen sind bereits für das diazoniumfunktionalisierte *closo*-Decaborat $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{N}_2]^-$ beschrieben.^[179,180]

Die folgenden Kapitel diskutieren Versuche zu Folgereaktionen von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$. Der fluoridierte Cluster wurde verwendet, um den Einfluss des sterischen Anspruchs auf die Reaktionen zu minimieren.

4.4.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]^-$

Die Synthese des 1-methylimidazoliumsubstituierten $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]$ erfolgte durch Umsetzung von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ mit einem Überschuss 1-Methylimidazol in Acetonitril. Die Reaktion musste auf 50 °C erhitzt werden, um zum vollständigen Umsatz des Eduktes zu führen (Schema 17). Durch Waschen mit Diethylether konnte überschüssiges 1-Methylimidazol aus dem Produkt entfernt werden. Das strukturell ähnliche, imidazoliumsubstituierte $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_4)]^-$ wurde bereits 2021 durch eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung zwischen dem monoiodierten $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$ und Imidazol durch Gabel et al. beschrieben.^[61]



Schema 17: Synthese von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]^-$ aus $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 50) zeigt vier Signale für die Imidazoliumgruppe. Im aromatischen Bereich finden sich die drei Signale des Heterozyklus, wobei das tieffeldverschobene Signal bei 7.61 ppm dem C-H1, die Signale bei 7.08 ppm und 6.98 ppm C-H3 und C-H2 zugeordnet werden können. Das Signal der drei

Wasserstoffatome der Methylgruppe ist bei 3.73 ppm zu finden. Neben den Signalen des Produktes sind das Lösungsmittel bei 2.05 ppm und eine Verunreinigung im Spektrum zu sehen. Die Verschiebung der Signale lässt im Abgleich mit einer Referenzsubstanz vermuten, dass es sich dabei um Spuren von 1-Methylimidazol handelt, welches auch nach dem Waschen des Produkts nicht vollständig entfernt werden konnte.

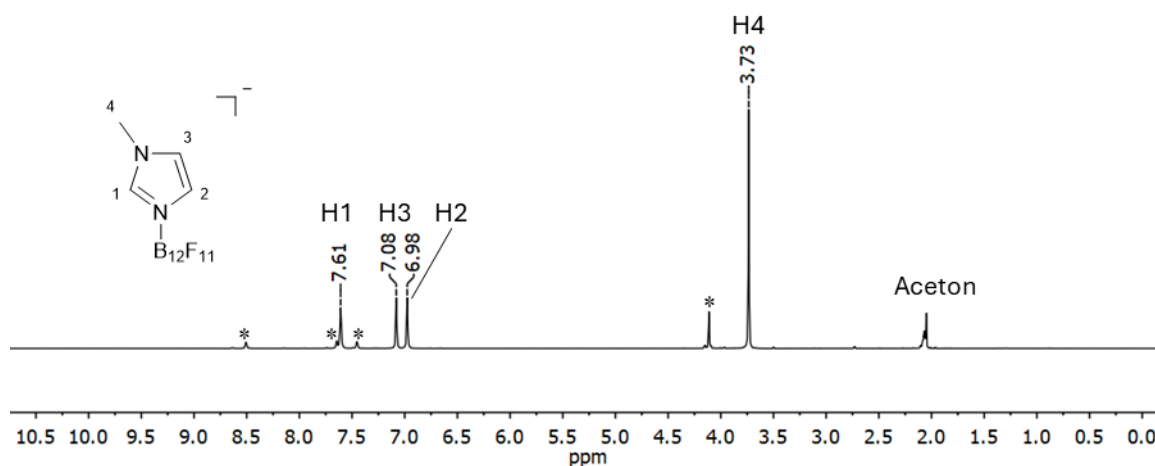


Abbildung 50: ^1H -NMR-Spektrum (400.17 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]$. * markiert eine Verunreinigung, bei der es sich vermutlich um 1-Methylimidazol handelt.

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale konnte über ^1H - ^{13}C -Korrelationsspektroskopie (Abbildung 51) erfolgen. Die Kreuzsignale im ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum zeigen die entsprechenden Signale bei 138.6 ppm (C1), 128.3 ppm (C2), 120.5 ppm (C3) und 32.8 ppm (C4). Das ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum bestätigt über die $^3J_{\text{CH}}$ -Korrelation von Signal H4 mit den Signalen C1 und C3 die Zuordnung.

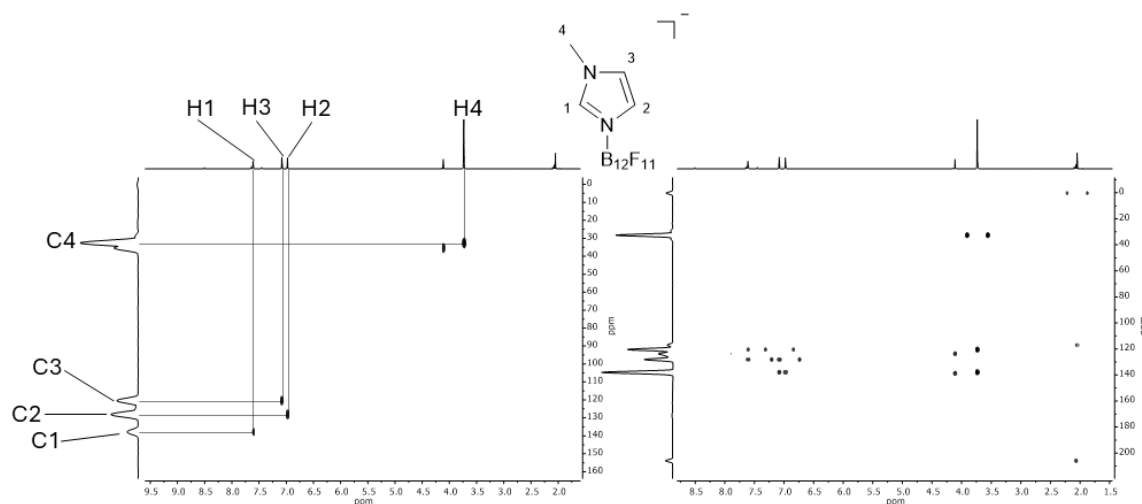


Abbildung 51: ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum (400.17 MHz, 100.63 MHz, Aceton- d_6 , links) und ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum (400.17 MHz, 100.63 MHz, Aceton- d_6 , rechts) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]$.

Das $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 52) zeigt die drei erwarteten Signale für ein einfach substituiertes, undecafluoriertes *closo*-Dodecaborat in der Intensitätsverteilung von 1:5:5. Das Signal bei -260.62 ppm ist dabei dem antipodalen B-F12 zuzuordnen, während die zwei Sets der Signale für B-F2-6 und B-F7-11 bei -263.50 ppm und -269.16 ppm durch den ^{19}F - ^1H -Heterokern-Overhauser-Effekt identifiziert werden konnten. Dabei zeigte sich eine räumliche Korrelation der *ortho*-Fluoratome F2-6 bei -269.16 ppm mit dem Proton H1 der Imidazoliumgruppe. Neben der Zuordnung der Fluoratome erbrachte das ^{19}F - ^1H -HOESY-NMR-Spektrum einen eindeutigen Beweis für die Substitution der Diazoniumgruppe durch einen Heteroaromaten.

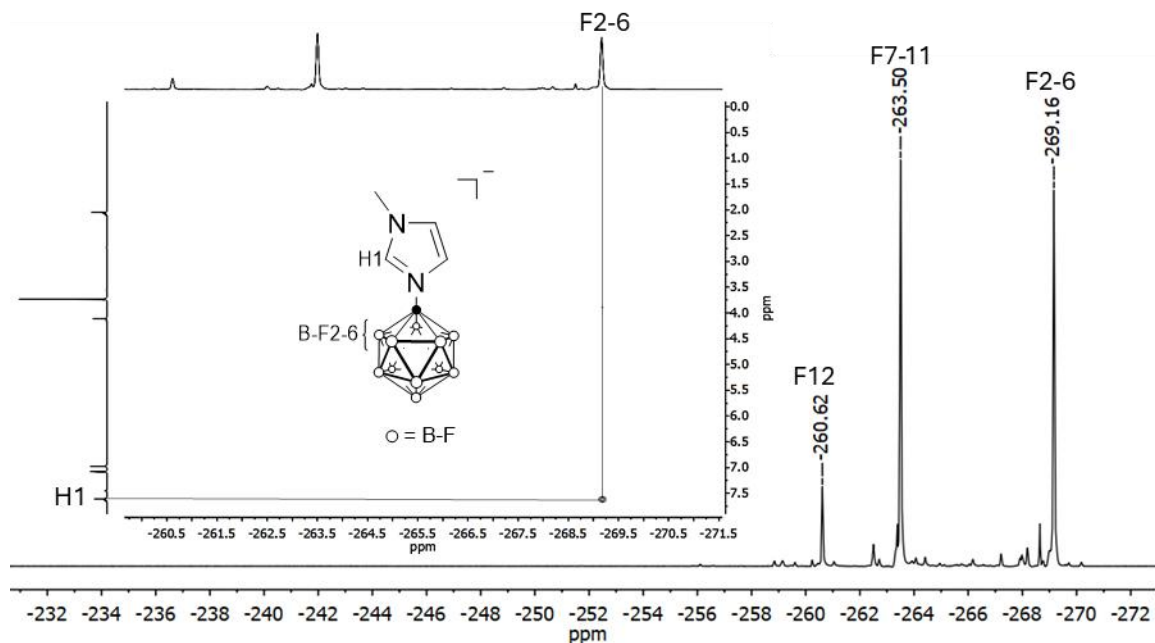


Abbildung 52: $^{19}F\{^{11}B\}$ -NMR-Spektrum (376.47 MHz, Aceton- d_6) und ^{19}F - 1H -HOESY-NMR-Spektrum (376.44 MHz, 400.17 MHz, Aceton- d_6) von $K[B_{12}F_{11}(N_2C_4H_6)]$.

Abbildung 53 zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum von $K[B_{12}F_{11}(N_2C_4H_6)]$. Die drei Signale zeigen ein Integralverhältnis von 1:10:1, die zwei Signale der Boratome B2-6 und B7-11 fallen also in ein Signal bei -16.7 ppm zusammen. Wie bereits im ^{11}B -NMR-Spektrum von $K[B_{12}F_{11}N_2]$ beobachtet, ist das Signal des Boratoms B1 ins Hochfeld bei -32.0 ppm verschoben. Das ^{19}F - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum zeigt die Korrelation zwischen dem Boratom B12 bei -13.9 ppm und dem Fluoratom F12.

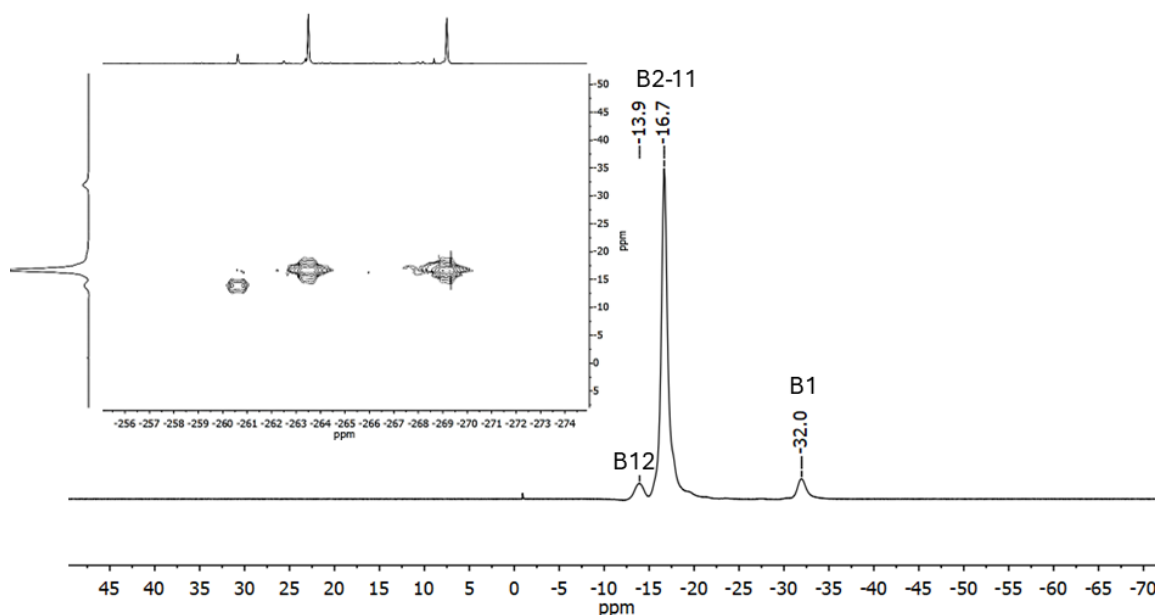


Abbildung 53: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.39 MHz, Aceton- d_6) und ^{19}F - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (376.44 MHz, 128.39 MHz, Aceton- d_6) von $K[B_{12}F_{11}(N_2C_4H_6)]$.

Im ^{14}N -NMR-Spektrum (Abbildung 54) finden sich zwei Signale für die zwei im Molekül enthaltenen Stickstoffatome. Durch Vergleiche mit ^{15}N -NMR-Spektren literaturbekannter Imidazole^[181,182] und der Verbreiterung des Signals bei 209.0 ppm, welche durch B-N-Kopplungen hervorgerufen wird, lässt sich das tieffeldverschobene Signal dem borgebundenen quartären N1 zuweisen, während das Signal für das methylsubstituierte tertiäre N2 bei 117.8 ppm zu finden ist.

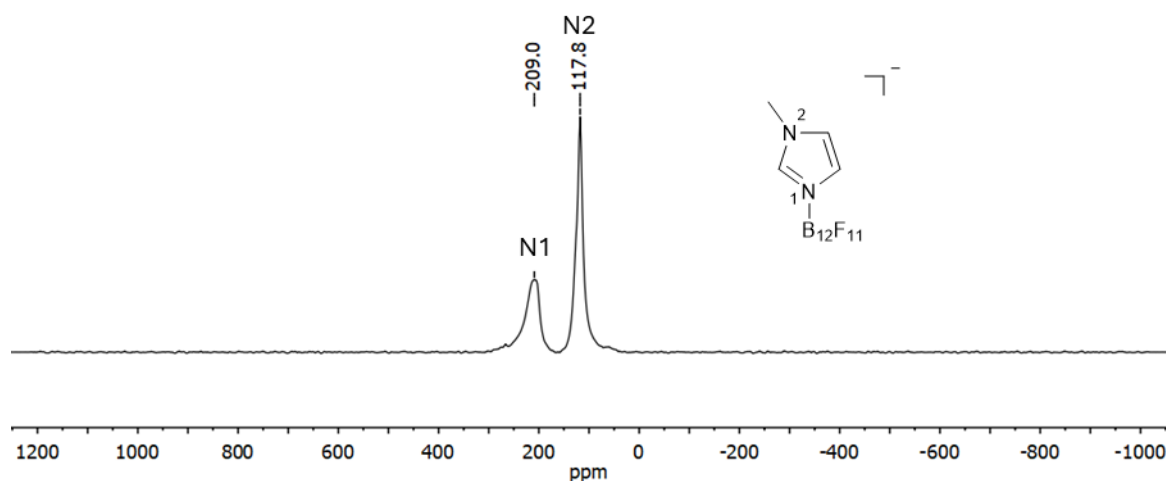


Abbildung 54: ^{14}N -NMR-Spektrum (21.69 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]$.

Das ESI-Massenspektrum (Abbildung 55) zeigt einen Signalsatz bei $m/z = 421.12$, welcher mit dem berechneten m/z -Verhältnis von 421.15 und der erwarteten Isotopenverteilung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]^-$ übereinstimmt. Es sind keine Signale des Eduktes $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$, oder möglicher Nebenprodukte, wie $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ oder $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{OH})]^-$ zu finden.

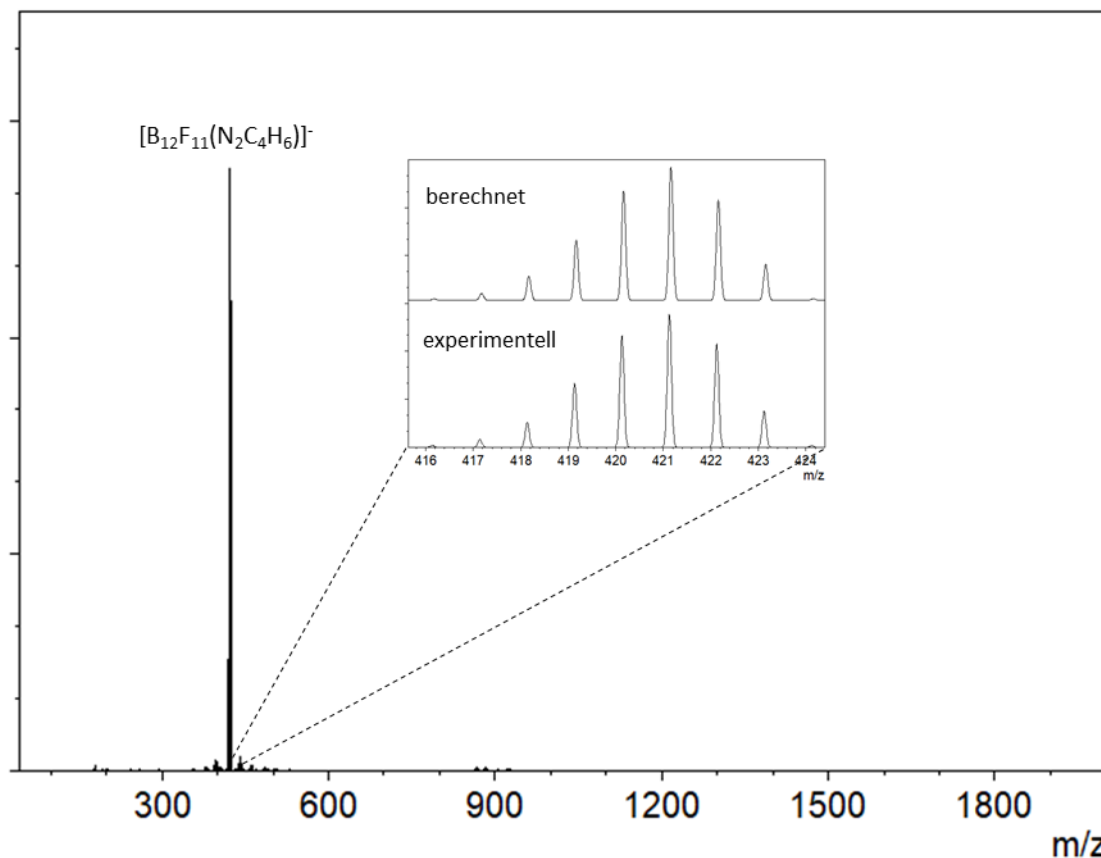


Abbildung 55: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Anions $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]^-$.

Im Infrarotspektrum (Abbildung 56) sind die Banden der B-F Streckschwingungen bei 723 cm^{-1} (berechnet: 743 cm^{-1}) und 1219 cm^{-1} (berechnet: 1270 cm^{-1}) zu identifizieren. Die Imidazoliumgruppe ist durch ein schwaches Signal bei 3080 cm^{-1} (berechnet: 3068 cm^{-1}) für die C-H-Streckschwingung und ein Signal bei 1706 cm^{-1} (berechnet: 1615 cm^{-1}) gekennzeichnet, welches C-N- und C-C-Streckschwingungen zugeordnet werden könnte.

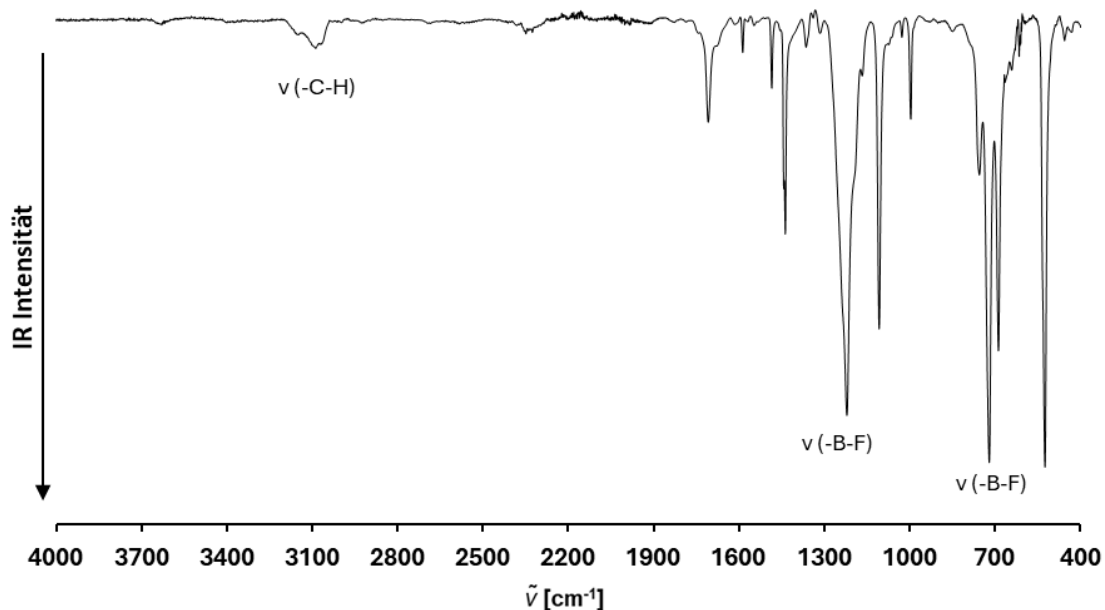


Abbildung 56: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]$.

Aus der Reaktionslösung konnten Kristalle isoliert werden, welche für die Einkristalldiffraktometrie geeignet waren (Abbildung 57). Dabei wurde nicht das erwartete Kalium als Gegenion gefunden, sondern ein 1-Methylimidazoliumkation. Damit handelt es sich um die (nach Recherche des Verfassers) erste Kristallstruktur eines Salzes, in dem sowohl Anion als auch Kation eine Imidazoliumgruppe beinhalten.

Das Salz kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. In der Struktur ist neben Anion und Kation ein Molekül 1-Methylimidazol zu finden. Während die B-B- und B-F-Abstände im Vergleich zu $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{NH}_3]^{[176]}$ nur geringe Abweichungen zeigen, ist der B1-N1-Abstand zum aromatischen Heterozyklus mit $1.5132(17) \text{ \AA}$ im Vergleich zum B-NH₃-Abstand ($1.554(5) \text{ \AA}$) deutlich verkürzt. Der Winkel C1-N1-C3 ist mit $106.89(12)^\circ$ im Vergleich zum literaturbekannten 1-Methylimidazoliumtetraphenylborat^[183] mit $108.8(4)^\circ$ und dem in der Struktur enthaltenen Gegenion 1-Methylimidazolium ($108.89(12)^\circ$) leicht verringert. Grund dafür könnte der sterische Anspruch des Heterozyklus und der Fluoratome des *closo*-Dodecaborats sein. Die übrigen C-C und C-N-Bindungsabstände des Imidazoliumkations und des $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]^-$ zeigen keine Abweichung voneinander, die Größe des Substituenten an N1 scheint also keinen Einfluss auf die Bindungsabstände des Heterozyklus zu haben.

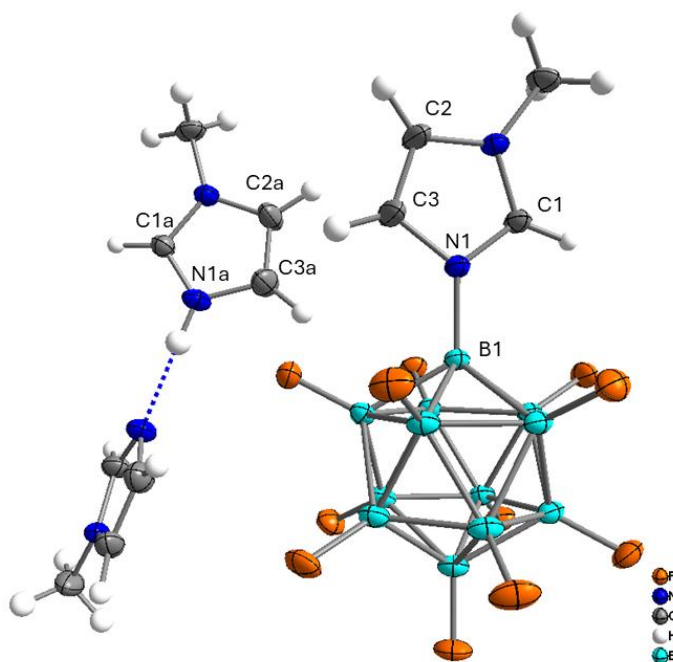


Abbildung 57: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_7][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)] \cdot [\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6]$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 6 listet ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Struktur im Vergleich zu $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^{[176]}$ und 1-Methylimidazoliumtetraphenylborat^[183] auf.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -Winkel von $[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_7][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)] \cdot [\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6]$ im Vergleich zu dem literaturbekannten $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^{[176]}$ und 1-Methylimidazoliumtetraphenylborat.^[183]

Bindung	$[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_7][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)] \cdot [\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6]$	$\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^{[176]}$	1-Methylimidazolium-tetraphenylborat ^[183]
B-F	1.3717(18) Å - 1.3813(17) Å (1.369 Å - 1.384 Å)	1.357(5) Å - 1.391(3) Å	-
B-B	1.781(2) Å - 1.808(2) Å (1.762 Å - 1.806 Å)	1.778(4) Å - 1.799(5) Å	-
B1-N1	1.5132(17) Å (1.515 Å)	1.554(5) Å	-
C1-N1-C3	106.89(12)° (108.11°)	-	108.8(4)°
C1a-N1a-C3a	108.69(13)°	-	
C2-C3	1.348(2) Å (1.357 Å)	-	1.318(7) Å
C2a-C3a	1.349(2) Å	-	
N1-C1	1.3289(17) Å (1.322 Å)	-	1.320(7) Å
N1a-C1a	1.3290(18) Å	-	

Die Werte in Klammern geben die berechneten Abstände und Winkel für die jeweilige Gasphasenstruktur des Anions auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau an.

Die berechneten Bindungsabstände und -winkel der Struktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]^-$ (Abbildung 58) stimmen gut mit den aus der Kristallstruktur erhaltenen Daten überein. Der C1-N1-N3-Winkel weicht mit 108.11° geringfügig von dem gemessenen Winkel ($106.89(12)^\circ$) ab. Daneben weicht der C2-C3- Abstand um etwa 10 pm (berechnet: 1.357 Å, beobachtet: 1.348(2) Å) ab.

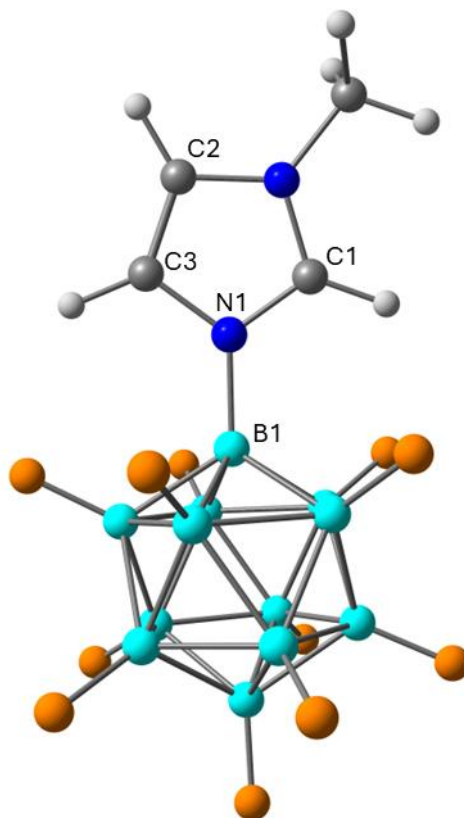


Abbildung 58: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]^-$.

Um die Anwendbarkeit der Reaktionsbedingungen auf *closo*-Dodecaborate mit größeren Halogenidsubstituenten zu prüfen, wurden mit $\text{K}[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{N}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und 1-Methylimidazol Versuche in Ansatzgrößen für eine Auswertung per Massenspektrometrie durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 59 zusammengefasst und zeigen, dass die Reaktion selbst mit dem sterisch sehr anspruchsvollen $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$ stattfindet.

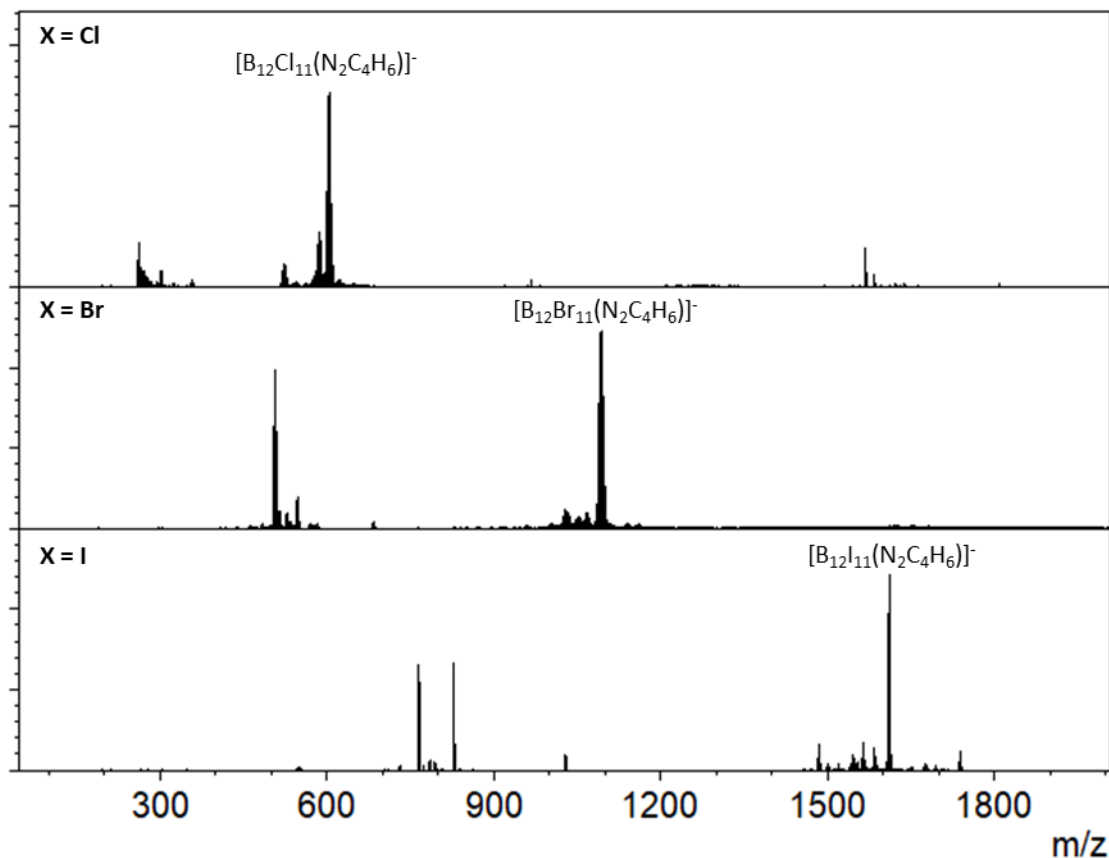
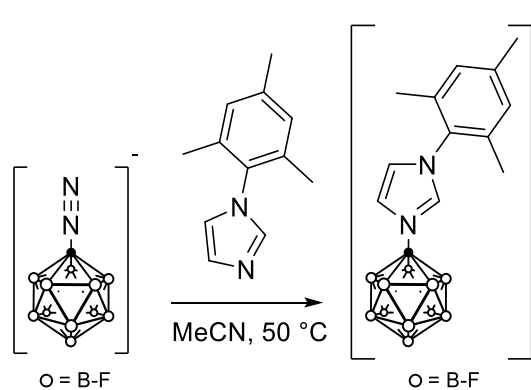


Abbildung 59: ESI-Massenspektren (negativer Modus) von $K[B_{12}X_{11}(N_2C_4H_6)]$ ($X = Cl, Br, I$).

4.4.2 Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}F_{11}(N_2C_{12}H_{14})]^-$

Die Synthese von $K[B_{12}F_{11}(N_2C_{12}H_{14})]$ verlief analog zu der Synthese von $K[B_{12}F_{11}(N_2C_3H_6)]^-$ mit 1-Mesitylimidazol und $K[B_{12}F_{11}N_2]$ bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ in Acetonitril. Überschüssiges Imidazol wurde mit Diethylether aus dem Produkt entfernt.



Schema 18: Synthese von $[B_{12}F_{11}(N_2C_{12}H_{14})]^-$ aus $[B_{12}F_{11}N_2]^-$.

Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren kann aufgrund fehlender Korrelationen im ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum nicht erfolgen. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 60) sind zudem mehr als die zu erwartenden sechs Signale vorhanden, was für eine Verunreinigung mit einer organischen Verbindung spricht. Es könnte sich dabei analog zu den Beobachtungen für das 1-methylimidazoliumsubstituierte *closo*-Dodecaborat um ein Mesitylimidazoliumkation handeln. Der Abgleich mit Literaturdaten^[184] lässt die in Abbildung 60 getroffene Zuweisung der Signale zu, was sich ebenfalls durch die Korrelation im ^{19}F - ^1H -HOESY-Spektrum (Abbildung 61) bestätigen lässt. Durch Bestimmung der Integrale kann das Signal bei 7.81 ppm den zwei Wasserstoffen H5 zugeordnet werden, während die Signale der Methylgruppe H6 bei 2.34 ppm und die der Methylgruppen H4 bei 1.99 ppm liegen.

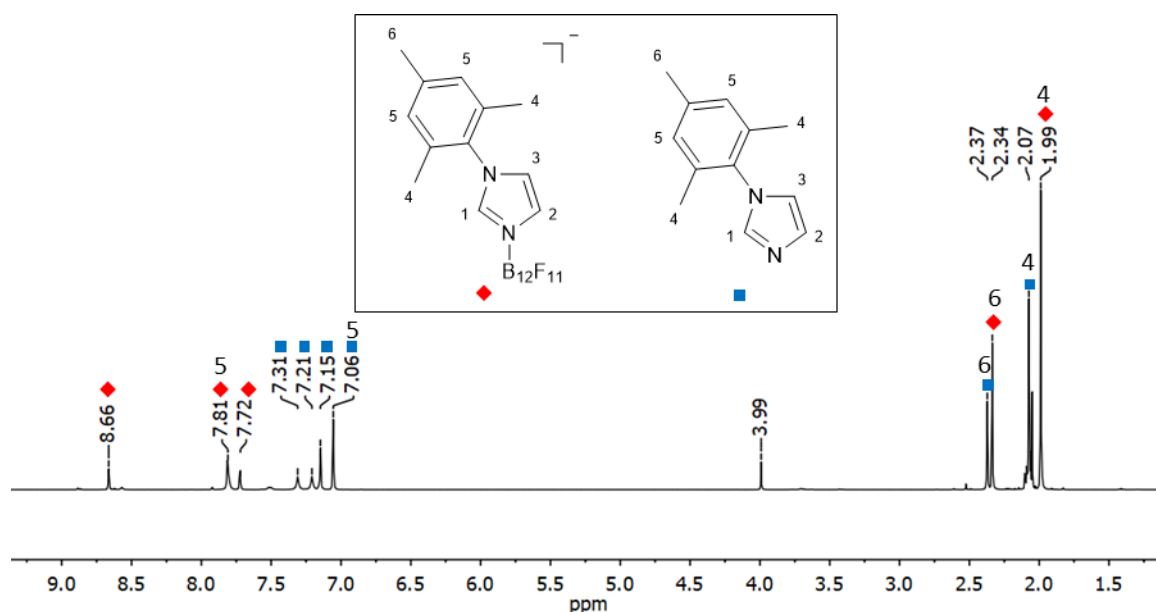


Abbildung 60: ^1H -NMR-Spektrum (400.17 MHz, Aceton- d_6) der Reaktion von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14})]$.

Das $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 61) zeigt drei Signale in einem Verhältnis von 1:5:5. Das Signal des antipodalen F12 findet sich eindeutig bei -260.30 ppm, die stärkere Korrelation des Signals bei -269.52 ppm im ^{19}F - ^1H -HOESY-Spektrum spricht für die Fluoratome F2-6, womit das Signal bei -263.44 ppm für die Fluoratome F7-11 steht.

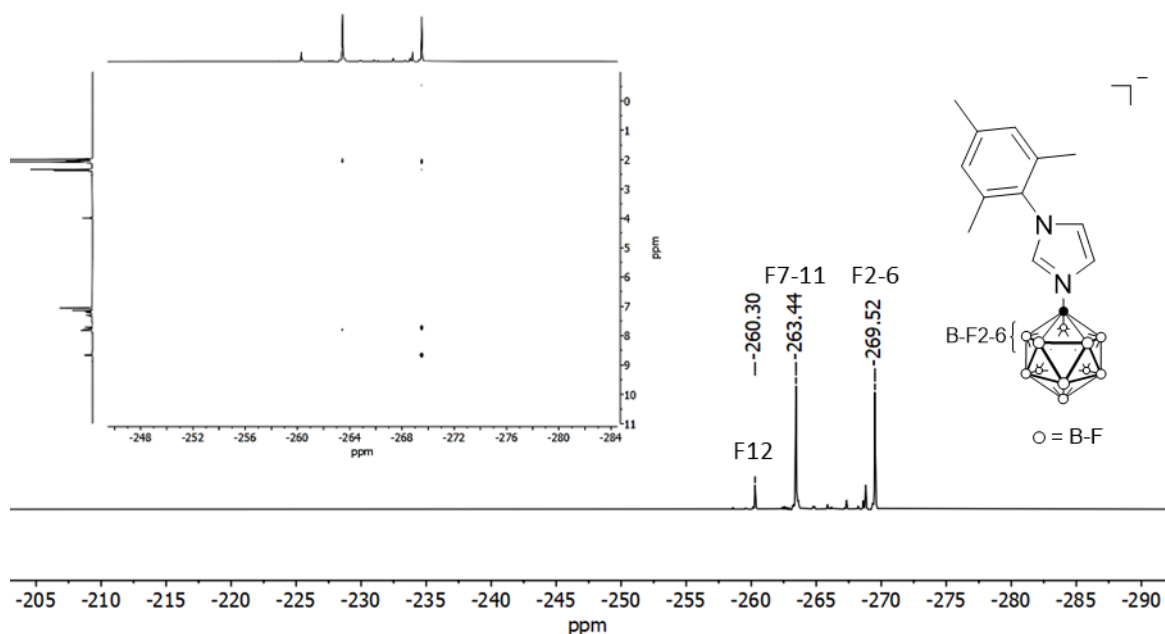


Abbildung 61: $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (376.47 MHz, Aceton- d_6) und ^{19}F - ^1H -HOESY-NMR-Spektrum (376.44 MHz, 400.17 MHz, Aceton- d_6) der Reaktion von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14})]$.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 62) sind drei Signale mit einer Intensitätsverteilung von 1:10:1 zu finden. Dabei ist das Signal für das *ipso*-Boratom B1 charakteristisch ins Hochfeld zu -31.9 ppm verschoben, das antipodale B12 liegt bei -14.4 ppm. Statt der zu erwartenden zwei Signale für B2-6 und B7-11 mit der Intensität von fünf, findet sich im Spektrum ein Signal mit einer Intensität von 10 bei -16.8 ppm, was für eine Überlagerung der zwei gesuchten Signale spricht.

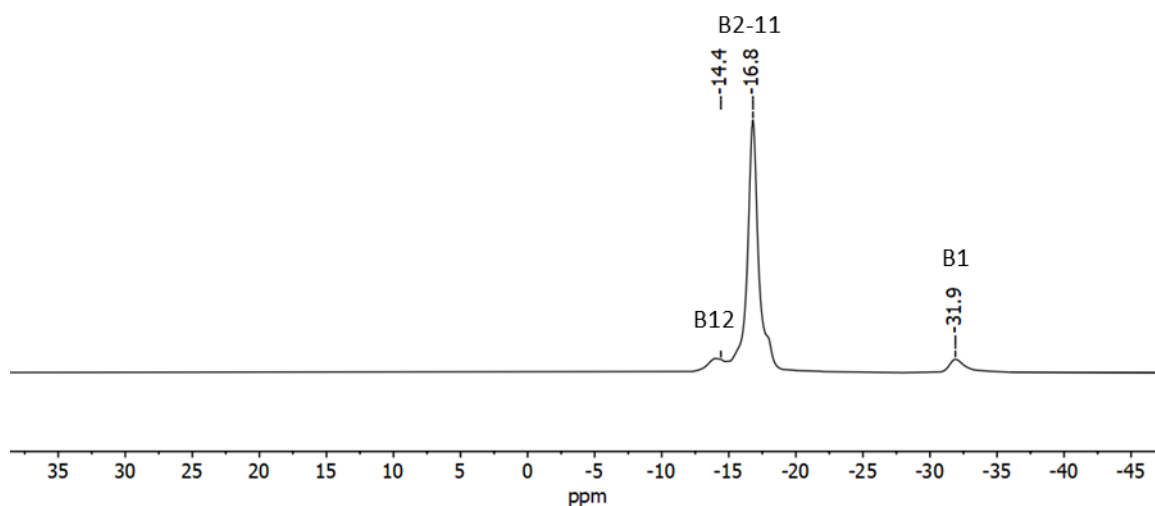


Abbildung 62: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.39 MHz, Aceton- d_6) der Reaktion von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14})]$.

Das ^{14}N -NMR-Spektrum (Abbildung 63) zeigt die zu erwartenden zwei Signale, wobei über Vergleiche mit ^{15}N -Literaturdaten^[181,182] das Signal bei 203.0 ppm dem quartären N1 und das Signal bei 131.1 ppm dem tertiären N2 zugeordnet werden kann.

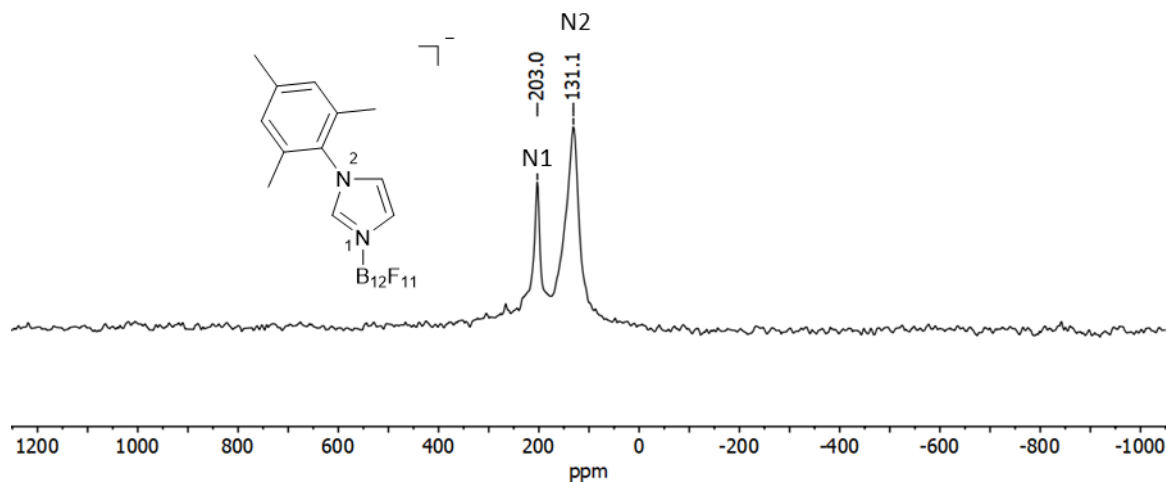


Abbildung 63: ^{14}N -NMR-Spektrum (21.69 MHz, Aceton- d_6) der Reaktion von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14})]$.

Die Substitution der Diazoniumgruppe kann durch die Massenspektrometrie des Produktes (Abbildung 64) belegt werden. Das Signalset bei $m/z = 525.24$ stimmt in m/z -Verhältnis und Isotopenverteilung mit dem berechneten Signalsatz von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14}]^-$ überein. Auch der vollständige Umsatz des Eduktes $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ konnte durch die Abwesenheit des entsprechenden Signals bei $m/z = 367.11$ bestätigt werden.

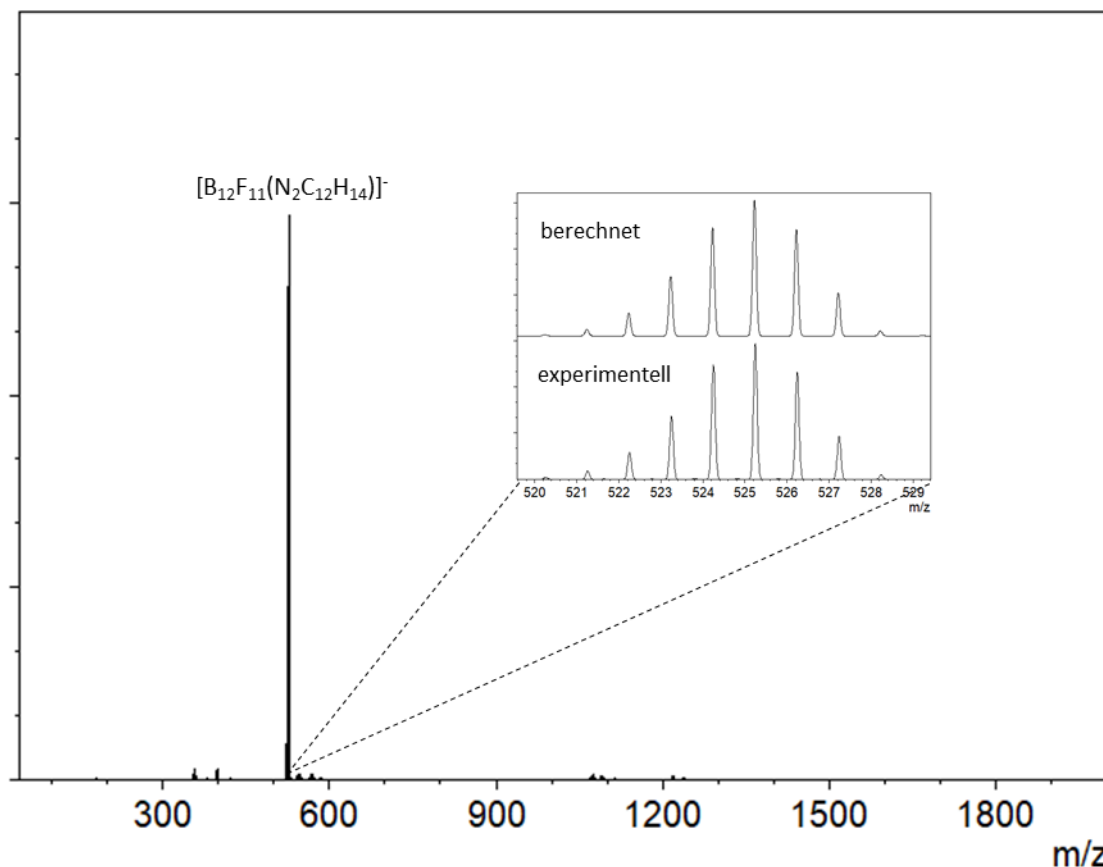


Abbildung 64: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) der Reaktion von $K[B_{12}F_{11}(N_2C_{12}H_{14})]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Anions $[B_{12}F_{11}(N_2C_{12}H_{14})]^-$.

Da es sich scheinbar um ein Gemisch mit weiteren organischen Verbindungen handelt, kann keine genauere Diskussion des Schwingungsspektrums (Abbildung 65) vorgenommen werden. Es sind eine Reihe an Banden für C-H-Streckschwingungen im Bereich um 3000 cm^{-1} , sowie Banden im typischen Bereich für C-H-Biegeschwingungen, C=N-Streckschwingungen und C=C-Streckschwingungen zu finden, welche sowohl dem Edukt Mesitylimidazol wie auch dem Produkt zugeordnet werden könnten.

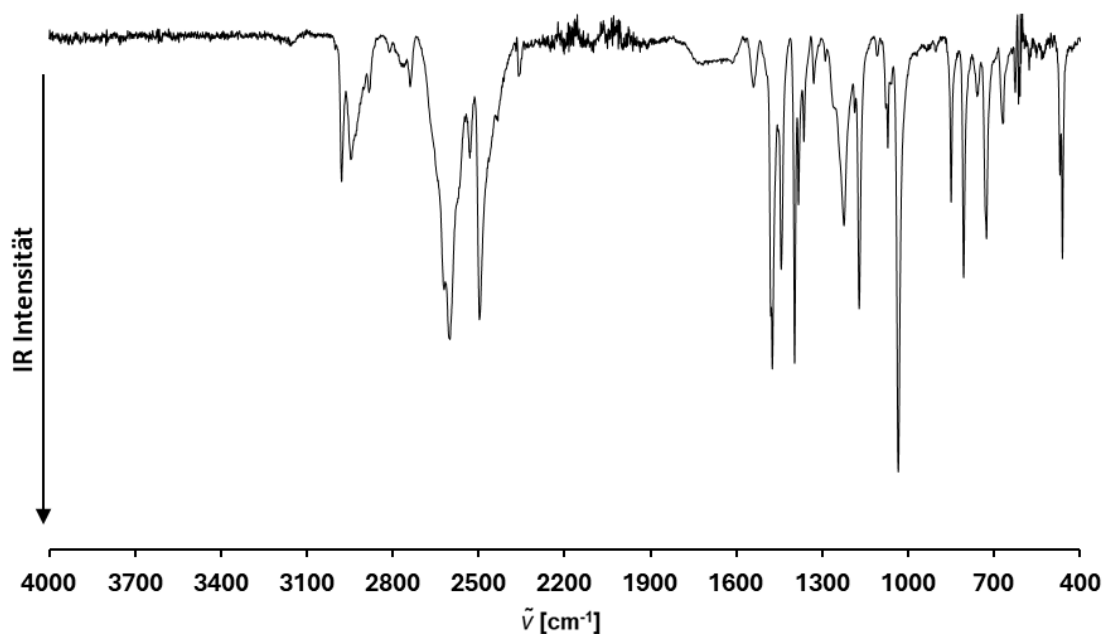
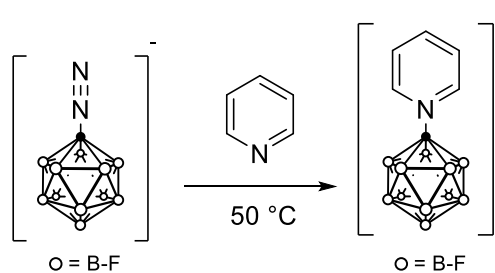


Abbildung 65: IR-Spektrum (Diamant-ATR) der Reaktion von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14})]$.

4.4.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)]^-$

Die Synthese von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)]$ verlief analog zu der Synthese von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_6)]^-$ mit Pyridin als Reagenz und Lösungsmittel und $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ bei 50 °C (Schema 19). Überschüssiges Pyridin wurde unter vermindertem Druck entfernt.



Schema 19: Synthese von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)]^-$ aus $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 66) lassen sich drei zum Produkt gehörende Signale im aromatischen Bereich finden. Das Signal mit Intensität eins bei 8.67 ppm kann dabei eindeutig dem *para*-ständigem H3 zugeordnet werden, während das *ortho*-ständige H1 bei 8.88 ppm zu finden ist. Mit Hilfe des zweidimensionalen Korrelationsspektrums kann die Zuweisung des Signals bei 8.23 ppm zu H2 erfolgen.

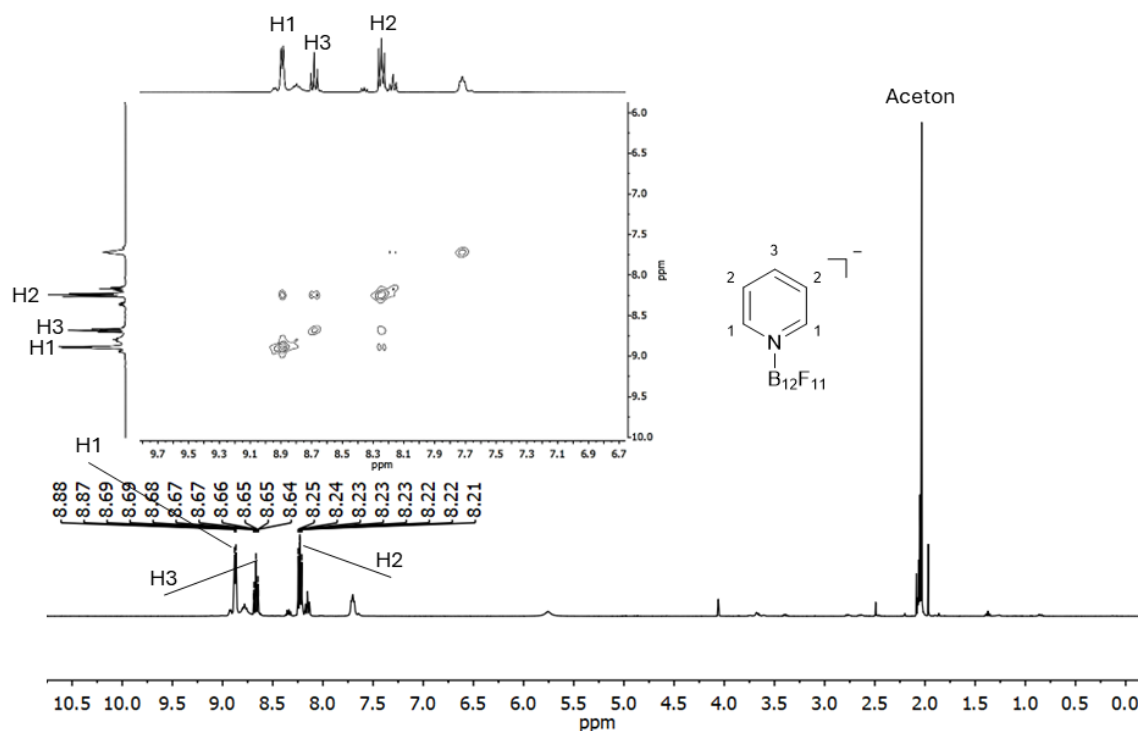


Abbildung 66: ^1H -NMR-Spektrum (400.17 MHz, Aceton-d_6) und ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum (400.17 MHz, Aceton-d_6) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)]$.

Das diskutierte ^1H -NMR-Spektrum ermöglicht im nächsten Schritt über ^1H - ^{13}C -Korrelationsspektren die Zuweisung der Kohlenstoffsignale. Über die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung (Abbildung 67 links) lassen sich drei Signale bei 148.3 ppm für C1, 145.1 ppm für C3 und 128.1 ppm für C2 finden. Die $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplungen (Abbildung 67 rechts) bestätigen die gefundenen Ergebnisse.

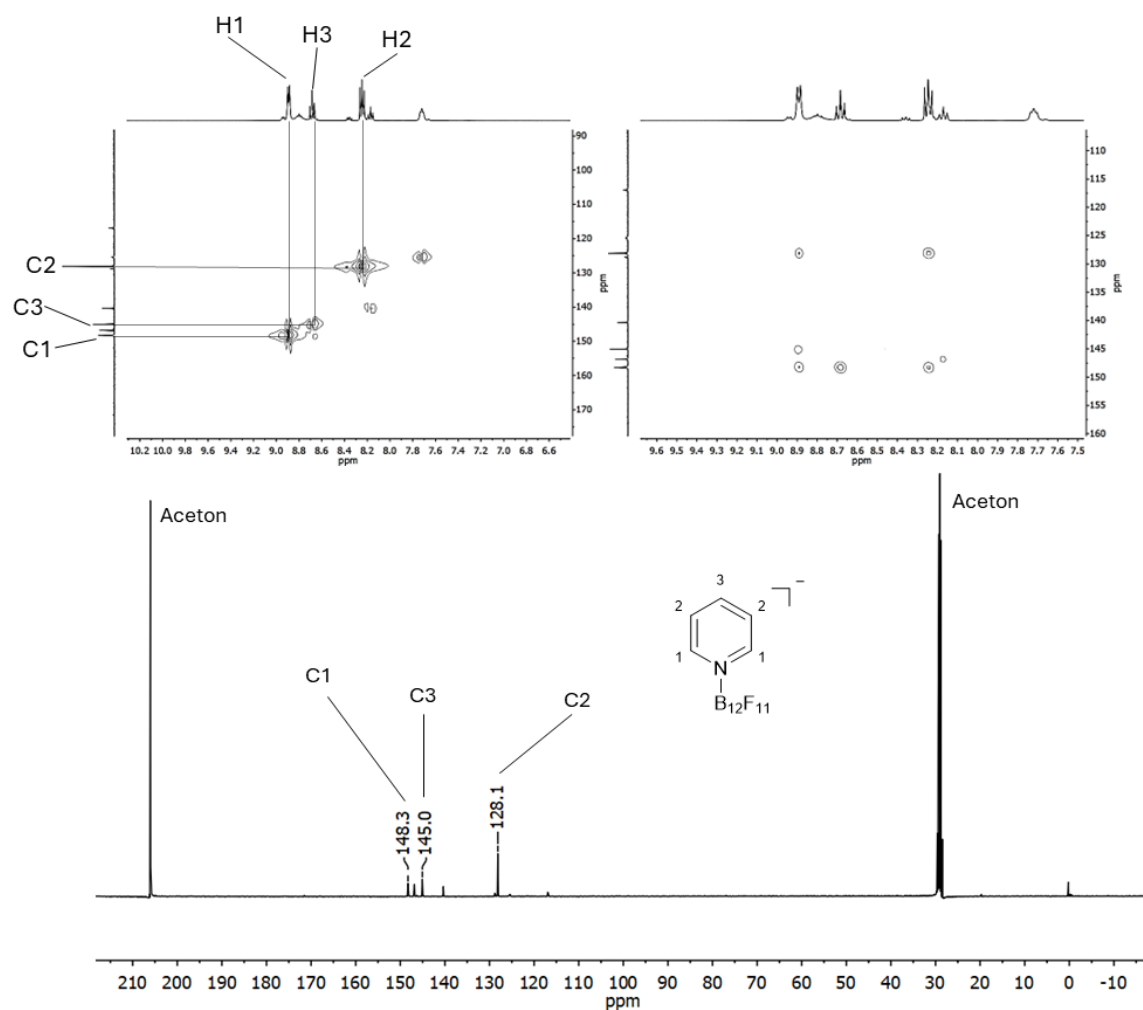


Abbildung 67: ^{13}C -NMR-Spektrum (100.63 MHz, Aceton- d_6 , unten), ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum (400.17 MHz, 100.63 MHz, Aceton- d_6 , links) und ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum (400.17 MHz, 100.63 MHz, Aceton- d_6 , rechts) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)]$.

Auch das in Abbildung 68 gezeigte $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale im Integralverhältnis 1:5:5. Das Signal bei -258.02 ppm kann dadurch eindeutig dem *para*-B-F12 zugeordnet werden, während die Zuweisung von B-F2-6 über ein ^{19}F - ^1H -HOESY-NMR-Spektrum erfolgen konnte. Dabei zeigte sich eine Korrelation des Signals bei -268.50 ppm mit dem ^1H -Signal H1 im Pyridiniumsubstituenten. Folglich steht das dritte Signal im $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum bei -263.05 ppm für die fünf Fluoratome B-F7-11.

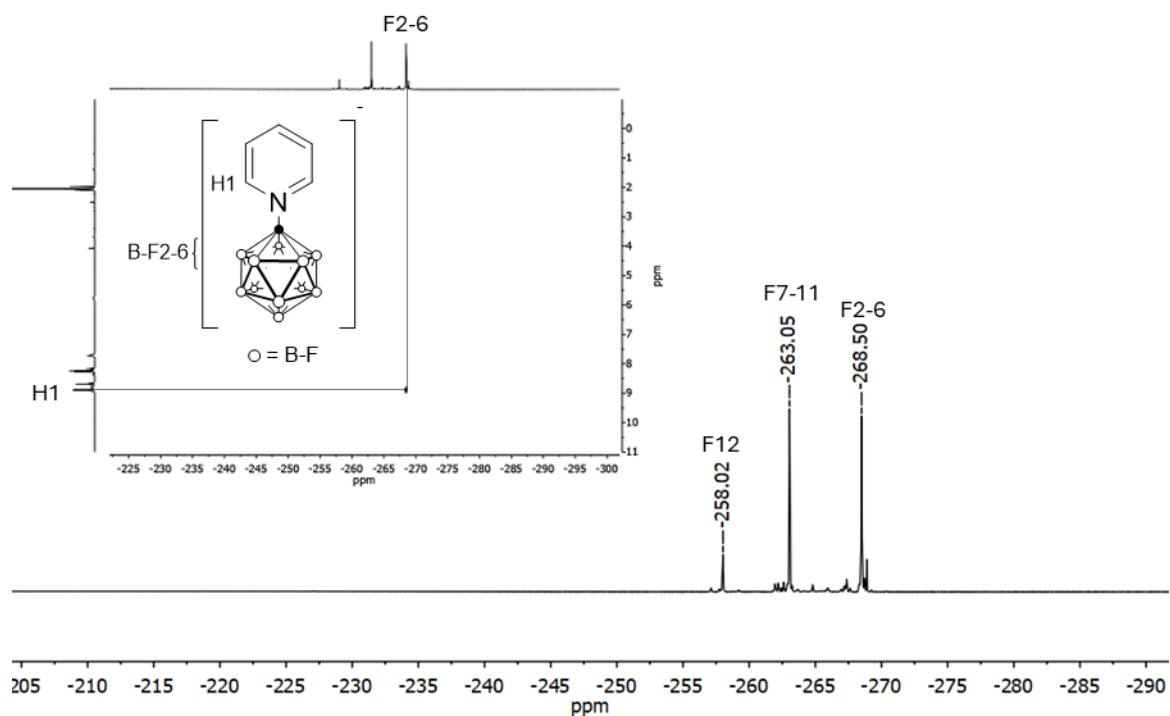


Abbildung 68: $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (376.44 MHz, Aceton- d_6) und ^{19}F - ^1H -HOESY-NMR-Spektrum (376.44 MHz, 400.17 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)]$.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 69) zeigt eine Verbindung mit drei Signalen im Verhältnis 1:10:1. Wie bereits für die vorherigen undecafluorierten *closo*-Dodecaborate beschrieben, ist das Signal für das Boratom B1 bei -29.4 ppm ins Hochfeld verschoben. Das zweite Signal bei -13.0 ppm mit einem Integral von eins zeigt somit das antipodale B12 an, während die Signale für B2-6 und B7-11 in ein Signal bei -16.5 ppm zusammenfallen. Die Zuordnung von B12 wird durch die Korrelation im ^{19}F - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum der Verbindung bestätigt.

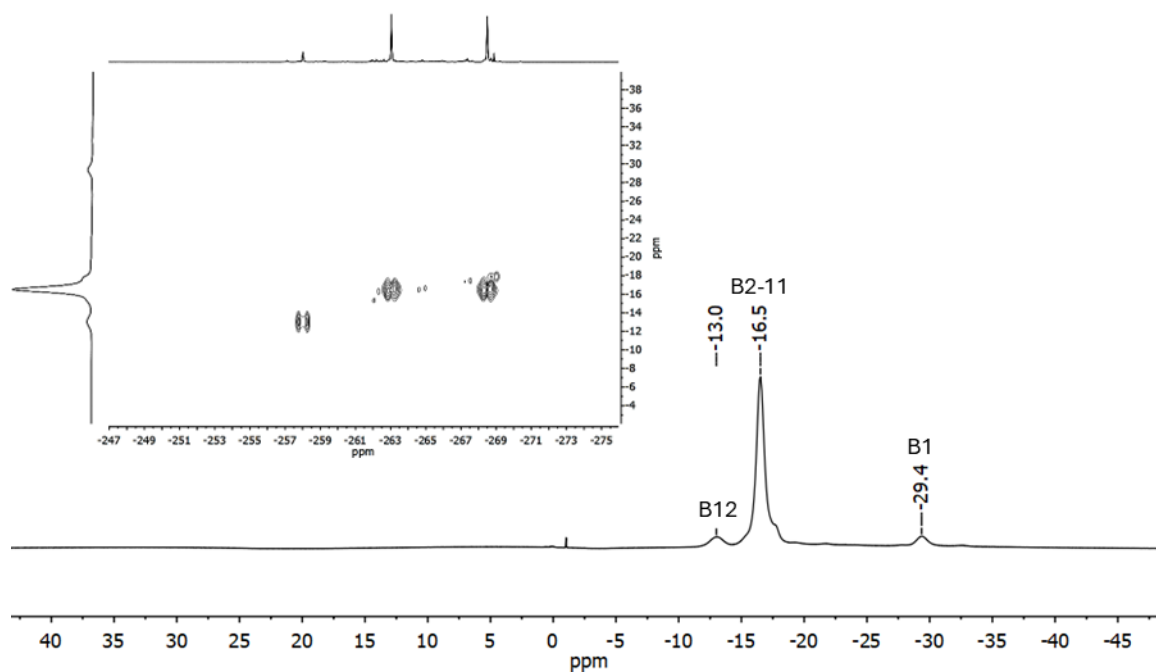


Abbildung 69: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.39 MHz, Aceton- d_6) und ^{19}F - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (376.44 MHz, 128.39 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)]$.

Die Konstitution des Pyridiniumsalzes kann ebenso durch Massenspektrometrie bestätigt werden (Abbildung 70). Im Spektrum zeigt sich ein Signalsatz bei $m/z = 418.13$, welches mit dem berechneten Signal bei $m/z = 418.14$ in Verschiebung und Isotopenverteilung übereinstimmt.

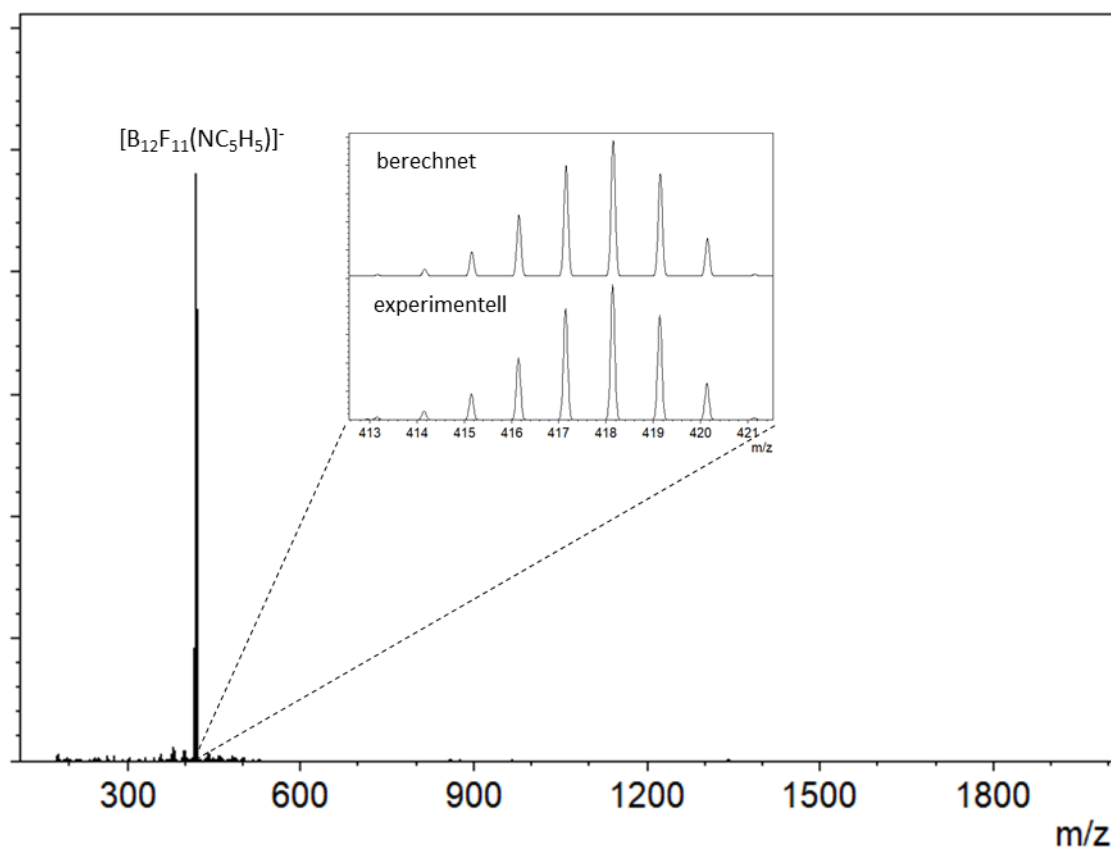


Abbildung 70: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Anions $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)]^-$.

Im IR-Spektrum (Abbildung 71) können die Streckschwingungen des fluorierten *closo*-Dodecaboratgerüsts bei 1222 cm^{-1} (berechnet: 1273 cm^{-1}) und 725 cm^{-1} (berechnet: 739 cm^{-1}) beobachtet werden. Im Bereich von 2981 cm^{-1} bis 2878 cm^{-1} lassen sich C-H-Schwingungsbanden finden, während die C-H-Biege- und C=C-Streckschwingungen im Bereich von 1474 cm^{-1} bis 1365 cm^{-1} zu vermuten, jedoch nicht genauer zuzuordnen sind.

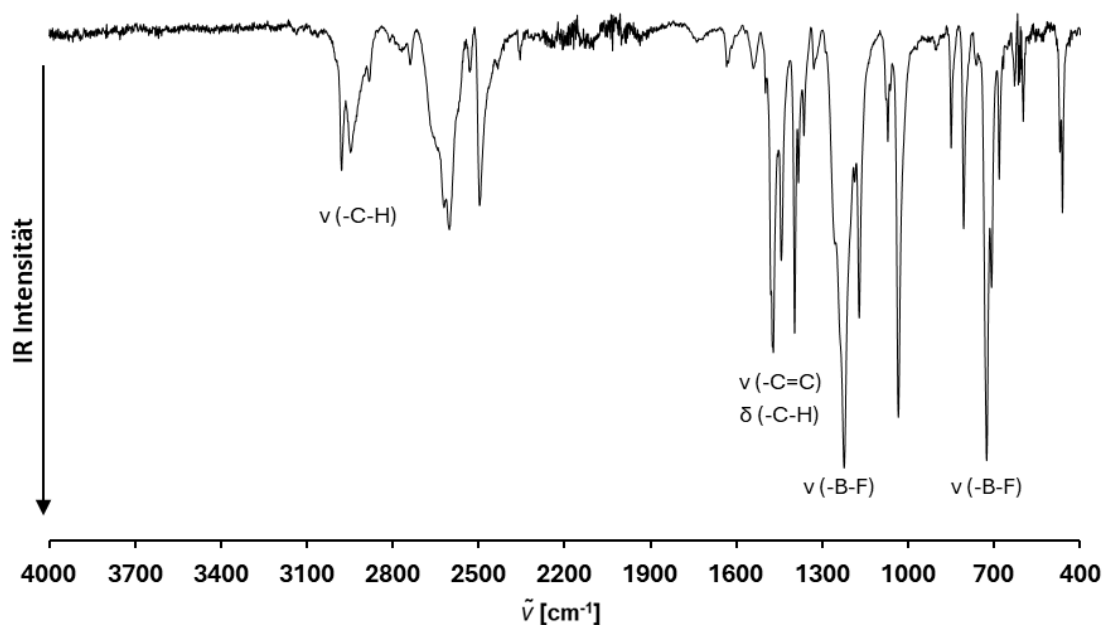


Abbildung 71: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)]$.

Aus einer wässrigen Lösung konnten Kristalle für die Einkristalldiffraktometrie erhalten werden. Ein Ausschnitt aus dieser Struktur ist in Abbildung 72 dargestellt. Das Salz kristallisierte als $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)] \cdot 2[\text{H}_2\text{O}]$ im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$. Zwei Moleküle Wasser sind als Solvens in der Struktur eingelagert, von denen eines fehlgeordnet ist. Die B-B- und B-F-Bindungslängen sind vergleichbar mit denen bereits diskutierter Strukturen und mit dem literaturbekannten $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]$.^[176] Mit $1.541(6)\text{Å}$ liegt der B1-N1-Abstand zwischen dem in $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]$ ($1.554(5)\text{Å}$) und dem 1-methylimidazoliumsubstituierten $[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_7][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_6)]$ ($1.5132(17)\text{Å}$). Im Vergleich mit dem C1-N1-C2-Winkel im 4-Phenylpyridiniumcarboxypropiolat^[185] von $121.05(17)^\circ$ ist der Winkel mit $119.0(4)^\circ$ etwas kleiner. Dies ist auf den stark erhöhten sterischen Anspruch des fluorierten *closo*-Dodecaborats im Vergleich zum Proton zurückzuführen.

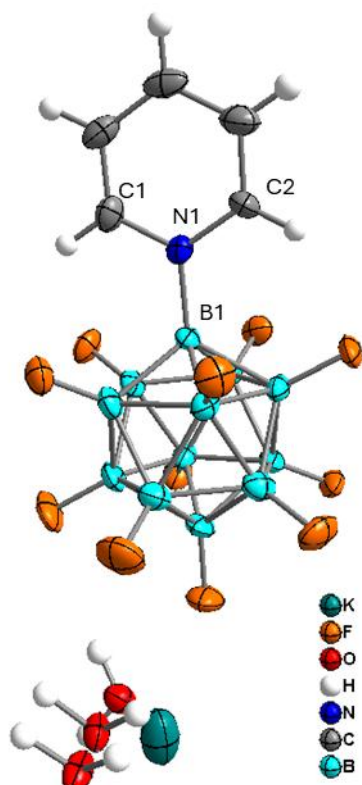


Abbildung 72: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)] \cdot 2[\text{H}_2\text{O}]$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 7 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)] \cdot 2[\text{H}_2\text{O}]$ im Vergleich zu $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^{[176]}$ und 4-Phenylpyridiniumcarboxypropiolat.^[185]

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)] \cdot 2[\text{H}_2\text{O}]$ im Vergleich zu dem literaturbekannten $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^{[176]}$ und 4-Phenylpyridiniumcarboxypropiolat.^[185]

Bindung	$\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)] \cdot 2[\text{H}_2\text{O}]$	$\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^{[176]}$	4-Phenylpyridinium-carboxypropiolat ^[185]
B-F	1.377(6) Å - 1.402(6) Å (1.367 Å - 1.384 Å)	1.357(5) Å - 1.391(3) Å	-
B-B	1.778(7) Å - 1.829(7) Å (1.774 Å - 1.805 Å)	1.778(4) Å - 1.799(5) Å	-
B1-N1	1.541(6) Å (1.526 Å)	1.554(5) Å	-
N1-C1	1.354(5) Å (1.345 Å)		1.335(3) Å
N1-C2	1.353(5) Å (1.345 Å)		1.347(3) Å
C1-N1-C2	119.0(4)° (119.8°)	-	121.05(17)°

Die Werte in Klammern geben die berechneten Abstände und Winkel für die jeweilige Gasphasenstruktur des Anions auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau an.

Die berechnete Struktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)]^-$ (Abbildung 73) zeigt leicht kürzere B-N- und N-C-Abstände als die Kristallstruktur. So ist der berechnete B1-N1-Abstand etwa 15 pm kürzer, der N1-C1/C2-Abstand ist um 8-9 pm kürzer als beobachtet. Der berechnete C1-N1-C2-Winkel ist mit 119.8° in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Winkel von $119.0(4)^\circ$.

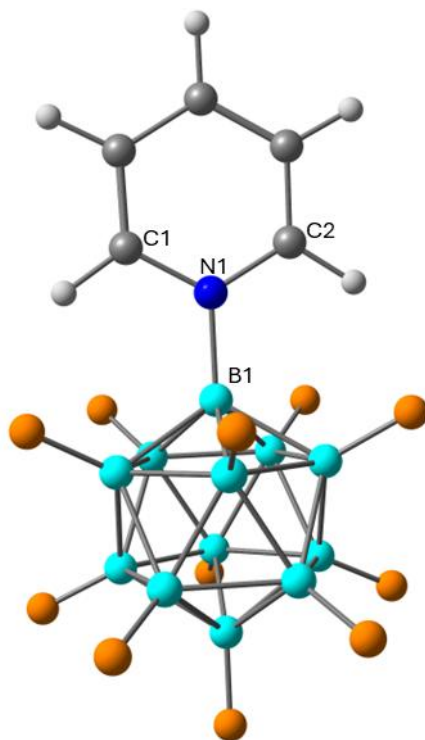


Abbildung 73: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)]^-$.

5 Synthese azidfunktionalisierter *closo*-Dodecaborate

Teile dieser Arbeiten wurden von Ranim Aldyar Bakarli im Rahmen ihrer Bachelorthesis^[141] unter meiner Anleitung durchgeführt.

5.1 Einleitung

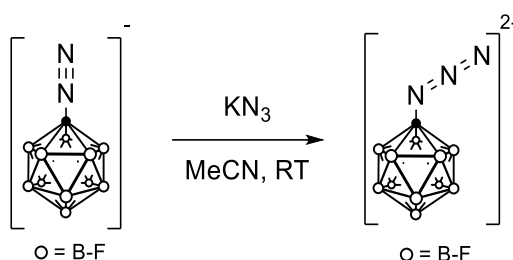
Bereits 1966 beschrieb Trofimenko das erste azidfunktionalisierte *closo*-Dodecaborat.^[186] Dafür wurden $[\text{NH}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ und NaN_3 unter Verwendung einer Quecksilberdampflampe photochemisch zur Reaktion gebracht. Die Charakterisierung beschränkte sich allerdings auf eine Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie des Produktes. Das erste vollständig charakterisierte azidsubstituierte *closo*-Dodecaborat wurde im Jahr 2023 durch eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung zwischen dem monoiodierten $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$ und NaN_3 erhalten.^[187]

Die 1,10-diazoniumsubstituierten *closo*-Decaborate können in Acetonitril mit Natriumazid zu den Aziden umgesetzt werden.^[29,188] Daneben beschränkten sich Bor-Azid-Verbindungen bisher vor allem auf frühe Arbeiten durch Paetzold an Decaboranen^[189] und halogenierten Monoboranen,^[190,191] welche durch Substitution eines Halogenidsubstituenten mit N_3^- dargestellt wurden, sowie Reaktionen an Carboranen. So konnten die hypervalenten Iodanverbindungen $[1\text{-CB}_9\text{H}_9\text{-10-IPh}]^{[167]}$ und $[1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-9-IPh}]^{[192]}$ mit NaN_3 oder $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{N}_3$ zu den entsprechenden Aziden zur Reaktion gebracht werden. Für die *ortho*- und *meta*-Dicarba-*closo*-dodecaborane sind darüber hinaus palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen mit monohalogenierten Clustern,^[193,194] kupferkatalysierte Kupplungen mit Bpin-substituierten Boranen^[195] und Substitutionen über diazoniumfunktionalisierte Borane^[166,196] beschrieben.

Da azidsubstituierte *closo*-Dodecaborate in guten Ausbeuten bisher lediglich über die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung mit monohalogenierten *closo*-Dodecaboraten erhalten wurden, sollte mit den in dieser Arbeit beschriebenen Diazoniumsalzen $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{N}_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) eine katalysefreie und apparativ einfache Synthese von undecahalogenierten, azidsubstituierten *closo*-Dodecaboraten entwickelt werden.

5.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$

Die Azidbildung sollte analog zur Reaktion von Phenylldiazoniumtetrafluorborat und Natriumazid erfolgen.^[197] Um eine Nebenreaktion des $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ in wässrigem Medium zu $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}(\text{OH})]^{2-}$ zu inhibieren, wurde Acetonitril als Lösungsmittel gewählt (Schema 20). Eine Substitution der Halogenidsubstituenten, wie sie für organische Aromaten bekannt ist,^[198–200] wurde bei keiner der durchgeführten Reaktionen mit $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{N}_2]^-$ (X = F–I) beobachtet.



Schema 20: Synthese von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ aus $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 74) zeigt zwei Signale mit einer Intensitätsverteilung von 11:1. Die Zugehörigkeit der Signale zu einer Verbindung lässt sich mit dem ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum bestätigen. Das Hochfeldsignal bei -30.2 ppm kann durch Vergleiche mit bereits diskutierten fluorierten *closo*-Dodecaboraten dem *ipso*-Boratom B1 zugeordnet werden, während die Signale für die Boratome B2–12 in ein Signal bei -17.1 ppm zusammenfallen.

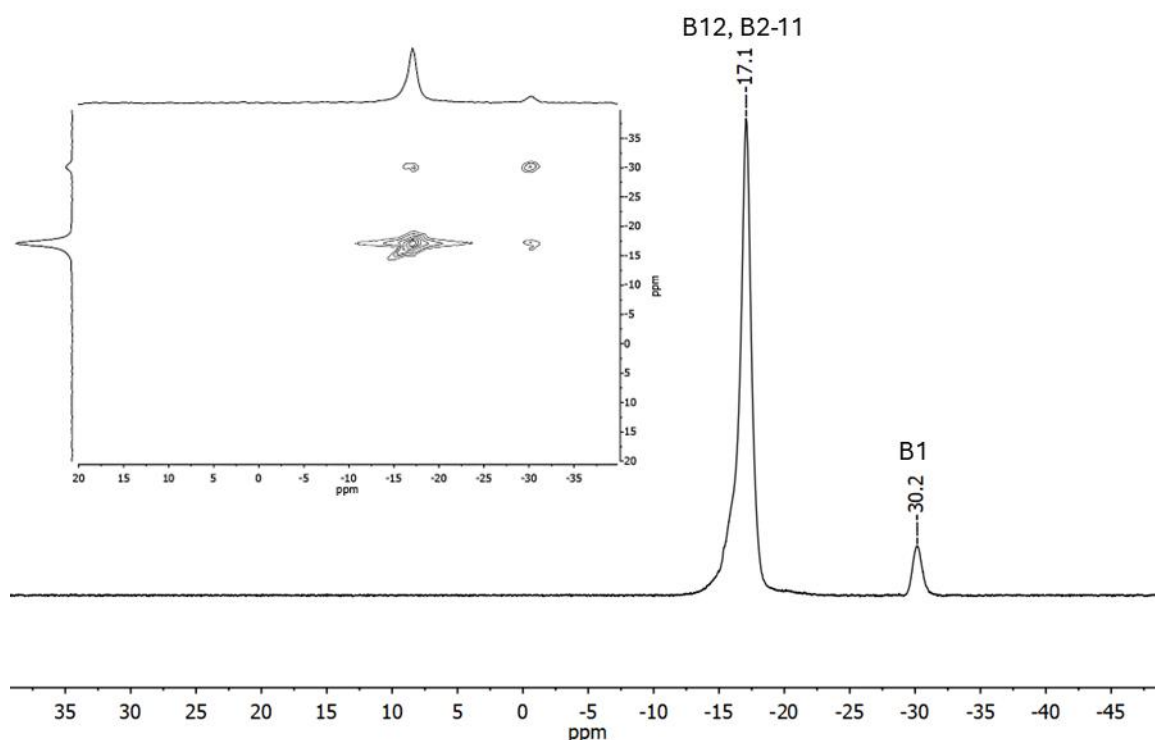


Abbildung 74: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.39 MHz, Aceton- d_6) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (128.38 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$.

Durch ^{11}B -Entkopplung können im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abbildung 75) drei Signale mit einem Integralverhältnis von 5:1:5 gefunden werden. Das Signal bei -265.35 ppm lässt sich hier eindeutig dem *para*-B-F12 zuordnen, während die Signale bei -264.96 ppm und -269.00 ppm durch fehlende Aufspaltung des ^{11}B -NMR-Spektrums nicht genau über Korrelationsspektren zugewiesen werden können. Durch Vergleiche mit bereits diskutierten fluorierten *closo*-Dodecaboraten kann jedoch gefolgert werden, dass es sich bei dem Hochfeldsignal um die Fluoratome B-F2-6 handelt, während das Signal der Fluoratome B-F7-11 im Tieffeldsignal zu finden ist.

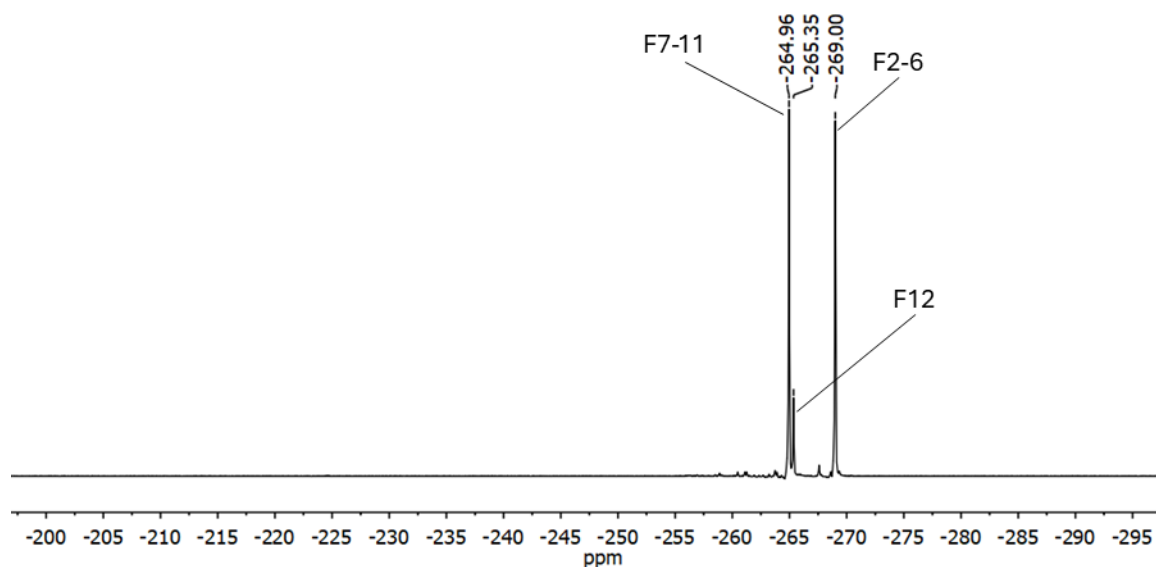


Abbildung 75: $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (376.44 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$.

Abbildung 76 zeigt das ^{14}N -NMR-Spektrum des Azids. Dabei fällt die Zuordnung des borgebundenen N1 bei -6.4 ppm eindeutig aus. Das Signal ist durch die B-N-Kopplung stark verbreitert. Durch den Vergleich mit den ^{14}N - und ^{15}N -NMR-Spektren kovalent gebundener organischer Azide lassen sich die Signale bei 125.5 ppm dem terminalen N3 und das Signal bei 198.2 ppm dem zentralen N2 zuordnen.^[201–205] Eine Verbreiterung des Signals für das zentrale N2 im Vergleich zu N3, wie sie für Phenylazid beschrieben wurde,^[202] konnte nicht festgestellt werden. Tabelle 8 listet die Halbwertsbreiten von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$ im Vergleich zu den Literaturdaten für Phenylazid auf.

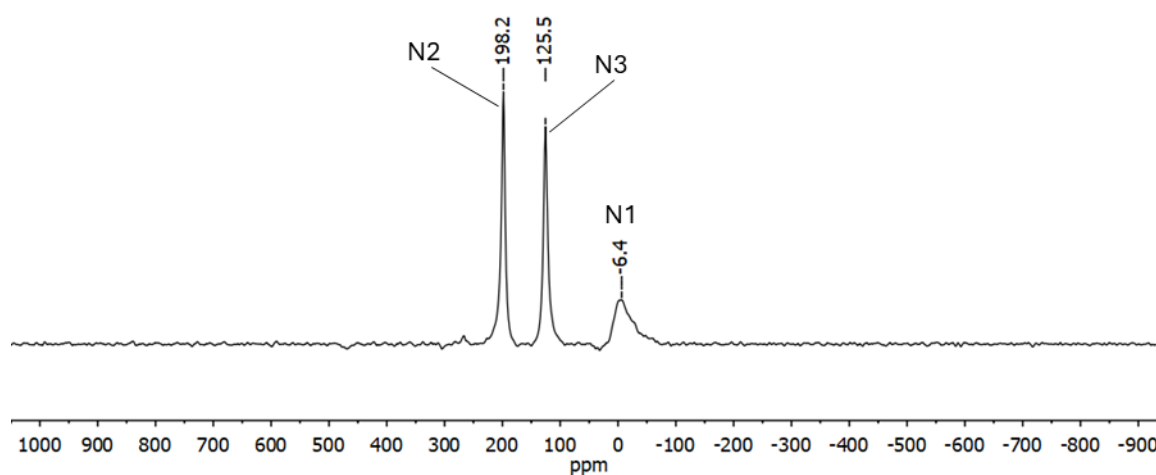


Abbildung 76: ^{14}N -NMR-Spektrum (21.69 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$.

Tabelle 8: Verschiebung und Halbwertsbreiten der ^{14}N -NMR-Signale von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$ im Vergleich zu den Halbwertsbreiten in Phenylazid.

Signal	Verschiebung [ppm]	Halbwertsbreite [Hz]	
	$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$	$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$	Phenylazid ^[202]
N1	-6.4	852	1200
N2	198.2	172	180
N3	125.5	153	55

Das ESI-Massenspektrum (Abbildung 77) zeigt im negativen Modus einen Signalsatz bei $m/z = 190.527$, welcher in m/z - und Isotopenverhältnis mit den berechneten Signalen für das Dianion $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ übereinstimmt. Die weiteren Signale lassen sich den Ionenpaaren mit Natrium und Kalium zuordnen.

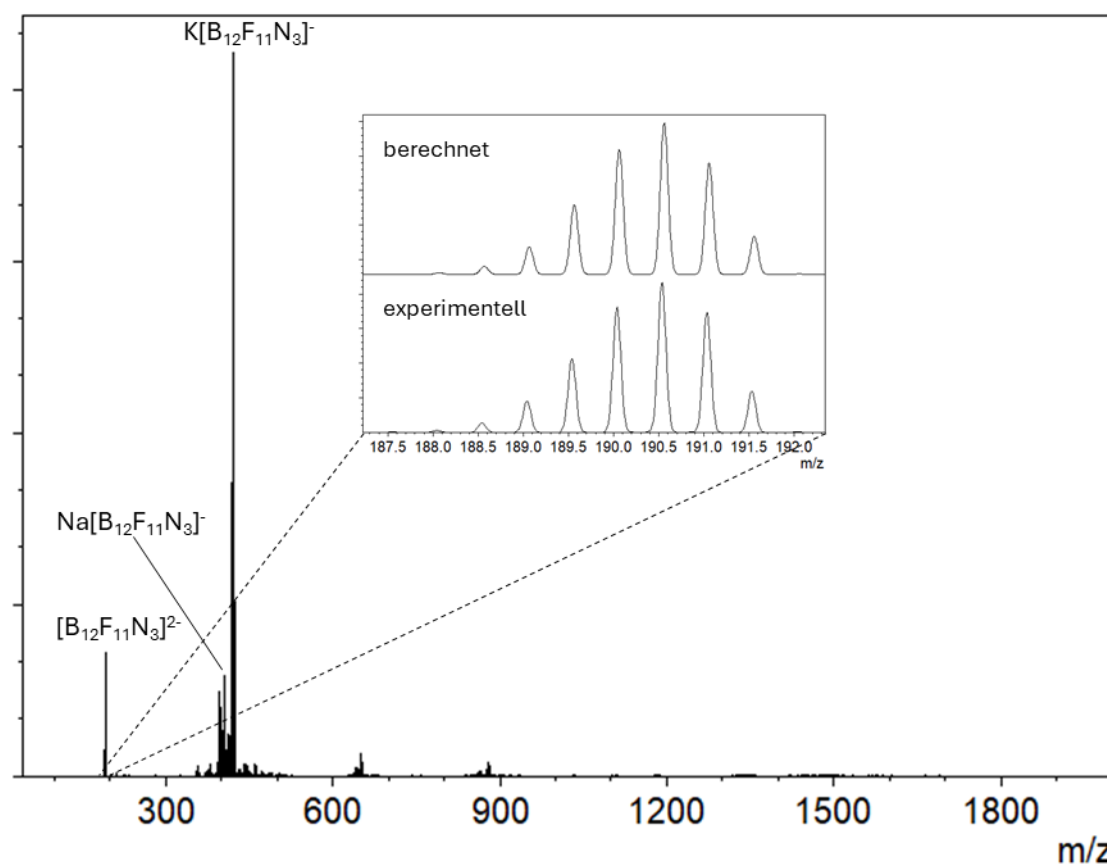


Abbildung 77: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$.

Schwingungsspektroskopisch lässt sich die Azidsubstitution über zwei Banden feststellen (Abbildung 78). Die Banden der asymmetrischen Streckschwingung bei 2149 cm^{-1} (berechnet als Gasphasenstruktur mit Gaussian auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau: 2298 cm^{-1}), sowie die Bande der Biegeschwingung bei 663 cm^{-1} (berechnet: 675 cm^{-1}).

Daneben lassen sich die Schwingungen des fluorierten *closo*-Dodecaboratgerüsts bei 1214 cm^{-1} (berechnet: 1259 cm^{-1}) und 714 cm^{-1} (berechnet: 737 cm^{-1}) finden. Die Streckschwingungen der Azidgruppe weichen zwar von den berechneten Schwingungen ab, stimmen jedoch gut mit den berichteten Schwingungen für $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ (2140 cm^{-1})^[186] und $1,10\text{-}[\text{B}_{10}\text{Cl}_8(\text{N}_3)_2]^{2-}$ (2150 cm^{-1})^[188] überein. Vermutlich wurde in den Gasphasenberechnungen ein höherer $\text{-N}\equiv\text{N}$ -Charakter des Azids (die $\text{-N}\equiv\text{N}$ -Bande von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ liegt bei 2304 cm^{-1}) vorhergesagt, welcher sich in der tatsächlichen Struktur nicht bestätigte.

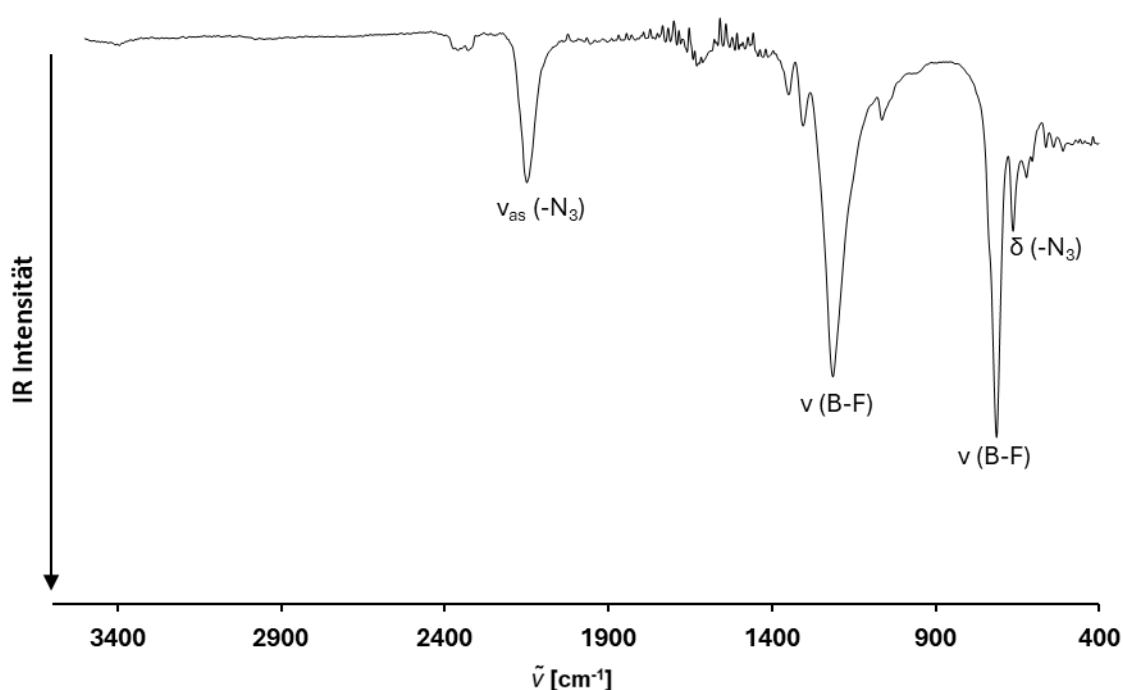


Abbildung 78: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$.

Abbildung 79 zeigt die berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$. Der B1-N1-Abstand ist mit 1.499 Å länger als in $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ (1.446 Å), während die N-N-Abstände mit 1.198 Å (N1-N2) und 1.137 Å (N2-N3) im Vergleich zur Dreifachbindung in $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ (1.101 Å) verlängert sind. Die mesomeren Grenzstrukturen der Azidgruppe erklären den kürzeren N2-N3-Abstand. Mit 172.95° weicht das Azid leicht von der optimalen linearen Struktur ab, der B1-N1-N2-Winkel beträgt 127.96° .

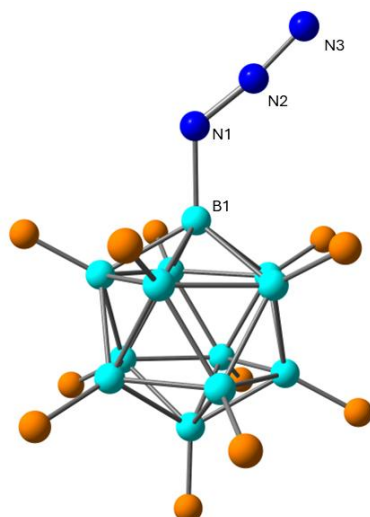


Abbildung 79: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$.

Ähnlich wie auch schon für das diazoniumsubstituierte *closo*-Dodecaborat $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ beobachtet, zeigt sich das azidsubstituierte $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ deutlich stabiler als das analoge Phenylazid. $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$ ist im trockenen Zustand bei Raumtemperatur über längere Zeit stabil, während Phenylazid auch unter Lichtausschluss in der Kälte lediglich einige Wochen lagerbar ist.^[206] Die Verbrennung in der Bunsenbrennerflamme ergab nach massenspektrometrischer Analyse (Abbildung 80) eine Zersetzung zu $[\text{BF}_4]^-$ und Borclustern, welche in ihrer Isotopenverteilung Clustern mit bis zu 23 Boratomen ähneln, wobei jedoch keine genaue Aussage über deren Struktur und Absättigung mit Fluor, Stickstoff oder Sauerstoff getroffen werden konnte.

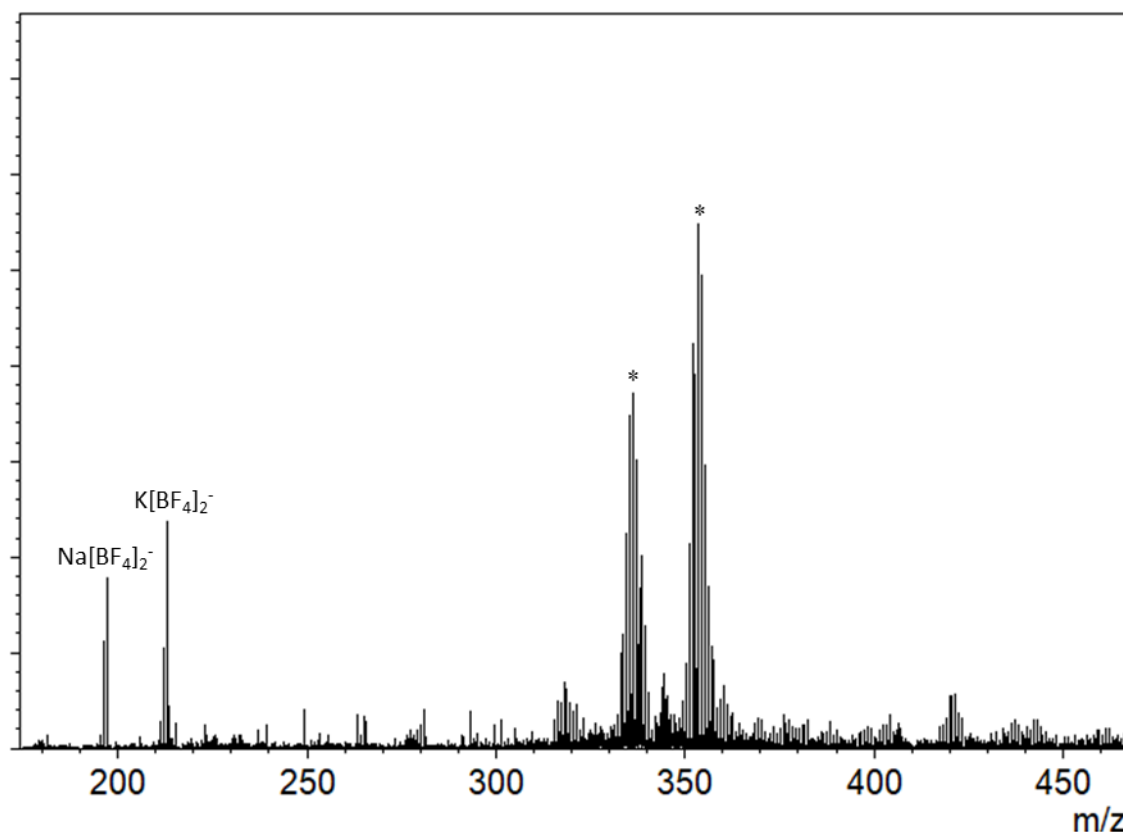
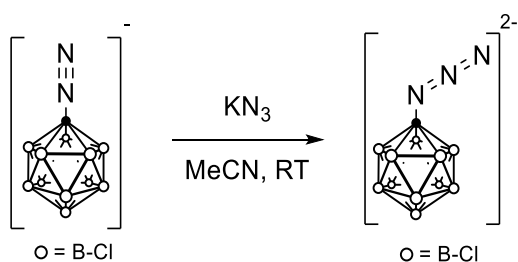


Abbildung 80: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) der Rückstände aus der Verpuffung von $K_2[B_{12}F_{11}N_3]$ in der Bunsenbrennerflamme. * markiert unbekannte Zersetzungsprodukte.

5.3 Synthese und Charakterisierung von $[B_{12}Cl_{11}N_3]^{2-}$

Die Synthese von $K_2[B_{12}Cl_{11}N_3]$ verlief analog zur Synthese des fluorsubstituierten $K_2[B_{12}F_{11}N_3]$ mit Kaliumazid in Acetonitril (Schema 21).



Schema 21: Synthese von $[B_{12}Cl_{11}N_3]^{2-}$ aus $[B_{12}Cl_{11}N_2]^{-}$.

Über ^{11}B -NMR-Spektroskopie (Abbildung 81) können drei Signale mit einem Integralverhältnis von 10:1:1 gefunden werden. Die Boratome B2-11 können eindeutig dem Signal bei -13.0 ppm zugewiesen werden, während die Boratome B1 und B12 nicht eindeutig bestimmt werden können. Aufgrund der geringen Differenz in der Verschiebung

der Signale bei -14.1 ppm und -15.4 ppm kann keine sichere Aussage getroffen werden, bei welchem Signal es sich um das *ipso*-B1 und das antipodale B12 handelt.

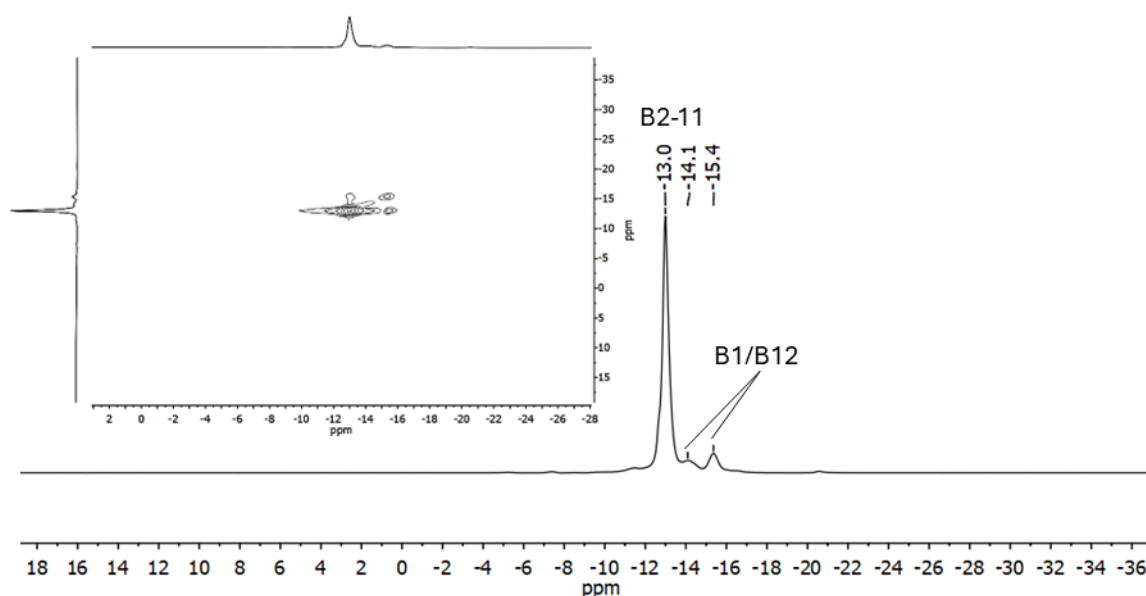


Abbildung 81: ¹¹B-NMR-Spektrum (128.39 MHz, Aceton-d₆) und ¹¹B-¹¹B-COSY-NMR-Spektrum (128.38 MHz, Aceton-d₆) von K₂[B₁₂Cl₁₁N₃].

Der gesuchte Signalsatz für das Dianion [B₁₂Cl₁₁N₃]²⁻ kann im ESI-Massenspektrum (Abbildung 82) bei $m/z = 280.40$ beobachtet werden. Das Signal stimmt in Isotopenverhältnis und m/z -Verhältnis mit dem berechneten Signal für das Dianion (berechnet: $m/z = 280.39$) überein. Des Weiteren kann das Ionenpaar mit Natrium durch Vergleiche mit berechneten Spektren zugewiesen werden.

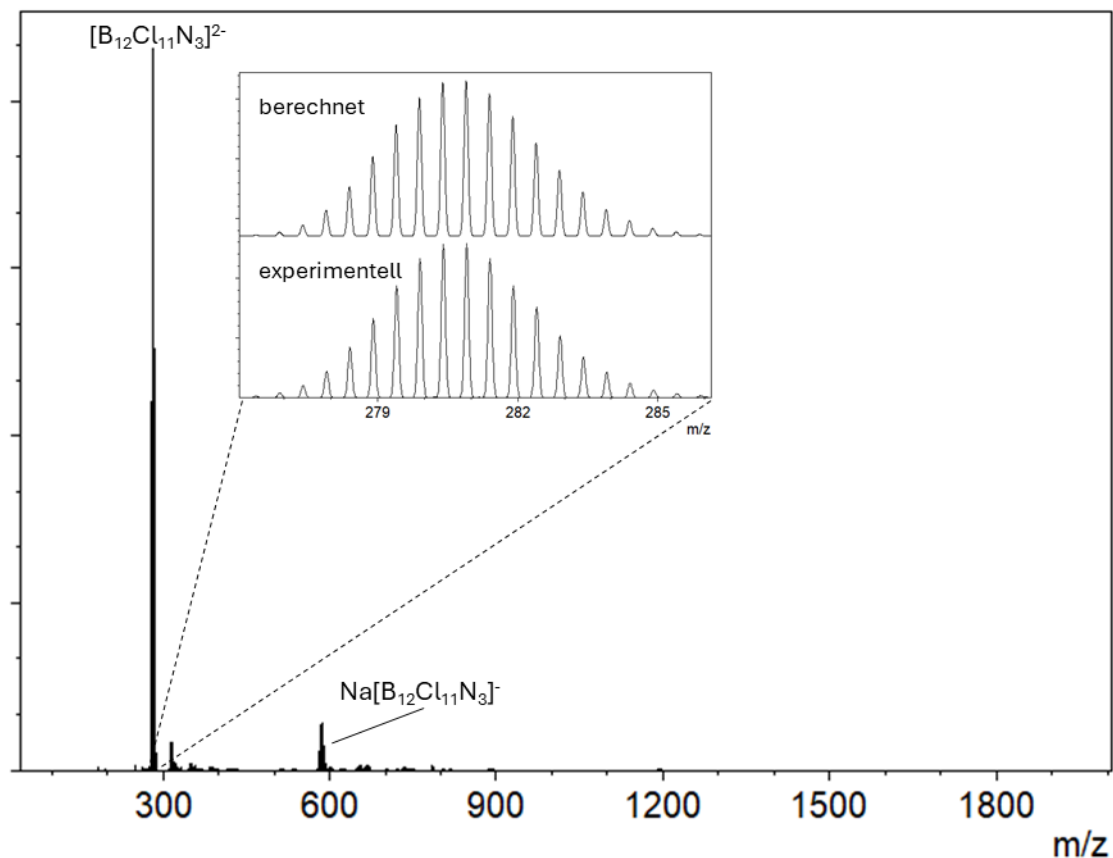


Abbildung 82: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $K_2[B_{12}Cl_{11}N_3]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[B_{12}Cl_{11}N_3]^{2-}$.

Das Infrarotspektrum (Abbildung 83) zeigt die Banden für die asymmetrische Streckschwingung des Azidsubstituenten bei 2143 cm^{-1} (berechnet: 2221 cm^{-1}), für die symmetrische Streckschwingung bei 1345 cm^{-1} (berechnet: 1346 cm^{-1}) und für die Biegeschwingung bei 508 cm^{-1} (berechnet: 553 cm^{-1}). Die Schwingungen des chlorierten Clustergerüsts finden sich als intensive Banden bei 1031 cm^{-1} (berechnet: 1175 cm^{-1}) und 537 cm^{-1} (berechnet: 597 cm^{-1}).

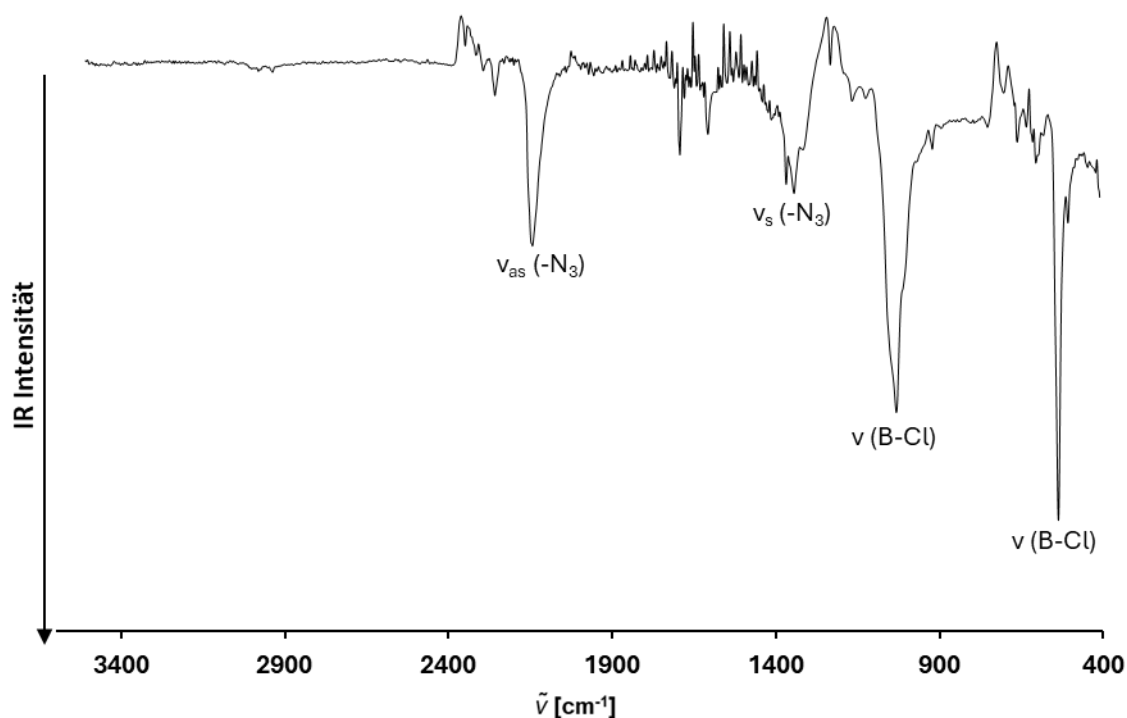


Abbildung 83: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]$.

Durch Fällung mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ aus einer wässrigen Lösung konnte das Tetraphenylphosphoniumsalz erhalten werden, welches aus Acetonitril auskristallisiert und röntgenographisch untersucht wurde. Ein Ausschnitt aus der Struktur ist in Abbildung 84 gezeigt. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$, der Azidsubstituent ist über vier Positionen fehlgeordnet. Die B-Cl-Abstände sind vergleichbar zu denen in $[\text{NEt}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]^{[178]}$. Der B-N-Abstand erscheint mit $1.342(16) \text{ \AA}$ – $1.47(3) \text{ \AA}$ deutlich kürzer als die B-N-Abstände in $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]^{[178]}$ ($1.516(13) \text{ \AA}$) und $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]^-$ ($1.529(5) \text{ \AA}$), was durch die Fehlordnung erklärt werden kann. Der C-N-N-Winkel von 2,4,6-Trichlorphenylazid^[207] liegt mit $119.49(14)^\circ$ genau im Mittel der gemessenen B-N-N-Winkel ($117.5(11)^\circ$ – $122(3)^\circ$), die Azidgruppe liegt sowohl im 2,4,6-Trichlorphenylazid^[207] mit $169.76(17)^\circ$, als auch in $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ mit $169(2)^\circ$ – $173.7(13)^\circ$ leicht gewinkelt vor. Auch die N-N-Abstände fallen in beiden Strukturen vergleichbar aus.

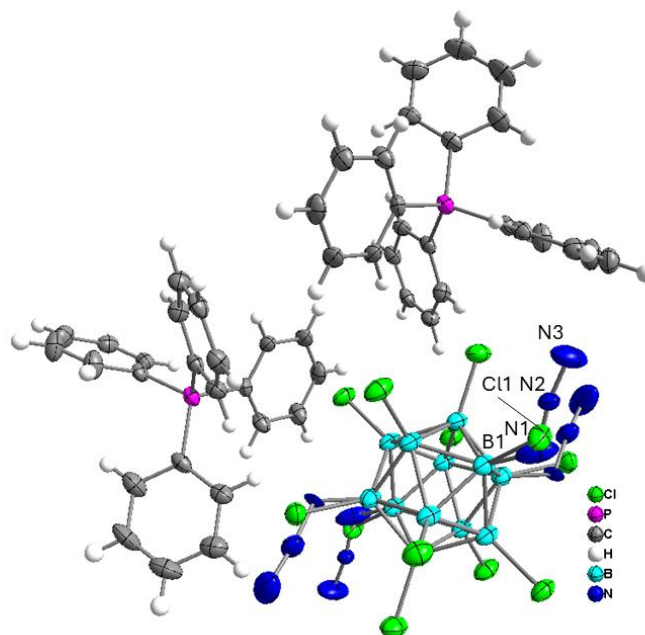


Abbildung 84: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 9 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]$ im Vergleich zu den literaturbekannten Strukturen von $[\text{NEt}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]^{[178]}$ und 2,4,6-Trichlorphenylazid.^[207]

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]$ (links) im Vergleich zu dem literaturbekannten $[\text{NEt}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]^{[178]}$ und 2,4,6-Trichlorphenylazid^[207] (rechts).

Bindung	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]^a$	$[\text{NEt}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]^{[178]}$	2,4,6-Trichlorphenylazid ^[207]
B-Cl ^b	1.785(3) Å -1.805(3) Å (1.811 Å-1.813 Å)	1.747(15) Å -1.797(10) Å	-
B-B	1.782(4) Å-1.796(4) Å (1.787 Å-1.803 Å)	1.745(14) Å -1.837(13) Å	-
B1-N	1.342(16) Å-1.47(3) Å (1.510 Å)	1.516(13) Å	-
B1/C1-N _{B/C} -N _{zentral}	117.5(11)°-122(3)° (117.05°)	-	119.49(14)°
N _{B/C} -N _{zentral}	1.20(3) Å-1.25(3) Å (1.298 Å)	-	1.252(2) Å
N _{zentral} -N _{terminal}	1.11(2) Å-1.134(18) Å (1.212 Å)	-	1.132(2) Å
N1-N2-N3	169(2)°-173.7(13)° (164.82°)	-	169.76(17)°

a: Die Werte in Klammern geben die berechneten Abstände und Winkel für die Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ auf PBE0/def2TZVP-Niveau an.

b: Werte für die B-Cl-Abstände, die nicht mit der Azidgruppe fehlgeordnet sind.

Im Vergleich zur berechneten Struktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ (1.499 Å) ist der B1-N1-Abstand in der berechneten Struktur von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ (Abbildung 85) mit 1.510 Å leicht verlängert. Auch die N1-N2- (1.298 Å, $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$: 1.198 Å) und N2-N3-Abstände (1.212 Å, $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$: 1.137 Å) sind verlängert, während die B1-N1-N2- (117.05°, $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$: 127.96°) und N1-N2-N3-Winkel (164.82°, $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$: 172.95°) deutlich kleiner ausfallen.

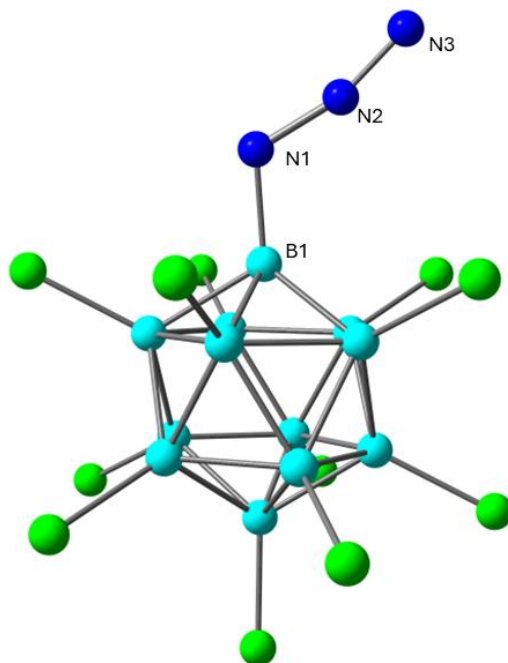
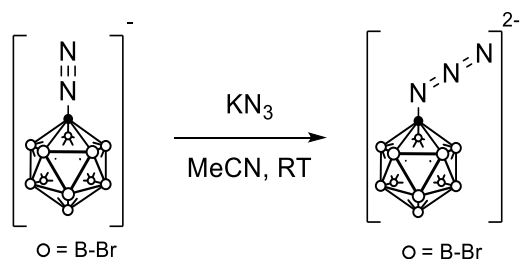


Abbildung 85: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]^{2-}$.

5.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]^{2-}$

Die Synthese von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]$ erfolgte analog zur Synthese von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$ durch Umsetzung des entsprechenden Diazoniumsalzes mit Kaliumazid in Acetonitril (Schema 22).



Schema 22: Synthese von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ aus $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]^{-}$.

Das ^{11}B -NMR Spektrum (Abbildung 86) zeigt zwei Signale, welche durch ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektroskopie als zu einer Verbindung zugehörig identifiziert werden konnten. Dabei fallen die Signale der Boratome B2-11 und eines der Signale der Boratome B1 oder B12 auf ein Signal bei -13.4 ppm zusammen. Das Signal bei -12.1 ppm gehört damit zu dem Boratom B1 oder B12, welches nicht in das zweite Signal fällt. Eine genauere Zuordnung kann aufgrund fehlender Korrelationsspektren nicht getroffen werden.

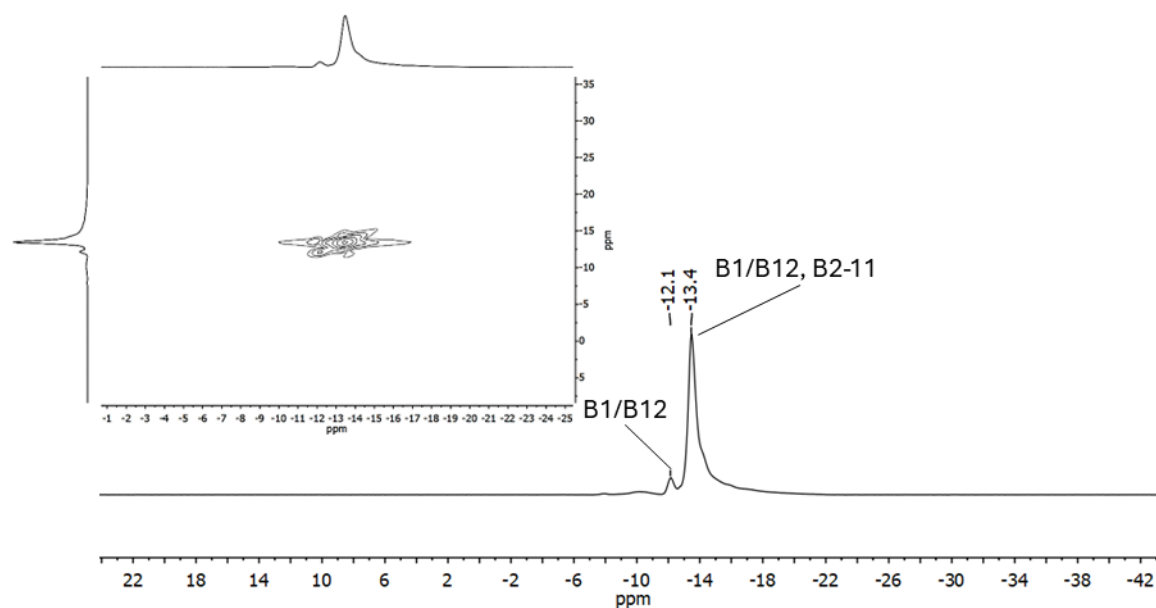


Abbildung 86: ^{11}B -NMR-Spektrum (192.59 MHz, Aceton- d_6) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (192.59 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]$.

Über ESI-Massenspektrometrie (Abbildung 87) kann ein Signalsatz bei $m/z = 525.62$ durch Berechnung (berechnet: $m/z = 525.61$) und Vergleich der Isotopenverteilung dem Dianion $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ zugeordnet werden. Neben dem Ionenpaar mit Kalium bei $m/z = 1090.20$ (berechnet: 1090.18) findet sich ein Signalsatz bei $m/z = 1025.26$, welcher dem aminierten $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ (berechnet: $m/z = 1025.24$) zugewiesen werden kann. Dabei ist nicht zwingend davon auszugehen, dass es sich um eine Verunreinigung des Produktes handelt, da $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ durch Freisetzung von Stickstoff aus dem Azid entstehen kann. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt keine weiteren Signale neben denen des Produktes, weshalb anzunehmen ist, dass es sich um eine Zersetzung im Massenspektrometer handelt.

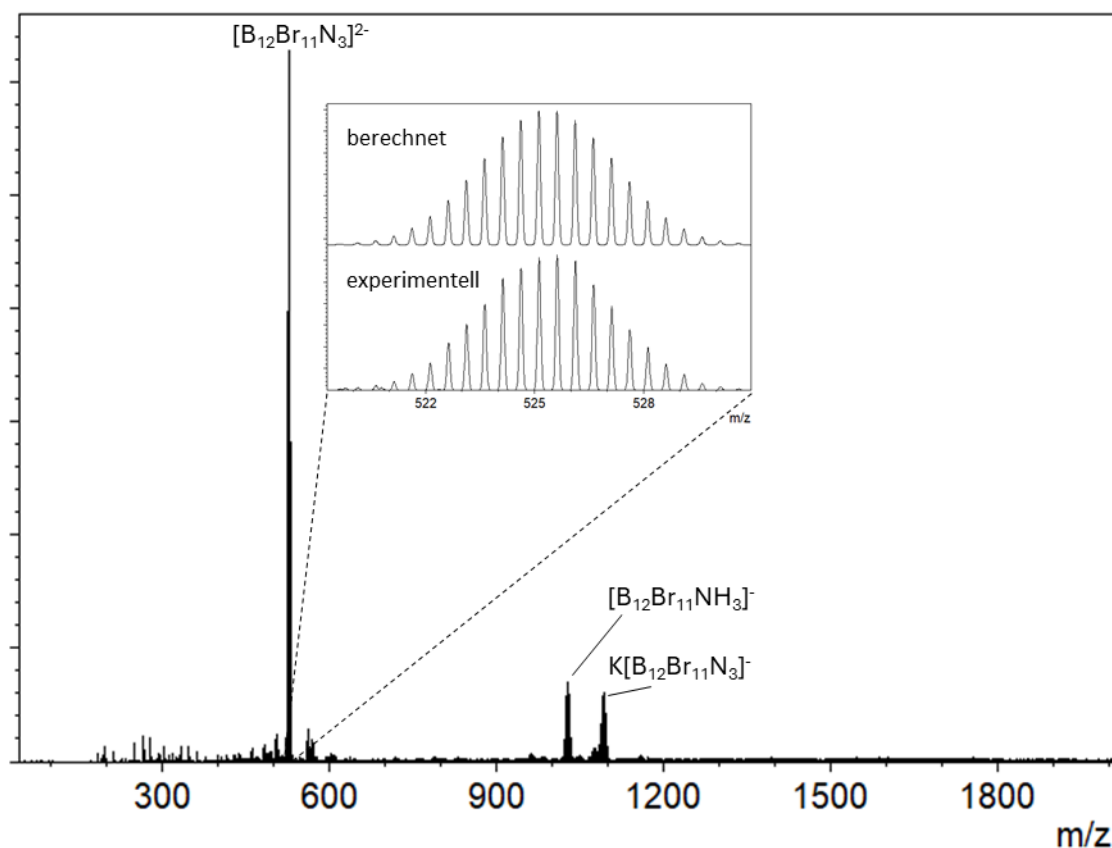


Abbildung 87: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $K_2[B_{12}Br_{11}N_3]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[B_{12}Br_{11}N_3]^{2-}$.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen (Abbildung 88) zeigten, neben den Banden der B-Br-Gerüstschwingungen bei 985 cm^{-1} (berechnet: 995 cm^{-1}) und 448 cm^{-1} (berechnet: 452 cm^{-1}), die Banden der asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der Azidgruppe bei 2143 cm^{-1} (berechnet: 2318 cm^{-1}) und 1608 cm^{-1} (berechnet: 1501 cm^{-1}).

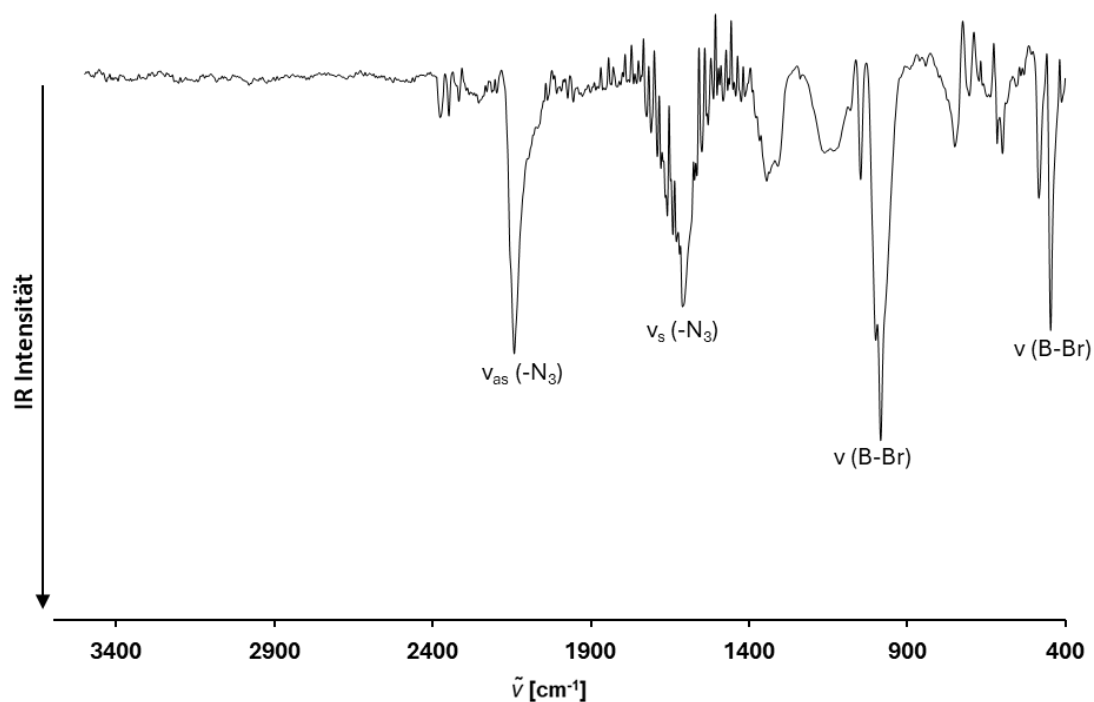


Abbildung 88: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]$.

Abbildung 89 zeigt die berechnete Struktur von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]^{2-}$. Mit 1.475 Å ist der B1-N1-Abstand entgegen dem Trend bei $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ (1.499 Å) und $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ (1.510 Å) verringert. Dies überrascht, da für größere Halogenidsubstituenten ein größerer B-N-Abstand durch den sterischen Anspruch zu erwarten wäre. Die N1-N2- (1.201 Å) und N2-N3-Abstände (1.131 Å) sind vergleichbar mit denen in $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ (1.198 Å, 1.137 Å). Auch die N1-N2-N3- (172.38°, $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$: 172.95°) und B1-N1-N2-Winkel (129.39°, $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$: 127.96°) stimmen gut überein.

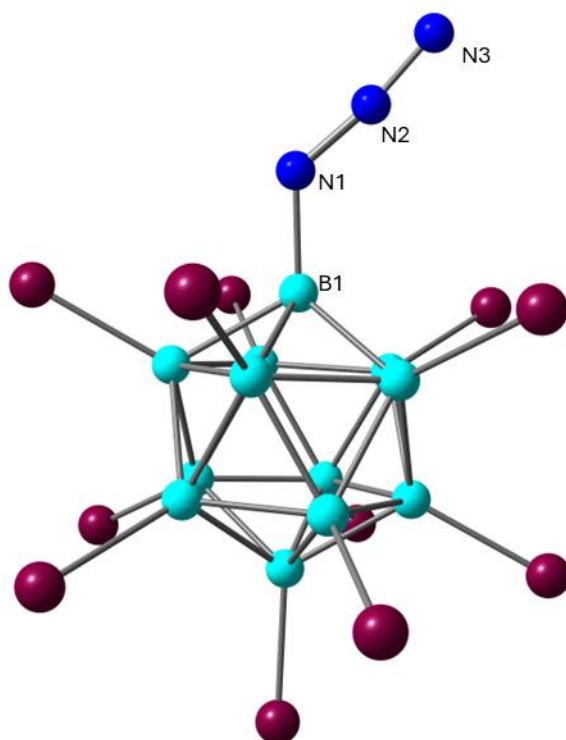
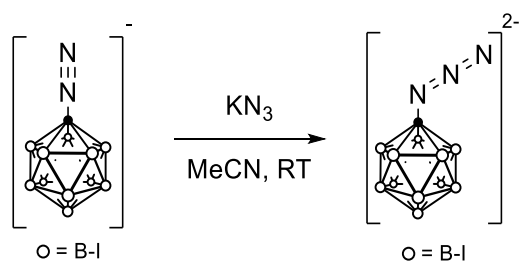


Abbildung 89: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]^{2-}$.

5.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]^{2-}$

Die Synthese des iodierten, azidsubstituierten $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]$ aus $\text{K}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]$ verlief analog zur Synthese des fluorierten $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$ (Kapitel 5.2) mit Kaliumazid in Acetonitril (Schema 23).



Schema 23: Synthese von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ aus $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 90) können vier Signale mit einem Integralverhältnis von 1:5:5:1 beobachtet werden. Wie bereits für die entsprechende Diazoniumverbindung $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$ beobachtet, findet sich ein weit ins Tieffeld verschobenes Signal der Intensität eins bei -7.0 ppm für das Boratom B1 oder B12, während die Signale mit Intensität 5 bei -16.6 ppm und -17.9 ppm für die Boratome B2-11, sowie das Signal bei -19.6 ppm im

Vergleich zu $K_2[B_{12}Br_{11}N_3]$ eine Hochfeldverschiebung erfahren haben. Aufgrund fehlender Korrelationsspektren kann keine genauere Zuordnung der Signale vorgenommen werden, das ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum bestätigt jedoch die Zugehörigkeit der Signale zu einer Verbindung.

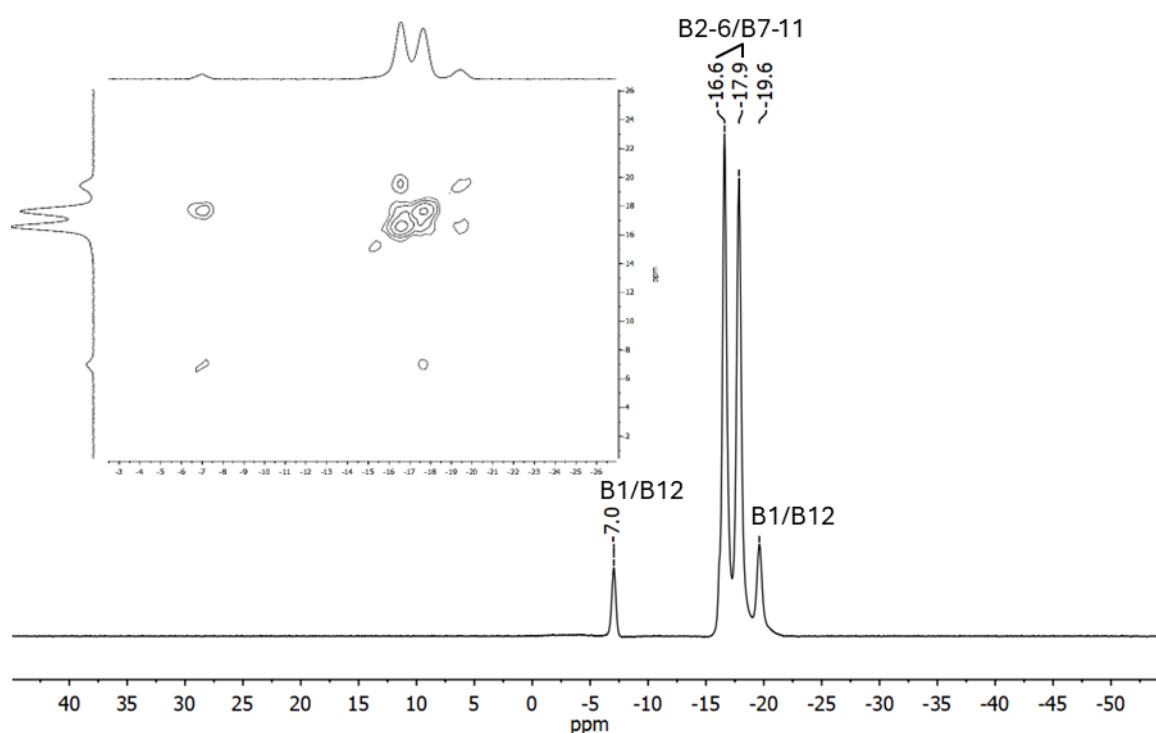


Abbildung 90: ^{11}B -NMR-Spektrum (192.59 MHz, Aceton- d_6) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (192.59 MHz, Aceton- d_6) von $K_2[B_{12}I_{11}N_3]$.

Über die Analyse des Produkts mittels ESI-Massenspektrometrie kann ein Hauptsignalsatz bei $m/z = 784.08$ beobachtet werden, welcher in Isotopenverteilung und m/z -Verhältnis (784.04) gut zum berechneten $[B_{12}I_{11}N_3]^{2-}$ passt. Das Ionenpaar mit Natrium kann bei $m/z = 1591.16$ gefunden werden. Daneben sind Signale des aminierten $[B_{12}I_{11}(NH_3)]^-$ bei $m/z = 1543.1868$ zuzuordnen, wie sie auch schon als Verunreinigung im ESI-Massenspektrum von $K_2[B_{12}Br_{11}N_3]$ (Abbildung 87) beschrieben wurden. Da auch in diesem Fall keine Verunreinigungen im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet wurden, ist auch für $[B_{12}I_{11}N_3]^{2-}$ davon auszugehen, dass es sich um Zerfallsprodukte im Massenspektrometer handelt, welche durch Abspaltung von molekularem Stickstoff entstehen können.

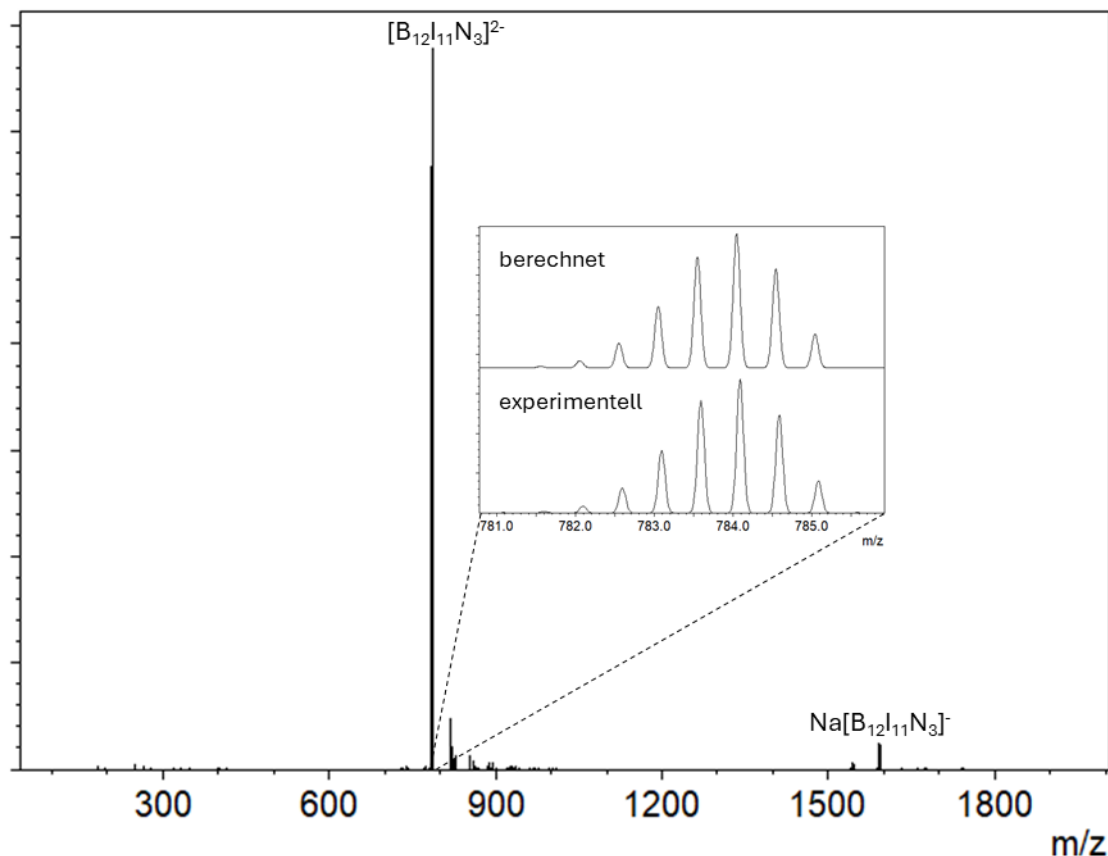


Abbildung 91: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]^{2-}$.

Das Infrarotspektrum von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]$ (Abbildung 92) zeigt eine intensive Bande für die asymmetrische $-\text{N}_3$ -Streckschwingung bei 2136 cm^{-1} (berechnet: 2321 cm^{-1}) und für die symmetrische $-\text{N}_3$ -Streckschwingung bei 1608 cm^{-1} (berechnet: 1507 cm^{-1}). Die B-N-Streckschwingung findet sich als Bande bei 1027 cm^{-1} (berechnet: 1065 cm^{-1}), während die Banden bei 933 cm^{-1} (berechnet: 945 cm^{-1}) und 452 cm^{-1} (berechnet: 399 cm^{-1}) den B-I-Schwingungen des *closo*-Dodecaborats zugeordnet werden können.

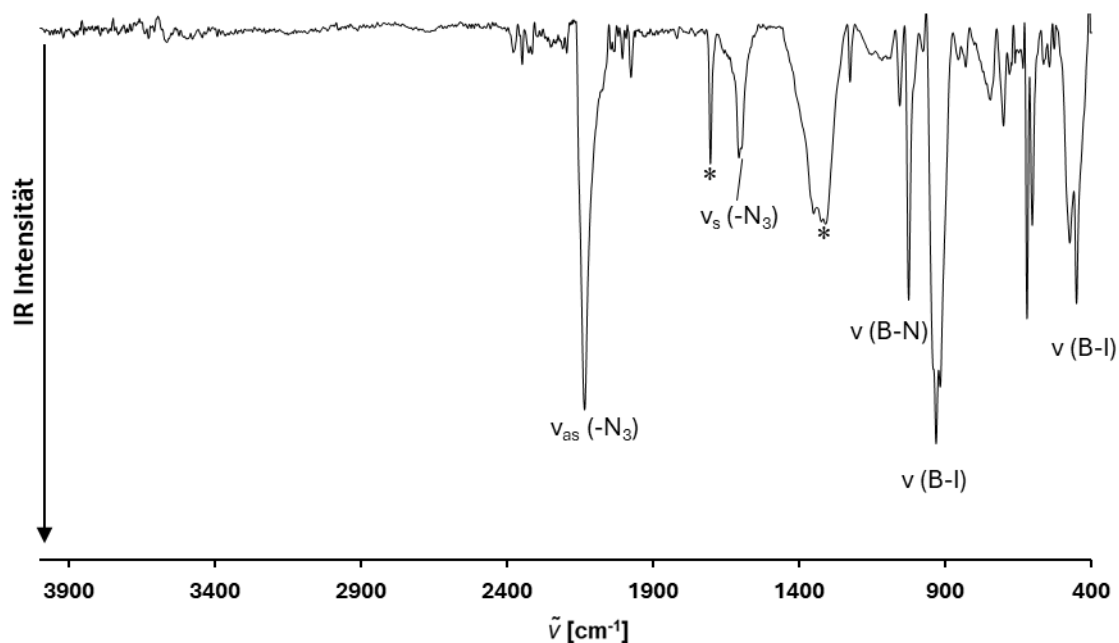


Abbildung 92: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $K_2[B_{12}I_{11}N_3]$. Die mit * markierten Banden konnten nicht zugeordnet werden.

Die berechnete Struktur von $[B_{12}I_{11}N_3]^{2-}$ (Abbildung 93) folgt der Berechnung für $[B_{12}Br_{11}N_3]^{2-}$ und zeigt einen verkürzten B1-N1-Abstand (1.471 Å, $[B_{12}Br_{11}N_3]^{2-}$: 1.475 Å). Die Azidgruppe ist mit 172.31° ähnlich linear wie in $[B_{12}F_{11}N_3]^{2-}$ (172.95°) und $[B_{12}Br_{11}N_3]^{2-}$ (172.38°), während der B1-N1-N2-Winkel von 127.96° bei $[B_{12}F_{11}N_3]^{2-}$ über 129.39° bei $[B_{12}Br_{11}N_3]^{2-}$ zu 130.67° in $[B_{12}I_{11}N_3]^{2-}$ größer wird.

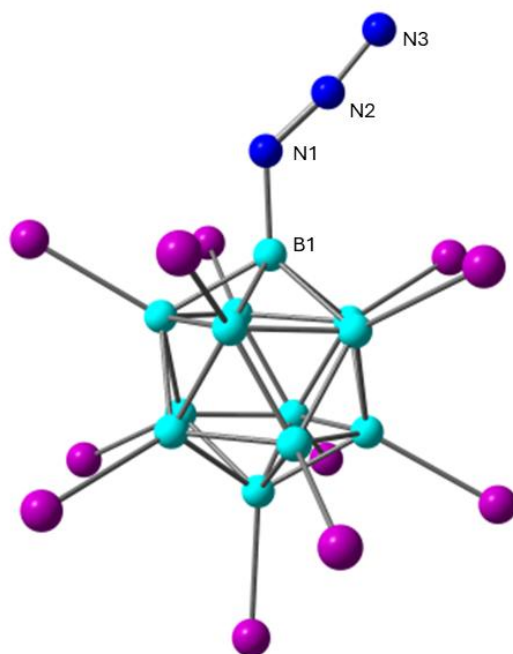


Abbildung 93: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]^{2-}$.

5.6 Untersuchungen zum Mechanismus der Diazonium- und der Azidbildung

Um Rückschlüsse auf die Mechanismen der Diazonium- und Azidbildung ziehen zu können, wurde die Diazotierung von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]$ und $\text{K}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{NH}_3)]$ mit Natriumnitrit wiederholt, welches zu 95 % mit ^{15}N markiert wurde. Da ^{15}N eine natürliche Häufigkeit von etwa 0.35 % aufweist,^[208] sollte die Markierung in geeigneten ^{14}N - und ^{15}N -NMR-Spektren deutlich sichtbar sein. Durch die Auswahl des fluorierten und iodierten *closo*-Dodecaborats konnte so gleichzeitig der Einfluss kleiner und großer Substituenten am Clustergerüst untersucht werden.

Abbildung 94 zeigt den potenziellen Reaktionsmechanismus der Diazotierung eines Amins mit Nitrit unter sauren Bedingungen. Unter Wasserabspaltung entsteht ein Nitrosamin, welches mit einem Diazohydroxid im Gleichgewicht steht. Diese Hydroxyfunktion kann unter sauren Bedingungen protoniert werden, wodurch nach erneuter Wasserabspaltung das Diazoniumsalz erhalten wird. Wird die Reaktion mit ^{15}N -markiertem Nitrit durchgeführt, sollte also im ^{15}N -NMR-Spektrum ein Signal des terminalen Diazoniumstickstoffs (in Abbildung 94 rot markiert) beobachtet werden.

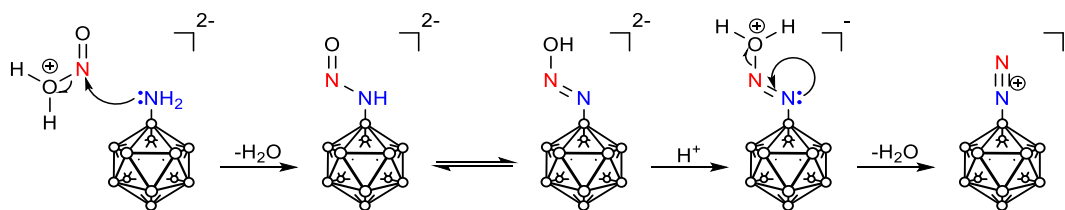


Abbildung 94: Möglicher Reaktionsmechanismus der Diazotierung von $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$ mit salpetriger Säure. Angelehnt an Tanaka et al.^[209]

Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs wurden Infrarotspektren der ^{15}N -markierten und der nicht markierten Diazoniumsalze aufgenommen und verglichen (Abbildung 95). Dabei fällt in den ^{15}N -markierten Diazoniumsalzen das Aufkommen einer zweiten Diazoniumbande bei niedrigeren Wellenzahlen auf. So verschiebt sich im ^{15}N -markierten $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ die Bande von 2305 cm^{-1} zu 2253 cm^{-1} , bei $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$ wird eine Verschiebung von 2306 cm^{-1} zu 2272 cm^{-1} beobachtet. Dies ist auf die höhere reduzierte Masse der ^{15}N -angereicherten Verbindungen zurückzuführen, die zu einer Verringerung der Schwingungsfrequenz führt. Quantenchemische Berechnungen auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau der Banden für die Gasphasenstrukturen (Tabelle 10) zeigen eine vergleichbare Verschiebung und ein identisches Verhältnis der markierten und nicht markierten Banden. Damit liefern die Infrarotspektren den Beweis, dass die Einführung des markierten Stickstoffs stattfand.

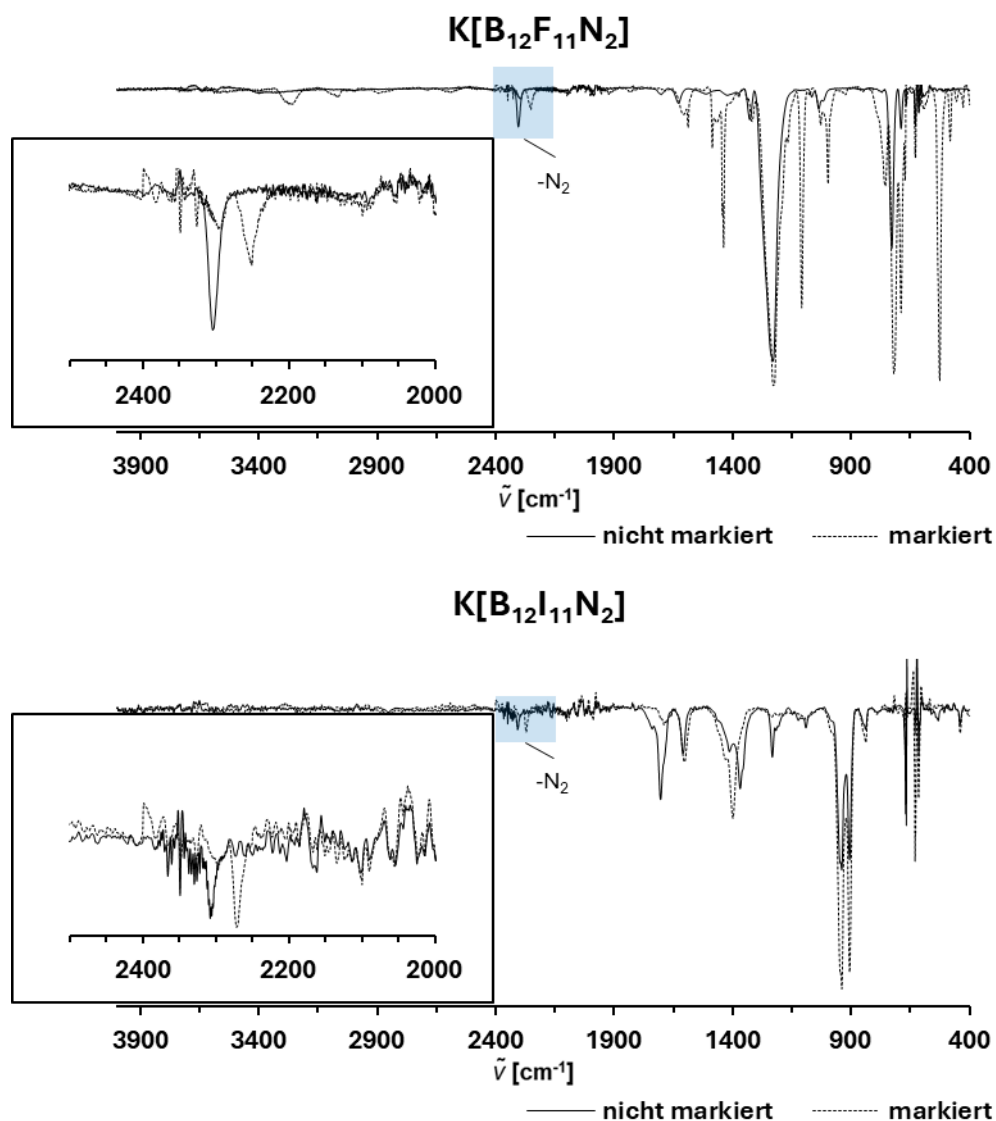


Abbildung 95: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $K[B_{12}F_{11}N_2]$ (oben) und $K[B_{12}I_{11}N_2]$ (unten) mit und ohne ^{15}N -Markierung. Die Bildausschnitte zeigen die Verschiebung der Streckschwingung für die Diazoniumbande durch die höhere Masse des ^{15}N -Atoms.

Tabelle 10: Vergleich der beobachteten und berechneten (PBE0/def2TZVPP, harmonische Schwingungen) Banden der Diazoniumschwingung für markierte und nicht markierte *closo*-Dodecaborate.

Verbindung	$-N_2$ -Bande natürlich [cm^{-1}]	N_2 -Bande ^{15}N -markiert [cm^{-1}]
$[B_{12}F_{11}N_2]^-$ (beobachtet)	2305	2253
$[B_{12}F_{11}N^{15}N]^-$ (berechnet)	2356	2319
$[B_{12}F_{11}^{15}NN]^-$ (berechnet)	2356	2315
$[B_{12}F_{11}^{15}N^{15}N]^-$ (berechnet)	2356	2277
$[B_{12}I_{11}N_2]^-$ (beobachtet)	2306	2272
$[B_{12}I_{11}N^{15}N]^-$ (berechnet)	2438	2399

Die ^{15}N -NMR-Spektren (Abbildung 96) der Verbindungen zeigen ebenfalls die Markierung der Diazoniumgruppen an. So zeigt das ^{15}N -NMR-Spektrum des markierten $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$ ein Signal bei 306.9 ppm, während für $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ zwei Signale bei 368.5 ppm und 314.6 ppm beobachtet werden können. Der Vergleich mit Literaturdaten von Phenyl-diazoniumionen^[210,211] zeigt, dass das terminale N2 eine höhere Abschirmung erfährt und zu N1 hochfeldverschoben vorliegt. Aufgrund der ähnlichen Verschiebung lässt sich somit das Signal des $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$ ebenfalls dem terminalen N2 zuordnen. Damit ergibt sich für das iodierte *closo*-Dodecaborat das erwartete Spektrum, während das fluorierte Derivat an beiden Positionen der Diazoniumgruppe ^{15}N -markiert wurde.

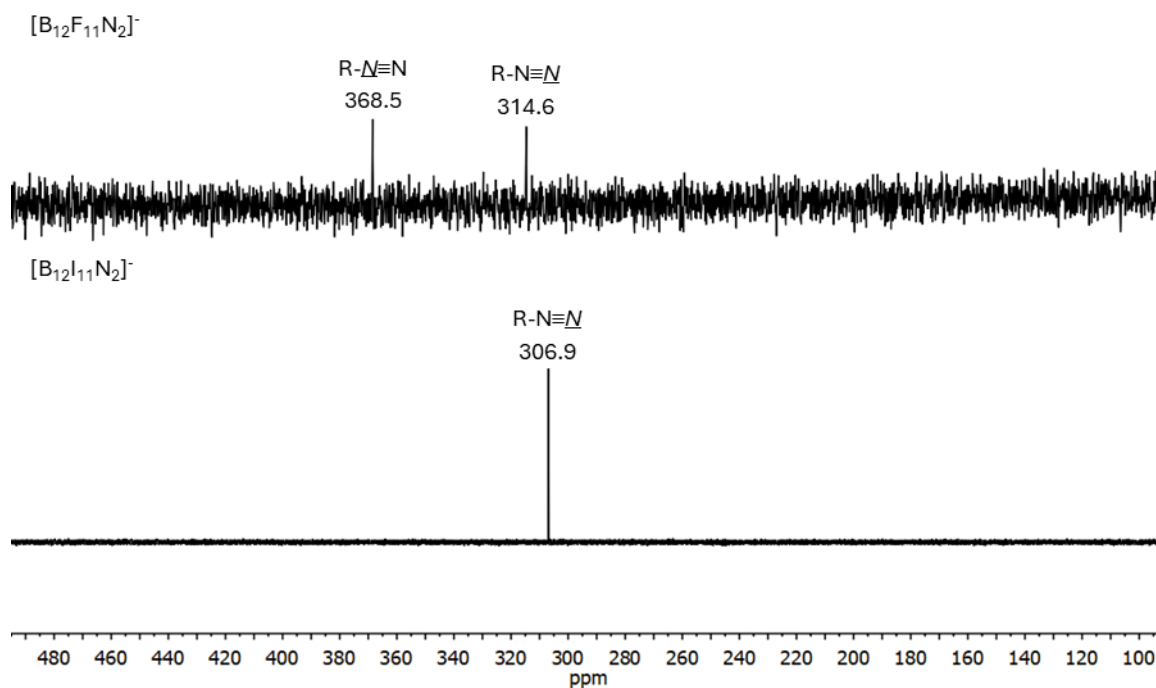


Abbildung 96: ^{15}N -NMR-Spektrum (40.56 MHz, Aceton- d_6) von ^{15}N -markiertem $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ (oben) und $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$ (unten).

Die Beobachtung für ^{15}N -markiertes $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ legt den Schluss nahe, dass die Reaktion nicht genau dem in Abbildung 94 vorgeschlagenen Mechanismus folgt. Stattdessen wäre die Verteilung des markierten Stickstoffatoms auf beide Positionen der Diazoniumgruppe durch einen dreigliedrigen B-N-N-Übergangszustand zu erklären, wie er in Abbildung 97 gezeigt ist. Derartige Übergangszustände sind bei *closo*-Dodecaboraten bereits aus Berechnungen für die Eliminierung von $\text{NO}^{[62]}$ und $\text{SO}_2^{[39]}$ sowie die Fragmentierung von hexansubstituierten Clustern^[173] beschrieben, jedoch nicht für eine Produktbildung. Dass

für das iodidierte *closo*-Dodecaborat nur ein Signal beobachtet wird (also kein Dreiring-Übergangszustand gebildet wird), kann durch den deutlich höheren sterischen Anspruch der Iodsubstituenten erklärt werden, der die Diazoniumgruppe in die lineare B-N-N-Anordnung zwingt.

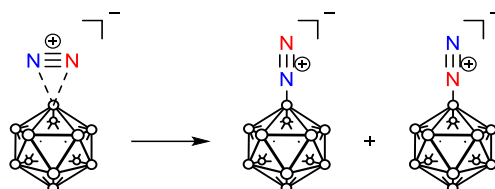


Abbildung 97: Postulierter Übergangszustand der Diazotierung bei $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$.

Für die Azide lassen sich verschiedene Reaktionswege postulieren, welche für die Reaktion zu Phenylazid aus einem Diazoniumkation bereits beschrieben wurden (Abbildung 98).^[212] In allen hier beschriebenen Reaktionen wird molekularer Stickstoff als Nebenprodukt erhalten. Ein erster möglicher Mechanismus verläuft über die vollständige Substitution der Diazoniumstickstoffatome durch die Azidgruppe, wie es in der Hydrolyse von Diazoniumverbindungen zu beobachten wäre. Der zweite abgebildete Reaktionsweg schlägt einen zyklischen Übergangszustand vor, welcher durch Zerfall des Pentazols das entsprechende Azid bildet. Hierbei wäre es möglich, dass entweder beide Stickstoffatome der Diazoniumgruppe oder nur das nichtterminale B-N-Stickstoffatom im Produkt erhalten blieben. Während Huisgen und Ugi diesen Übergangszustand in den 1950er Jahren für die Reaktion zwischen Phenyldiazoniumchlorid und Lithiumazid vorschlugen,^[213] deuten quantenchemische Berechnungen,^[214] sowie kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen^[215] auf den dritten abgebildeten Mechanismus hin. Dabei handelt es sich um einen offenkettigen Übergangszustand aus fünf Stickstoffatomen. Die Abspaltung der zwei terminalen Stickstoffe führt dabei zum Erhalt der beiden Diazoniumstickstoffe im Produkt.

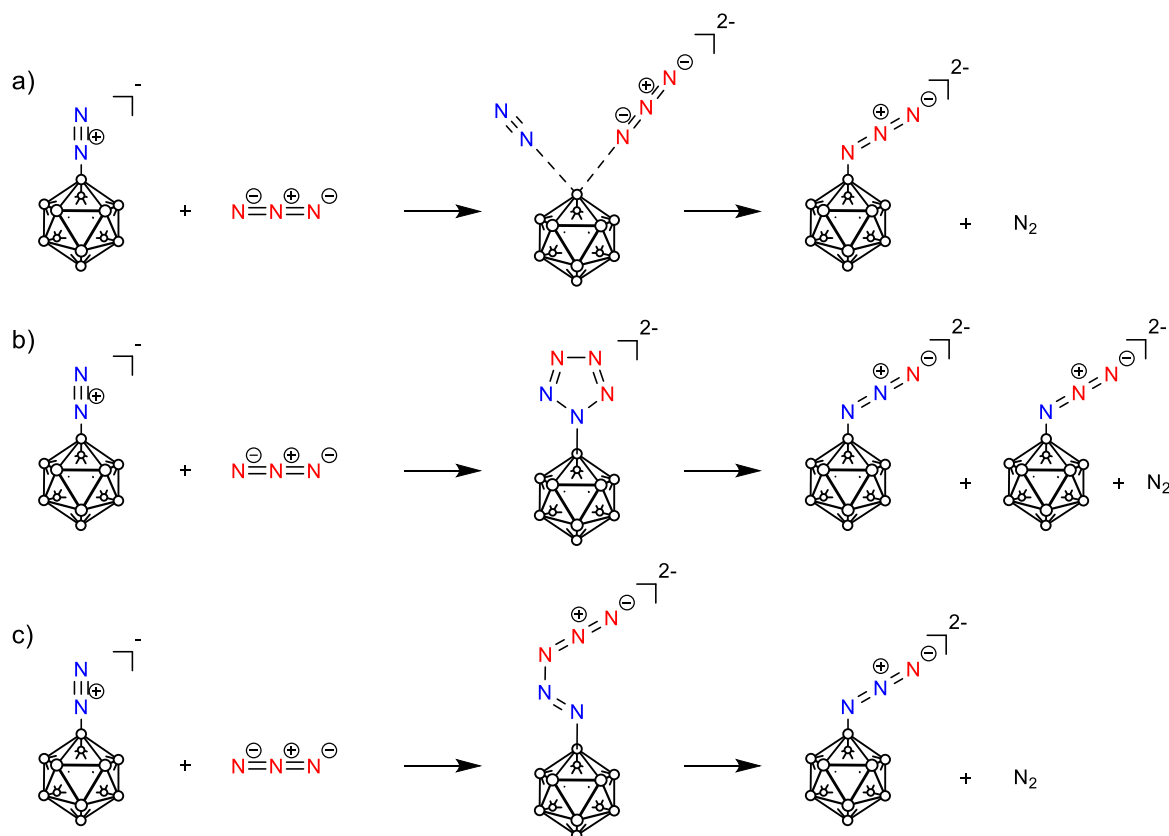


Abbildung 98: Mögliche Übergangszustände der Azidbildung aus einem diazoniumsubstituierten *closo*-Dodecaborat angelehnt an Cossío et al. ^[212] a) Vollständige Substitution der Diazoniumgruppe. b) Zyklisches Pentazol als Übergangszustand. c) Offenkettiger Übergangszustand. Die zu der Diazonium- und Azidgruppe zugehörigen Stickstoffe sind zur besseren Übersicht farblich hervorgehoben.

Zur Untersuchung der Reaktion an *closo*-Dodecaboraten wurden Infrarotspektren, ^{14}N - und ^{15}N -NMR-Spektren der ^{15}N -angereicherten Verbindungen, sowie der Verbindungen mit natürlicher Isotopenverteilung aufgenommen. Dafür wurden die zu Beginn dieses Kapitels diskutierten ^{15}N -markierten Diazoniumverbindungen $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ und $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$ verwendet.

Die Infrarotspektren (Abbildung 99) zeigen im Vergleich der markierten und nicht markierten Azide deutlich das Auftreten einer neuen Bande für die asymmetrische $-\text{N}_3$ -Stretschwingung hin zu niedrigeren Wellenzahlen bei ^{15}N -Markierung, wie bei den Diazoniumsalzen analog beobachtet wurde. Die Bande verschiebt sich in $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ von 2154 cm^{-1} auf 2061 cm^{-1} , für $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ findet sich eine Verschiebung von 2139 cm^{-1} zu 2090 cm^{-1} . Tabelle 11 gibt einen Überblick über die beobachteten und berechneten Verschiebungen der Schwingungsbanden.

Für die Azide lässt sich also die in Abbildung 98a) vorgeschlagene vollständige Substitution der Diazoniumgruppe durch die Azidstickstoffe ausschließen, da das markierte Stickstoffatom im Produkt erhalten blieb.

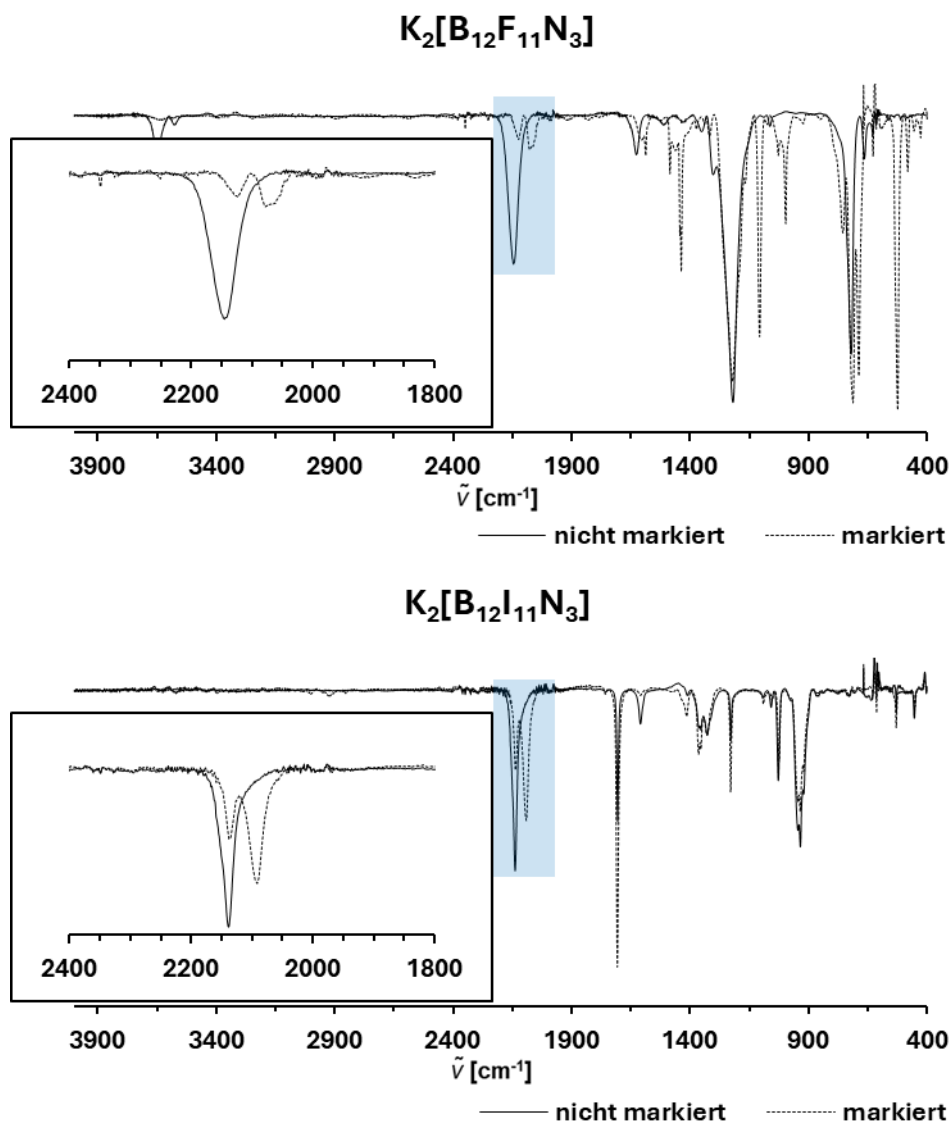


Abbildung 99: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $K_2[B_{12}F_{11}N_3]$ (oben) und $K_2[B_{12}I_{11}N_3]$ (unten) mit und ohne ^{15}N -Markierung. Die Bildausschnitte zeigen die Verschiebung der asymmetrischen Streckschwingung für die Azidbande durch die höhere Masse des ^{15}N -Atoms.

Tabelle 11: Vergleich der beobachteten und berechneten (PBE0/def2TZVPP, harmonische Schwingungen) Banden der asymmetrischen Azidschwingung für markierte und nicht markierte *closo*-Dodecaborate.

Verbindung	-N ₂ -Bande natürlich [cm ⁻¹]	N ₂ -Bande ¹⁵ N-markiert [cm ⁻¹]
[B ₁₂ F ₁₁ N ₃] ²⁻ (beobachtet)	2154	2061
[B ₁₂ F ₁₁ ¹⁵ NNN] ²⁻ (berechnet)	2298	2292
[B ₁₂ F ₁₁ N ¹⁵ NN] ²⁻ (berechnet)	2298	2248
[B ₁₂ F ₁₁ ¹⁵ N ¹⁵ NN] ²⁻ (berechnet)	2298	2242
[B ₁₂ I ₁₁ N ₃] ²⁻ (beobachtet)	2139	2090
[B ₁₂ I ₁₁ N ¹⁵ NN] ²⁻ (berechnet)	2321	2271

Das ¹⁵N-NMR-Spektrum (Abbildung 100 links) von markiertem [B₁₂I₁₁N₃]²⁻ zeigt ein Signal bei 234.9 ppm, welches entsprechend für das aus dem Diazoniumsalz erhalten gebliebene markierte Stickstoffatom N2 stehen sollte und damit die Schlussfolgerung aus der Infrarotspektroskopie stützt. Zur Untersuchung des fluorierten Azids wurden ¹⁴N-NMR-Spektren von markiertem [B₁₂F₁₁N₃]²⁻ und einer nicht markierten Probe aufgenommen (Abbildung 100 rechts). Das nicht markierte Azid zeigt die zu erwartenden drei Signale, während die markierte Probe nur ein eindeutiges Signal bei 202.4 ppm zeigt. Es sind also zwei Stickstoffe mit ¹⁵N markiert, oder das Signal des Stickstoffs N1 ist wegen der Verbreiterung durch die B-N-Kopplung nicht sichtbar. Der Vergleich der beiden Spektren ergibt, dass es sich dabei um das zentrale N2 oder das terminale N3 handelt. Unter Berücksichtigung möglicher Übergangszustände liegt die Zuordnung zum terminalen N3 nahe, was ebenfalls mit den Ergebnissen der Infrarotspektroskopie übereinstimmt.

So beweisen die ¹⁴N-NMR-Spektren von [B₁₂F₁₁N₃]²⁻ und das ¹⁵N-NMR-Spektrum von markiertem [B₁₂I₁₁N₃]²⁻, sowie deren IR-Spektren den Erhalt der Stickstoffe aus der Diazoniumgruppe. Es handelt sich bei der Reaktion also nicht um eine vollständige Substitution, stattdessen wird molekularer Stickstoff des Azidanions aus einem zyklischen oder linearen Übergangszustand eliminiert.

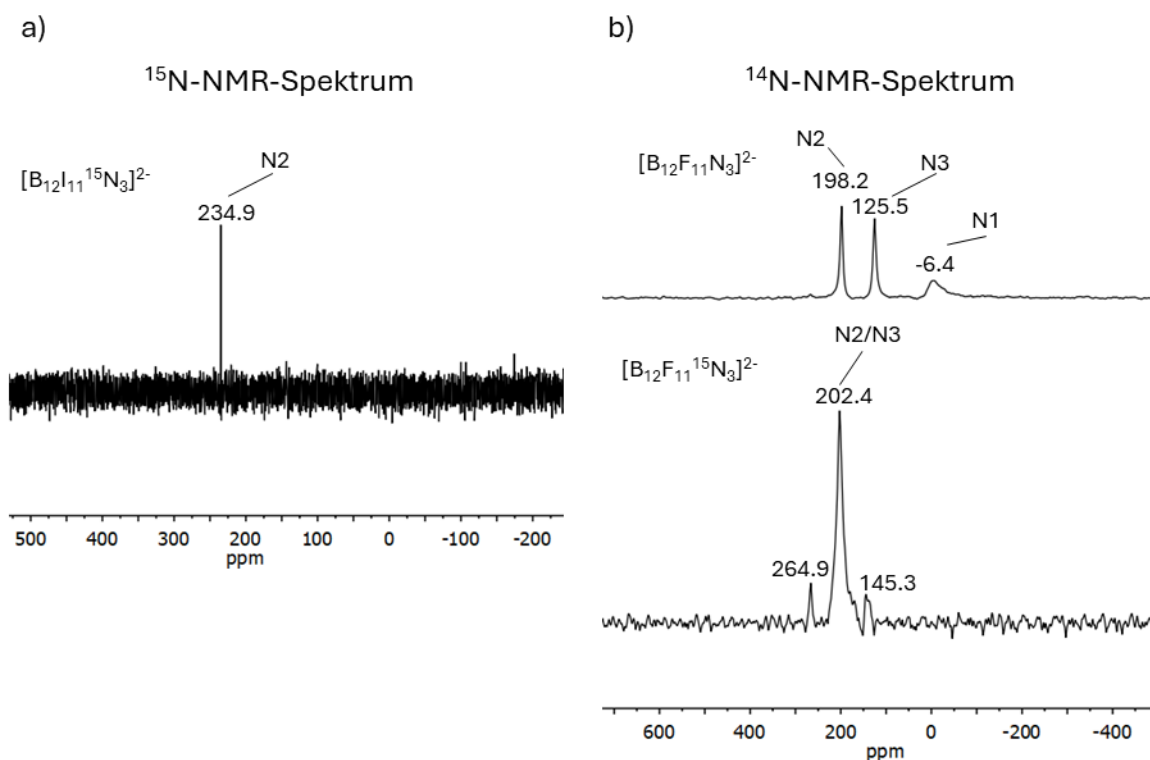
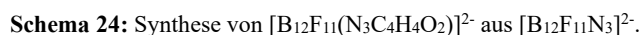


Abbildung 100: a) ^{15}N -NMR-Spektrum (40.56 MHz, Aceton- d_6) von ^{15}N -markiertem $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]^{2-}$. b) ^{14}N -NMR-Spektrum (21.69 MHz, Aceton- d_6) von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ (oben) und ^{15}N -markiertem $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ (unten).

5.7 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)]^{2-}$

Um die Azidverbindungen auf ihre Reaktivität zu testen, wurde eine kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition, angelehnt an die von Sharpless^[216] entwickelte Katalyse, mit Propinsäuremethylester durchgeführt. Die Reaktion wurde unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um die Bildung der von Sharpless beschriebenen Nebenprodukte oxidativer Kupplungsprozesse zu unterbinden. Kupfer(I)-iodid wurde aufgrund seiner Löslichkeit in Acetonitril als Katalysator verwendet. Darüber hinaus kann durch den direkten Einsatz eines vergleichsweise stabilen Kupfer(I)-Salzes auf die Zugabe eines Reduktionsmittels (z.B. Natriumascorbat) verzichtet werden, was die Isolierung des Produkts vereinfacht.



The ^1H NMR spectrum displays the following peaks and assignments:

- 8.25 ppm:** CH (aromatic proton)
- 3.87 ppm:** CH_3 (acetate methyl protons)
- 2.23, 1.95, 1.94, 1.94, 1.93 ppm:** A cluster of peaks corresponding to the Cp* ligand protons.
- ~3.3 ppm:** H_2O (water solvent)
- ~2.7 ppm:** CD_2HClN (solvent)

The inset shows the chemical structure of the complex: $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\mu^3\text{-O})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The legend indicates $\text{O} = \text{B-F}$.

Abbildung 101: ^1H -NMR-Spektrum (600.27 MHz, CD_3CN) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)]$.

Mittels ^1H - ^{13}C -HSQC- und ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektren (Abbildung 102) kann die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale vorgenommen werden. Die $^1J_{\text{CH}}$ -Korrelation ermöglicht die Zuordnung der Kohlenstoffatome C1 bei 133.5 ppm und C4 bei 52.4 ppm. Durch die $^2J_{\text{CH}}$ -Korrelation des Protons aus dem Triazolring zu Kohlenstoff C2 und die $^3J_{\text{CH}}$ -

Korrelation der Wasserstoffe der Methylgruppe mit dem Carbonylkohlenstoff C3 konnten auch diese den Signalen bei 139.8 ppm (C2) und 162.8 ppm (C3) zugewiesen werden.

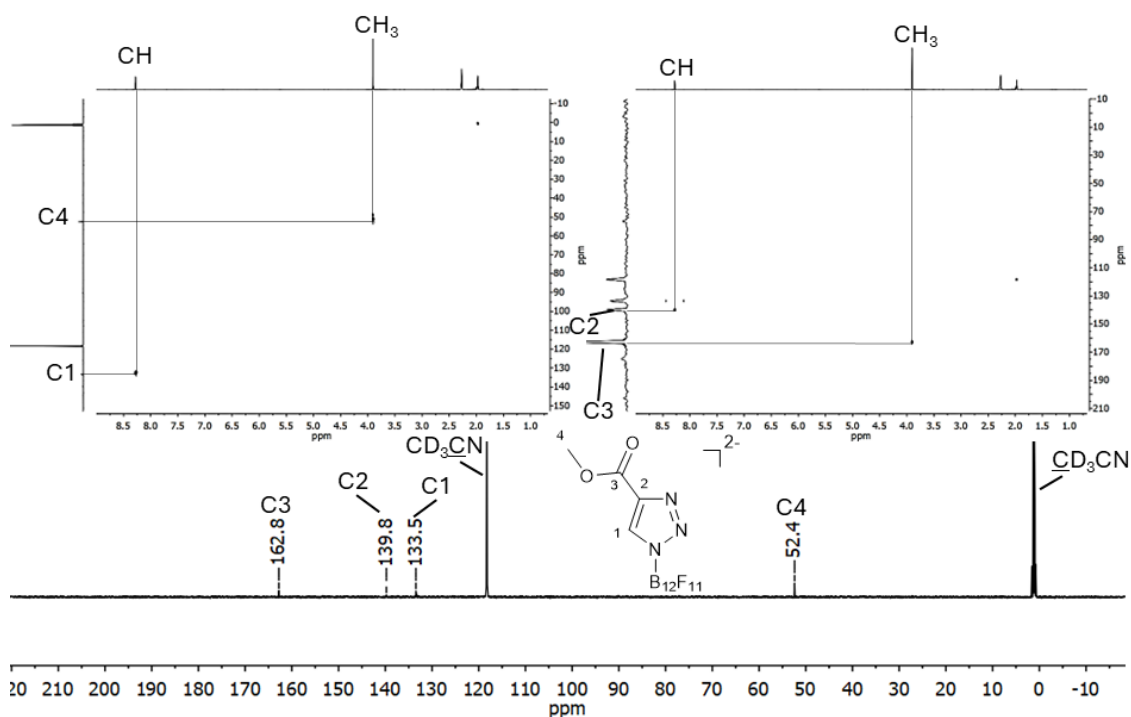


Abbildung 102: ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum (600.27 MHz, 150.95 MHz, CD_3CN , links), ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum (600.27 MHz, 150.95 MHz, CD_3CN , rechts) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150.95 MHz, CD_3CN , unten) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)]_2$.

Abbildung 103 zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum und das ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)]^{2-}$. Wie bei den bereits diskutierten fluorierten *closo*-Dodecaboraten ist auch in diesem NMR-Spektrum ein weit ins Hochfeld verschobenes Signal für das *ipso*-Boratom B1 bei -31.2 ppm zu sehen. Das antipodale B12 findet sich bei -14.3 ppm, während die zwei Signale für die Boratome B2-6 und B7-11 auf ein Signal bei -16.7 ppm zusammenfallen. Das Korrelationsspektrum bestätigt, dass es sich um nur eine Verbindung handelt.

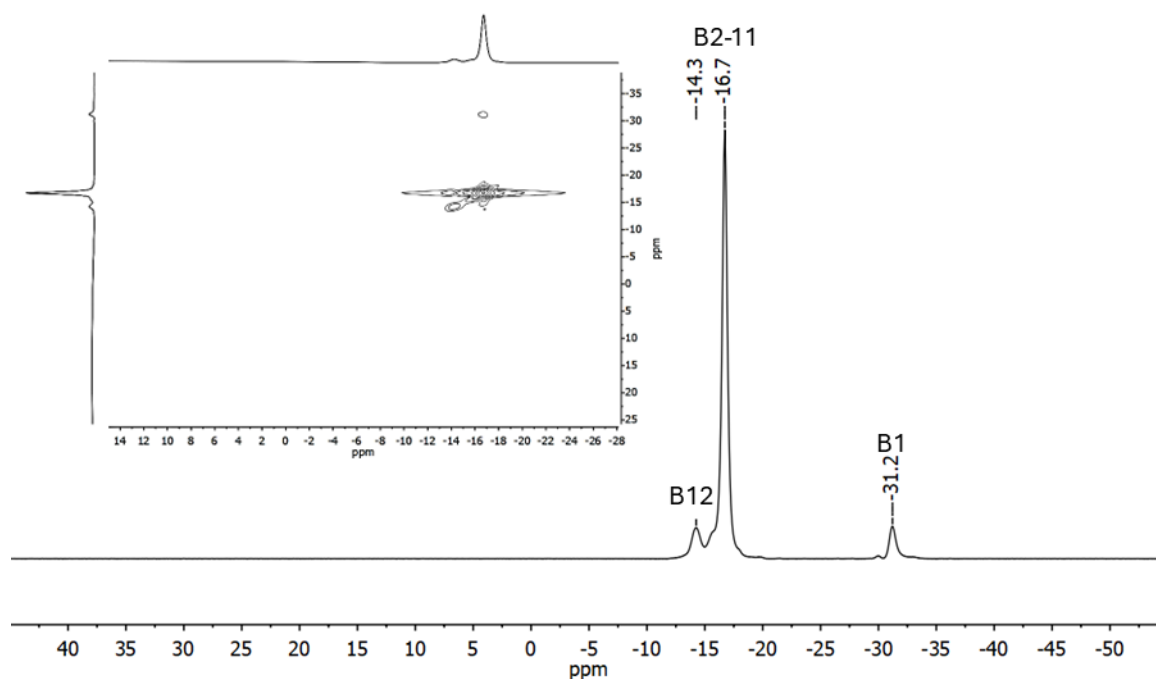


Abbildung 103: ^{11}B -NMR-Spektrum (192.59 MHz, CD_3CN) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)]$.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abbildung 104) finden sich drei Multipletts im Verhältnis 1:5:5. Das Signal bei -261.87 ppm kann aufgrund der Intensität eindeutig dem antipodalen B-F12 zugewiesen werden, während für die Signale bei -264.16 ppm und -268.04 ppm keine genaue Zuordnung vorgenommen werden kann. Durch die Überlagerung der ^{11}B -NMR-Signale für B2-6 und B7-11 können F2-6 und F7-11 in einem ^{11}B - ^{19}F -Korrelationsspektrum nicht unterschieden werden.

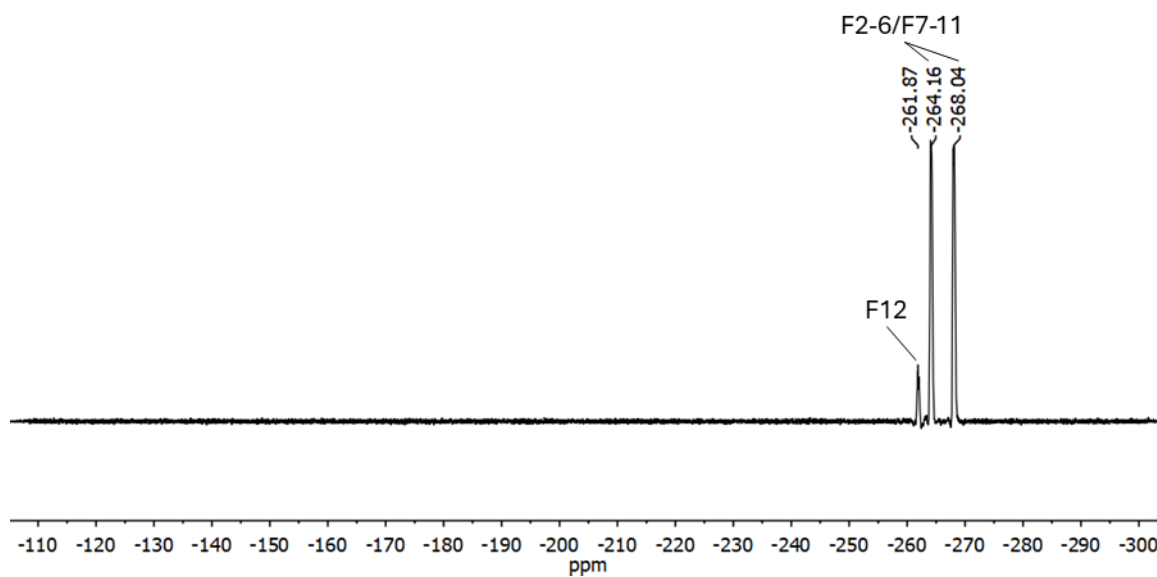


Abbildung 104: ^{19}F -NMR-Spektrum (376.42 MHz, CD_3CN) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)]$.

Das ESI-Massenspektrum (Abbildung 105) zeigt ein Signalset bei $m/z = 232.568$, welches in Isotopenverteilung und m/z -Verhältnis (berechnet: 232.567) mit dem Dianion $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)]^{2-}$ übereinstimmt. Zusätzlich finden sich Ionenpaare des triazolsubstituierten *closo*-Dodecaborats mit Natrium bei $m/z = 488.124$ (berechnet für Natriumaddukt: $m/z = 488.121$) und Kalium bei $m/z = 504.098$ (berechnet für Kaliumaddukt: $m/z = 504.096$).

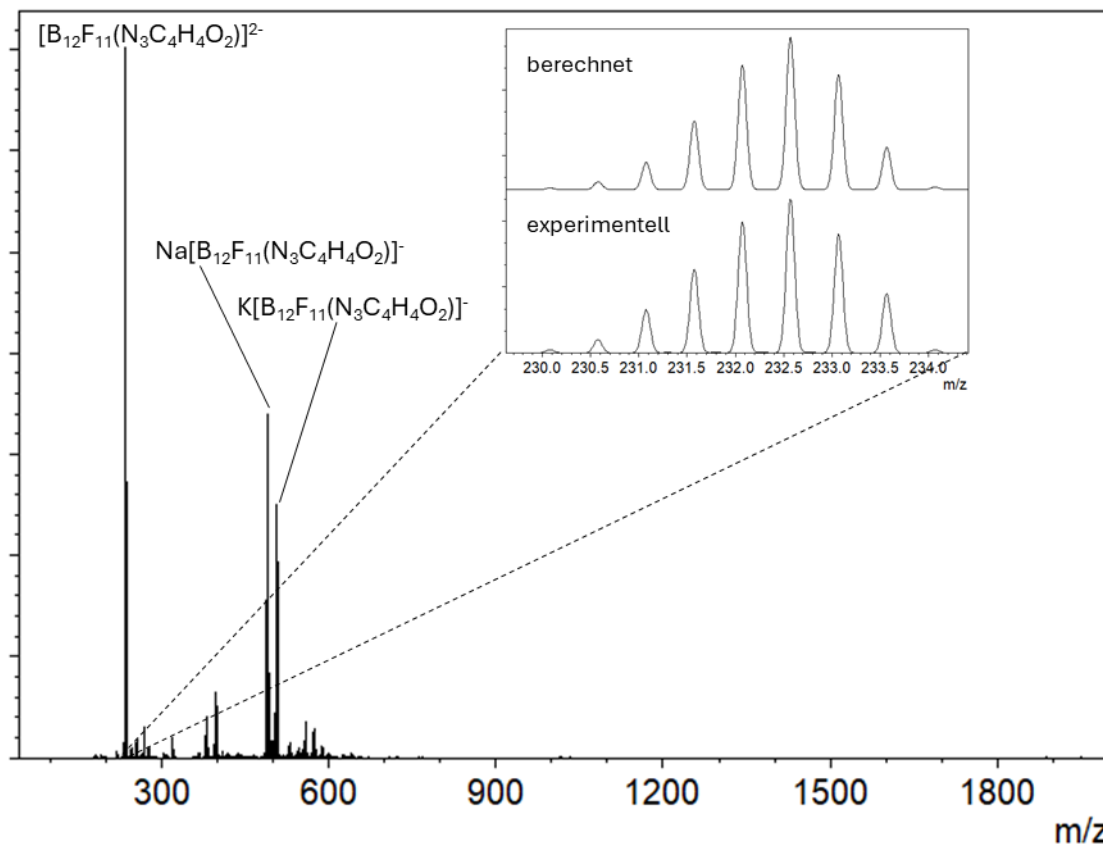


Abbildung 105: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $K_2[B_{12}F_{11}(N_3C_4H_4O_2)]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[B_{12}F_{11}(N_3C_4H_4O_2)]^{2-}$.

Abbildung 106 zeigt das IR-Spektrum von $K_2[B_{12}F_{11}(N_3C_4H_4O_2)]$. Neben den Banden der B-F-Gerüstschwingungen bei 1218 cm^{-1} (berechnet: 1258 cm^{-1}) und 727 cm^{-1} (berechnet: 745 cm^{-1}) findet sich deutlich die Bande der C=O Streckschwingung des Carbonsäureesters bei 1717 cm^{-1} (berechnet: 1804 cm^{-1}). Eine sehr schwache Bande bei 3147 cm^{-1} (berechnet: 3045 cm^{-1}) kann den C-H-Streckschwingungen zugewiesen werden.

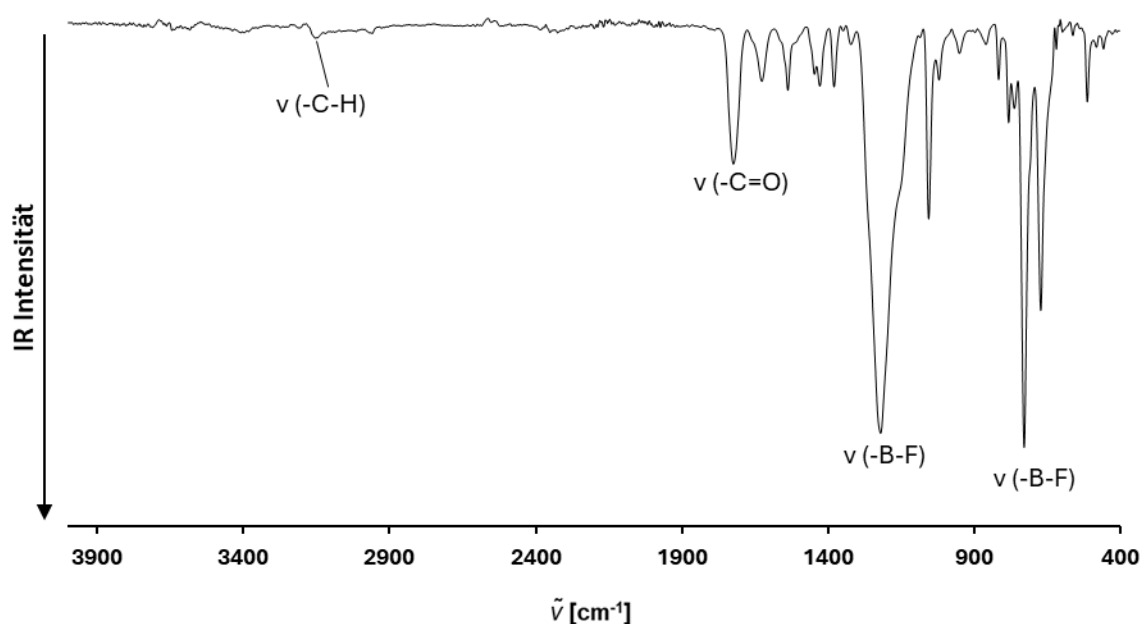


Abbildung 106: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)]$.

Aus einer konzentrierten Lösung des Triazols $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)]$ in Acetonitril/Aceton (1:1) konnten Einkristalle erhalten werden, die mittels Röntgenspektroskopie untersucht wurden. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$, neben dem Anion und zwei Kationen sind jeweils ein Molekül Acetonitril und Aceton in der Struktur vorhanden. Die B-B- und B-F-Abstände sind vergleichbar mit den Bindungsabständen in $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^{[176]}$ und dem bereits diskutierten $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ (Kapitel 4.2.1), während die B-N-Bindung mit $1.490(7) \text{ \AA}$ im Vergleich zur Struktur des aminierten $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^{[176]}$ ($1.554(5) \text{ \AA}$) verkürzt ist und sich im Bereich des diazoniumfunktionalisierten $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ ($1.498(3) \text{ \AA}$) befindet. Die Bindungsabstände des Triazolsubstituenten stimmen sehr gut mit den Abständen der Kristallstruktur von Methyl-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-4-carboxylat^[217] überein. Mit einem $\text{N}_3\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-O}_2$ -Diederwinkel von $1.8(9)^\circ$ ist die Carboxylgruppe nahezu planar, während die Struktur im literaturbekannten Triazol^[217] mit $7.1(2)^\circ$ weiter gestaffelt ist.

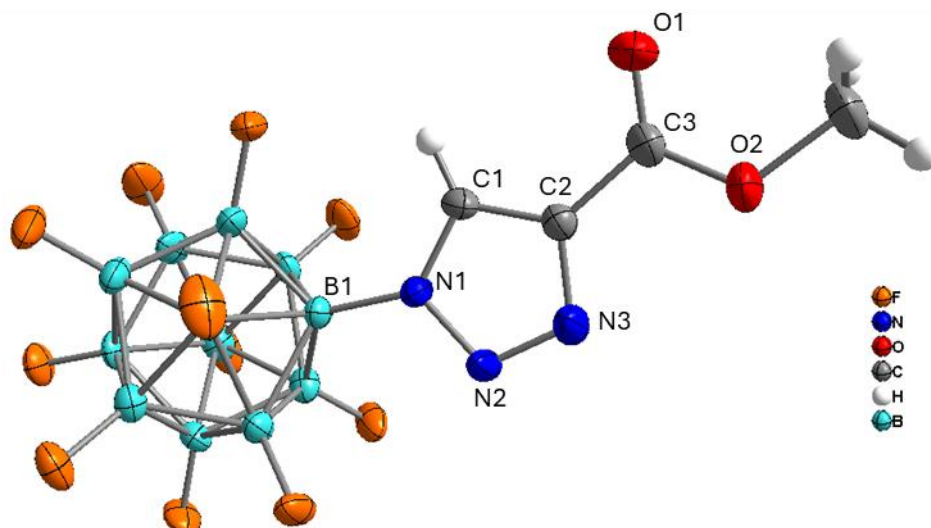


Abbildung 107: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})((\text{CH}_3)_2\text{CO})$. Zur besseren Übersicht ist lediglich das Anion abgebildet. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 12 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Struktur von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})((\text{CH}_3)_2\text{CO})$ im Vergleich mit $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]$ ^[176] und Methyl-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-4-carboxylat.^[217]

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})((\text{CH}_3)_2\text{CO})$ (links) im Vergleich zu dem literaturbekannten $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^{[176]}$ und Methyl-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-4-carboxylat^[217] (rechts).

Bindung	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)]^a$	$\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^{[176]}$	Methyl-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-4-carboxylat ^[217]
B-F	1.352(6) Å-1.398(6) Å (1.372 Å-1.382 Å)	1.357(5) Å -1.391(3) Å	-
B-B	1.756(9) Å-1.813(8) Å (1.782 Å-1.803 Å)	1.778(4) Å -1.799(5) Å	-
B1-N1	1.490(7) Å (1.515 Å)	1.554(5) Å	-
C1-N1-N2	108.7(4)° (109.52°)	-	110.60(14)°
N1-N2	1.359(6) Å (1.353 Å)	-	1.368(2) Å
N1-C1	1.336(6) Å (1.336 Å)	-	1.348(2) Å
N2-N3	1.296(7) Å (1.284 Å)	-	1.303(2) Å
N1-N2-N3	107.9(4)° (108.83°)	-	107.23(13)°
C1-C2	1.362(7) Å (1.379 Å)	-	1.369(2) Å
N3-C2	1.348(7) Å (1.361 Å)	-	1.348(2) Å
C1-C2-N3	107.5(4)° (107.83°)	-	109.08(15)°
N3-C2-C3-O2	1.8(9)° (0.0°)		7.1(2)°

a: Die Werte in Klammern geben die berechneten Abstände und Winkel für die Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)]^{2-}$ auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau an.

Abbildung 108 zeigt die berechnete Struktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)]^{2-}$. Im Vergleich mit der Kristallstruktur ist der berechnete B1-N1-Abstand um etwa 25 pm kürzer. Der gesamte Substituent des *closo*-Dodecaborats ist planar, die Bindungsabstände und -winkel in der Triazolgruppe stimmen in Berechnung und Kristallstruktur gut überein.

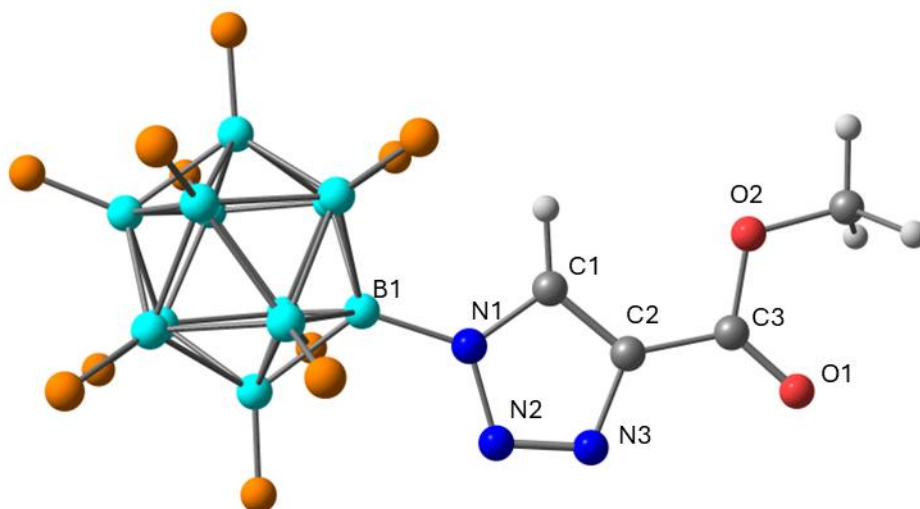


Abbildung 108: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)]^{2-}$.

6 Thermogravimetrische Untersuchungen

6.1 Schwefelsubstituierte *closo*-Dodecaborate

Da die schwefelpentafluoridsubstituierten und sulfonylfluoridsubstituierten, halogenierten *closo*-Dodecaborate die Bildung von $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{F}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) bei erhöhter Temperatur in alkalischer Lösung zeigten, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass durch thermische Zersetzung Schwefeldioxid und Schwefeltetrafluorid aus den Reaktionen freigesetzt werden können. Dieses Verhalten ist bereits für das strukturell dem $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ ähnliche sulfonsäuresubstituierte, halogenierte *closo*-Dodecaborat $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]^{2-}$ bekannt, welches ab 257 °C unter SO_2 -Verlust zu $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{OH})]^{2-}$ umgesetzt wird.^[39]

Um die Zersetzungsprodukte zu analysieren, wurden thermogravimetrische Untersuchungen gekoppelt mit Gasphasen FT-IR-Messungen vorgenommen. Tabelle 13 fasst die erwarteten und beobachteten Massenverluste, sowie die beobachteten Zersetzungstemperaturen zusammen.

Tabelle 13: Zusammenfassung der thermogravimetrischen Messungen und der berechneten Gewichtsverluste von SO_2 oder SF_4 für die jeweiligen Verbindungen.

Verbindung	Berechneter Verlust	Beobachteter Verlust	T_{dec}
$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$	12.8 % ($-\text{SO}_2$)	2.0 % / 8.1 %	126 °C / 307 °C
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$	14.8 % ($-\text{SF}_4$)	12.9 % / 9.9 %	135 °C / 306 °C
$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$	7.4 % ($-\text{SO}_2$)	8.4 % / 8.7 %	264 °C / 490 °C

Die thermogravimetrische Analyse von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ (Abbildung 109) zeigt drei Schritte. Der erste Schritt mit einem beobachteten Verlust von 2.0 % beginnt bei 126 °C und zeigt im zugehörigen Infrarotspektrum die erwartete Entstehung von Schwefeldioxid durch die Bande bei 1365 cm^{-1} . Die gleiche Beobachtung kann für den zweiten Schritt bei 307 °C mit einem Verlust von 8.1 % gemacht werden. Beide Schritte zeigen jedoch nicht den erwarteten Verlust von 12.8 % für die Eliminierung von SO_2 aus $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$. Eine mögliche Erklärung dafür wären Verunreinigungen wie $\text{K}[\text{BF}_4]$, die kein SO_2 eliminieren können. Das zugehörige ^{19}F -NMR-Spektrum (Abbildung 7) zeigt ein entsprechendes Signal bei -150.4 ppm für $[\text{BF}_4]^-$, welches bei der Aufreinigung nicht entfernt werden konnte.

Die dritte Stufe ab 550 °C zeigt die Zersetzung des Analyten, es können im FT-IR-Spektrum HF bei 3877 cm^{-1} und SiF_4 bei 1026 cm^{-1} gefunden werden. Die Beobachtung

von SiF_4 kann durch die Reaktion des entstehenden Fluorwasserstoffs mit dem Quarzglas der Messzelle oder anderen siliziumhaltigen Bauteilen der Apparatur bei hoher Temperatur erklärt werden.

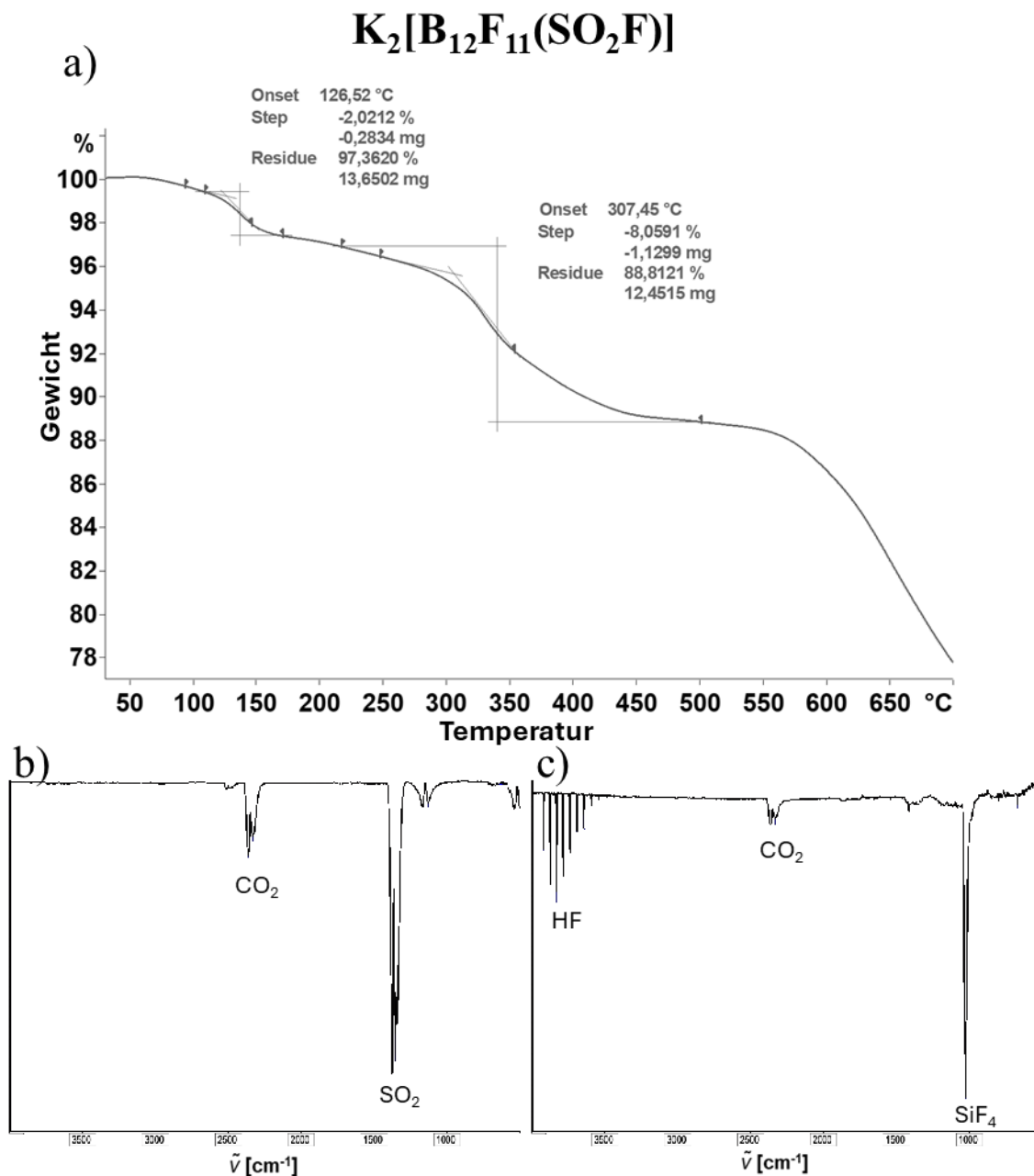


Abbildung 109: a) Thermogravimetrische Analyse von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} . b) FT-IR-Spektrum bei 340 °C . c) FT-IR-Spektrum bei 670 °C .

Auch für die thermogravimetrische Analyse von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$ (Abbildung 110) zeigen sich drei Zersetzungsstufen. Die beiden ersten Stufen bei 135 °C und 307 °C mit einem Masseverlust von 12.9 % und 9.9 % zeigen in ihren zugehörigen Infrarotspektren die Entstehung von SO_2 , statt dem erwarteten SF_4 . Diese Beobachtung ist durch die hohe

Reaktivität des Schwefeltetrafluorids zu erklären, welches zu SO_2 und HF hydrolysieren kann. Während SO_2 direkt im IR-Spektrum nachgewiesen werden konnte, ist der Nachweis von HF nur indirekt über die Entstehung von SiF_4 möglich. Beide Gewichtsverluste passen zwar nicht genau für den erwarteten Verlust von 14.8 % für die Eliminierung von SF_4 aus dem Molekül, die Beobachtung des Hydrolyseprodukts SO_2 spricht jedoch für die erwartete Eliminierung aus der Schwefelpentafluoridgruppe.

Ab 550 °C setzt der dritte Masseverlust mit der Zersetzung des Clustergerüsts ein. Wie bei der thermogravimetrischen Analyse von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ zeigt das Infrarotspektrum die Banden für SiF_4 bei 1026 cm^{-1} , welches sich aus entstehendem Fluorwasserstoff und Silizium in der Messapparatur bilden kann.

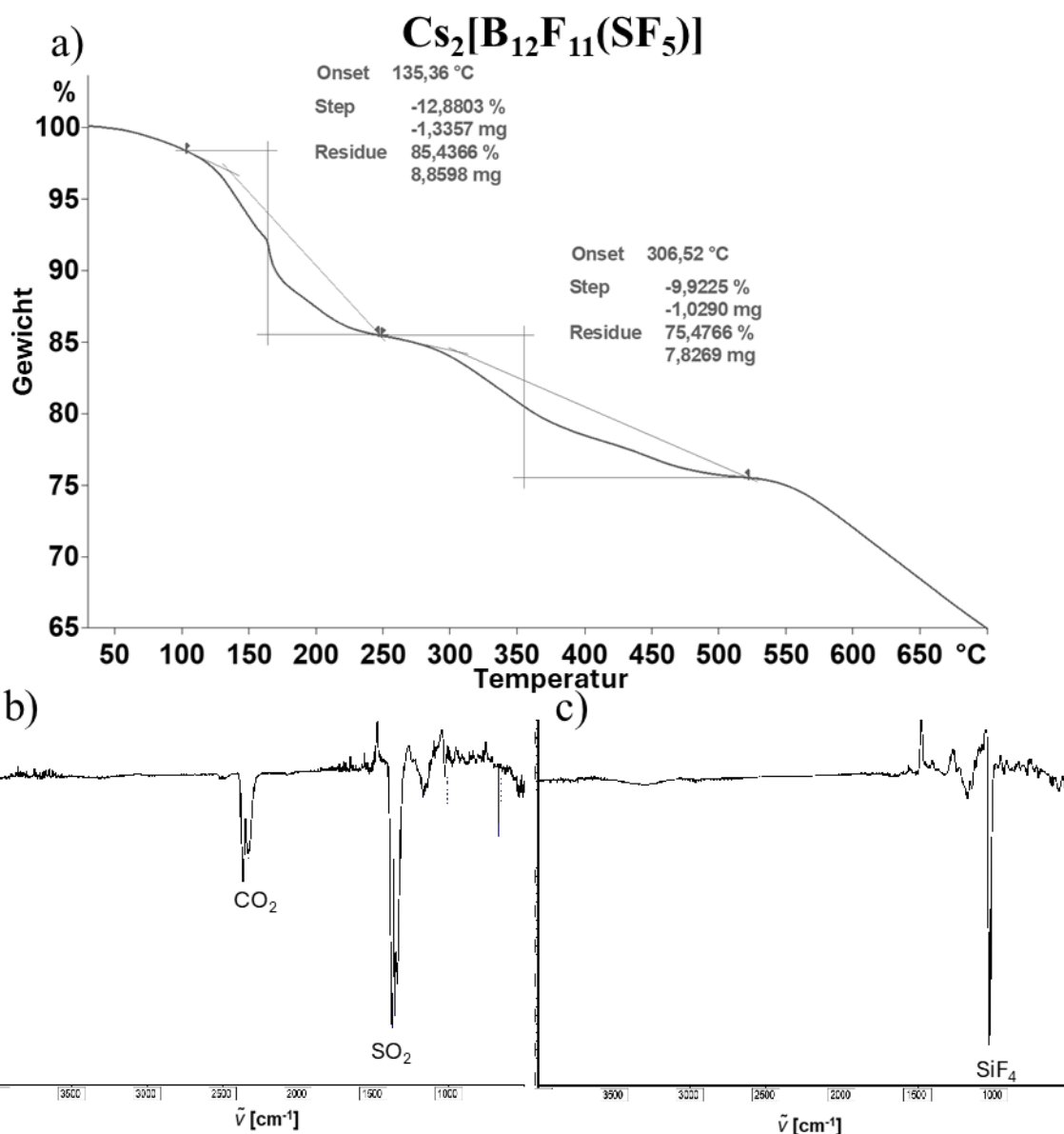


Abbildung 110: a) Thermogravimetrische Analyse von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$ mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} . b) FT-IR-Spektrum bei 360 °C . c) FT-IR-Spektrum bei 660 °C .

Abbildung 111 zeigt die thermogravimetrische Analyse des chlorierten sulfonylfluorid-substituierten *closo*-Dodecaborats. Der erste definierte Zersetzungsschritt beginnt bei 264 °C und zeigt im entsprechenden FT-IR-Spektrum die erwarteten Banden für SO_2 durch die Eliminierung aus der Sulfonylfluoridgruppe. Der beobachtete Gewichtsverlust von 8.3 % liegt nah an dem erwarteten Verlust von SO_2 aus $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ (berechnet: 7.4 %).

Den zweiten Zersetzungsprozess ab etwa 450 °C bildet die Zersetzung des Clustergerüsts. Analog zu den vorher diskutierten Clusterzersetzungen findet sich im IR-Spektrum der Nachweis für HCl aus der Spaltung der B-Cl -Bindung, statt HF im Falle von

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ und $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$. Dementsprechend fehlen im IR-Spektrum die beobachteten Banden von gasförmigem SiF_4 .

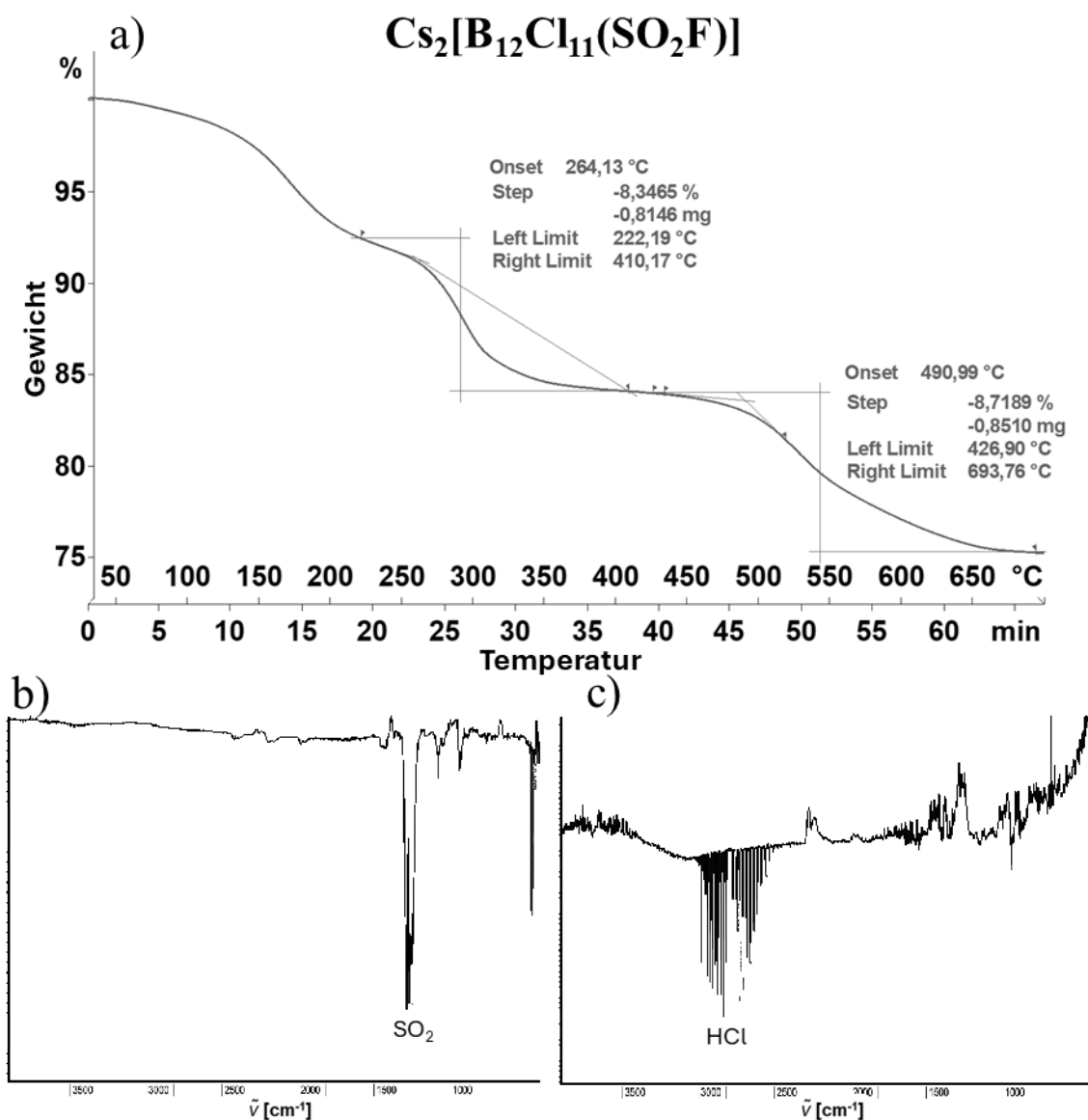


Abbildung 111: a) Thermogravimetrische Analyse von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} . b) FT-IR-Spektrum bei 300 °C . c) FT-IR-Spektrum bei 570 °C .

Die thermogravimetrischen Analysen zeigen zusammengefasst die Eliminierung von SO_2 aus $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) in den Infrarotspektren, wobei die beobachteten Massenverluste leicht von den theoretisch zu erwartenden Werten abweichen. Die Eliminierung von SF_4 aus $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$ konnte nicht direkt beobachtet werden, es konnten jedoch entsprechende Hydrolyseprodukte nachgewiesen werden. Die *closo*-Dodecaborate zersetzen sich bei erhöhten Temperaturen unter Bildung der entsprechenden Halogenwasserstoffe HF und HCl.

6.2 Stickstoffsubstituierte *closo*-Dodecaborate

Da $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ und $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$ sich im Vergleich zu den entsprechenden Organylverbindungen deutlich stabiler verhielten (Kapitel 4.2.1, Kapitel 5.2), sollten die Diazoniumsalze und Azide der halogenierten *closo*-Dodecaborate thermogravimetrisch untersucht und verglichen werden. Tabelle 14 fasst die Ergebnisse der Analysen zusammen. Da der Verlust von molekularem Stickstoff vorhergesagt wurde, welcher keine Banden im IR-Spektrum zeigt, wurde auf gekoppelte TGA-IR-Messungen verzichtet. Als Produkte der Eliminierung wurden $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{OH})]^{2-}$ für die Diazoniumsalze und $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_3)]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) für die Azide erwartet.

Tabelle 14: Zusammenfassung der thermogravimetrischen Messungen und der berechneten Gewichtsverluste von N_2 für die jeweiligen Verbindungen.

Verbindung	Berechneter Verlust	Beobachteter Verlust	T_{dec}
$\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$	6.9 %	6.7 %	160 °C
$\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]$	4.8 %	1.1 % / 4.2 %	70 °C / 190 °C
$\text{K}[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]$	3.5 %	3.0 %	177 °C
$\text{K}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]$	1.8 %	2.3 % / 1.9 %	85 °C / 230 °C
$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^a$	6.1 %	8.5 % / -	60 °C / 260 °C
$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]$	4.4 %	13.1 % / 4.3 %	65 °C / 280 °C
$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]$	2.5 %	-	-
$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]$	1.7 %	2.2 % / 2.0 %	77 °C / 290 °C

a: Für $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$ konnte kein Massenverlust der Zersetzung erhalten werden, da die Probe während der Messung aufschäumte.

Bei der Analyse von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]$ (70 °C) und $\text{K}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]$ (85 °C) ist eine endotherme Reaktion mit einem Verlust von 1.1 % und 2.3 % zu beobachten, welcher Wasser zugeordnet werden kann. Für die Diazoniumsalze zeigte sich ein Gewichtsverlust, der sehr gut mit dem berechneten Verlust von N_2 in der thermogravimetrischen Analyse übereinstimmt (Abbildung 112), wobei die Zersetzungstemperatur mit zunehmender Größe der Halogensubstituenten zunimmt. Während der Gewichtsverlust für $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2]$ nicht klar definiert war, konnte in der dynamischen Differentialkalorimetrie eine exotherme Reaktion beobachtet werden. Der Verlust über den Zeitraum dieser Reaktion stimmt mit 3.0 % in etwa mit dem berechneten Verlust von 3.5 % für N_2 überein.

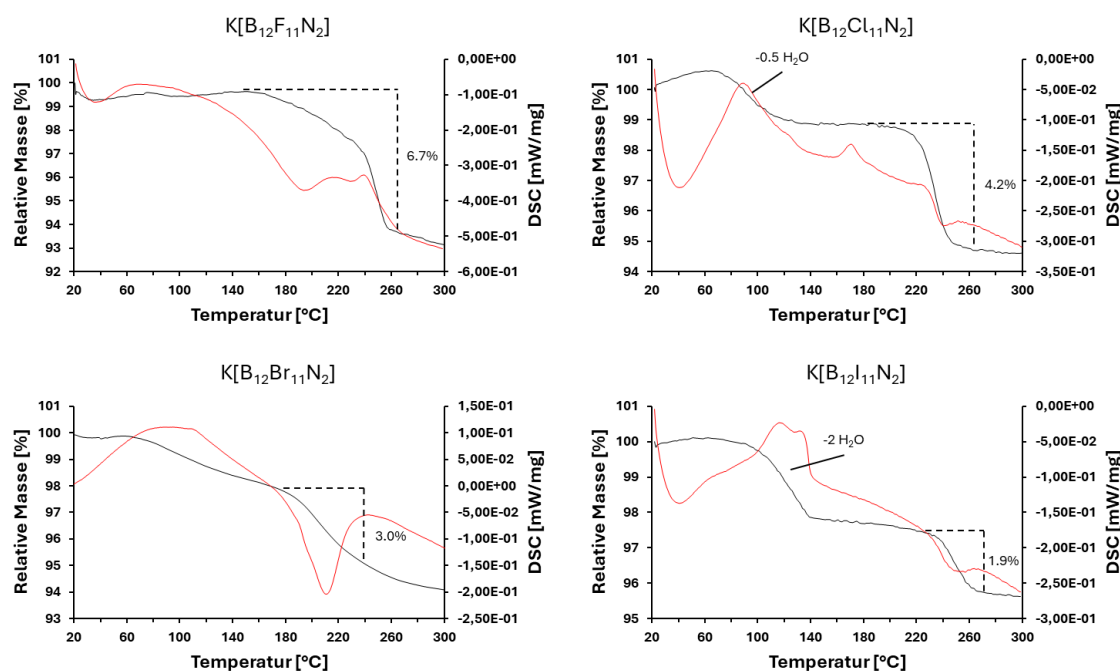


Abbildung 112: Thermogravimetrische Analyse (schwarz) und dynamische Differenzkalorimetrie (rot) von $K[B_{12}X_{11}N_2]$ ($X = F, Cl, Br, I$) mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} .

Die Rückstände der thermogravimetrischen Analyse wurden über ESI-Massenspektrometrie untersucht, um die Zersetzungsprodukte zu identifizieren (Abbildung 113). Obwohl als Produkt der N_2 -Eliminierung hydroxylierte Cluster naheliegen, fanden sich hauptsächlich die perhalogenierten *closo*-Dodecaborate. Daneben waren im ESI-Massenspektrum des fluorierten Derivats Tetrafluoroboratanionen zu beobachten. Der Rückstand des chlorierten und iodierten Derivats enthielt das mono- und dihydroxylierte $[B_{12}X_{12-y}(OH)_y]^{2-}$ ($X = Cl, I$, $y = 1, 2$). Bei dem Rückstand des bromierten Derivats konnten *closo*-Dodecaborate, die eine Teilchlorierung zeigten, gefunden werden. Der Analyt muss also mit chlorhaltigen Verbindungen verunreinigt sein, die in der durchgeführten Charakterisierung nicht nachgewiesen werden konnten, was auch den abweichenden Verlust der N_2 -Eliminierung in der thermogravimetrischen Analyse erklären kann. Die Perhalogenierung der Rückstände könnte durch Abstraktion eines Halogensubstituenten anderer Cluster durch das „freie“ B1 nach der Eliminierung geschehen, wofür auch die Beobachtung der dihydroxylierten *closo*-Dodecaborate spricht.

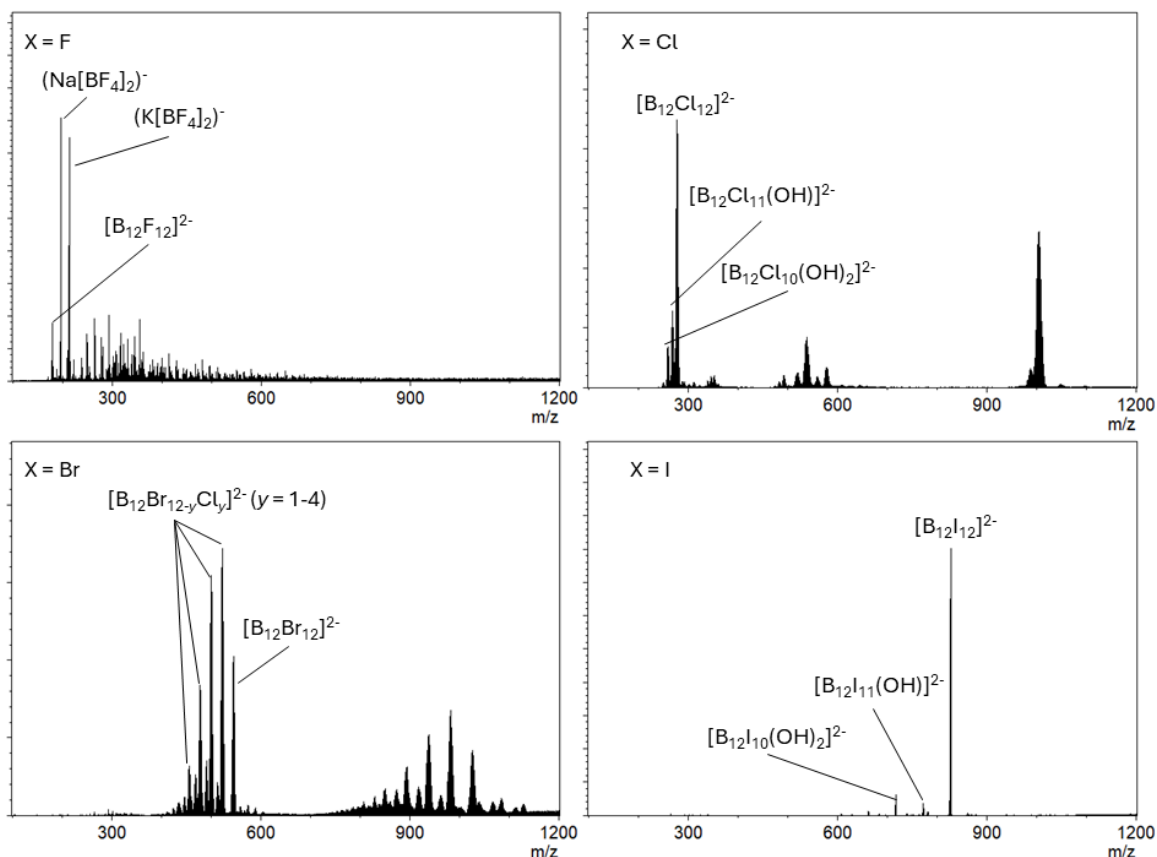


Abbildung 113: ESI-Massenspektren (negativer Modus) der Rückstände aus der thermogravimetrischen Analyse von $K[B_{12}X_{11}N_2]$ ($X = F, Cl, Br, I$).

Für die azidsubstituierten *closo*-Dodecaborate lassen sich um etwa 100 °C höhere Zersetzungstemperaturen im Vergleich zu den diazoniumsubstituierten Clustern feststellen. Damit folgen sie dem Trend organischer Azidverbindungen, thermisch stabiler als die entsprechenden Diazoniumsalze zu sein.^[218,219] Für $K_2[B_{12}F_{11}N_3]$ konnte kein Gewichtsverlust bei der Zersetzungstemperatur gemessen werden, da die Probe unter starker Gasfreisetzung aufschäumte und keine Bestimmung über die Waage möglich war. Durch die DSC konnte die Zersetzungstemperatur auf etwa 260 °C bestimmt werden. Für die chlorierten und iodierten azidsubstituierten *closo*-Dodecaborate wurde wie bei den Diazoniumverbindungen der Verlust von Wasser bei 65 °C / 77 °C festgestellt. Die beobachteten endothermen Prozesse bei 280 °C / 290 °C stimmen gut mit dem berechneten Verlust für N_2 in der thermogravimetrischen Analyse überein. Für das bromierte Derivat konnte wie für das entsprechende Diazoniumsalz keine auswertbare DSC/TGA-Kurve erhalten werden, weshalb keine genauere Aussage zur Zersetzungstemperatur getroffen werden kann. Die Zersetzungstemperaturen scheinen jedoch wie bei den Diazoniumverbindungen mit der Größe der Halogensubstituenten zu steigen.

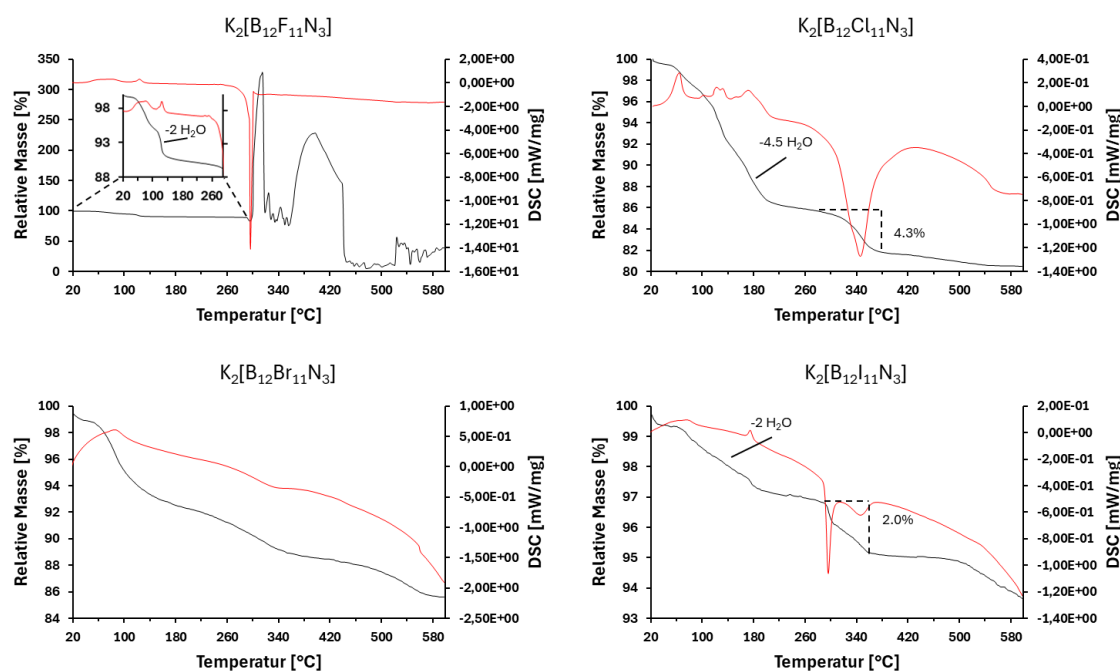


Abbildung 114: Thermogravimetrische Analyse (schwarz) und dynamische Differenzkalorimetrie (rot) von $K_2[B_{12}X_{11}N_3]$ ($X = F, Cl, Br, I$) mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} .

Die ESI-Massenspektren der Rückstände aus der thermogravimetrischen Analyse (Abbildung 115) zeigen unterschiedliche Produkte für die verschiedenen halogenierten Cluster. So sind im ESI-Massenspektrum für $K_2[B_{12}F_{11}N_3]$ Signale für das Tetrafluoroboratanion als Ionenpaar mit Natrium und Kalium zu finden. Daneben finden sich Signalsätze bei $m/z = 336.14$ und $m/z = 353.14$, die weder $[B_{12}F_{11}(OH)]^{2-}$ ($m/z = 178.05$), $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ ($m/z = 179.05$), $[B_{12}F_{11}H]^{2-}$ ($m/z = 170.06$), oder dem erwarteten $[B_{12}F_{11}(NH_3)]^-$ ($m/z = 356.13$) und deren Ionenpaaren mit Natrium oder Kalium zugeordnet werden konnten. Im ESI-Massenspektrum des Rückstands von $K_2[B_{12}Cl_{11}N_3]$ sind drei Signale vorhanden, die dem Dianion $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ und den Monoanionen $[B_{12}Cl_{10}(NH_3)(OH)]^-$ und $[B_{12}Cl_{11}(NH_3)]^-$ zugeordnet werden können. Für $K_2[B_{12}Br_{11}N_3]$ zeigten sich im Rückstand die gleichen Reaktionen mit einer unbekannten chlorhaltigen Verunreinigung, die bereits für das Diazoniumsalz $K[B_{12}Br_{11}N_2]$ diskutiert wurden. So können auch im ESI-Massenspektrum des Azids die teilchlorierten Dianionen $[B_{12}Br_{12-y}Cl_y]^{2-}$ ($y = 1-3$) und das perbromierte $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ identifiziert werden. Die Produkte der thermogravimetrischen Analyse von $K_2[B_{12}I_{11}N_3]$ ähneln denen des chlorierten Azids. So finden sich $[B_{12}I_{12}]^{2-}$, das aminierte $[B_{12}I_{11}(NH_3)]^-$ und das hydroxylierte $[B_{12}I_{11}(NH_3)(OH)]^-$.

Die vorhergesagten aminierten Zerfallsprodukte konnten demnach nur für $K_2[B_{12}Cl_{11}N_3]$ und $K_2[B_{12}I_{11}N_3]$ nachgewiesen werden, während $K_2[B_{12}F_{11}N_3]$ ein nicht identifiziertes Produkt und $K_2[B_{12}Br_{11}N_3]$ Nebenreaktionen mit einer Verunreinigung zeigten.

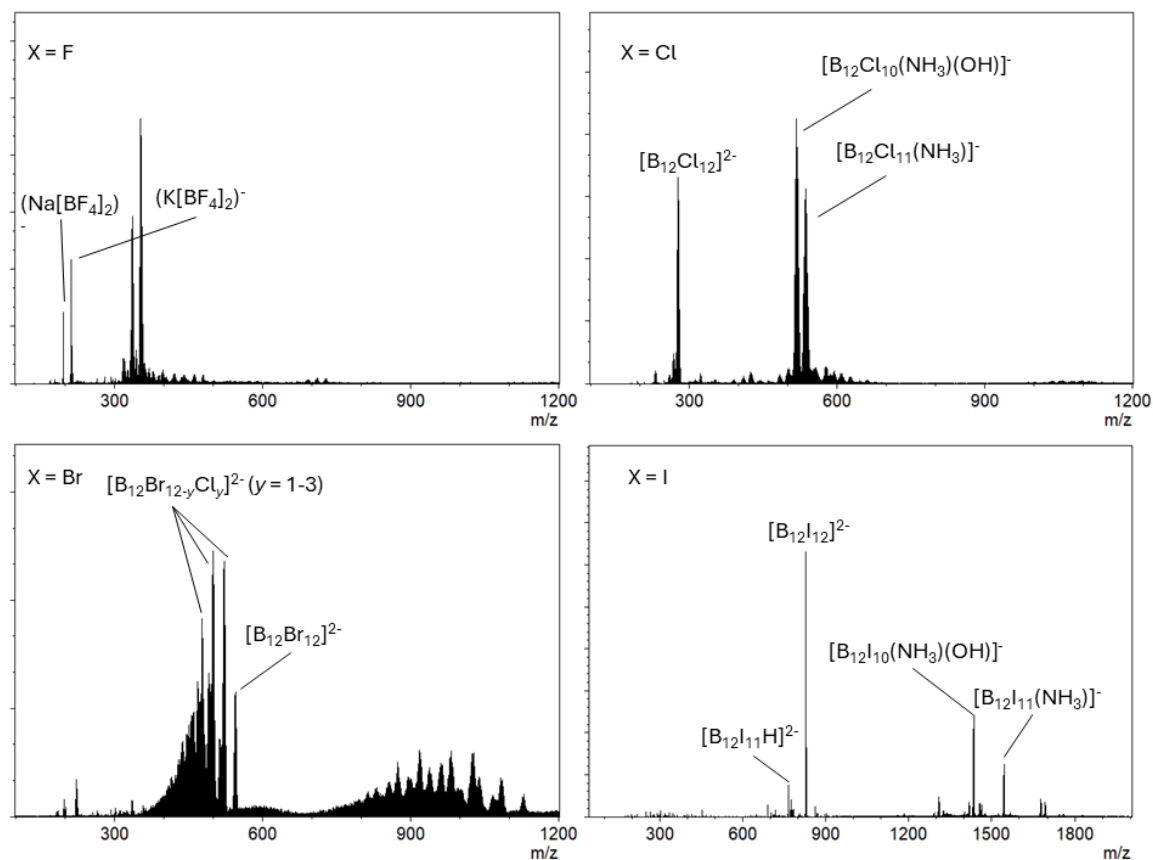


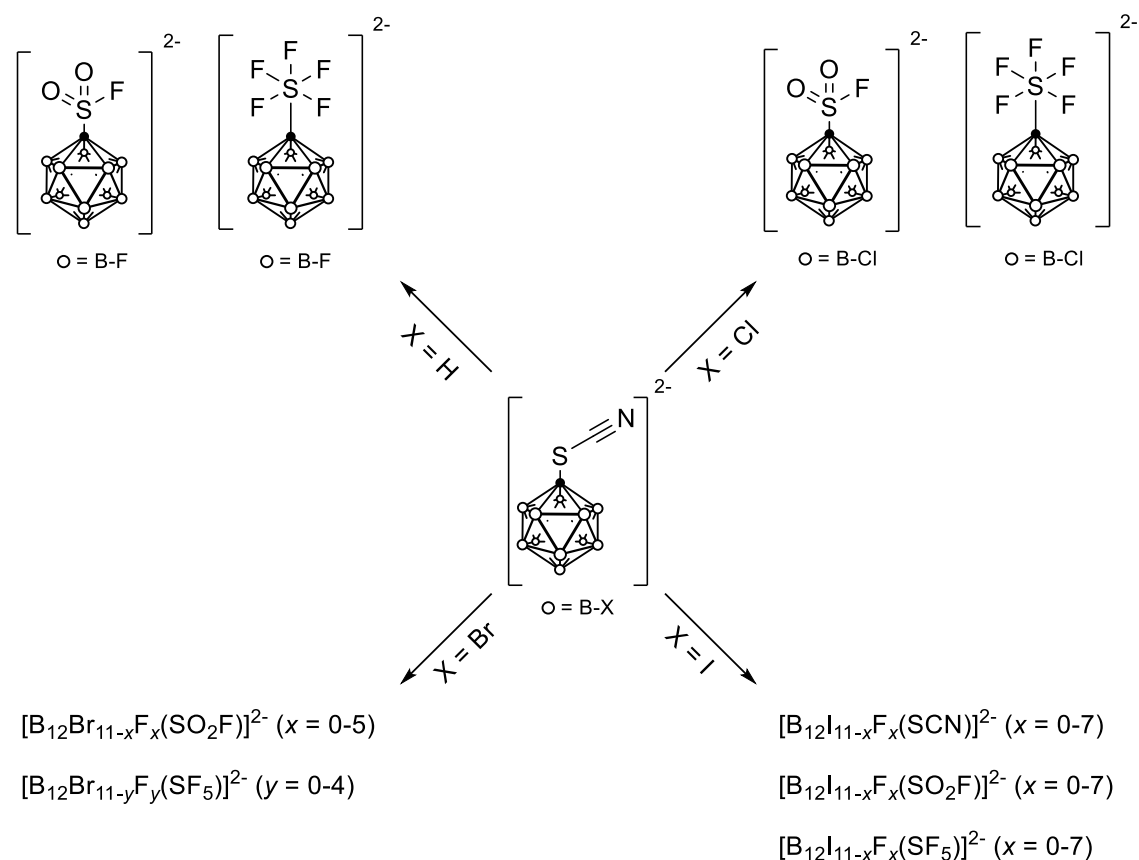
Abbildung 115: ESI-Massenspektren (negativer Modus) der Rückstände aus der thermogravimetrischen Analyse von $K_2[B_{12}X_{11}N_3]$ ($X = F, Cl, Br, I$).

7 Zusammenfassung und Ausblick

Funktionalisierte *closo*-Dodecaborate finden unter anderem Anwendung in der Forschung zu medizinischen Zwecken, Energiespeicherung in Form von Festphasenbatterien und Wasserstoffspeichern, reaktiven Kationen und Katalysatoren. Dabei können die erwünschten Eigenschaften über die Funktionalisierung gesteuert werden. Obwohl bereits funktionalisierte *closo*-Dodecaborate mit Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor-, Schwefel-, Arsen- und Selensubstituenten beschrieben wurden, kann die Entwicklung reaktiver Funktionen das Feld der Substituenten und damit auch der Anwendungen erweitern. Daher war das Ziel dieser Arbeit genau diese Einführung von Funktionalitäten, die eine Vielzahl an Folgereaktionen ermöglichen sollen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die oxidative Fluorierung des thiocyanatsubstituierten $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ mit Fluorgas beschrieben. Dabei konnten bisher an *closo*-Dodecaboraten unbekannte Substituenten erhalten werden. Schema 25 gibt eine Übersicht der identifizierten Produkte dieser oxidativen Fluorierungsreaktionen. Unterschiedliche Substituenten und Reaktionsbedingungen führten dabei zu verschiedenen Produkten. Für wasserstoff- und chlorsubstituierte thiocyanisierte *closo*-Dodecaborate konnte unter wasserfreien Bedingungen eine Oxidation zum entsprechenden Schwefelpentafluorid beobachtet werden, während die Zugabe von Wasser zur Bildung einer Sulfonylfluoridgruppe führte. Das hydrierte *closo*-Dodecaborat wurde bei der Reaktion zusätzlich undecafluoriert. Für $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ konnte ein partieller Austausch der Brom- durch Fluorsubstituenten festgestellt werden, wobei die oxidative Fluorierung des Thiocyanats weiterhin vollständig ablief. Auch $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]^{2-}$ zeigte während der Reaktion mit Fluor einen Halogenaustausch, die oxidative Fluorierung des Thiocyanats verlief in diesem Fall jedoch nicht vollständig, wodurch ein Gemisch teilfluorierter Cluster mit Thiocyanat-, Sulfonylfluorid- und Schwefelpentafluoridgruppen nachgewiesen werden konnte. Thermogravimetrische Analysen der als Reinstoffe erhaltenen Produkte konnten durch Kopplung mit einem Gasphaseninfrarotspektrometer zeigen, dass eine thermische Zersetzung der Sulfonylfluorid- und Schwefelpentafluoridgruppen stattfindet. Während die Freisetzung von SO_2 aus $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ direkt schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden konnte, wurde für $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$ die Bildung von SF_4 nur indirekt durch Schwingungen der Hydrolyseprodukte beobachtet. Bei höheren Temperaturen erfolgt

die Zersetzung des Clusters unter Bildung von HF im Fall von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ und $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$, oder HCl bei $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$.



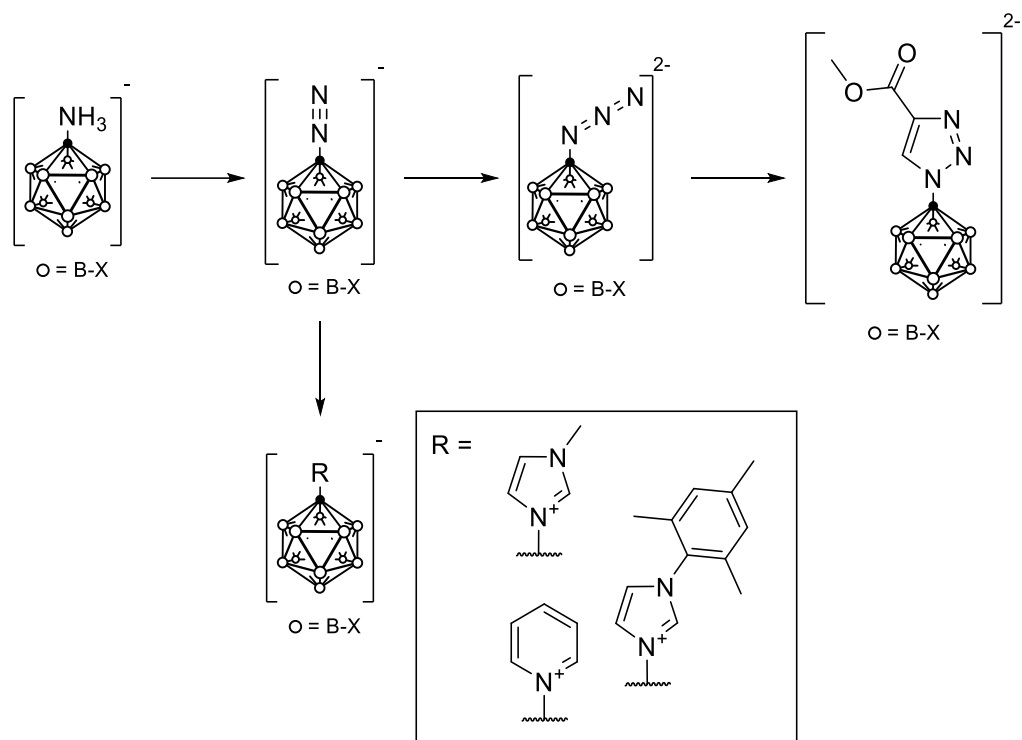
Schema 25: Übersicht der identifizierten Produkte der oxidativen Fluorierung mit F_2/N_2 .

Der zweite Teil der Arbeit befasste sich mit der Synthese und Charakterisierung diazoniumsubstituierter *closo*-Dodecaborate, sowie der Untersuchung möglicher Folgereaktionen und deren Produkte. Eine Übersicht über die isolierten Verbindungen ist in Schema 26 gegeben. Während eine Diazotierung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^-$ erfolglos verlief, konnten mit den halogenierten Analoga $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{NH}_3]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) erstmals diazoniumsubstituierte *closo*-Dodecaborate in hoher Ausbeute und Reinheit nasschemisch erhalten werden. Die synthetisierten *closo*-Dodecaborate zeigten im Vergleich zu organischen Diazoniumverbindungen eine geringere Empfindlichkeit, was sich durch thermogravimetrische und differentialkalorimetrische Analysen bestätigen ließ.

Untersuchungen zu möglichen Folgereaktionen führten zu *closo*-Dodecaboraten mit *N*-heteroaromatischen, sowie Azidsubstituenten. Als *N*-Heteroaromaten konnten Pyridin und Imidazole durch Substitution erstmals an halogenierten *closo*-Dodecaboraten in

quantitativen Ausbeuten synthetisiert werden, eine Reaktion die bisher nur als palladiumkatalysierte Kupplung mit dem monoiodierten $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$ beschrieben war. Da auch die sterisch anspruchsvolle Mesitylgruppe keinen Einfluss auf die Reaktion zu haben scheint, wäre auch die Substitution noch größerer Gruppen denkbar, was eine Kombination der klassischen organischen und der Borclusterchemie ermöglichen würde. Die azidsubstituierten Cluster $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{N}_3]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden durch Umsetzung mit Kaliumazid in guten Ausbeuten erhalten. Auch dieser Substituent war bisher lediglich für das monoiodierte $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}]^{2-}$ durch eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung beschrieben, nicht jedoch für halogenierte *closo*-Dodecaborate. Ähnlich wie die diazoniumsubstituierten Cluster zeigten die Azide eine geringere Empfindlichkeit als vergleichbare Phenylazide. Als Folgereaktion konnte eine kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition durchgeführt werden, welche analog zu organischen Aziden ein 1-4-substituiertes 1,2,3-Triazol ergab. Diese Gruppe war für halogenierte *closo*-Dodecaborate noch nicht beschrieben und bildet einen vielseitigen Ausgangspunkt für weitere Reaktionen, um *closo*-Dodecaborate in organische Verbindungen einzuführen.

Um den Mechanismus der Diazonium- und Azidbildung nachvollziehen zu können, wurden Diazotierungen mit isotope markiertem Nitrit durchgeführt und mittels IR- und ^{15}N -NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit des Mechanismus von der Größe der Borclustersubstituenten. Während das iodierte $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$ terminal markiert wurde, zeigte das kleinere $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ eine Markierung beider Stickstoffpositionen. Die anschließende Reaktion mit Kaliumazid zeigte durch den Erhalt der markierten Stickstoffe, dass sich ein fünfgliedriger offenkettiger oder zyklischer Übergangszustand bildet, aus dem molekularer Stickstoff eliminiert wird.



Schema 26: Übersicht der erhaltenen diazonium- und azidsubstituierten *closo*-Dodecaborate und ihre Folgereaktionen (X = F, Cl, Br, I).

Die diazonium- und azidsubstituierten *closo*-Dodecaborate können zukünftig weiter auf ihre Reaktivität untersucht werden. Die in der Arbeit diskutierten Ergebnisse zeigen bereits Unterschiede und Gemeinsamkeiten im Reaktionsverhalten zwischen den entsprechenden organischen und Borclusterverbindungen auf, die volle Reaktivität der diazonium- und azidsubstituierten *closo*-Dodecaborate ist jedoch nicht ausgeschöpft. Wie in Kapitel 4.1 für organische Verbindungen beschrieben, können weitere Versuche zu Kupplungsreaktionen durchgeführt werden. Neben Versuchen zu Azokupplungen wären für eine B-C-Bindungsknüpfung vor allem Reaktionen wie die Gomberg-Bachmann-Reaktion, die Meerwein-Arylierung, oder palladiumkatalysierte Kupplungen nach dem Schema einer Heck-Matsuda-Reaktion von Interesse. Auch elektro- und photochemische Versuche könnten die Bandbreite verfügbarer substituierter *closo*-Dodecaborate stark vergrößern, womit die Möglichkeit geschaffen werden könnte diese Anionen nach Bedarf in ihren Eigenschaften anzupassen. Zur Erprobung photochemischer Reaktionen wurden UV-VIS-Spektren der Anionen $[B_{12}X_{11}Y]^{-2-}$ (X = F, Cl, Br, I; Y = N₂, N₃) aufgenommen, wobei die Diazoniumsalze eine Absorption zeigten (Abbildung 116). Für das fluoridierte und chlorierte Derivat liegt das Absorptionsmaximum mit 242 nm (K[B₁₂F₁₁N₂]) und 251 nm (K[B₁₂Cl₁₁N₂]) in guter Übereinstimmung mit der Emission einer Quecksilberdampf Lampe im UV-C-Bereich, was eine Anregung ermöglichen könnte.

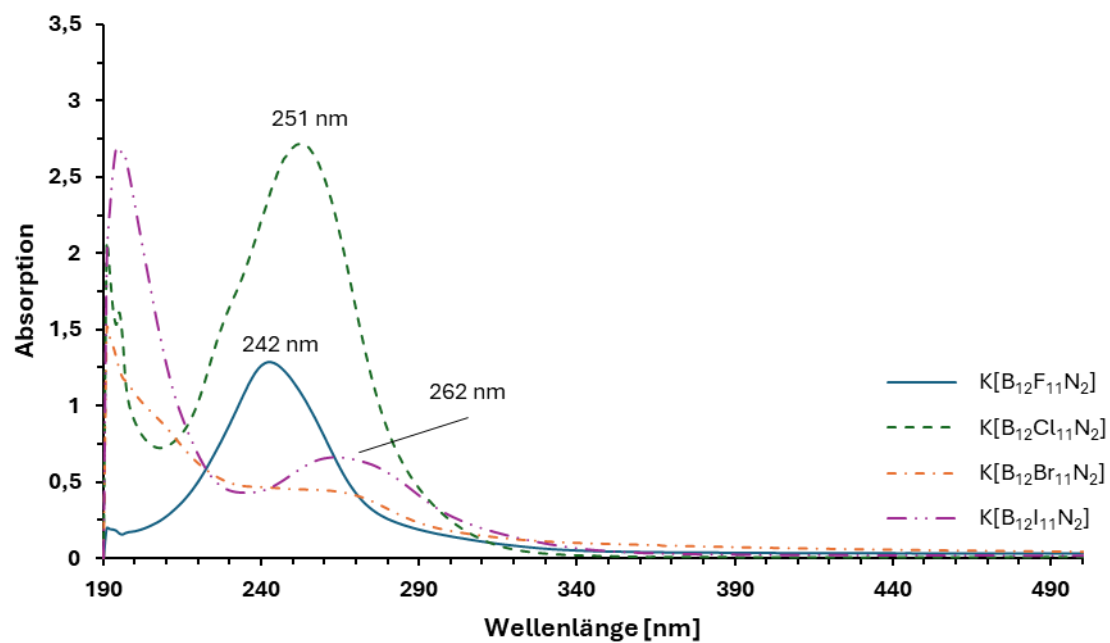


Abbildung 116: UV/VIS-Spektrum von $K[B_{12}X_{11}N_2]$ ($X = F, Cl, Br, I$) in Acetonitril.

8 Experimenteller Teil

8.1 Arbeitstechniken

Alle Reaktionsgefäße aus Glas wurden vor Reaktionsbeginn am Ölpumpenvakuum evakuiert und mit Hilfe eines Heißluftgebläses ausgeheizt. Die Reaktionsgefäße wurden mehrmals mit Schutzgas gefüllt und wieder evakuiert. Feststoffe wurden unter Stickstoff-Gegenstrom eingebracht und Flüssigkeiten mit Hilfe von Einwegspritzen mit Stahlkanülen zur Reaktionslösung gegeben oder über die Vakuumlinie in die Reaktionsgefäße einkondensiert. Reaktionen mit Fluorgas wurden in PFA-Gefäßen durchgeführt, welche vor Verwendung bei 110 °C getrocknet wurden. Die PFA-Gefäße wurden vor und nach der Reaktion für 30 Min mit Stickstoff (110 sccm) durchspült. Die Reaktionen zur Diazotierung wurden in verschließbaren Glaskolben mit J. Young-Hähnen durchgeführt. Während der Reaktion wurde ein Berstschild (Acrylglas, 1 cm Dicke) verwendet. Luftempfindliche und stark hygroskopische Proben wurden in einer Glovebox ($O_2 > 1$ ppm, $H_2O > 1$ ppm, N_2 -Atmosphäre) gelagert.

8.2 Verwendete Chemikalien

1-Methylimidazol (Merck), Acetonitril (Fisher), Cs[OH] (Acros), CuI (Merck), Diethylether (Fisher), Ethylacetat (Fisher), F_2/N_2 (20:80, Solvay), $HCl_{(aq)}$ (37 % in H_2O , Acros), $K_2[CO_3]$ (Grüssing), KF (Merck), KI (VWR), KN_3 (Acros), $K[NO_2]$ (Fluka), Methylpropiolat (Alfa Aesar), $Na[NO_2]$ (95 % ^{15}N -markiert, Sigma Aldrich), $[PPh_4]Cl$ (abcr), Pyrazin (Merck) und Pyridin (Fisher) wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Acetonitril für wasserfreie Reaktionen wurde mit Molsieb (3 Å, Carl Roth) getrocknet. 1-Mesitylimidazol, $K_2[B_{12}H_{12}]$,^[9] $Cs_2[B_{12}H_{11}SCN]$,^[105] $Cs_2[B_{12}Cl_{11}SCN]$, $Cs_2[B_{12}Br_{11}SCN]$, $Cs_2[B_{12}I_{11}SCN]$,^[220] $K[B_{12}H_{11}NH_3]$,^[112] $K[B_{12}F_{11}NH_3]$,^[48] $K[B_{12}Cl_{11}NH_3]$,^[49] $K[B_{12}Br_{11}NH_3]$ ^[50] und $K[B_{12}I_{11}NH_3]$ ^[50] wurden nach bereits bekannten Vorschriften hergestellt.

8.3 Verwendete Geräte

NMR-Spektroskopie: Kernspinresonanzmessungen wurden von internen Mitarbeitern an Bruker Avance III 600 und Bruker Avance 400 NMR-Spektrometern mit 5 mm Breitband-Invers Messkopf mit automatischer Frequenzabstimmung, 5 mm QNP Messkopf (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P) und 5mm Breitband-Invers-Messkopf durchgeführt. Ein Teil der Messungen wurde von Dr. Harald Scherer an der Universität Freiburg an Bruker Avance II WB 400 und Bruker Avance III HD 300 NMR-Spektrometern mit 5 mm TBI Messkopf und 5 mm ATM BBFO Messkopf durchgeführt. Tabelle 15 gibt eine Übersicht über die Frequenzen der Geräte und verwendete Standards.

Tabelle 15: Resonanzfrequenzen und Referenzsubstanzen der eingesetzten Spektrometer.

Gerät	Kern	Frequenz [MHz]	Referenz
Bruker Avance III 600	^1H	600.13	TMS
	^{11}B	192.55	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$
	^{13}C	150.90	TMS
Bruker Avance 400	^1H	400.13	TMS
	^{11}B	128.38	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$
	^{13}C	100.61	TMS
	^{19}F	376.5	CFCl_3
Bruker Avance II WB 400	^1H	400.13	TMS
	^{11}B	128.38	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$
	^{13}C	100.61	TMS
	^{14}N	28.91	NH_3
	^{15}N	40.56	NH_3
	^{19}F	376.5	CFCl_3
Bruker Avance III HD 300	^1H	300.13	TMS
	^{11}B	96.29	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$
	^{13}C	75.47	TMS
	^{14}N	21.69	NH_3
	^{15}N	30.42	NH_3
	^{19}F	282.40	CFCl_3

Massenspektrometrie: Massenspektrometrische Messungen wurden von internen Mitarbeitern an einem Bruker Daltonics micrOTOF mit Agilent 1100 Serie Flüssigkeitschromatograph und direkter Einspritzung durchgeführt. Die Proben wurden in Acetonitril gelöst.

IR- und Ramanspektroskopie: Infrarotspektren unter inerten Bedingungen wurden unter Stickstoffatmosphäre an einem Bruker Alpha FT-IR Spektrometer mit Diamant ATR-Einheit aufgenommen. Infrarotspektren unter nicht inerten Bedingungen wurden an einem Bruker Vertex 70 FT-IR Spektrometer mit Diamant ATR-Einheit aufgenommen. Alle Infrarotspektren wurden im Bereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Theoretische Berechnungen der Infrarotspektren wurden mit dem Programmpaket Gaussian16^[221] durchgeführt. Dazu wurden das Funktional PBE0^[222] und der Basissatz def2-TZVPP^[223] verwendet, welche im Programmpaket enthalten waren.

Ramanspektren wurden in verschlossenen Kapillaren an einem Bruker MultiRam Spektrometer im Bereich von $3600\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

DSC/TGA-Analysen: Simultane thermische Analysen wurden von Dr. Björn Beele an einem Netzsch STA 449 F5 Jupiter DSC/TG-Thermoanalysegerät durchgeführt. Die Proben wurden in 0.085 ml Aluminiumtiegel eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Temperaturbereiche und Heizraten sind in den jeweiligen Ergebnissen aufgeführt.

Zur Untersuchung der gasförmigen Zerfallsprodukte wurden zeitaufgelöste TGA/DSC-FT-IR-Analysen durch Dr. Marc Nierstenhöfer an einem Mettler Toledo TGA/DSC 1 System mit einem Mettler Toledo GasController GC 200 durchgeführt. Die entstehenden Gase wurden über eine beheizte Transferverbindung in ein Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR-Gasphasenspektrometer geleitet. Die Proben wurden in 0.040 ml Keramiktiegel eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Temperaturbereiche und Heizraten sind in den jeweiligen Ergebnissen aufgeführt.

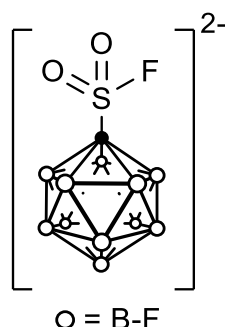
Röntgendiffraktometrie: Versuche zur Einkristallstrukturbestimmung wurden an einem Oxford Diffraction Gemini-E-Ultra-Diffraktometer mit einem $2\text{ K} \times 2\text{ K}$ EOS CCD Detektor, Vier-Kreis-Kappa-Goniometer und $\text{MoK}\alpha$ Röntgenröhre durchgeführt. Kristalle wurden unter 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropen (Fomblin YR-1800) in einen Cryoloop aufgenommen und bei 150 K gemessen. Die Datenreduktion wurde mit CrysAlisPro^[224] durchgeführt. Die Strukturen wurden mit SHELXT^[225] gelöst und mit ShelXL^[226] nach der

Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Olex2^[227] wurde zur Lösung und Verfeinerung der Strukturen verwendet. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und durch thermische Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

UV/VIS-Spektroskopie: UV-VIS-Spektren wurden an einem Agilent Cary 8454 UV/VIS Spektrophotometer mit Deuterium- (UV) und Wolframlampe (VIS) im Wellenlängenbereich von 200-1000 nm vermessen. Die Proben wurden in Acetonitril gelöst und in Quarzküvetten (1 cm) überführt.

8.4 Synthesen mit schwefelsubstituierten *closo*-Dodecaboraten

8.4.1 Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$



$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ (1.50 g, 3.23 mmol, 1 Äq.) und KF (3.38 g, 58.14 mmol, 18 Äq.) wurden in 1:1 H_2O /Acetonitril (100 ml) in einem PFA-Rundkolben gelöst. Der Kolben wurde mit einem Einlass und einem Auslass für einen Gasanschluss versehen und 30 Minuten mit N_2 gespült. Mit einer Flussgeschwindigkeit von 100 sccm wurde ein 20:80 F_2/N_2 -Gemisch durch die Reaktionslösung geleitet, bis kein Fluorgas mehr verbraucht wurde (Kontrolle über wässrige KI-Lösung am Gasauslass). Nach 7 h wurde der Kolben für 30 Minuten mit N_2 gespült, um restliches Fluorgas zu entfernen. Die gelbe Reaktionslösung wurde mit wässriger K_2CO_3 -Lösung neutralisiert, bis sich zwei Phasen bildeten. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, um $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ (1.61 g, 2.57 mmol, 80 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

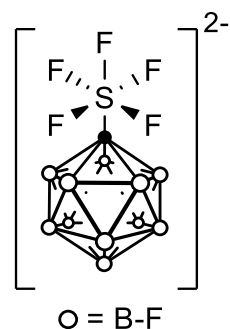
^{11}B NMR (192.59 MHz, CD_3CN): $\delta = -11.7$ (s, 1B, *B1/B12*), -16.2 (s, 10B, *B2-11*), -35.5 (s, 1B, *B1/B12*).

^{19}F NMR (376.54 MHz, CD_3CN): $\delta = -256.7$ (m, 1F, *B12-F*), -261.0 (m, 5F, (*B2-6*)-*F*/(*B7-11*)-*F*), -267.6 (m, 5F, (*B2-6*)-*F*/(*B7-11*)-*F*).

ESI-MS [*m/z*]: gefunden = 211.01 (ber. = 211.03; $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$), 445.01 (ber. = 445.05; $[\text{Na}(\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F}))^-]$), 524.14 (ber. = 524.19; $[(\text{Et}_3\text{NH})(\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F}))^-]$).

IR (Diamant ATR, $[\text{cm}^{-1}]$) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$: $\tilde{\nu} = 1832$ (w), 1647 (w), 1616 (w), 1367 (m, S=O), 1223 (m, B-F), 1105 (w), 1039 (m, B-S), 724 (s, B-F), 617 (m), 604 (w), 580 (w), 533 (w), 521 (m), 482 (s).

8.4.2 Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$



$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ (1.50 g, 3.23 mmol, 1 Äq.) und KF (3.38 g, 58.14 mmol, 18 Äq.) wurden in wasserfreiem Acetonitril (100 ml) in einem PFA-Rundkolben gelöst. Der Kolben wurde mit einem Einlass und einem Auslass für einen Gasanschluss versehen und 30 Minuten mit N_2 gespült. Mit einer Flussgeschwindigkeit von 100 sccm wurde ein 20:80 F_2/N_2 -Gemisch durch die Reaktionslösung geleitet, bis kein Fluorgas mehr verbraucht wurde (Kontrolle über wässrige KI-Lösung am Gasauslass). Nach 7 h wurde der Kolben für 30 Minuten mit N_2 gespült, um restliches Fluorgas zu entfernen. Die gelbe Reaktionslösung wurde mit wässriger K_2CO_3 -Lösung neutralisiert, bis sich zwei Phasen bildeten. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, um ein Gemisch aus $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ und $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$ zu erhalten. Das Gemisch wurde in 1 M CsOH (10 ml) gelöst, für 6 h bei 40 °C gerührt und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und das Lösungsmittel

unter reduziertem Druck entfernt, um $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$ (0.50 g, 0.69 mmol, 21 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

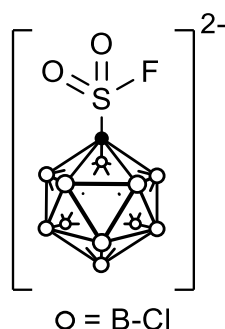
^{11}B NMR (128.38 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -11.7$ (s, 1B, *B1/B12*), -16.3 (s, 10B, *B2-11*), -35.5 (s, 1B, *B1/B12*).

^{19}F NMR (376.54 MHz, CD_3CN): $\delta = 98.7$ (quin, 1F, *SF₅ ax.*), 88.5 (m, 4F, *SF₅ äq.*), -256.0 (m, 1F, *B12-F*), -260.3 (m, 5F, *(B2-6)-F/(B7-11)-F*), -267.0 (m, 5F, *(B2-6)-F/(B7-11)-F*).

ESI-MS [*m/z*]: gefunden = 179.04 (ber. = 179.05; $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$), 233.02 (ber. = 233.03; $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$), 489.01 (ber. = 489.06; $[\text{Na}(\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5))]$).

IR (Diamant ATR, [cm^{-1}]) of $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$: $\tilde{\nu} = 1634$ (m), 1614 (m), 1526 (w), 1417 (w), 1318 (w), 1217 (s, B-F), 1148 (m), 1083 (w), 1064 (m, B-S), 1013 (w), 809 (m, S-F), 766 (w), 718 (s, B-F), 658 (w), 610 (m), 607 (m), 588 (w), 512 (w), 480 (w).

8.4.3 Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$



$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]$ (1.01 g, 1.20 mmol, 1 Äq.) und KF (0.42 g, 7.20 mmol, 6 Äq.) wurden in 1:1 H_2O /Acetonitril (100 ml) in einem PFA-Rundkolben gelöst. Der Kolben wurde mit einem Einlass und einem Auslass für einen Gasanschluss versehen und 30 Minuten mit N_2 gespült. Mit einer Flussgeschwindigkeit von 100 sccm wurde ein 20:80 F_2/N_2 -Gemisch durch die Reaktionslösung geleitet, bis kein Fluorgas mehr verbraucht wurde (Kontrolle über wässrige KI-Lösung am Gasauslass). Nach 30 Minuten wurde der Kolben für 30 Minuten mit N_2 gespült, um restliches Fluorgas zu entfernen. Die gelbe Reaktionslösung wurde mit wässriger K_2CO_3 -Lösung neutralisiert, bis sich zwei Phasen bildeten. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck

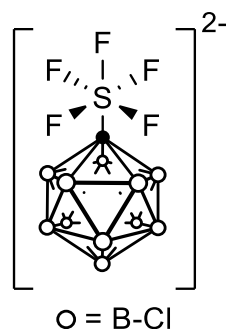
entfernt, um $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ (0.81 g, 0.93 mmol, 78 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

^{11}B NMR (128.38 MHz, CD_3CN): $\delta = -8.3$ (s, 1B, *B1/B12*), -11.1 (s, 5B, 6 *B2-/B7-11*), -12.9 (s, 5B, *B2-6/B7-11*), -19.3 (s, 1B, *B1/B12*).

ESI-MS [*m/z*]: gefunden = 301.38 (ber. = 301.37; $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$), 734.67 (ber. = 734.64; $[\text{Cs}(\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F}))^-]$).

IR (diamond ATR, [cm^{-1}]) of $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$: $\tilde{\nu} = 1689$ (w), 1365 (m, S=O), 1232 (w), 1194 (m, S=O), 1026 (s, B-Cl), 948 (w), 788 (w), 754 (w, S-F), 717 (w), 633 (w), 610 (m), 602 (m), 592 (w), 541 (s), 500 (s), 488 (m), 465 (w), 419 (w).

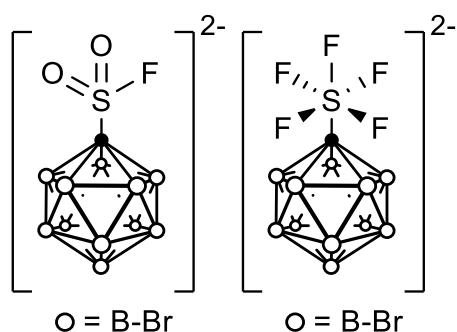
8.4.4 Synthese und Versuche zur Isolierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5)]$



$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SCN})]$ (1.01 g, 1.20 mmol, 1 Äq.) und KF (172.64 mg, 3.00 mmol, 6 Äq.) wurden in wasserfreiem Acetonitril (100 ml) in einem PFA-Rundkolben gelöst. Der Kolben wurde mit einem Einlass und einem Auslass für einen Gasanschluss versehen und 30 Minuten mit N_2 gespült. Mit einer Flussgeschwindigkeit von 100 sccm wurde ein 20:80 F_2/N_2 -Gemisch durch die Reaktionslösung geleitet, bis kein Fluorgas mehr verbraucht wurde (Kontrolle über wässrige KI-Lösung am Gasauslass). Nach 30 Minuten wurde der Kolben für 30 Minuten mit N_2 gespült, um restliches Fluorgas zu entfernen. Die gelbe Reaktionslösung wurde mit wässriger K_2CO_3 -Lösung neutralisiert, bis sich zwei Phasen bildeten. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, um ein Gemisch aus $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ und $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5)]$ zu erhalten, welches nicht voneinander getrennt werden konnte.

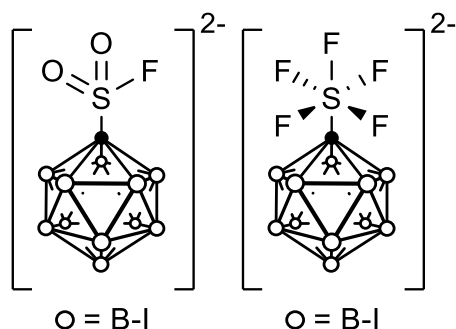
ESI-MS $[m/z]$: gefunden = 269.39 (ber. = 269.38; $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{F}]^{2-}$), 292.89 (ber. = 292.88; $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{10}\text{F}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$), 300.88 (ber. = 300.87; $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$), 322.87 (ber. = 322.87; $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$), 561.77 (ber. = 561.76; $[\text{Na}(\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{F})]^-$), 608.77 (ber. = 608.75; $[\text{Na}(\text{B}_{12}\text{Cl}_{10}\text{F}(\text{SO}_2\text{F}))]^-$), 625.73 (ber. = 625.72; $[\text{Na}(\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F}))]^-$), 669.73 (ber. = 669.72; $[\text{Na}(\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5))]^-$), 734.66 (ber. = 734.64; $[\text{Cs}(\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F}))]^-$), 779.66 (ber. = 779.64; $[\text{Cs}(\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5))]^-$).

8.4.5 Versuche zur Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ und $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SF}_5)]$



$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SCN})]$ (0.66 g, 0.5 mmol, 1 Äq.) und KF (172.64 mg, 3.0 mmol, 6 Äq.) wurden in wasserfreiem Acetonitril (100 ml) in einem PFA-Rundkolben gelöst. Der Kolben wurde mit einem Einlass und einem Auslass für einen Gasanschluss versehen und 30 Minuten mit N_2 gespült. Mit einer Flussgeschwindigkeit von 100 sccm wurde ein 20:80 F_2/N_2 -Gemisch durch die Reaktionslösung geleitet, bis kein Fluorgas mehr verbraucht wurde (Kontrolle über wässrige KI-Lösung am Gasauslass). Nach 20 Minuten wurde der Kolben für 30 Minuten mit N_2 gespült, um restliches Fluorgas zu entfernen. Die gelbe Reaktionslösung wurde mit wässriger K_2CO_3 -Lösung neutralisiert, bis sich zwei Phasen bildeten. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, um ein Gemisch aus $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11-x}\text{F}_x(\text{SO}_2\text{F})]$ ($x = 0-5$) und $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11-y}\text{F}_y(\text{SF}_5)]$ ($y = 0-4$) zu erhalten, welches nicht voneinander getrennt werden konnte.

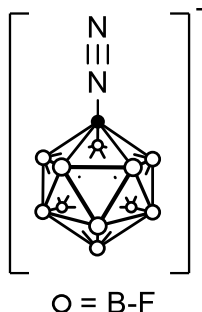
8.4.6 Versuche zur Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ und $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SF}_5)]$



$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]$ (1.07 g, 0.58 mmol, 1 Äq.) und KF (201.66 mg, 3.47 mmol, 6 Äq.) wurden in wasserfreiem Acetonitril (100 ml) in einem PFA-Rundkolben gelöst. Der Kolben wurde mit einem Einlass und einem Auslass für einen Gasanschluss versehen und 30 Minuten mit N_2 gespült. Mit einer Flussgeschwindigkeit von 100 sccm wurde ein 20:80 F_2/N_2 -Gemisch durch die Reaktionslösung geleitet, bis kein Fluorgas mehr verbraucht wurde (Kontrolle über wässrige KI-Lösung am Gasauslass). Nach 30 Minuten wurde der Kolben für 30 Minuten mit N_2 gespült, um restliches Fluorgas zu entfernen. Die gelbe Reaktionslösung wurde mit wässriger K_2CO_3 -Lösung neutralisiert, bis sich zwei Phasen bildeten. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, um ein Gemisch aus $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11-x}\text{F}_x(\text{SCN})]$ ($x = 0-7$), $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11-x}\text{F}_x(\text{SO}_2\text{F})]$ ($x = 0-7$) und $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11-x}\text{F}_x(\text{SF}_5)]$ ($x = 0-7$) zu erhalten, welches nicht voneinander getrennt werden konnte.

8.5 Synthesen mit stickstoffsubstituierten *closo*-Dodecaboraten

8.5.1 Synthese von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$



Zu einer Lösung von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{NH}_3]$ (394.8 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) in 5 ml Wasser wurden 2 ml einer 1 M HCl-Lösung zugetropft. Nach 10 Minuten wurde bei 0 °C $\text{K}[\text{NO}_2]$ (425.5 mg, 5.00 mmol, 5.0 Äq.) in 1 ml Wasser langsam zugetropft. Nach 6 h wurde die Lösung mit EtOAc extrahiert, die organischen Phasen getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, um $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ (292 mg, 0.72 mmol, 72 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

Das ^{15}N -markierte Diazoniumsalz wurde analog mit $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ synthetisiert.

^{11}B -NMR (128.38 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -10.0$ (s, 1B, *B1/B12*), -15.7 (s, 10B, *B2-11*), -40.1 (s, 1B, *B1/B12*).

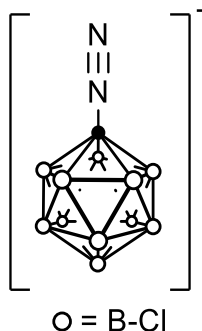
^{19}F -NMR (376.41 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -247.1$ (q, $^1J_{\text{BF}} = 64$ Hz, 1F), -258.6 (m, 5F), -266.2 (m, 5F).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 367.11 (ber. = 367.11 $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$).

IR (Diamant-ATR) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2304$ (s, ν ($-\text{N}\equiv\text{N}$)), 1229 (m, ν ($-\text{B}-\text{F}$)), 753 (w), 728 (m, ν ($-\text{B}-\text{F}$)).

Raman [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2309$ (s, ν ($-\text{N}\equiv\text{N}$)), 1039 (m), 690 (w), 459 (w), 437 (m), 420 (m), 398 (m).

8.5.2 Synthese von $K[B_{12}Cl_{11}N_2]$



Zu einer Lösung von $K[B_{12}Cl_{11}NH_3]$ (575.8 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) in 5 ml Wasser wurden 2 ml einer 1 M HCl-Lösung zugetropft. Nach 10 Minuten wurde bei 0 °C $K[NO_2]$ (425.5 mg, 5.00 mmol, 5.0 Äq.) in 1 ml Wasser langsam zugetropft. Nach 6 h wurde die Lösung mit EtOAc extrahiert, die organischen Phasen getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, um $K[B_{12}Cl_{11}N_2]$ (428 mg, 0.73 mmol, 73 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

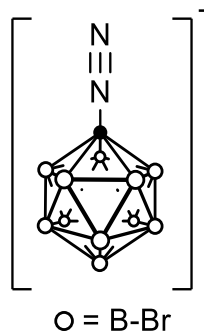
^{11}B -NMR (128.38 MHz, CD_3CN): δ = -6.1 (s, 1B, *B1/B12*), -11.0 (s, 5B, *B2-6/B7-11*), -12.5 (s, 5B, *B2-6/B7-11*), -20.1 (s, 1B, *B1/B12*).

ESI-MS [*m/z*]: gefunden = 547.77 (ber. = 547.77 [$B_{12}Cl_{11}N_2$] $^-$).

IR (Diamant-ATR) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2313 (s, ν (-N≡N)), 987 (w, ν (-B-Cl)), 947 (w), 307 (s), 299 (s, ν (-B-Cl)).

Raman [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2319 (s, ν (-N≡N)), 1030 (w), 991 (w, ν (-B-Cl)), 308 (m), 297 (s, ν (-B-Cl)).

8.5.3 Synthese von $K[B_{12}Br_{11}N_2]$



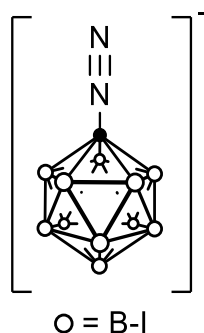
Zu einer Lösung von $K[B_{12}Br_{11}NH_3]$ (461.6 mg, 0.45 mmol, 1.0 Äq.) in 5 ml Wasser/Acetonitril (70:30) wurden 0.9 ml einer 1 M HCl-Lösung zugetropft. Nach 10 Minuten wurde bei 0 °C $K[NO_2]$ (191.5 mg, 2.25 mmol, 5.0 Äq.) in 1 ml Wasser langsam zugetropft. Nach 6 h wurde die Lösung mit EtOAc extrahiert, die organischen Phasen getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, um $K[B_{12}Br_{11}N_2]$ (240 mg, 0.22 mmol, 49 %) als gelben Feststoff zu erhalten.

^{11}B -NMR (128.38 MHz, CD_3CN): δ = -7.1 (s, 1B, *B1/B12*), -11.6 (s, 5B, *B2-6/B7-11*), -13.6 (s, 6B, *B1/12, B2-6/B7-11*).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 1037.26 (ber. = 1037.22 [$B_{12}Br_{11}N_2$] $^-$).

IR (Diamant-ATR) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2313 (w, v (-N≡N)), 1709 (m), 1613 (m), 1373 (m), 1256 (m), 987 (s), 960 (s, v (B-Br)).

8.5.4 Synthese von $K[B_{12}I_{11}N_2]$



Zu einer Lösung von $K[B_{12}I_{11}NH_3]$ (308.5 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äq.) in 5 ml Wasser/Acetonitril (70:30) wurden 0.5 ml einer 1 M HCl-Lösung zugetropft. Nach

10 Minuten wurde bei 0 °C K[NO₂] (212.8 mg, 2.50 mmol, 10.0 Äq.) in 1 ml Wasser langsam zugetropft. Nach 24 h wurde die Lösung mit EtOAc extrahiert, die organischen Phasen getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, um K[B₁₂I₁₁N₂] (291 mg, 0.18 mmol, 73 %) als gelben Feststoff zu erhalten.

Das ¹⁵N-markierte Diazoniumsalz wurde analog mit Na¹⁵NO₂ synthetisiert.

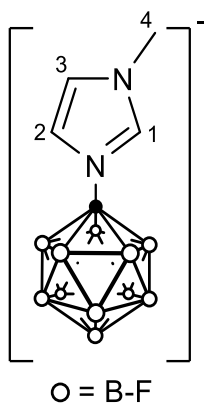
¹¹B-NMR (128.38 MHz, CD₃CN): δ = -7.8 (s, 1B, *B1/B12*), -12.0 (s, 1B, *B1/B12*), -15.4 (s, 5B, *B2-6/B7-11*), -18.5 (s, 5B, *B2-6/B7-11*).

ESI-MS [*m/z*]: gefunden = 1554.07 (ber. = 1554.07 [B₁₂I₁₁N₂]⁻).

IR (Diamant-ATR) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2957 (m), 2376 (w), 2310 (w, ν (-N≡N)), 1704 (m), 1690 (m), 1612 (w), 1366 (m), 1253 (m), 1036 (s, ν (B-I)), 937 (m), 903 (m), 790 (w), 606 (m), 543 (s).

Raman [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 2307 (s, ν (-N≡N)), 1002 (w), 969 (m, ν (B-I)), 264 (m).

8.5.5 Synthese von K[B₁₂F₁₁N₂C₄H₆]



K[B₁₂F₁₁N₂] (50.0 mg, 0.12 mmol) wurde in 0.5 ml 1-Methyl-1*H*-imidazol gelöst und für 4 h bei 50 °C gerührt. 1-Methyl-1*H*-imidazol wurde unter vermindertem Druck entfernt, um K[B₁₂F₁₁N₂C₄H₆] (55 mg, 0.12 mmol, >99 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

¹H-NMR (400.17 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.59 (s, 1H, *H1*), 7.06 (s, 1H, *H3*), 6.96 (s, 1H, *H2*), 3.72 (s, 3H, *H4*).

^{11}B -NMR (128.39 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -13.9$ (s, 1B, *B12*), -16.7 (s, 10B, *B2-11*), -32.0 (s, 1B, *B1*).

^{13}C -NMR (100.63 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 138.4$ (s, *C2*), 128.4 (s, *C3*), 120.7 (s, *C4*), 32.8 (s, *C1*).

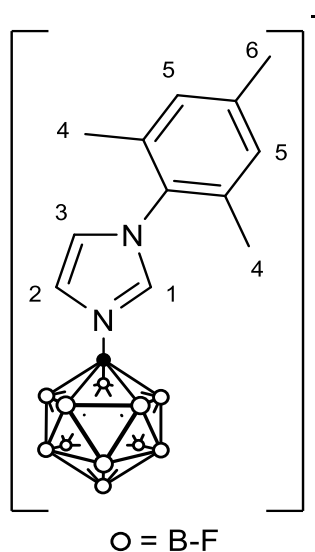
^{14}N -NMR (21.69 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 209.0$ (s, 1N, *N1*), 117.8 (s, 1N, *N2*)

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (376.47 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -260.6$ (s, 1F, *B12-F*), -263.5 (s, 5F, *B2-6-F/B7-11-F*), -269.2 (s, 5F, *B2-6-F/B7-11-F*).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 421.12 (ber. = 421.15 [$\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6$] $^-$).

IR (Diamant-ATR) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 3087$ (v, $\nu\text{C-H}$), 1708 (m), 1587 (w), 1485 (w), 1438 (m), 1365 (w), 1221 (s, $\nu(-\text{B-F})$), 1108 (s), 997 (m), 756 (m), 721 (s, $\nu(-\text{B-F})$), 689 (s), 525 (s).

8.5.6 Synthese von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14}]$



$\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ (50.0 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 1 ml Acetonitril gelöst und es wurde 1-Mesityl-1*H*-imidazol (44.7 mg, 0.24 mmol, 2.0 Äq.) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei 50 °C gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde mit Diethylether gewaschen, um $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14}]$ (67 mg, 0.12 mmol, >99 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

^1H -NMR (400.17 MHz, Aceton- d_6): δ = 8.66 (s, 1H, *H1/H2/H3*), 7.81 (s, 3H, *H5*, *H1/H2/H3*), 7.72 (s, 1H, *H1/H2/H3*), 2.34 (s, 3H, *H6*), 1.99 (s, 6H, *H4*).

^{11}B -NMR (128.39 MHz, Aceton- d_6): δ = -13.8 (s, 1B, *B12*), -16.6 (s, 10B, *B2-11*), -31.8 (s, 1B, *B1*).

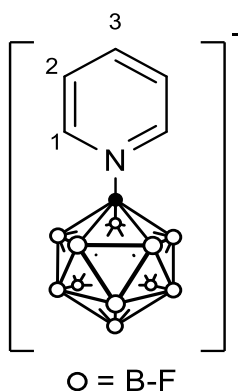
^{14}N -NMR (21.69 MHz, Aceton- d_6): δ = 203.0 (s, 1N, *N1*), 131.1 (s, 1N, *N2*).

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (376.47 MHz, Aceton- d_6): δ = -260.3 (s, 1F, *B12-F*), -263.4 (s, 5F, *B2-6-F/B7-11-F*), -269.5 (s, 5F, *B2-6-F/B7-11-F*).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 525.24 (ber. = 525.22 [$\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14}$]).

IR (Diamant-ATR) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 2978 (m), 2947 (m), 2883 (w), 2739 (w), 2600 (s), 2531 (m), 2497 (s), 2360 (w), 1541 (w), 1475 (s), 1444 (m), 1397 (s), 1384 (m), 1365 (w), 1225 (m, ν (-B-F)), 1172 (s), 1072 (w), 1035 (s), 851 (m), 807 (m), 728 (m), 761 (w), 471 (w), 462 (m).

8.5.7 Synthese von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{NC}_5\text{H}_5]$



$\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ (50.0 mg, 0.12 mmol) wurde in 0.5 ml Pyridin gelöst und für 4 h bei 50 °C gerührt. Pyridin wurde unter vermindertem Druck entfernt, um $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{NC}_5\text{H}_5]$ (54 mg, 0.12 mmol, >99 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

^1H -NMR (400.17 MHz, Aceton- d_6): δ = 8.89 (d, $^1J_{\text{H-H}} = 5.54$ Hz, 2H, *H1*), 8.68 (tt, $J_{\text{H-H}} = 7.88$ Hz, 1.48 Hz, 1H, *H3*), 8.25 (m, 2H, *H2*). ^{11}B -NMR (128.39 MHz, Aceton- d_6): δ = -13.0 (s, 1B, *B12*), -16.5 (s, 10B, *B2-11*), -29.4 (s, 1B, *B1*).

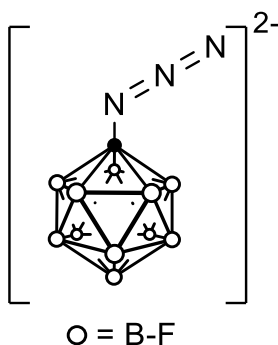
^{13}C -NMR (100.63 MHz, Aceton- d_6): δ = 148.3 (s, *C1*), 145.1 (s, *C3*), 128.1 (s, *C2*).

$^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (376.47 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 258.0$ (s, 1F, B12-*F*), -263.1 (s, 5F, B2-6-*F*/B7-11-*F*), -268.5 (s, 5F, B2-6-*F*/B7-11-*F*).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 418.13 (ber. = 418.14 [$\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{NC}_5\text{H}_5$] $^-$).

IR (Diamant-ATR) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2979$ (m), 2948 (m), 2883 (w), 2739 (w), 2621 (m), 2602 (m), 2531 (w), 2497 (m), 1630 (w), 1541 (w), 1472 (s), 1444 (m), 1397 (s), 1384 (m), 1365 (w), 1225 (s, ν (-B-F)), 1172 (m), 1072 (w), 1035 (s), 851 (w), 807 (m), 727 (s, ν (-B-F)), 710 (m), 682 (w), 462 (m).

8.5.8 Synthese von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$



Zu einer Lösung von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ (1.00 g, 2.46 mmol, 1 Äq.) in 11 ml Acetonitril wurde KN_3 (240.12 mg, 2.95 mmol, 1.2 Äq.) hinzugefügt. Die Suspension wurde 24 h gerührt und überschüssiges KN_3 mittels Filtration entfernt. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingengt, um einen weißen Feststoff zu erhalten. Der Feststoff wurde in Wasser gelöst und mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden gesammelt, getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, um $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$ (1.00 g, 2.18 mmol, 88 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

Die Reaktion des ^{15}N -markierten Azids wurde analog mit ^{15}N -markiertem $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ durchgeführt.

^{11}B -NMR (192.59 MHz, CD_3CN): $\delta = -17.1$ (s, 11B, B1/B12, B2-11), -30.2 (s, 1B, B1/B12).

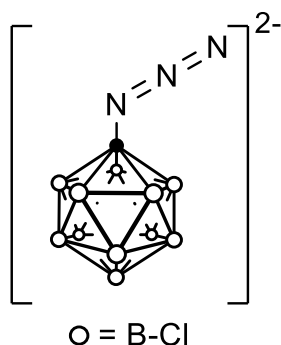
^{14}N -NMR (21.69 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 198.2$ (s, 1N, N2), 125.5 (s, 1N, N3), -6.4 (s, 1N, N1).

^{19}F -NMR (376.42 MHz, CD_3CN): $\delta = -265.3$ (m, 6F), -269.10 (m, 5F).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 190.53 (ber. = 190.56 $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]^{2-}$), 395.11 (ber. = 395.07 $[\text{K}^+(\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{OH})^{2-}]$), 404.05 (ber. = 404.10 $[\text{Na}^+(\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3)^{2-}]$), 420.02 (ber. = 420.07 $[\text{K}^+(\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3)^{2-}]$).

IR (Diamant-ATR) $[\text{cm}^{-1}]$: $\tilde{\nu} = 2149$ (m, $\nu_{\text{as}}(-\text{N}_3)$), 1630 (w, $\nu_{\text{s}}(-\text{N}_3)$), 1349 (m), 1305 (m), 1214 (s, $\nu(\text{B-F})$), 1064 (m), 714 (s, $\nu(\text{B-F})$), 663 (m, $\delta(-\text{N}_3)$).

8.5.9 Synthese von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]$



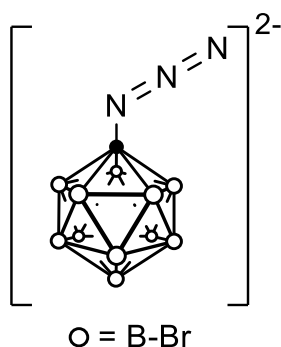
Zu einer Lösung von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]$ (387.31 mg, 0.66 mmol, 1 Äq.) in 7 ml Acetonitril wurde KN_3 (64.08 mg, 0.79 mmol, 1.2 Äq.) hinzugefügt. Die Suspension wurde 24 h gerührt und überschüssiges KN_3 mittels Filtration entfernt. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt, um einen gelben Feststoff zu erhalten. Der Feststoff wurde in Wasser gelöst und mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden gesammelt, getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, um $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]$ (307.17 mg, 0.48 mmol, 73 %) als gelben Feststoff zu erhalten.

^{11}B -NMR (192.59 MHz, CD_3CN): $\delta = -13.0$ (s, 11B, *B2-11*), -14.1 (s, 1B, *B1/B12*), -15.4 (s, 1B, *B1/B12*).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 280.40 (ber. = 280.39 $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]^{2-}$), 584.80 (ber. = 584.77 $[\text{Na}^+(\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3)^{2-}]$).

IR (Diamant-ATR) $[\text{cm}^{-1}]$: $\tilde{\nu} = 2143$ (s, $\nu_{\text{as}}(-\text{N}_3)$), 1695 (m), 1607 (w), 1345 (m, $\nu_{\text{as}}(-\text{N}_3)$), 1031 (s, $\nu(\text{B-Cl})$), 629 (w), 537 (s, $\nu(\text{B-Cl})$), 508 (m, $\delta(-\text{N}_3)$).

8.5.10 Synthese von $K_2[B_{12}Br_{11}N_3]$



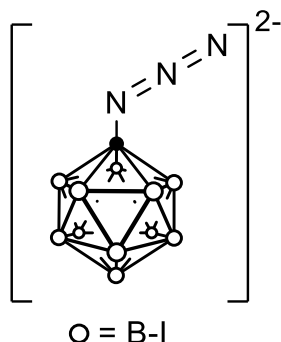
Zu einer Lösung von $K[B_{12}Br_{11}N_2]$ (1.00 g, 0.93 mmol, 1 Äq.) in 12 ml Acetonitril wurde KN_3 (90.53 mg, 1.12 mmol, 1.2 Äq.). Die Suspension wurde 72 h gerührt und überschüssiges KN_3 mittels Filtration entfernt. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingengt, um einen dunklen Feststoff zu erhalten. Der Feststoff wurde in Wasser suspendiert und mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden gesammelt, getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, um $K_2[B_{12}Br_{11}N_3]$ (733.78 mg, 0.65 mmol, 70 %) als braunen Feststoff zu erhalten.

^{11}B -NMR (192.59 MHz, CD_3CN): $\delta = -12.1$ (s, 1B, *B1/B12*), -13.4 (s, 11B, *B1/B12*, *B2-11*).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 525.62 (ber. = 525.61 $[B_{12}Br_{11}N_3]^{2-}$), 1025.26 (ber. = 1025.24 $[B_{12}Br_{11}NH_3]^+$), 1074.23 (ber. = 1074.21 $[Na^+(B_{12}Br_{11}N_3)^{2-}]$), 1090.20 (ber. = 1090.18 $[K^+(B_{12}Br_{11}N_3)^{2-}]$).

IR (Diamant-ATR) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2374$ (w), 2348 (w), 2317 (w), 2197 (w), 2143 (s, $\nu(-N_3)$), 2069 (w), 2047 (w), 2036 (w), 2009 (w), 1976 (w), 1608 (m), 1339 (m), 1308 (m), 1048 (m), 1000 (s), 985 (s, $\nu(B-Br)$), 751 (w), 704 (w), 636 (w), 621 (s), 603 (m), 485 (m), 448 (m).

8.5.11 Synthese von $K_2[B_{12}I_{11}N_3]$



Zu einer Lösung von $K[B_{12}I_{11}N_2]$ (1.48 g, 0.93 mmol, 1 Äq.) in 18 ml Acetonitril wurde KN_3 (90.53 mg, 1.12 mmol, 1.2 Äq.) hinzugefügt. Die Suspension wurde 24 h gerührt und überschüssiges KN_3 mittels Filtration entfernt. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt, um einen weißen Feststoff zu erhalten. Der Feststoff wurde in Wasser suspendiert und mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden gesammelt, getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, um $K_2[B_{12}I_{11}N_3]$ (1.25 g, 0.76 mmol, 82 %) als farblosen Feststoff zu erhalten.

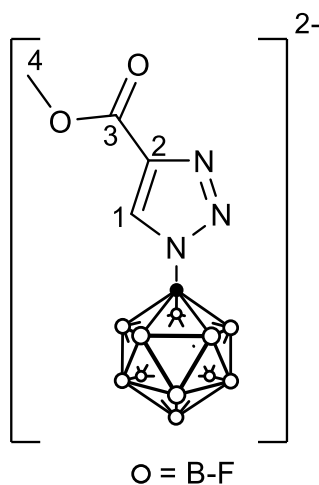
Die Reaktion des ^{15}N -markierten Azids wurde analog mit ^{15}N -markiertem $K[B_{12}I_{11}N_2]$ durchgeführt.

^{11}B -NMR (192.59 MHz, CD_3CN): $\delta = -7.0$ (s, 1B, *B1/B12*), -16.6 (s, 5B, *B2-6/B7-11*), -17.9 (s, 5B, *B2-6/B7-11*), -19.6 (s, 1B, *B1/B12*).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 784.08 (ber. = 784.04 $[B_{12}I_{11}N_3]^{2-}$), 1591.16 (ber. = 1591.07 $[Na^+ + (B_{12}I_{11}N_3)^{2-}]^-$).

IR (Diamant-ATR) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu} = 2136$ (s, $\nu_{as}(-N_3)$), 1705 (m), 1608 (m, $\nu_s(-N_3)$), 1352 (m), 1326 (m), 1311 (m), 1227 (w), 1057 (w), 1027 (m, $\nu(B-N)$), 933 (s, $\nu(B-I)$), 919 (s), 747 (w), 702 (w), 622 (m), 603 (m), 476 (m), 452 (m).

8.5.12 Synthese von $K_2[B_{12}F_{11}N_3C_4H_4O_2]$



Zu einer Lösung von $K_2[B_{12}F_{11}N_3]$ (229 mg, 0.50 mmol, 1 Äq.) in 3 ml Acetonitril wurden Methylpropiolat (60 μ l, 0.75 mmol, 1.5 Äq.) und CuI (10 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) hinzugefügt. Die bräunliche Lösung wurde 24 h bei 70 °C gerührt und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Methylpropiolat wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in Ethylacetat suspendiert und CuI mittels Filtration entfernt. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt, um $K_2[B_{12}F_{11}N_3C_4H_4O_2]$ (241 mg, 0.44 mmol, 89 %) als gelben Feststoff zu erhalten.

1H -NMR (600.27 MHz, CD_3CN): δ = 8.25 (s, 1H, C-H), 3.87 (s, 3H, C-H₃)

^{11}B -NMR (192.59 MHz, CD_3CN): δ = -14.3 (s, 1B, B1/B12), -16.7 (s, 10B, B2-11), -31.2 (s, 1B, B1/B12).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (150.95 MHz, CD_3CN): δ = 162.8 (s, C3), 139.8 (s, C2), 133.5 (s, $^1J_{C-H}$ = 197 Hz, C1), 52.4 (s, $^1J_{C-H}$ = 147 Hz, C4).

ESI-MS [m/z]: gefunden = 232.57 (ber. = 232.57 $[B_{12}F_{11}N_3C_4H_4O_2]^{2-}$), 378.14 (ber. = 378.11 $[Na^+(B_{12}F_{11}NH_2)^{2-}]$), 395.17 (ber. = 395.07 $[K^+(B_{12}F_{11}OH)^{2-}]$), 488.12 (ber. = 488.12 $[Na^+(B_{12}F_{11}N_3C_4H_4O_2)^{2-}]$), 504.10 (ber. = 504.10 $[K^+(B_{12}F_{11}N_3C_4H_4O_2)^{2-}]$).

IR (Diamant-ATR) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3147 (vw, ν (C-H)) 1717 (m, ν (C=O)), 1628 (w), 1539 (w), 1445 (w), 1424 (w), 1378 (w), 1218 (s, ν (B-F)), 1054 (m), 1018 (w), 949 (w), 857 (w), 814 (w), 780 (w), 760 (w), 727 (s, ν (B-F)), 671 (m), 511 (w).

9 Anhang

9.1 Kristallstrukturdaten

Tabelle 16: Kristallographische Daten, Teil 1.

	$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)] \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$	$[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$
Formel	$\text{B}_{12}\text{F}_{16}\text{H}_8\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{FO}_2\text{P}_2\text{S}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{B}_{12}\text{F}_{22}\text{N}_4\text{P}_2$
M	583.82	1281.47	1412.22
Temperatur [K]	150	150	150
Kristallsystem	orthorhombisch	Monoklin	triklin
Raumgruppe	$Cmce$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a [Å]	1384.24(8)	1509.65(5)	14.2711(9)
b [Å]	2309.68(11)	1025.04(3)	15.2326(5)
c [Å]	1105.71(7)	1860.34(6)	15.8191(7)
α [°]	90	90	115.386(4)
β [°]	90	100.837(3)	91.967(5)
γ [°]	90	90	91.587(4)
U [Å ³]	3.5351(3)	2.82745(16)	3101.5(3)
Z	8	2	2
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.408	0.678	0.178
Anzahl gesamter Daten	4563	13511	29345
Anzahl einzigartiger Daten	4563	5566	14225
R _{int}	0.0229	0.0285	0.0476
R ₁ , wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0636, 0.1825	0.0446, 0.1082	0.0534, 0.0982
R ₁ , wR ₂ (alle Daten)	0.0893, 0.1935	0.0631, 0.1163	0.1079, 0.1193

Tabelle 17: Kristallographische Daten, Teil 2.

	[PPh ₄][B ₁₂ Cl ₁₁ N ₂]·CH ₃ CN	[PPh ₄][B ₁₂ Br ₁₁ N ₂]·CH ₃ CN	[N ₂ C ₄ H ₇][B ₁₂ F ₁₁ N ₂ C ₄ H ₆]·[N ₂ C ₄ H ₆]
Formel	C ₂₆ H ₂₃ B ₁₂ Cl ₁₁ N ₃ P	C ₂₆ H ₂₃ B ₁₂ Br ₁₁ N ₃ P	C ₁₂ H ₁₉ B ₁₂ F ₁₁ N ₆
M	928.11	1417.17	586.05
Temperatur [K]	150	150	150
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>
a [Å]	13.3420(3)	13.5416(4)	10.8406(3)
b [Å]	17.5660(5)	12.4678(5)	8.5076(2)
c [Å]	17.3887(5)	25.2259(13)	27.0542(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	96.201(2)	91.366(3)	95.901(2)
γ [°]	90	90	90
U [Å ³]	4051.47(19)	4257.8(3)	2481.92(12)
Z	4	4	4
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0.821	10.415	0.147
Anzahl gesamter Daten	20802	16843	13637
Anzahl einzigartiger Daten	9428	8005	5840
R _{int}	0.1065	0.0450	0.0203
R ₁ , wR ₂ (I>2σ(I))	0.0588, 0.1371	0.0372, 0.0660	0.0373, 0.0971
R ₁ , wR ₂ (alle Daten)	0.0858, 0.1536	0.0632, 0.0742	0.0501, 0.1052

Tabelle 18: Kristallographische Daten, Teil 3.

	$\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{NC}_5\text{H}_5] \cdot 2[\text{H}_2\text{O}]$	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]$	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$
Formel	$\text{C}_5\text{H}_9\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{KNO}_2$	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{B}_{12}\text{Cl}_{11.06}\text{N}_{2.82}\text{P}_2$	$\text{C}_{109}\text{H}_{97}\text{B}_{24}\text{F}_{22}\text{N}_7\text{O}_5\text{P}_4$
M	492.95	619.95	2386.25
Temperatur [K]	150	150	150
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [Å]	7.7332(8)	12.9814(10)	18.3861(7)
b [Å]	8.2648(8)	12.0652(6)	27.1962(9)
c [Å]	16.0385(16)	19.1800(12)	23.9329(9)
α [°]	80.114(8)	90	90
β [°]	76.440(9)	109.135(8)	107.493(4)
γ [°]	65.040(10)	90	90
U [Å ³]	900.35(17)	2838.1(3)	11413.8(8)
Z	2	2	4
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.410	0.637	0.159
Anzahl gesamter Daten	6233	8922	55616
Anzahl einzigartiger Daten	2986	5517	26491
R _{int}	0.0426	0.0262	0.0586
R ₁ , wR ₂ (I>2σ(I))	0.0693, 0.1939	0.0388, 0.0768	0.1300, 0.3434
R ₁ , wR ₂ (alle Daten)	0.1061, 0.2168	0.0626, 0.0837	0.1921, 0.3947

10 Literatur

- [1] W. H. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 989–1001.
- [2] R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1119–1152.
- [3] H. C. Longuet-Higgins, M. D. V. Roberts, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1955**, 230, 110–119.
- [4] A. R. Pitochelli, F. M. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3228–3229.
- [5] I. A. Ellis, D. F. Gaines, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3885.
- [6] H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3885–3886.
- [7] R. M. Adams, A. R. Siedle, J. Grant, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 461.
- [8] H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1456–1463.
- [9] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687–2694.
- [10] X.-M. Chen, Y. Jing, J.-X. Kang, Y. Wang, Y. Guo, X. Chen, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 18466–18472.
- [11] L. He, H. Shao, M. Felderhoff, H.-W. Li, X. Li, Q. Zhu, D. Zhang, D. Wu, Y. Fu, Y. Deng, Z. Lu, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, 464, 147–151.
- [12] H. Han, X.-R. Liu, Y.-M. Gao, S.-S. Liang, Y. Jing, H.-J. Li, X. Chen, *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 13886–13892.
- [13] H. Hatanaka, *J. Neurol.* **1975**, 209, 81–94.
- [14] Z. J. Leśnikowski, *J. Med. Chem.* **2016**, 59, 7738–7758.
- [15] Y. Sun, J. Zhang, Y. Zhang, J. Liu, S. van der Veen, S. Duttwyler, *Chemistry* **2018**, 24, 10364–10371.
- [16] F. Ali, N. S Hosmane, Y. Zhu, *Molecules* **2020**, 25, 828.
- [17] A. Barba-Bon, G. Salluce, I. Lostalé-Seijo, K. I. Assaf, A. Hennig, J. Montenegro, W. M. Nau, *Nature* **2022**, 603, 637–642.
- [18] D. Gabel, *Chem. unserer Zeit* **1997**, 31, 235–240.
- [19] R. Moury, Z. Łodziana, A. Remhof, L. Duchêne, E. Roedern, A. Gigante, H. Hagemann, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 5224–5233.
- [20] Y. Sadikin, P. Schouwink, M. Brighi, Z. Łodziana, R. Černý, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 5006–5016.
- [21] J. L. White, R. J. Newhouse, J. Z. Zhang, T. J. Udovic, V. Stavila, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 25725–25731.
- [22] X. Chen, Y.-H. Liu, A.-M. Alexander, J. C. Gallucci, S.-J. Hwang, H. K. Lingam, Z. Huang, C. Wang, H. Li, Q. Zhao, U. S. Ozkan, S. G. Shore, J.-C. Zhao, *Chemistry* **2014**, 20, 7325–7333.

- [23] K. I. Assaf, O. Suckova, N. Al Danaf, V. von Glasenapp, D. Gabel, W. M. Nau, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 932–935.
- [24] J. Zhang, D. Gabel, K. I. Assaf, W. M. Nau, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 9184–9188.
- [25] J. Derendorf, M. Kessler, C. Knapp, M. Rühle, C. Schulz, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8671–8678.
- [26] J. Derendorf, L. Heiderich, C. Jenne, M. C. Nierstenhöfer, *Inorganics* **2025**, *13*, 23.
- [27] W. Gu, O. V. Ozerov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2726–2728.
- [28] M. Wegener, F. Huber, C. Bolli, C. Jenne, S. F. Kirsch, *Chemistry* **2015**, *21*, 1328–1336.
- [29] W. H. Knoth, J. C. Sauer, H. C. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 115–116.
- [30] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, *47*, 193–194.
- [31] W. H. Knoth, J. C. Sauer, J. H. Balthis, H. C. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4842–4850.
- [32] F. Alam, A. H. Soloway, R. F. Barth, N. Mafune, D. M. Adams, W. H. Knoth, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 2326–2330.
- [33] F. Haslinger, A. H. Soloway, D. N. Butler, *J. Med. Chem.* **1966**, *9*, 581–584.
- [34] A. A. Semioshkin, P. V. Petrovskii, D. Gabel, B. Brellocks, V. I. Bregadze, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, *47*, 950–955.
- [35] W. Preetz, R. von Bismarck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 25–35.
- [36] R. von Bismarck, W. Preetz, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 147–156.
- [37] R. von Bismarck, W. Preetz, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 157–164.
- [38] M. W. Lee, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 144–148.
- [39] M. C. Nierstenhöfer, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, **2021**.
- [40] T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1544–1548.
- [41] L. I. Zakharkin, G. L. Zhigareva, *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, *71*, 83–84.
- [42] A. Himmelsbach, M. Finze, A. Vöge, D. Gabel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 512–519.
- [43] T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5601–5602.
- [44] M. Mayer, V. van Lessen, M. Rohdenburg, G.-L. Hou, Z. Yang, R. M. Exner, E. Aprà, V. A. Azov, S. Grabowsky, S. S. Xantheas, K. R. Asmis, X.-B. Wang, C. Jenne, J. Warneke, *PNAS* **2019**, *116*, 8167–8172.
- [45] A. A. Kamin, M. A. Juhasz, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 189–192.

- [46] M. Mayer, M. Rohdenburg, V. van Lessen, M. C. Nierstenhöfer, E. Aprà, S. Grabowsky, K. R. Asmis, C. Jenne, J. Warneke, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 4591–4594.
- [47] W. R. Hertler, M. S. Raasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3661–3668.
- [48] E. V. Bukovsky, A. M. Pluntze, S. H. Strauss, *J. Fluorine Chem.* **2017**, 203, 90–98.
- [49] M. Saleh, D. R. Powell, R. J. Wehmschulte, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10617–10627.
- [50] J. Holub, S. El Anwar, T. Jelínek, L. Fojt, Z. Růžicková, V. Šolínová, V. Kašíčka, D. Gabel, B. Grüner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 4499–4509.
- [51] T. Nakagawa, K. Aono, *Chem. Pharm. Bull.* **1976**, 24, 778–781.
- [52] T. Peymann, E. Lork, M. Schmidt, H. Nöth, D. Gabel, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 795–799.
- [53] M. E. El-Zaria, A. R. Genady, H. Nakamura, *New J. Chem.* **2010**, 34, 1612–1622.
- [54] E. Justus, A. Vöge, D. Gabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 5245–5250.
- [55] E. Justus, K. Rischka, J. F. Wishart, K. Werner, D. Gabel, *Chemistry* **2008**, 14, 1918–1923.
- [56] P. Bertocco, J. Derendorf, C. Jenne, C. Kirsch, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 3459–3466.
- [57] I. B. Sivaev, A. B. Bruskin, V. V. Nesterov, M. Y. Antipin, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5887–5893.
- [58] V. V. Drozdova, M. V. Lisovskii, I. N. Polyakova, K. Y. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2006**, 51, 1716–1722.
- [59] T. Koch, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1997**, 52, 939–942.
- [60] T. Koch, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1997**, 52, 1165–1168.
- [61] M. K. Al-Joumhawy, T. Marei, A. Shmalko, P. Cendoya, J. La Borde, D. Gabel, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 10007–10010.
- [62] K. R. Asmis, B. B. Beele, C. Jenne, S. Kawa, H. Knorke, M. C. Nierstenhöfer, X.-B. Wang, J. Warneke, Z. Warneke, Q. Yuan, *Chemistry* **2020**, 26, 14594–14601.
- [63] W. H. Knoth, J. C. Sauer, D. C. England, W. R. Hertler, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3973–3983.
- [64] H. C. Miller, W. R. Hertler, E. L. Muetterties, W. H. Knoth, N. E. Miller, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1216–1221.
- [65] T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1163–1170.
- [66] U. Krause, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 516–524.
- [67] O. Haeckel, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1089–1094.
- [68] T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2182–2185.
- [69] M. J. Bayer, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2018–2020.

- [70] T. Peymann, E. Lork, D. Gabel, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1355–1360.
- [71] I. B. Sivaev, S. Sjöberg, V. I. Bregadze, D. Gabel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3451–3454.
- [72] W. Preetz, O. Haeckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1283–1287.
- [73] B. Brellochs, A. Semioshkin, *Russ. Chem. Bull.* **1995**, 44, 406–409.
- [74] T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1664–1667.
- [75] T. Peymann, K. Kück, D. Gabel, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5138–5139.
- [76] I. B. Sivaev, A. A. Semioshkin, B. Brellochs, S. Sjöberg, V. I. Bregadze, *Polyhedron* **2000**, 19, 627–632.
- [77] M. Al-Joumhawy, P. Cendoya, A. Shmalko, T. Marei, D. Gabel, *J. Organomet. Chem.* **2021**, 949, 121967.
- [78] A. Semioshkin, E. Nizhnik, I. Godovikov, Z. Starikova, V. Bregadze, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4020–4028.
- [79] S. Ishii, H. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **2018**, 865, 178–182.
- [80] K. Nishimura, S. Harrison, K. Kawai, T. Morita, K. Miura, S. Okada, H. Nakamura, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2022**, 72, 128869.
- [81] H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1456–1463.
- [82] S. A. Jasper, R. B. Jones, J. Mattern, J. C. Huffman, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5620–5624.
- [83] R. Bernard, D. Cornu, D. Luneau, D. Naoufal, J.-P. Scharff, P. Miele, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2745–2749.
- [84] J. A. Dopke, Z. S. Lincoln, J. Blazejewski, R. J. Staples, M. E. Lee, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, 473, 263–267.
- [85] E. I. Tolpin, G. R. Wellum, S. A. Berley, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2867–2873.
- [86] M. Komura, K. Aono, K. Nagasawa, S. Sumimoto, *Chem. Express* **1987**, 2, 173–176.
- [87] A. H. Soloway, H. Hatanaka, M. A. Davis, *J. Med. Chem.* **1967**, 10, 714–717.
- [88] R. F. Barth, A. H. Soloway, R. G. Fairchild, *Cancer Res.* **1990**, 50, 1061–1070.
- [89] H. Yanagie, S. Higashi, K. Seguchi, I. Ikushima, M. Fujihara, Y. Nonaka, K. Oyama, S. Maruyama, R. Hatae, M. Suzuki, S. Masunaga, T. Kinashi, Y. Sakurai, H. Tanaka, N. Kondo, M. Narabayashi, T. Kajiyama, A. Maruhashi, K. Ono, J. Nakajima, M. Ono, H. Takahashi, M. Eriguchi, *Appl. Radiat. Isot.* **2014**, 88, 32–37.

- [90] T. Zhou, K. Igawa, T. Kasai, T. Sadahira, W. Wang, T. Watanabe, K. Bekku, S. Katayama, T. Iwata, T. Hanafusa, A. Xu, M. Araki, H. Michiue, P. Huang, *Am. J. Cancer Res.* **2024**, *14*, 429–447.
- [91] G. R. Wellum, E. I. Tolpin, A. H. Soloway, A. Kaczmarczyk, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2120–2122.
- [92] K. Nagasawa, Y. Ikenishi, Y. Nakagawa, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 139–146.
- [93] I. Ikeuchi, T. Amano, *J. Chromatograph. A* **1987**, *396*, 273–279.
- [94] D. Gabel, D. Moller, S. Harfst, J. Roesler, H. Ketz, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2276–2278.
- [95] R. G. Kultyshev, S. Liu, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6094–6099.
- [96] M. E. El-Zaria, H. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11896–11902.
- [97] A. R. Genady, H. Nakamura, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4427–4435.
- [98] A. R. Genady, J. A. Ioppolo, M. M. Azaam, M. E. El-Zaria, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *93*, 574–583.
- [99] H. Koganei, S. Tachikawa, M. E. El-Zaria, H. Nakamura, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 6388–6394.
- [100] M. E. El-Zaria, H. S. Ban, H. Nakamura, *Chemistry* **2010**, *16*, 1543–1552.
- [101] F. Alam, A. H. Soloway, J. E. McGuire, R. F. Barth, W. E. Carey, D. Adams, *J. Med. Chem.* **1985**, *28*, 522–525.
- [102] I. Ikeuchi, T. Amano, *Anal. Sci.* **1987**, *3*, 561–564.
- [103] T. A. Kerr, Y. A. Nelson, N. A. Bernier, A. M. Spokoyny, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 8845–8850.
- [104] H.-G. Srebný, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *513*, 7–14.
- [105] M. Lepsík, M. Srnc, J. Plešek, M. Budešínský, B. Klepetárová, D. Hnyk, B. Grüner, L. Rulíšek, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5040–5048.
- [106] C. Nachtigal, B. Steuer, W. Preetz, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1531–1534.
- [107] J. Küper, O. Conrad, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1903–1904.
- [108] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 159–167.
- [109] K. A. Solntsev, A. M. Mebel, N. A. Votnova, N. T. Kuznetsov, O. P. Charkin, *Sov. J. Coord. Chem.* **1992**, *18*, 296–317.
- [110] S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4694–4695.
- [111] D. V. Peryshkov, A. A. Popov, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18393–18403.

- [112] C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, H. Scherer, C. P. Sindlinger, B. Wegener, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13783–13792.
- [113] I. Tiritiris, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1555–1563.
- [114] M. A. Juhasz, G. R. Matheson, P. S. Chang, A. Rosenbaum, D. H. Juers, *Synth. React. Inor. Met.-Org. Chem.* **2016**, *46*, 583–588.
- [115] M. Rohdenburg, Z. Warneke, H. Knorke, M. Icker, J. Warneke, *Angew. Chem.* **2023**, *62*, e202308600.
- [116] J. Ajenjo, B. Klepetářová, M. Greenhall, D. Bím, M. Culka, L. Rulišek, P. Beier, *Chemistry* **2019**, *25*, 11375–11382.
- [117] S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224–4225.
- [118] T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346–6349.
- [119] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 2171–2178.
- [120] J. F. King, D. J. H. Smith, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 1870–1874.
- [121] G. Geiseler, B. Nagel, *J. Mol. Struct.* **1973**, *16*, 79–88.
- [122] C. J. Smedley, T. Gialelis, J. Moses, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, e202112375.
- [123] W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4751–4752.
- [124] W. A. Sheppard, S. S. Foster, *J. Fluorine Chem.* **1972**, *2*, 53–62.
- [125] W. A. Sheppard, D. W. Ovenall, *Org. Magn. Reson.* **1972**, *4*, 695–701.
- [126] R. W. Winter, G. L. Gard, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 549–552.
- [127] T. Umemoto, L. M. Garrick, N. Saito, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 461–471.
- [128] P. R. Savoie, J. T. Welch, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1130–1190.
- [129] S. V. Ivanov, J. A. Davis, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4489–4491.
- [130] M. Malischewski, E. V. Bukovsky, S. H. Strauss, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11563–11566.
- [131] C. Jenne, H. Knorke, M. C. Nierstenhöfer, J. Warneke, Z. Warneke, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 19227–19239.
- [132] D. V. Peryshkov, S. H. Strauss, *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 1252–1256.
- [133] J. Du, G. Hua, P. Beier, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Struct. Chem.* **2017**, *28*, 723–733.
- [134] P. Liebing, C. R. Pitts, M. Reimann, N. Trapp, D. Rombach, D. Bornemann, M. Kaupp, A. Togni, *Chemistry* **2021**, *27*, 6086–6093.

- [135] Y. Ma, Q. Pan, C. Ou, Y. Cai, X. Ma, C. Liu, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 7597–7601.
- [136] A. V. Kachur, A. D. Arroyo, N. W. Bryan, S. J. Saylor, A. V. Popov, E. J. Delikatny, *J. Fluorine Chem.* **2017**, *200*, 146–152.
- [137] B. Ng, T. Onak, K. Fuller, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4371–4376.
- [138] G. Yuan, G. B. Jones, N. Vasdev, S. H. Liang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, *26*, 4857–4860.
- [139] Y.-D. Kwon, J. Son, J.-H. Chun, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7902–7906.
- [140] M. G. Fete, Z. Havlas, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4123–4131.
- [141] R. Aldyar Bakarli, Bachelorthesis, Bergische Universität Wuppertal, **2024**.
- [142] P. Griefs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, *106*, 123–125.
- [143] T. Sandmeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 2650–2653.
- [144] M. Gomberg, W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46*, 2339–2343.
- [145] H. Meerwein, E. Büchner, K. van Emster, *J. Prakt. Chem.* **1939**, *152*, 237–266.
- [146] K. Kikukawa, T. Matsuda, *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 159–162.
- [147] K. Kikukawa, K. Nagira, N. Terao, F. Wada, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2609–2610.
- [148] K. Kikukawa, K. Nagira, F. Wada, T. Matsuda, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 31–36.
- [149] A. D. Towns, *Dyes Pigm.* **1999**, *42*, 3–28.
- [150] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3835–3853.
- [151] D. P. Hari, P. Schroll, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2958–2961.
- [152] D. P. Hari, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4734–4743.
- [153] T. G. Luu, S. Lee, H.-K. Kim, *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, *28*, e202401440.
- [154] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536–6542.
- [155] J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429–439.
- [156] P. Wang, Z. Yang, Z. Wang, C. Xu, L. Huang, S. Wang, H. Zhang, A. Lei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15747–15751.
- [157] M. F. Hawthorne, F. P. Olsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4219–4220.
- [158] M. F. Hawthorne, F. P. Olsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2366–2372.
- [159] R. N. Leyden, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2032–2033.
- [160] R. N. Leyden, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2444–2446.
- [161] L. L. Ng, B. K. Ng, K. Shelly, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4278–4280.

- [162] B. Ringstrand, P. Kaszynski, V. G. Young, Z. Janousek, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1166–1179.
- [163] B. Ringstrand, P. Kaszynski, V. G. Young, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2654–2660.
- [164] J. G. Pecyna, B. Ringstrand, P. Kaszyński, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5353–5359.
- [165] Da Zhao, J. Zhang, Z. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8488–8491.
- [166] Da Zhao, Z. Xie, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5635–5639.
- [167] R. Żurawiński, R. Jakubowski, S. Domagała, P. Kaszyński, K. Woźniak, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 10442–10456.
- [168] A. V. Shmalko, S. A. Anufriev, M. Y. Stogniy, K. Y. Suponitsky, I. B. Sivaev, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 10199–10202.
- [169] P. Kaszynski, S. Pakhomov, V. G. Young, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 1061–1083.
- [170] A. R. Genady, *Acta Chim. Slov.* **2012**, *59*, 89–101.
- [171] M. Rohdenburg, M. Mayer, M. Grellmann, C. Jenne, T. Borrmann, F. Kleemiss, V. A. Azov, K. R. Asmis, S. Grabowsky, J. Warneke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7980–7985.
- [172] J. Warneke, M. Mayer, M. Rohdenburg, X. Ma, J. K. Y. Liu, M. Grellmann, S. Debnath, V. A. Azov, E. Apra, R. P. Young, C. Jenne, G. E. Johnson, H. I. Kenttämä, K. R. Asmis, J. Laskin, *PNAS* **2020**, *117*, 23374–23379.
- [173] X. Ma, M. Rohdenburg, H. Knorke, S. Kawa, J. K.-Y. Liu, E. Aprà, K. R. Asmis, V. A. Azov, J. Laskin, C. Jenne, H. I. Kenttämä, J. Warneke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 21759–21772.
- [174] R. Nuttall, E. Roberts, D. Sharp, *Spectrochim. Acta* **1961**, *17*, 947–952.
- [175] K. B. Whetsel, G. F. Hawkins, F. E. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3360–3363.
- [176] C. Jenne, M. C. Nierstenhöfer, *CCDC 1964353: Experimental Crystal Structure Determination*; Cambridge Crystallographic Data Centre, **2019**.
- [177] V. D. Filimonov, M. Trusova, P. Postnikov, E. A. Krasnokutskaya, Y. M. Lee, H. Y. Hwang, H. Kim, K.-W. Chi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3961–3964.
- [178] Y. Zhang, J. Liu, S. Duttwyler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 5158–5162.
- [179] D. Naoufal, B. Grüner, B. Bonnetot, H. Mongeot, *Polyhedron* **1999**, *18*, 931–939.
- [180] V. I. Bragin, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, N. A. Votnova, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2847–2849.
- [181] M. Kline, S. Cheatham, *Magnetic Reson in Chemistry* **2003**, *41*, 307–314.
- [182] W. Bocian, J. Jazwiński, A. Sadlej, *Magn. Reson. Chem.* **2008**, *46*, 156–165.

- [183] S. Kiviniemi, M. Nissinen, T. Alaviuhkola, K. Rissanen, J. Pursiainen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 2364–2369.
- [184] K. Zhang, M. A. Lackey, J. Cui, G. N. Tew, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4140–4148.
- [185] L. Loots, D. A. Haynes, T. Le Roex, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 2778–2786.
- [186] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1899–1904.
- [187] M. K. Al-Joumhawy, J.-C. Chang, F. Sabzi, D. Gabel, *Molecules* **2023**, *28*, 3245.
- [188] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 935–939.
- [189] J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Heteroat. Chem.* **1990**, *1*, 461–465.
- [190] P. I. Paetzol, G. Maier, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 281–288.
- [191] T. Mennekes, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1175–1177.
- [192] V. V. Grushin, I. I. Demkina, T. P. Tolstaya, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1760–1765.
- [193] X. Mu, M. Hopp, R. M. Dziedzic, M. A. Waddington, A. L. Rheingold, E. M. Sletten, J. C. Axtell, A. M. Spokoyny, *Organometallics* **2020**, *39*, 4380–4386.
- [194] A. Kataki-Anastasakou, J. C. Axtell, S. Hernandez, R. M. Dziedzic, G. J. Balaich, A. L. Rheingold, A. M. Spokoyny, E. M. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20513–20518.
- [195] R. Cheng, Z. Qiu, Z. Xie, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14827.
- [196] J. L. Rodríguez-Rey, D. Esteban-Gómez, C. Platas-Iglesias, A. Sousa-Pedrares, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 486–503.
- [197] A. Patil, R. Salunkhe, *Res. Chem. Intermed.* **2017**, *43*, 4175–4187.
- [198] A. Kafle, S. Yossef, S. T. Handy, *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151899.
- [199] P. Sambasiva Rao, C. Kurumurthy, B. Veeraswamy, G. Santhosh Kumar, Y. Poornachandra, C. Ganesh Kumar, S. B. Vasamsetti, S. Kotamraju, B. Narsaiah, *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *80*, 184–191.
- [200] E. Leyva, J. Aguilar, R. M. González-Balderas, S. Vega-Rodríguez, S. E. Loredó-Carrillo, *J. Phys. Org. Chem.* **2021**, *34*, e4171.
- [201] M. Witanowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5683–5689.
- [202] W. Beck, W. Becker, K. F. Chew, W. Derbyshire, N. Logan, D. M. Revitt, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 245–247.
- [203] J. Müller, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1979**, *34*, 437–441.
- [204] D. Adam, Dissertation, Ludwigs-Maximilians-Universität München, **2001**.
- [205] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **2011**, *66*, 1079–1082.
- [206] R. O. Lindsay, C. F. H. Allen, *Org. Synth.* **1942**, *22*, 96.

- [207] T. Takayama, T. Mitsumori, M. Kawano, A. Sekine, H. Uekusa, Y. Ohashi, T. Sugawara, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **2010**, *66*, 639–646.
- [208] N. E. Ostrom, P. H. Ostrom in *Geochemistry, Encyclopedia of Earth Science*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1998**, pp. 431–434.
- [209] D. Tanaka, S. Sawai, S. Hattori, Y. Nozaki, D. H. Yoon, H. Fujita, T. Sekiguchi, T. Akitsu, S. Shoji, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 38900–38905.
- [210] R. O. Duthaler, H. G. Foerster, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4974–4979.
- [211] C. Casewit, J. D. Roberts, R. A. Bartsch, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2875–2878.
- [212] S. M. Joshi, A. de Cózar, V. Gómez-Vallejo, J. Koziorowski, J. Llop, F. P. Cossío, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8954–8957.
- [213] R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2914–2927.
- [214] L. A. Burke, P. J. Fazen, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 3613–3618.
- [215] R. N. Butler, A. Fox, S. Collier, L. A. Burke, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 2243–2248.
- [216] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599.
- [217] W. Li, X. Zhou, Y. Luan, J. Wang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 88816–88820.
- [218] C. Schotten, S. K. Leprevost, L. M. Yong, C. E. Hughes, K. D. M. Harris, D. L. Browne, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, *24*, 2336–2341.
- [219] P. A. S. Smith, G. F. Budde, S. S. P. Chou, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2062–2066.
- [220] S. Kawa, J. Kaur, H. Knorke, Z. Warneke, M. Wadsack, M. Rohdenburg, M. Nierstenhöfer, C. Jenne, H. Kenttämää, J. Warneke, *The Analyst* **2024**, *149*, 2573–2585.
- [221] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, Montgomery, Jr, J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C.

- Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian16 Revision A.03*, **2016**.
- [222] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [223] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [224] Rigaku Oxford Diffraction, *CrysAlisPro Software system*; Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland, **2022**.
- [225] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr. (Acta Crystallographica Section A: Foundations)* **2015**, *71*, 3–8.
- [226] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun. (Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications)* **2015**, *71*, 3–8.
- [227] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.

11 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ber.	berechnet
Bpin	Pinakolboronsäureester
δ	NMR-Verschiebung
Δ	Differenz
DSC	Dynamische Differentialkalorimetrie
ESI	Elektrospray-Ionisation
EtOAc	Ethylacetat
IR	Infrarot
MS	Massenspektrometrie
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz
ppm	Parts per million
sccm	Standardkubikzentimer pro Minute
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TGA	Thermogravimetrische Analyse

12 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** Dreidimensionale Struktur des Dianions $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 1
- Abbildung 2:** Schematischer Versuchsaufbau zur Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$. Der Aufbau wurde als Durchflussapparat konzipiert. Fluor (verdünnt auf 20 % in Stickstoff) und reiner Stickstoff können einzeln über Ventile in die Apparatur eingeführt werden. Ein digitaler Durchflussregler ermöglicht die Steuerung der Gasmenge und wurde auf 110 sccm eingestellt. Um ein mögliches Verstopfen der Apparatur frühzeitig erkennen zu können, wurde eine Druckanzeige in den Gasdurchfluss geschaltet. Vor und nach dem Reaktionsgefäß wurden zwei Gaswaschflaschen so angebracht, dass bei unerwarteter Druckänderung aus dem Reaktionskolben austretende Reaktionslösung in den Waschflaschen aufgefangen wird. Zur Reaktionskontrolle diente eine Gaswaschflasche, welche mit wässriger KI-Lösung gefüllt wurde. Wird im Reaktionsgefäß kein Fluor mehr verbraucht (die Reaktion ist also abgeschlossen), dann oxidiert überschüssiges Fluor das in der Lösung enthaltene Iodid zu elementarem Iod, was sich in einer Verfärbung der Lösung äußert. Am Ende der Durchflussapparatur wurde das austretende Reaktionsgas durch eine wässrige Calciumcarbonatsuspension geleitet, um überschüssiges Fluor zu neutralisieren. 12
- Abbildung 3:** Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) der Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ mit F_2 nach Aufarbeitung (links). Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) der Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ mit F_2 nach 10 Minuten Reaktionszeit (rechts). 13
- Abbildung 4:** Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) der Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ mit F_2 in $\text{H}_2\text{O}/\text{Acetonitril}$ (1:1) (links). Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) der Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ mit F_2 in wasserfreiem Acetonitril (rechts). 14
- Abbildung 5:** Ausschnitt aus den ESI-Massenspektren (negativer Modus) des Reaktionsverlaufes der Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ in wässrigem Acetonitril. x kennzeichnet den Fluorierungsgrad von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11-x}\text{F}_x(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ als Ionenpaar mit Na^+ . * markiert $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$ und das Ionenpaar mit Na^+ 16
- Abbildung 6:** ^{11}B -NMR-Spektrum (192.59 MHz, CD_3CN) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (192.59 MHz, CD_3CN) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$. * markiert eine unbekannte Verunreinigung, bei der es sich möglicherweise um $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$ handelt. 17

Abbildung 7: Ausschnitt aus dem $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (282.40 MHz, Aceton- d_6) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$	17
Abbildung 8: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$	18
Abbildung 9: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$	19
Abbildung 10: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$	19
Abbildung 11: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des Produktgemisches aus der Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ in wasserfreiem Acetonitril.	21
Abbildung 12: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, Aceton- d_6) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$. * markiert eine Verunreinigung mit $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ und $[\text{BF}_4]^-$	22
Abbildung 13: Ausschnitte aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum (376.42 MHz, Aceton- d_6) und dem ^{19}F - ^{19}F -COSY-NMR-Spektrum (376.40 MHz, Aceton- d_6) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$	23
Abbildung 14: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$	23
Abbildung 15: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$	24
Abbildung 16: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	25
Abbildung 17: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$	27
Abbildung 18: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$	28
Abbildung 19: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, CD_3CN) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (128.38 MHz, CD_3CN) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$	29
Abbildung 20: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$	29
Abbildung 21: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur besseren Übersicht ist nur ein $[\text{PPh}_4]^+$ -Kation abgebildet.	30

Abbildung 22: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]^{2-}$.	32
Abbildung 23: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des Versuchs der Isolierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5)]$ mittels einer CsOH -Lösung bei 60 °C vorher (oben) und nach 4 h (unten). Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SF}_5)]^{2-}$.	34
Abbildung 24: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, CD_3CN) des Produktgemisches aus $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ und $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)]$.	35
Abbildung 25: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des Produktgemisches der Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}(\text{SCN})]$.	36
Abbildung 26: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) des Produktgemisches der Fluorierung von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{SCN})]$.	38
Abbildung 27: Beispielreaktionen aromatischer Diazoniumsalze. ^[143–147,149–156]	40
Abbildung 28: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, Aceton- d_6), ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (128.38 MHz, Aceton- d_6 , oben) und ^{19}F - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (376.44 MHz, 128.38 MHz, Aceton- d_6 , unten) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$.	43
Abbildung 29: ^{19}F -NMR-Spektrum (376.41 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$.	44
Abbildung 30: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Anions $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$.	44
Abbildung 31: IR-Spektrum (Diamant-ATR, oben) und Raman-Spektrum (unten) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$.	45
Abbildung 32: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	46
Abbildung 33: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$.	47
Abbildung 34: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) der Rückstände aus der Verpuffung von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ in der Bunsenbrennerflamme.	48
Abbildung 35: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, Aceton- d_6) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (128.38 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]$.	49
Abbildung 36: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Anions $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2]^-$.	50

Abbildung 37: IR-Spektrum (Diamant-ATR, oben) und Raman-Spektrum (unten) von $K[B_{12}Cl_{11}N_2]$	51
Abbildung 38: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[PPh_4][B_{12}Cl_{11}N_2] \cdot CH_3CN$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.....	52
Abbildung 39: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[B_{12}Cl_{11}N_2]^-$	53
Abbildung 40: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, CD_3CN) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (128.38 MHz, CD_3CN) von $K[B_{12}Br_{11}N_2]$	54
Abbildung 41: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $K[B_{12}Br_{11}N_2]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Anions $[B_{12}Br_{11}N_2]^-$	55
Abbildung 42: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $K[B_{12}Br_{11}N_2]$	56
Abbildung 43: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[PPh_4][B_{12}Br_{11}N_2] \cdot CH_3CN$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.....	57
Abbildung 44: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[B_{12}Br_{11}N_2]^-$	58
Abbildung 45: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, CD_3CN) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (128.38 MHz, CD_3CN) von $K[B_{12}I_{11}N_2]$	59
Abbildung 46: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $K[B_{12}I_{11}N_2]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Anions $[B_{12}I_{11}N_2]^-$	60
Abbildung 47: IR-Spektrum (Diamant-ATR, oben) und Raman-Spektrum (unten) von $K[B_{12}I_{11}N_2]$	61
Abbildung 48: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[B_{12}I_{11}N_2]^-$	61
Abbildung 49: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) einer versuchten Sandmeyer-Reaktion zwischen $K[B_{12}F_{11}N_2]$ und $CuCN$ unter wässrigen Bedingungen. Nach 2 h bei 75 °C kann eine Hydrolyse des Diazoniumsalzes beobachtet werden.	62
Abbildung 50: 1H -NMR-Spektrum (400.17 MHz, Aceton- d_6) von $K[B_{12}F_{11}(N_2C_4H_6)]$. * markiert eine Verunreinigung, bei der es sich vermutlich um 1-Methylimidazol handelt.	64
Abbildung 51: 1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum (400.17 MHz, 100.63 MHz, Aceton- d_6 , links) und 1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum (400.17 MHz, 100.63 MHz, Aceton- d_6 , rechts) von $K[B_{12}F_{11}(N_2C_4H_6)]$	65

Abbildung 52: $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (376.47 MHz, Aceton- d_6) und ^{19}F - ^1H -HOESY-NMR-Spektrum (376.44 MHz, 400.17 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]$	66
Abbildung 53: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.39 MHz, Aceton- d_6) und ^{19}F - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (376.44 MHz, 128.39 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]$	66
Abbildung 54: ^{14}N -NMR-Spektrum (21.69 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]$	67
Abbildung 55: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Anions $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]^-$	68
Abbildung 56: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]$	69
Abbildung 57: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_7][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)] \cdot [\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6]$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	70
Abbildung 58: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]^-$	71
Abbildung 59: ESI-Massenspektren (negativer Modus) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).	72
Abbildung 60: ^1H -NMR-Spektrum (400.17 MHz, Aceton- d_6) der Reaktion von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14})]$	73
Abbildung 61: $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (376.47 MHz, Aceton- d_6) und ^{19}F - ^1H -HOESY-NMR-Spektrum (376.44 MHz, 400.17 MHz, Aceton- d_6) der Reaktion von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14})]$	74
Abbildung 62: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.39 MHz, Aceton- d_6) der Reaktion von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14})]$	74
Abbildung 63: ^{14}N -NMR-Spektrum (21.69 MHz, Aceton- d_6) der Reaktion von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14})]$	75
Abbildung 64: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) der Reaktion von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14})]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Anions $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14})]^-$	76
Abbildung 65: IR-Spektrum (Diamant-ATR) der Reaktion von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14})]$	77
Abbildung 66: ^1H -NMR-Spektrum (400.17 MHz, Aceton- d_6) und ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum (400.17 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)]$	78
Abbildung 67: ^{13}C -NMR-Spektrum (100.63 MHz, Aceton- d_6 , unten), ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum (400.17 MHz, 100.63 MHz, Aceton- d_6 , links) und ^1H - ^{13}C -HMBC-	

NMR-Spektrum (400.17 MHz, 100.63 MHz, Aceton-d ₆ , rechts) von K[B ₁₂ F ₁₁ (NC ₅ H ₅)].	79
Abbildung 68: ¹⁹ F{ ¹¹ B}-NMR-Spektrum (376.44 MHz, Aceton-d ₆) und ¹⁹ F- ¹ H-HOESY-NMR-Spektrum (376.44 MHz, 400.17 MHz, Aceton-d ₆) von K[B ₁₂ F ₁₁ (NC ₅ H ₅)].	80
Abbildung 69: ¹¹ B-NMR-Spektrum (128.39 MHz, Aceton-d ₆) und ¹⁹ F- ¹¹ B-COSY-NMR-Spektrum (376.44 MHz, 128.39 MHz, Aceton-d ₆) von K[B ₁₂ F ₁₁ (NC ₅ H ₅)].	81
Abbildung 70: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von K[B ₁₂ F ₁₁ (NC ₅ H ₅)]. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Anions [B ₁₂ F ₁₁ (NC ₅ H ₅)] ⁻ .	82
Abbildung 71: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von K[B ₁₂ F ₁₁ (NC ₅ H ₅)].	83
Abbildung 72: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von K[B ₁₂ F ₁₁ (NC ₅ H ₅)]·2[H ₂ O]. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	84
Abbildung 73: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von [B ₁₂ F ₁₁ (NC ₅ H ₅)] ⁻ .	85
Abbildung 74: ¹¹ B-NMR-Spektrum (128.39 MHz, Aceton-d ₆) und ¹¹ B- ¹¹ B-COSY-NMR-Spektrum (128.38 MHz, Aceton-d ₆) von K ₂ [B ₁₂ F ₁₁ N ₃].	88
Abbildung 75: ¹⁹ F{ ¹¹ B}-NMR-Spektrum (376.44 MHz, Aceton-d ₆) von K ₂ [B ₁₂ F ₁₁ N ₃].	89
Abbildung 76: ¹⁴ N-NMR-Spektrum (21.69 MHz, Aceton-d ₆) von K ₂ [B ₁₂ F ₁₁ N ₃].	89
Abbildung 77: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von K ₂ [B ₁₂ F ₁₁ N ₃]. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions [B ₁₂ F ₁₁ N ₃] ²⁻ .	90
Abbildung 78: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von K ₂ [B ₁₂ F ₁₁ N ₃].	91
Abbildung 79: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von [B ₁₂ F ₁₁ N ₃] ²⁻ .	92
Abbildung 80: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) der Rückstände aus der Verpuffung von K ₂ [B ₁₂ F ₁₁ N ₃] in der Bunsenbrennerflamme. * markiert unbekannte Zersetzungsprodukte.	93
Abbildung 81: ¹¹ B-NMR-Spektrum (128.39 MHz, Aceton-d ₆) und ¹¹ B- ¹¹ B-COSY-NMR-Spektrum (128.38 MHz, Aceton-d ₆) von K ₂ [B ₁₂ Cl ₁₁ N ₃].	94
Abbildung 82: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von K ₂ [B ₁₂ Cl ₁₁ N ₃]. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions [B ₁₂ Cl ₁₁ N ₃] ²⁻ .	95
Abbildung 83: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von K ₂ [B ₁₂ Cl ₁₁ N ₃].	96

Abbildung 84: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]$. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.....	97
Abbildung 85: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]^{2-}$	98
Abbildung 86: ^{11}B -NMR-Spektrum (192.59 MHz, Aceton- d_6) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (192.59 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]$	99
Abbildung 87: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]^{2-}$	100
Abbildung 88: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]$	101
Abbildung 89: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]^{2-}$	102
Abbildung 90: ^{11}B -NMR-Spektrum (192.59 MHz, Aceton- d_6) und ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (192.59 MHz, Aceton- d_6) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]$	103
Abbildung 91: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]^{2-}$	104
Abbildung 92: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]$. Die mit * markierten Banden konnten nicht zugeordnet werden.....	105
Abbildung 93: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_3]^{2-}$	106
Abbildung 94: Möglicher Reaktionsmechanismus der Diazotierung von $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}(\text{NH}_2)]^{2-}$ mit salpetriger Säure. Angelehnt an Tanaka et al. ^[209]	107
Abbildung 95: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ (oben) und $\text{K}[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]$ (unten) mit und ohne ^{15}N -Markierung. Die Bildausschnitte zeigen die Verschiebung der Streckschwingung für die Diazoniumbande durch die höhere Masse des ^{15}N -Atoms.	108
Abbildung 96: ^{15}N -NMR-Spektrum (40.56 MHz, Aceton- d_6) von ^{15}N -markiertem $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$ (oben) und $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{N}_2]^-$ (unten).	109
Abbildung 97: Postulierter Übergangszustand der Diazotierung bei $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]^-$	110
Abbildung 98: Mögliche Übergangszustände der Azidbildung aus einem diazoniumsubstituierten closo-Dodecaborat angelehnt an Cossío et al. ^[212] a) Vollständige Substitution der Diazoniumgruppe. b) Zyklisches Pentazol als Übergangszustand. c) Offenkettiger Übergangszustand. Die zu der Diazonium- und	

Azidgruppe zugehörigen Stickstoffe sind zur besseren Übersicht farblich hervorgehoben.	111
Abbildung 99: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $K_2[B_{12}F_{11}N_3]$ (oben) und $K_2[B_{12}I_{11}N_3]$ (unten) mit und ohne ^{15}N -Markierung. Die Bildausschnitte zeigen die Verschiebung der asymmetrischen Streckschwingung für die Azidbande durch die höhere Masse des ^{15}N -Atoms.	112
Abbildung 100: a) ^{15}N -NMR-Spektrum (40.56 MHz, Aceton- d_6) von ^{15}N -markiertem $[B_{12}I_{11}N_3]^{2-}$. b) ^{14}N -NMR-Spektrum (21.69 MHz, Aceton- d_6) von $[B_{12}F_{11}N_3]^{2-}$ (oben) und ^{15}N -markiertem $[B_{12}F_{11}N_3]^{2-}$ (unten).	114
Abbildung 101: 1H -NMR-Spektrum (600.27 MHz, CD_3CN) von $K_2[B_{12}F_{11}(N_3C_4H_4O_2)]$	115
Abbildung 102: 1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum (600.27 MHz, 150.95 MHz, CD_3CN , links), 1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum (600.27 MHz, 150.95 MHz, CD_3CN , rechts) und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (150.95 MHz, CD_3CN , unten) von $K_2[B_{12}F_{11}(N_3C_4H_4O_2)]$	116
Abbildung 103: ^{11}B -NMR-Spektrum (192.59 MHz, CD_3CN) von $K_2[B_{12}F_{11}(N_3C_4H_4O_2)]$	117
Abbildung 104: ^{19}F -NMR-Spektrum (376.42 MHz, CD_3CN) von $K_2[B_{12}F_{11}(N_3C_4H_4O_2)]$	118
Abbildung 105: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $K_2[B_{12}F_{11}(N_3C_4H_4O_2)]$. Der Bildausschnitt zeigt die berechnete und experimentell gefundene Isotopenverteilung des Dianions $[B_{12}F_{11}(N_3C_4H_4O_2)]^{2-}$	119
Abbildung 106: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $K_2[B_{12}F_{11}(N_3C_4H_4O_2)]$	120
Abbildung 107: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[PPh_4]_2[B_{12}F_{11}(N_3C_4H_4O_2)] \cdot (CH_3CN)((CH_3)_2CO)$. Zur besseren Übersicht ist lediglich das Anion abgebildet. Die Schwingungsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	121
Abbildung 108: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Gasphasenstruktur von $[B_{12}F_{11}(N_3C_4H_4O_2)]^{2-}$	123
Abbildung 109: a) Thermogravimetrische Analyse von $K_2[B_{12}F_{11}(SO_2F)]$ mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} . b) FT-IR-Spektrum bei $340\text{ }^\circ\text{C}$. c) FT-IR-Spektrum bei $670\text{ }^\circ\text{C}$	125
Abbildung 110: a) Thermogravimetrische Analyse von $Cs_2[B_{12}F_{11}(SF_5)]$ mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} . b) FT-IR-Spektrum bei $360\text{ }^\circ\text{C}$. c) FT-IR-Spektrum bei $660\text{ }^\circ\text{C}$	127

Abbildung 111: a) Thermogravimetrische Analyse von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} . b) FT-IR-Spektrum bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$. c) FT-IR-Spektrum bei $570 \text{ }^\circ\text{C}$	128
Abbildung 112: Thermogravimetrische Analyse (schwarz) und dynamische Differenzkalorimetrie (rot) von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{N}_2]$ ($\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) mit einer Heizrate von 5 K min^{-1}	130
Abbildung 113: ESI-Massenspektren (negativer Modus) der Rückstände aus der thermogravimetrischen Analyse von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{N}_2]$ ($\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$).	131
Abbildung 114: Thermogravimetrische Analyse (schwarz) und dynamische Differenzkalorimetrie (rot) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{N}_3]$ ($\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) mit einer Heizrate von 10 K min^{-1}	132
Abbildung 115: ESI-Massenspektren (negativer Modus) der Rückstände aus der thermogravimetrischen Analyse von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{N}_3]$ ($\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$).	133
Abbildung 116: UV/VIS-Spektrum von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{N}_2]$ ($\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) in Acetonitril. .	138

13 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{SF}_5)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zum literaturbekannten $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 6[\text{SO}_2]$, ^[132] $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SCN})]$ ^[39] und ausgewählten Arylschwefelpentafluoridverbindungen. ^[133]	26
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_2\text{F})]$ im Vergleich zu dem literaturbekannten $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{SO}_3\text{H})]$ ^[39] und 2-Mesitylensulfonylfluorid. ^[135]	31
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ (links) im Vergleich zu dem literaturbekannten $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]$ ^[176] und <i>p</i> -Iodphenyldiazoniumtosylat ^[177] (rechts).	46
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (links) im Vergleich zu dem literaturbekannten $[\text{NEt}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]$ ^[178] und <i>p</i> -Iodphenyldiazoniumtosylat ^[177] (rechts).	52
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ im Vergleich zu $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_2]$ und $[\text{PPh}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	57
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -Winkel von $[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_7][\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6)] \cdot [\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_6]$ im Vergleich zu dem literaturbekannten $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]$ ^[176] und 1-Methylimidazoliumtetraphenylborat. ^[183]	70
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NC}_5\text{H}_5)] \cdot 2[\text{H}_2\text{O}]$ im Vergleich zu dem literaturbekannten $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]$ ^[176] und 4-Phenylpyridiniumcarboxypropiolat. ^[185]	84
Tabelle 8: Verschiebung und Halbwertsbreiten der ¹⁴ N-NMR-Signale von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{N}_3]$ im Vergleich zu den Halbwertsbreiten in Phenylazid.	90
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_3]$ (links) im Vergleich zu dem literaturbekannten $[\text{NEt}_4][\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{NH}_3)]$ ^[178] und 2,4,6-Trichlorphenylazid ^[207] (rechts).	97
Tabelle 10: Vergleich der beobachteten und berechneten (PBE0/def2TZVPP, harmonische Schwingungen) Banden der Diazoniumschwingung für markierte und nicht markierte closo-Dodecaborate.	108
Tabelle 11: Vergleich der beobachteten und berechneten (PBE0/def2TZVPP, harmonische Schwingungen) Banden der asymmetrischen Azidschwingung für markierte und nicht markierte closo-Dodecaborate.	113
Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{N}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})((\text{CH}_3)_2\text{CO})$ (links) im Vergleich zu dem	

literaturbekannten $\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{NH}_3)]^{[176]}$ und Methyl-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-4-carboxylat ^[217] (rechts).	122
Tabelle 13: Zusammenfassung der thermogravimetrischen Messungen und der berechneten Gewichtsverluste von SO_2 oder SF_4 für die jeweiligen Verbindungen.	124
Tabelle 14: Zusammenfassung der thermogravimetrischen Messungen und der berechneten Gewichtsverluste von N_2 für die jeweiligen Verbindungen.....	129
Tabelle 15: Resonanzfrequenzen und Referenzsubstanzen der eingesetzten Spektrometer.	140
Tabelle 16: Kristallographische Daten, Teil 1.	159
Tabelle 17: Kristallographische Daten, Teil 2.	160
Tabelle 18: Kristallographische Daten, Teil 3.	161

14 Tagungsbeiträge

Juli 2022

Synthesis and Reactions of Fluorinated closo-Dodecaborate and its Derivatives,
Posterpräsentation im Rahmen der Euroboron 9 in Barcelona, Spanien

September 2022

Zur Fluorierung des $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$ Dianions, Vortrag im Rahmen des 19. Deutschen
Fluortags in Schmitten, Deutschland

September 2023

On the Reaction of Fluorine with the closo-Dodecaborate $Cs_2[B_{12}X_{11}SCN]$ ($X = H, Cl, Br, I$),
Posterpräsentation im Rahmen des Wissenschaftsforums Chemie in Leipzig, Deutschland

Oktober 2023

Die Reaktionen von $Cs_2[B_{12}X_{11}SCN]$ ($X = H, Cl, Br, I$) mit Fluor, Vortrag im Rahmen des
Borchemikertreffens 2023 in Hirschberg-Großsachsen, Deutschland

Oktober 2025

Diazoniumsalze und Azide der halogenierten closo-Dodecaborate, Vortrag im Rahmen des
Borchemikertreffens 2025 in Bexbach, Deutschland