

Nass- und elektrochemische Synthesen von Metallsalzen  
der *closo*-Dodekaborate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (mit  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )  
und  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]^-$  (mit  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ )



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

vorgelegt dem Rat der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Bergischen Universität Wuppertal

von Bianca Wegener

geboren am 29.05.1981 in Duderstadt

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20191203-132216-1

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20191203-132216-1>]

DOI: 10.25926/dhkj-d903

[<https://doi.org/10.25926/dhkj-d903>]

*Wege, die in die Zukunft führen, liegen nie als Wege vor uns. Sie werden zu Wegen erst dadurch, daß man sie geht.*

*Franz Kafka (1883 – 1924)*

Die vorliegende Arbeit wurde vom April 2016 bis September 2019 unter der Anleitung von Prof. Dr. Carsten Jenne in der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften im Arbeitskreis der Anorganischen Chemie der Bergischen Universität Wuppertal durchgeführt.

## **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 Artikeln und Tagungsbeiträgen publiziert.



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den Menschen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beitragen und mir ihre Unterstützung haben zukommen lassen.

Zunächst gilt mein besonderer Dank Prof. Dr. Carsten Jenne für das interessante Thema, die gute Betreuung, die vielen Hilfestellungen bei Problemen im Laboralltag und bei der Auswertung der Kristallstrukturen sowie für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe.

Auch richte ich einen großen Dank an Prof. Dr. Fabian Mohr für die Begutachtung dieser Arbeit, die Hilfe bei allgemeinen und technischen Problemen der Röntgendiffraktometrie sowie die Erfahrungsberichte im Bereich der Goldchemie.

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Thomas Schleid für die Begutachtung dieser Arbeit bedanken.

Bei M. Sc. Valentin van Lessen bedanke ich mich sehr für tolle Zeit im Labor, die gegenseitige Unterstützung bei offenen Fragen und der bereitwilligen Hilfe bei der Suche nach dem perfekten Einkristall.

Darüber hinaus möchte mich herzlich bei den übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanken.

M. Sc. Sarah Grossmann danke ich besonders für das unermüdliche Korrekturlesen dieser Arbeit und für die netten Gespräche, die immer für eine angenehme Arbeitsatmosphäre sorgten.

Bei M. Sc. Marc Nierstenhöfer bedanke ich mich für die Hilfestellungen bei quantenchemischen Rechnungen und Symmetriefragen sowie für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit.

Einen großen Dank richte ich an Marion Litz, die mir bei administrativen Fragen sofort mit Rat und Tat zur Seite stand, die freitägliche Verpflegung des vierbeinigen Gefährten gewährleistete und einen großen Teil dieser Arbeit korrekturgelesen hat.

Ich danke PD Dr. Eduard Bernhardt für die Beantwortung der vielen offenen Fragen sowie der Unterstützung bei der Lösung von scheinbar unlösbaren Kristallstrukturen.

Bei Dr. Björn Beele bedanke ich mich für das Aufnehmen von speziellen NMR Spektren und TGA/DSC-Kurven sowie für die Hilfe bei aufkommenden Fragen in diesem Bereich.

Friedbert Lücker gilt mein Dank für die Elementaranalyse, die unmittelbare Hilfe bei technischen Problemen und die sehr unterhaltsamen Gespräche.

Den ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Dr. Christoph Bolli und Dipl. Chem. Janis Derendorf danke ich herzlich, dass sie für mich Mentoren waren und mir den Bereich der anorganischen Chemie nähergebracht haben. Dr. Bernd Mell danke ich für die bereitwillige Hilfe bei der Suche nach Reagenzien oder Arbeitsgeräten sowie für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit.

Darüber hinaus gilt mein Dank den Studierenden, die im Rahmen von Abschlussarbeiten oder Wahlpflichtpraktika zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beitrugen. M. Sc. Rüdiger Maria Exner danke ich besonders für die bemerkenswerte Arbeit, die tollen Ideen und die hervorragende Zusammenarbeit. Bei M. Sc. Andrea Bosnjak und B. Sc. Katja Müller bedanke ich mich für die scheinbar unzähligen Stunden, die wir beim Beobachten von Gasbläschen verbracht und dabei doch nicht den Humor verloren haben. Außerdem gilt mein großer Dank B. Sc. Britta Mareike Proosten, B. Sc. Till Jessewitsch, Erik Stein und Daniel Schmitz für ihre ausgezeichneten Leistungen, die vor allem über diese Arbeit hinaus zu neuen Erkenntnissen führten.

Bei Andreas Siebert bedanke ich mich sehr für die Aufnahme der NMR Spektren sowie bei Ilka Polanz und Simone Bettinger für die Aufnahme der Massenspektren.

Robin Brüning danke ich sehr für die oftmals herausfordernde Fertigung der elektrochemischen Zellen unter Zeitdruck. Bei Heiko Wieck und dem Werkstattteam bedanke ich mich für die schnelle Arbeit und die Hilfe bei aufkommenden technischen Fragen.

Meinen großen Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre spreche ich der gesamten Anorganik der Bergischen Universität Wuppertal aus.

Abschließend danke ich meiner Mutter und meiner Oma für all ihre Unterstützung während meines Studiums und dafür, dass sie nie aufgehört haben, an mich zu glauben.

## Kurzzusammenfassung

Silber(I)-salze schwach koordinierender Anionen besitzen ein breites Anwendungsfeld in den Bereichen der Einelektronenoxidation, der Metathese und der Katalyse. Da neue Silber(I)-salze oftmals unvorhergesehene Reaktionen eingehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit im Vorfeld begonnene Untersuchungen des  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  bezüglich dessen Reaktions- und Koordinationsverhaltens fortgesetzt. In diesem Zusammenhang wurde das Silber(I)-salz mit den aromatischen Verbindungen Acenaphthen, Mesitylen und Pyridin umgesetzt. Dabei konnten Einkristalle der Verbindungen  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-Acenaphthen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ ,  $[\text{Ag}(\eta^1\text{-Mesitylen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  und  $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  für eine Strukturuntersuchung erhalten werden. Es konnte festgestellt werden, dass ausschließlich die Koordination von  $\sigma$ -Donorliganden wie Pyridin zu einer Separierung des kationischen Komplexes von dem Anion führen. Andernfalls bilden sich aufgrund starker Wechselwirkungen zwischen dem Silber(I) und den Chloratomen des Anions polymere Strukturen aus, in denen das Kation zwei *closo*-Dodekaboratanionen verbrückt. Trotz dieser Eigenschaft konnte erfolgreich eine Halogenidabstraktion durchgeführt werden, bei der das  $[\text{PhCO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  erhalten werden konnte. Des Weiteren konnte das fluoridierte Analogon  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  erfolgreich dargestellt und spektroskopisch charakterisiert werden.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit sollten elektrochemische Synthesemethoden in Verbindung mit schwach koordinierenden *closo*-Dodekaboraten im Arbeitskreis etabliert werden, da in diesem Bereich nur sehr wenige Arbeiten bekannt sind. Zur Überprüfung des im Arbeitskreis vorliegenden apparativen Equipments wurden zunächst in der Literatur beschriebene Verbindungen reproduziert. Für das Arbeiten unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre wurde das von Tuck et al. deskribierte Verfahren zur Darstellung von Triphenylphosphanaddukten der Gruppe 11 Metallhalogenide angewandt, welches im Anschluss auf die Metalle Kupfer, Silber und Gold und die Reihe der *closo*-Dodekaborate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (mit X = H, F, Cl, Br, I) übertragen wurde. Großteils wurden dabei Einkristalle erhalten, die mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden konnten. Für das Arbeiten unter inerten Bedingungen wurden spezielle elektrochemische Zellen konzipiert und anhand der von Fritz et al. und Enkelmann et al. beschriebenen Synthese von aromatischen Radikalkationensalzen getestet. Dabei konnte die Verbindung  $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  via Elektrokristallisation erhalten und strukturell untersucht werden.

## Abstract

Silver(I) salts of weakly coordinating anions have various applications for instance in single electron oxidation, metathesis or catalysis. Since new silver(I) salts often undergo unforeseen reactions, therefore previously started investigations of  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  regarding its reaction and coordination behaviour were continued in this work. The silver(I) salt was reacted with the aromatic compounds acenaphthene, mesitylene and pyridine. Single crystals of the compounds  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-acenaphthene})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ ,  $[\text{Ag}(\eta^1\text{-mesitylene})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  and  $[\text{Ag}(\text{pyridine})_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  were obtained for a structural analysis. Only the coordination of  $\sigma$  donor ligands such as pyridine leads to a separation of the cationic complex from the anion. Otherwise, due to strong interactions between the silver(I) and the chlorine atoms of the anion, polymeric structures are formed in which the cation bridges two *closo*-dodecaborate anions. Never the less, halide abstraction was successfully performed and  $[\text{PhCO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  was obtained. Furthermore, the fluorinated analogue  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  could be successfully synthesized and spectroscopically characterized.

In a further part of this work electrochemical synthesis methods in connection with weakly coordinating *closo*-dodecaborates should be established, since only very little is known in the literature in this field. In order to check the apparatus available in the working group, compounds described in the literature were reproduced first. The method described by Tuck et al. for the preparation of triphenylphosphine adducts of group 11 metal halides was used for work under an oxygen-containing atmosphere. After the successful synthesis of  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{Br}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ , this method was transferred to the series of *closo*-dodecaborates  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (with X = H, F, Cl, Br, I) for the metals copper, silver and gold. Single crystals were obtained for the most compounds, which could be examined by X-ray diffraction. For working under inert conditions special electrochemical cells were designed and tested for the synthesis of aromatic radical cation salts as described by Fritz et al. and Enkelmann et al. In doing so the compound  $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2\cdot 2\text{PPh}_3\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  could be obtained by electrocrystallization and these single crystals were structurally analysed.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	<i>Schwach koordinierende Anionen.....</i>	<i>1</i>
1.1.1	Silber(I)-salze schwach koordinierender Anionen .....	2
1.1.1.1	Silber(I)-salze als Einelektronenoxidationsmittel .....	3
1.1.1.2	Silber(I)-salze in Metathesereaktionen.....	5
1.1.1.3	Silber(I)-salze in katalytischen Reaktionen.....	6
1.2	<i>Elektrochemie.....</i>	<i>8</i>
1.2.1	Elektrochemische Grundlagen .....	8
1.2.2	Elektroden und deren Anordnung .....	22
1.2.3	Elektrokristallisation .....	25
1.2.4	Elektrochemie der <i>closo</i> -Dodekaborate .....	26
<b>2</b>	<b>Zielsetzung.....</b>	<b>28</b>
<b>3</b>	<b>Nasschemische Synthesen .....</b>	<b>30</b>
3.1	<i>Silber(I)-salze schwach koordinierender Anionen.....</i>	<i>30</i>
3.1.1	Synthese und Charakterisierung der Silber(I)-salze des [Me <sub>3</sub> NB <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> ] <sup>-</sup> Monoanions .....	30
3.1.1.1	[Ag( $\eta^2$ -Acenaphthen)][Me <sub>3</sub> NB <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> ] .....	31
3.1.1.2	[Ag( $\eta^1$ -Mesitylen)][Me <sub>3</sub> NB <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> ] .....	33
3.1.1.3	[Ag(Pyridin) <sub>4</sub> ][Me <sub>3</sub> NB <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> ].....	37
3.1.1.4	[PhCO][Me <sub>3</sub> NB <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> ].....	40
3.1.2	Synthese und Charakterisierung des Silber(I)-salzes des [Me <sub>3</sub> NB <sub>12</sub> F <sub>11</sub> ] <sup>-</sup> Monoanions.....	48
3.1.3	Übersicht über die Silber(I)-salze der [Me <sub>3</sub> NB <sub>12</sub> X <sub>11</sub> ] <sup>-</sup> Monoanionen (mit X = F, Cl).....	54
<b>4</b>	<b>Elektrochemische Synthesen .....</b>	<b>55</b>
4.1	<i>Elektrochemische Synthese von Triphenylphosphan-addukten der Gruppe 11 Metallsalze der [B<sub>12</sub>X<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> Anionen (mit X = H, F, Cl, Br, I).....</i>	<i>57</i>

4.1.1	Synthese und Charakterisierung von Kupfer(I)- triphenylphosphanaddukten .....	58
4.1.1.1	[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CN)] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ]·2PPh <sub>3</sub> ·2CH <sub>3</sub> CN.....	58
4.1.1.2	[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> F <sub>12</sub> ]·2PPh <sub>3</sub> .....	67
4.1.1.3	[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ] .....	72
4.1.1.4	[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CN)] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Br <sub>12</sub> ]·6CH <sub>3</sub> CN.....	80
4.1.1.5	[Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4-y</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>y</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> I <sub>12</sub> ]·2CH <sub>3</sub> CN (mit y = 1, 2).....	86
4.1.1.6	Übersicht der erhaltenen Kristallstrukturen der Kupfer(I)- triphenylphosphanadduktsalze der <i>closo</i> -Dodekaborate.....	95
4.1.2	Synthese und Charakterisierung von Silber(I)- triphenylphosphanaddukten .....	97
4.1.2.1	[Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ] .....	97
4.1.2.2	[Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][Me <sub>3</sub> NB <sub>12</sub> F <sub>11</sub> ].....	104
4.1.2.3	[Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> F <sub>12</sub> ]·2PPh <sub>3</sub> .....	110
4.1.2.4	[Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CN)] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ]·2CH <sub>3</sub> CN.....	115
4.1.2.5	[Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CN)] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Br <sub>12</sub> ]·2CH <sub>3</sub> CN .....	124
4.1.2.6	[Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> I <sub>12</sub> ]·2CH <sub>3</sub> CN .....	128
4.1.2.7	Übersicht der erhaltenen Kristallstrukturen der Silber(I)- triphenylphosphanadduktsalze der <i>closo</i> -Dodekaborate.....	135
4.1.3	Synthese und Charakterisierung von Gold(I)-phosphanaddukten.....	137
4.1.3.1	Versuch der Synthese von [Au(PPh <sub>3</sub> ) <sub>y</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ] (mit y = 1 – 3).....	137
4.1.3.2	[Au(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> F <sub>12</sub> ] .....	145
4.1.3.3	[Au(PTA) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> F <sub>12</sub> ] .....	151
4.1.3.4	[Au(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ] .....	156
4.1.3.5	[Au(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Br <sub>12</sub> ] .....	172
4.1.3.6	[Au(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> I <sub>12</sub> ].....	185
4.1.3.7	Übersicht der erhaltenen Kristallstrukturen der Gold(I)-phosphan- und Oxoniumtriphenylphosphanoxidadduktsalze der <i>closo</i> - Dodekaborate .....	200

4.1.4	Versuche zur „ligandenfreien“ elektrochemischen Synthese von <i>closo</i> -Dodekaboratsalzen der Gruppe 11 Metalle .....	204
4.2	<i>Elektrochemische Darstellung von Salzen aromatischer Radikalkationen ...</i>	206
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>212</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>221</b>
6.1	<i>Allgemeines .....</i>	221
6.1.1	Arbeitstechniken.....	221
6.1.2	Verwendete Chemikalien .....	221
6.1.3	Verwendete Geräte .....	222
6.1.3.1	Elektrochemische Synthesen .....	222
6.1.3.2	Schwingungsspektroskopie .....	222
6.1.3.3	Kernspinresonanzspektroskopie .....	223
6.1.3.4	Massenspektrometrie .....	223
6.1.3.5	Einkristalldiffraktometrie .....	224
6.1.3.6	Thermische Analysen .....	224
6.1.3.7	Quantenchemische Berechnungen.....	224
6.1.3.8	Fluoreszenzspektroskopie.....	225
6.2	<i>Synthesen.....</i>	226
6.2.1	Nasschemische Synthesen.....	226
6.2.1.1	Synthese von Silber(I)-salzen des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]$ (X = F, Cl).....	226
6.2.1.1.1	Synthese von $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{12}]^{[79,89]}$ .....	226
6.2.1.1.2	Synthese von $[\text{Ag}(\eta^2\text{-Acenaphthen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .....	227
6.2.1.1.3	Synthese von $[\text{Ag}(\eta^1\text{-Mesitylen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .....	227
6.2.1.1.4	Synthese von $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ .....	228
6.2.1.1.5	Synthese von $[\text{PhCO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ .....	228
6.2.1.1.6	Synthese von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^{[101]}$ .....	229
6.2.1.1.7	Synthese von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^{[30,208]}$ .....	230
6.2.1.1.8	Synthese von $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^{[102]}$ .....	231

6.2.1.1.9	Synthese von $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .....	232
6.2.1.1.10	Synthese von $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .....	232
6.2.1.2	Synthese von <i>closo</i> -Dodekaboraten $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ .....	233
6.2.1.2.1	Synthese von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{[10,103]}$ .....	233
6.2.1.2.2	Synthese von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{[8]}$ .....	234
6.2.2	Elektrochemische Synthesen .....	235
6.2.2.1	Synthese von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{Br} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	235
6.2.2.2	Synthese von Cu(I)-triphenylphosphanadduktsalzen der <i>closo</i> - Dodekaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ (mit X = H, F, Cl, Br, I) .....	235
6.2.2.2.1	Synthese von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	235
6.2.2.2.2	Synthese von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ .....	236
6.2.2.2.3	Synthese von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .....	237
6.2.2.2.4	Synthese von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ .....	238
6.2.2.2.5	Synthese von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (mit y = 1, 2).....	239
6.2.2.3	Synthese von Ag(I)-triphenylphosphanadduktsalzen der <i>closo</i> - Dodekaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ (mit X = H, F, Cl, Br, I) und $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ .....	241
6.2.2.3.1	Synthese von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .....	241
6.2.2.3.2	Synthese von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .....	242
6.2.2.3.3	Synthese von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ .....	243
6.2.2.3.4	Synthese von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	244
6.2.2.3.5	Synthese von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	246
6.2.2.3.6	Synthese von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	248
6.2.2.4	Synthese von Au(I)-triphenylphosphanadduktsalzen der <i>closo</i> - Dodekaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ (mit X = H, F, Cl, Br, I) .....	250
6.2.2.4.1	Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_y]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (mit y = 0 – 3).....	250
6.2.2.4.2	Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ .....	251
6.2.2.4.3	Synthese von $[\text{Au}(\text{PTA})_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ .....	253

6.2.2.4.4	Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .....	254
6.2.2.4.5	Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ .....	258
6.2.2.4.6	Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ .....	260
6.2.2.5	„Ligandenfreie“ Synthese von Gruppe 11 Metallsalzen des $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ Anions .....	262
6.2.2.5.1	Synthese von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .....	262
6.2.2.5.2	Synthese von $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .....	263
6.2.2.5.3	Versuch der Synthese von $[\text{Au}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .....	264
6.2.2.6	Synthese von Salzen aromatischer Radikalkationen .....	265
6.2.2.6.1	Versuch der Synthese von $[\text{Fa}]_2[\text{PF}_6]$ .....	265
6.2.2.6.2	Synthese von $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	266
<b>7</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>267</b>
7.1	<i>IR-Spektren</i> .....	267
7.2	<i>TGA/DSC</i> .....	267
7.3	<i>Massenspektren</i> .....	268
7.4	<i>Kristallstrukturdaten</i> .....	269
7.4.1	$[\text{Ag}(\eta^2\text{-Acenaphthen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ .....	269
7.4.2	$[\text{Ag}(\eta^1\text{-Mesitylen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ .....	270
7.4.3	$[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ .....	271
7.4.4	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	272
7.4.5	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .....	273
7.4.6	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ .....	274
7.4.7	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	275
7.4.8	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	276
7.4.9	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .....	277
7.4.10	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ .....	278
7.4.11	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	279
7.4.12	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	280

7.4.13	[Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> I <sub>12</sub> ]·2CH <sub>3</sub> CN .....	281
7.4.14	[HPPh <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ] .....	282
7.4.15	[(H <sub>3</sub> O)(OPPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ] .....	283
7.4.16	[Au(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> ] .....	284
7.4.17	[(H <sub>3</sub> O)(OPPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Br <sub>12</sub> ] .....	285
7.4.18	[Au(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> Br <sub>12</sub> ] .....	286
7.4.19	[(H <sub>3</sub> O)(OPPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> I <sub>12</sub> ] (1. Polymorph) .....	287
7.4.20	[(H <sub>3</sub> O)(OPPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> I <sub>12</sub> ] (2. Polymorph) .....	288
7.4.21	[Au(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [B <sub>12</sub> I <sub>12</sub> ].....	289
7.4.22	[Pyr <sub>4</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·2Pyr·2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	290
<b>8</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>291</b>
<b>9</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>292</b>
<b>10</b>	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>305</b>
<b>11</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>308</b>
<b>12</b>	<b>Publikationsliste .....</b>	<b>321</b>
12.1	<i>Artikel .....</i>	<i>321</i>
12.2	<i>Kristallstrukturen.....</i>	<i>321</i>
12.3	<i>Tagungsbeitrag.....</i>	<i>321</i>

# 1 Einleitung

## 1.1 Schwach koordinierende Anionen

Die heutigen schwach koordinierenden Anionen (engl.: Weakly Coordinating Anions, kurz: WCAs) besitzen im Vergleich zu den früher verwendeten komplexen Anionen wie zum Beispiel  $[\text{MF}_6]^-$  ( $\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ),  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{AlX}_4]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl} - \text{I}$ ) oder  $[\text{ClO}_4]^-$ , die auch als „nicht-koordinierende Anionen“ bezeichnet wurden, eine wesentlich schwächere Koordination.<sup>[1-4]</sup> Eines der Konzepte zur Verwirklichung solcher WCAs beruht auf der Delokalisierung der negativen Ladung über eine möglichst große Fläche sowie eine geringe Nukleophilie.<sup>[5]</sup> Um ein hochreaktives Kation zu stabilisieren, ist es des Weiteren notwendig, dass eine hohe Beständigkeit gegenüber Oxidation und Zersetzung vorliegt.<sup>[3,4]</sup> Dies wird beispielsweise durch die von Reed et al.<sup>[6]</sup> und Štíbr et al.<sup>[7]</sup> entwickelte Halogenierung von 1-Carba-*closo*-dodekaboraten (zum Beispiel das  $[\text{1-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{X}_6]^-$  Anion, mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) erreicht, welche sich als eine der chemisch robustesten WCA-Klassen erwiesen haben. Aufgrund der Minimierung der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen ionischen Teilchen, können Bedingungen geschaffen werden, in denen die Untersuchung (beispielsweise mittels IR-Spektroskopie oder Röntgenbeugung an Einkristallen) von bislang nur in der Gasphase stabilen Verbindungen in fester beziehungsweise flüssiger Phase möglich ist.

Obleich der oben beschriebenen guten Eigenschaften des halogenierten 1-Carba-*closo*-dodekaborates ist dieses aufgrund seiner bis *dato* kostenintensiven, zeitaufwändigen und vielstufigen Synthese nicht weit verbreitet.<sup>[3,4]</sup> Preisgünstiger und einfacher zugänglich sind hingegen *closo*-Dodekaborate. Beispielsweise kann das als Ausgangsverbindung für die Synthese verschiedener Derivate eingesetzte  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anion durch eine simple Reaktion von  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  mit Iod erhalten werden.<sup>[8]</sup> Durch Umsetzung mit den jeweiligen elementaren Halogenen ist auch die Perhalogenierung des  $\text{B}_{12}$ -Clusters möglich, was bereits im Jahre 1964 von Muetterties et. al.<sup>[9]</sup> in ersten Arbeiten beschrieben wurde. Seitdem wurden die Synthesen von  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ ,<sup>[10]</sup>  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ,<sup>[8]</sup>  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ <sup>[11]</sup> und  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ <sup>[9]</sup> so optimiert, dass heute auch hohe Ausbeuten erreicht werden können.<sup>[11]</sup>

Wenngleich die perhalogenierten *closo*-Dodekaborate eine ähnliche Größe und Basizität wie ihre jeweilig analogen Carborate aufweisen, so besitzen sie einen großen Unterschied: ihre Ladung. Wie für schwach koordinierende Anionen typisch, ist das 1-

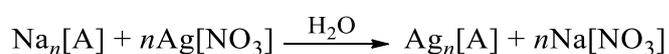
Carba-*closo*-dodekaborat einfach negativ geladen. Dagegen handelt es sich bei der Reihe der *closo*-Dodekaborate um Dianionen. Dies ändert die chemischen Eigenschaften drastisch und kann dazu führen, dass Kationen gezwungen sind, die energetisch ungünstige Coulomb Abstoßung zu überwinden, um zu Dikationen zu dimerisieren.<sup>[1]</sup> Das hat zur Folge, dass die Gitterenergie enorm ansteigt und im Gegenzug die Löslichkeit in organischen Solvenzien stark abnimmt.<sup>[1]</sup> Dennoch sind einige  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  Verbindungen mit unerwarteten Dikationen literaturbekannt.<sup>[1,12]</sup>

Strauss et al.<sup>[13]</sup> beschrieben 2003 die Synthese des fluorierten  $[R_3NB_{12}F_{11}]^-$  Anions (mit R = Alkyl), in dem durch die substituierte Ammoniogruppe die Ladung des *closo*-Dodekaborates auf -1 reduziert ist. Auch wenn erste Syntheseveruche der chlorierten<sup>[13]</sup> und bromierten<sup>[14]</sup> Analoga scheiterten, so konnte inzwischen auch das  $[R_3NB_{12}Cl_{11}]^-$  erfolgreich dargestellt werden.<sup>[15]</sup> Diese Anionen kombinieren die einfach negative Ladung mit den oben genannten Vorteilen der *closo*-Dodekaborate und auch ihre Fähigkeit, als schwach koordinierende Anionen zu fungieren, konnte durch Bildung von Salzen reaktiver Kationen (beispielsweise  $[Ph_3C]^+$ ,<sup>[13,15]</sup>  $[AlEt_2]^+$  <sup>[13]</sup> und  $[NO]^+$  <sup>[15]</sup>) bereits unter Beweis gestellt werden.

### 1.1.1 Silber(I)-salze schwach koordinierender Anionen

Die Entwicklung von Salzen schwach koordinierender Anionen hat bis heute zu einer Vielzahl homogener Polymerisationskatalysatoren, zu neuartiger Osmium-Koordinationschemie, zu einer vielfältigen Lewis-Säure-Chemie mit Organübergangsmetallkomplexen sowie zu wertvollen neuen Elektrolyten geführt.<sup>[16,17,18]</sup> Besonders neue Silber(I)-salze schwach koordinierender Anionen finden unmittelbar Anwendung in Oxidations-, Metathese- und Katalysereaktionen oder dienen zur Demonstration der Koordination von Chlor-Kohlenstoff-Verbindungen.<sup>[17,19]</sup> Darüber hinaus sind sie neben Alkalimetallsalzen die wichtigsten Startmaterialien für Folgereaktionen.<sup>[1]</sup>

Die Synthese der für gewöhnlich hygroskopischen und lichtempfindlichen Silber(I)-salze erfolgt in der Regel durch eine Metathesereaktion eines löslichen Salzes des schwach koordinierenden Anions ([A]) mit Silbernitrat ( $Ag[NO_3]$ ) in wässriger Lösung (**Schema 1**,  $n = 1, 2$ ).<sup>[1,20]</sup>



Schema 1

### 1.1.1.1 Silber(I)-salze als Einelektronenoxidationsmittel

Silber(I)-Salze zählen insbesondere bei Übergangsmetallkomplexen, aber auch in der organischen sowie Hauptgruppenchemie zu den am häufigsten eingesetzten Einelektronenoxidationsmitteln.<sup>[20,21]</sup> Aus diesem Grund sind sie mit einer großen Auswahl an Gegenionen, vorwiegend schwach koordinierende Anionen wie beispielsweise  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{O}_2\text{CCF}_3]^-$  oder  $[\text{O}_3\text{SCF}_3]^-$ , kommerziell erhältlich, oder lassen sich, sollte für das Einsatzgebiet ein anderes Anion erforderlich sein, leicht herstellen. Dennoch ist ihr Reaktionsverhalten oftmals nicht vorhersehbar, da ihr Oxidationspotential deutlich vom verwendeten Lösungsmittel abhängt. Darüber hinaus können, abhängig von der Natur des Substrates und teilweise auch des Gegenions, eine Vielzahl weiterer als nur der gewünschten Reaktionen auftreten. Die Löslichkeit von Silber(I)-salzen in organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Aceton, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Alkoholen oder Toluol wird überwiegend durch das Gegenion bestimmt.<sup>[20]</sup> Während Dichlormethan als Lösungsmittel nur sehr schwach an ein Silber(I)-ion koordiniert, so wird dieses von den Lösungsmitteln Acetonitril, Aceton, THF, Methanol oder Toluol mit einer großen Wahrscheinlichkeit komplexiert (Bsp.  $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{EF}_6]$  mit E = P, Mo, W und U).<sup>[20,22]</sup> Dies hat zur Folge, dass das Redoxpotential des Paares  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  erheblich abgesenkt wird. Da die Bestimmung der Potentiale außerhalb des wässrigen Mediums nicht einfach ist, existieren in der Literatur diesbezüglich lediglich Schätzwerte, die in **Tabelle 1** aufgeführt sind.<sup>[20,23]</sup>

**Tabelle 1** Geschätzte formale Potentiale von Silber(I)-Oxidationsmitteln in verschiedenen Lösungsmitteln. Entnommen aus den Referenzen <sup>[20,23]</sup>.

Lösungsmittel	Geschätztes formales Potential von Ag <sup>+</sup> /Ag [V]
Dichlormethan (DCM)	0.65
Dimethylformamid (DMF)	0.49
Wasser	0.48
Pyridin	0.43
Tetrahydrofuran (THF)	0.41
Aceton	0.18
Acetonitril	0.04

Diese Lösungsmittelabhängigkeit des Oxidationspotentials kann jedoch auch als ein Vorteil genutzt werden. Beispielsweise konnten Connelly et al.<sup>[20,24]</sup> durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel sowohl reduzierte als auch oxidierte Formen des  $[\text{Ag}\{(\text{NC})\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{dppm})\}_2]^{n+}$  Kations ( $\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ,  $n = 1, 3$ ) darstellen. In Dichlormethan führte die Reaktion des Eduktes *trans*- $[\text{Mn}(\text{CN})(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{dppm})]$  mit  $\text{Ag}[\text{PF}_6]$  zur Oxidation des Komplexes und durch anschließende Koordination des Silber(I)-kations zur Bildung des Triations  $[\text{Ag}\{(\text{NC})\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{dppm})\}_2]^{3+}$ . In Toluol hingegen fand der Oxidationsschritt nicht statt, wodurch ausschließlich das Monokation  $[\text{Ag}\{(\text{NC})\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{dppm})\}_2]^+$  erhalten werden konnte.<sup>[20,24]</sup>

Wie eingangs bereits erwähnt, können bei der Verwendung von Silber(I)-salzen als Einelektronenoxidationsmittel auch eine Reihe von „unerwünschten“ Nebenreaktionen auftreten. Allen voran sind Silber(I)-salze hervorragend geeignet, um Halogenide zu abstrahieren.<sup>[20,25,26]</sup> Des Weiteren können Silber(I)-kationen an Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome koordinierter Liganden,<sup>[20,25,27]</sup> oder aber an andere Metallatome binden.<sup>[20,28]</sup> Dabei ist in vielen dieser alternativen Reaktionswege das Substrat mit einem im Vergleich zum Silber(I) negativen formalen Potential redoxaktiv. Allerdings kann unter den jeweiligen experimentellen Bedingungen dennoch die Koordination des Silber(I) gegenüber dem Elektronentransfer bevorzugt sein, wenngleich letzterer exergonisch wäre.<sup>[20]</sup> Demnach besteht die Herausforderung bei der Entwicklung neuer Silber(I)-salze schwach koordinierender Anionen also darin, diese im Hinblick auf die damit verbundene Oxidationskraft bezüglich ihres Löslichkeitsverhaltens sowie der Koordinationseigenschaften zu untersuchen.

### 1.1.1.2 Silber(I)-salze in Metathesereaktionen

Wie oben bereits erwähnt, sind Silber(I)-salze schwach koordinierender Anionen sehr effektive Reagenzien zur Halogenidabstraktion. Dabei wird im einfachsten Fall eine labile Metall-Halogenid Bindung gespalten, wobei die Bildung eines festen Silberhalogenids die Triebkraft der Reaktion darstellt (**Schema 2**, A = WCA, X = Cl – I, M = Metall).<sup>[6]</sup>



Schema 2

Handelt es sich um ein organisches Halogenid, so kann auf analoge Weise die Synthese von Carbokationen erfolgen. So führt beispielsweise in der von Olah et al.<sup>[29]</sup> beschriebenen Silbersalz-Methode die Umsetzung eines Acylchlorids mit einem wasserfreien Silber(I)-salz eines schwach koordinierenden Anions zur Bildung eines Acyliumions (**Schema 3**, mit R = Me, Et, Ph; M = B, P, Sb, As).



Schema 3

Die synthetisch wichtigste Rolle spielt die Reaktion eines Silber(I)-salzes mit Tritylhalogeniden (Trityl- = Triphenylmethyl-), um ein entsprechendes Tritylkation  $[\text{CPh}_3]^+$  zu erzeugen. Tritylsalze wiederum sind sehr wichtige Intermediate für die Darstellung von Silylverbindungen und anderen reaktiven Kationen (**Schema 4**, A = WCA, R = Me, Et, *i*Pr, *t*Bu).<sup>[1,13,17,30–32]</sup>



Schema 4

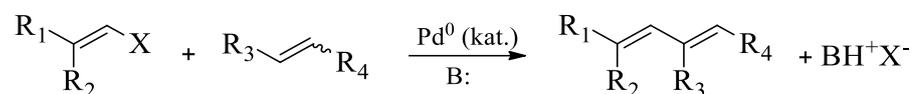
Bei diesen Metathesereaktionen können aber auch thermodynamische Grenzen erreicht werden. Ein prägnantes Beispiel dafür stellt die Umsetzung des *Vaska*-Komplexes (*trans*- $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ) mit einem Silber(I)-salz des Carborans  $[\text{HCB}_{11}\text{H}_{11}]^-$  dar, wobei es entgegen der Annahme nicht zur Halogenidabstraktion des schwach gebundenen Chlorids kam.<sup>[1,6,31,33,34]</sup> Stattdessen wurde die Bildung eines Lewis-Säure-Base Adduktes beobachtet, in dem das Silberatom nicht an das Chlor-, sondern an das Iridiumatom

gebunden war.<sup>[6,34]</sup> Dagegen war im Vorfeld bei der Verwendung von Ag[ClO<sub>4</sub>] bereits eine erfolgreiche Halogenidabstraktion gelungen.<sup>[6,34]</sup>

### 1.1.1.3 Silber(I)-salze in katalytischen Reaktionen

Silber(I)-salze schwach koordinierender Anionen besitzen im Bereich der katalysierten Reaktionen ein breites Einsatzfeld. Nicht nur wegen der oben bereits beschriebenen Fähigkeit des Silber(I)-kations, Halogenide zu abstrahieren, sondern auch aufgrund seiner Eigenschaft, sowohl als  $\sigma$ - als auch als  $\pi$ -Lewis-Säure reagieren zu können, ist das Interesse an Silber(I)-salzen als Katalysatoren oder Cokatalysatoren in der organischen Synthese stark gestiegen.<sup>[35]</sup>

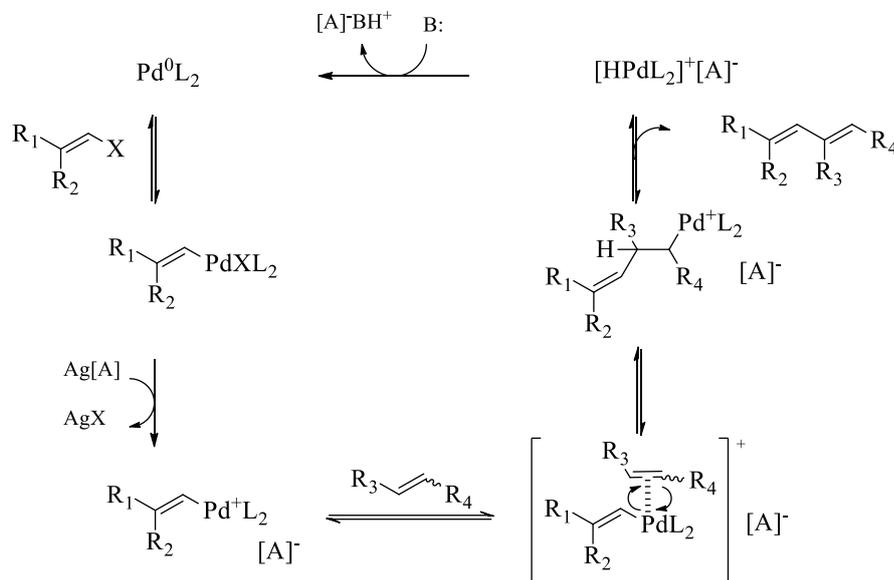
Die sogenannte Halogenophilie des Silbers wird in der organischen Synthese in Form von stöchiometrischen Reaktionen bereits seit geraumer Zeit ausgenutzt, wie beispielsweise in nukleophilen Substitutionen,<sup>[36]</sup> Glycosylierungen,<sup>[37]</sup> Eliminierungen<sup>[38]</sup> oder auch in Reaktionen mit Organometallverbindungen.<sup>[35]</sup> Bei katalytischen Reaktionen kann sich dieser Eigenschaft des Silber(I)-kations ebenfalls bedient und, wie beispielsweise im Falle mancher Heck-Reaktionen, der eigentlichen Reaktionsverlauf verändert werden.<sup>[35]</sup> Heck-Reaktionen sind in der organischen Synthese weit verbreitet und dienen beispielsweise in der Totalsynthese von Naturstoffen oder aber in Industrieprozessen der Knüpfung von C-C-Bindungen zwischen Aryl- oder Alkenylgruppen und Alkenen.<sup>[35,39]</sup> Dabei ist die Zugabe einer Base erforderlich, um die freiwerdende Säure abzufangen (**Schema 5**, R = organischer Rest; X = Cl, Br; B = Base):



Schema 5

Besonders bei dem Einsatz von Aryl- oder Alkenylhalogeniden kann die Zugabe von Silber(I)-salzen schwach nukleophiler Anionen die Reaktionsrate der Heck-Kupplung erhöhen. Hierbei abstrahiert das Silber(I)-kation ein Halogenid von dem Palladium(II)-komplex, der durch die oxidative Addition des Pd(0)-katalysators an das Aryl- oder Alkenylhalogenid gebildet wird. Dadurch entsteht ein kationischer Palladium(II)-komplex, der wesentlich effizienter an Alkene binden kann, als das entsprechende Pd(II)-halogenid. Nach Insertion des Alkens und anschließender  $\beta$ -Hydrideliminierung wird

eine Hydridopalladiumverbindung freigesetzt, die durch das Einwirken einer Base wieder zum aktiven Palladium(0)-katalysator regeneriert werden kann (**Schema 6**, R = organischer Rest, X = Cl, Br, L = Ligand, A = WCA, B = Base).<sup>[35,40]</sup>



Schema 6

Neben der hier vorgestellten Reaktion kommen Silber(I)-salze schwach koordinierender Anionen in vielen weiteren organischen Synthesen als Katalysator oder Cokatalysator zum Einsatz. Beispielsweise konnte in verschiedenen Studien zur Wurtz-Kupplung festgestellt werden, dass Silber(I)-salze diese Reaktion katalysieren.<sup>[35,41]</sup> Darüber hinaus sind in der Literatur diverse Beispiele aus dem Bereich der Enin-Synthese,<sup>[42]</sup> der intramolekularen Heterocyclisierung,<sup>[43]</sup> der Dreikomponenten-Kupplung<sup>[44]</sup> sowie verschiedener Cycloadditionen<sup>[45]</sup> bekannt, was das hohe Potential von Silber(I)-salzen in der Katalyse belegt.

## 1.2 Elektrochemie

Elektrochemie ist der Bereich der Chemie, der sich mit dem Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Effekten befasst. In einem großen Teil davon werden chemische Änderungen, die durch einen Stromfluss hervorgerufen wurden, sowie die Erzeugung von elektrischer Energie durch eine chemische Reaktion untersucht.<sup>[46]</sup> Elektrochemie umfasst ein großes Feld von verschiedenen Phänomenen (bspw. Korrosion), Geräten (bspw. Batterien und Brennstoffzellen) und Verfahrenstechniken (bspw. Galvanotechnik, Schmelzflusselektrolyse von Metallen, oxidative Gewinnung der Halogene Fluor und Chlor, Elektrofluorierung und Kolbe-Elektrolyse).<sup>[46,47,48]</sup>

Die elektrochemische Untersuchung eines chemischen Systems kann dazu dienen, thermodynamische Daten einer Reaktion zu erhalten, instabile Intermediate wie Radikale zu erzeugen und deren Zerfallsrate zu bestimmen, oder aber um in Lösungen Spuren von Metallionen oder organischen Verbindungen nachzuweisen. Außerdem können die elektrochemischen Eigenschaften eines Systems das eigentliche Forschungsinteresse darstellen, wenn beispielsweise eine neue Energiequelle entwickelt oder durch Elektrosynthese ein neues Produkt hergestellt werden soll.<sup>[46]</sup> Da es sich bei letzterem um das Hauptthema dieser Arbeit handelt, werden im Folgenden einige Grundlagen der Elektrochemie kurz zusammengefasst.

### 1.2.1 Elektrochemische Grundlagen

Als Elektrolyte werden chemische Verbindungen bezeichnet, die im festen, flüssigen oder gelösten Zustand zu Ionen dissoziiert sind. Wird eine Elektrolytlösung dem Einfluss eines elektrischen Feldes  $E$  ausgesetzt, so wirkt auf sie die Kraft  $K$  (**Gleichung 1**, mit  $z =$  Wertigkeit der Ionenladung,  $e_0 =$  Elementarladung  $= 1.602 \cdot 10^{-19}$  As).<sup>[49]</sup>

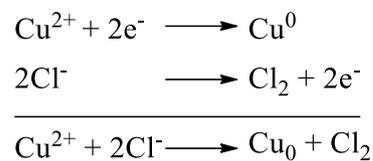
$$K = ze_0E$$

**Gleichung 1**

Diese Kraft bewirkt je nach Vorzeichen der Ionenladung eine Bewegung der entsprechenden Teilchen entgegen oder in Richtung des elektrischen Feldes. Das

bedeutet, dass elektrische Ladung transportiert wird und demnach ein elektrischer Fluss durch die Elektrolytlösung stattfindet.<sup>[49]</sup>

Das elektrische Feld kann dabei durch zwei in die Lösung eintauchende Elektronenleiter erzeugt werden, die bei Verbindung mit einer Gleichspannungsquelle als Elektroden in der Lösung eine elektrochemische Potentialdifferenz hervorrufen. Wird nun beispielsweise eine wässrige Kupfer(II)-chloridlösung als Elektrolyt eingesetzt, so bewegen sich die negativ geladenen Chloridionen zur positiven Elektrode und die positiven Kupfer(II)-ionen zur negativen Elektrode. Infolge dessen kommt es zu einer Redoxreaktion, bei der die Kupferionen zu metallischem Kupfer und die Chloridionen zu elementarem Chlor entladen werden. Diese beiden Elektrodenreaktionen können zu einer Zellreaktion addiert werden (**Schema 7**).<sup>[49]</sup>



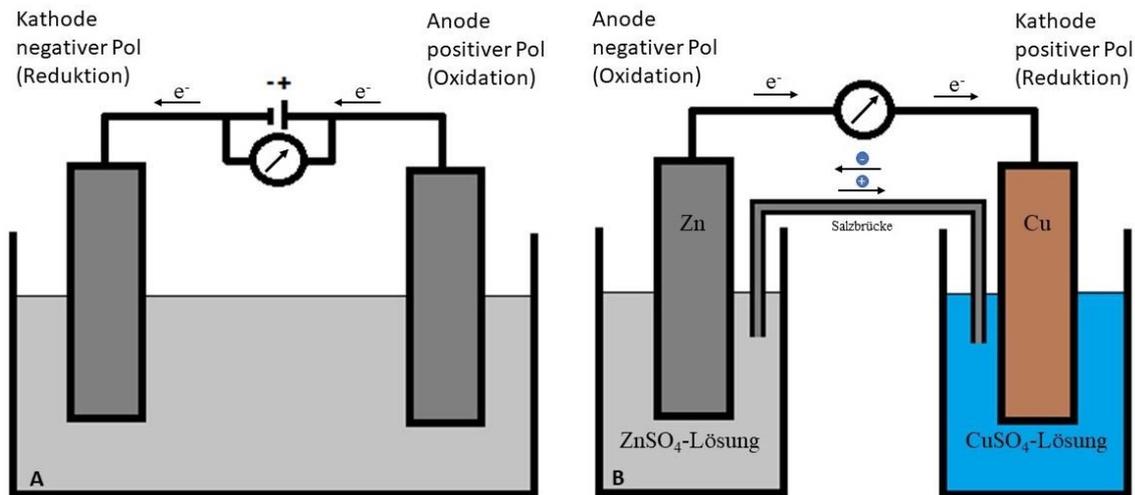
**Schema 7**

Findet eine elektrochemische Zerlegung einer Substanz bei Anlegen einer elektrischen Spannung statt, so wird diese Reaktion Elektrolyse genannt. Dabei wird elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt. Um einen Anstieg des Stromes durch die Elektrolysezelle zu erreichen, muss die elektrische Spannung zwischen den Elektroden (sogn. Klemmspannung,  $E_{KI}$ ) die Zersetzungsspannung ( $E_z$ ) des Elektrolyten übersteigen.<sup>[49]</sup>

Elektrochemische Zellen, in denen unter Stromerzeugung freiwillig chemische Reaktionen ablaufen, werden galvanisches Element genannt. Dabei wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Die Klemmspannung, die zwischen den Elektroden entsteht, wenn kein Strom fließt, wird als elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet.<sup>[49]</sup>

Unabhängig von der Art der elektrochemischen Zelle ist die Elektrode, an der negative Ladung in die Lösung eintritt oder aber positive Ladung die Lösung verlässt, die Kathode. Im Gegenzug verlässt negative Ladung bzw. tritt positive Ladung an der Anode in die Lösung ein. Da positive Ionen stets zur Kathode wandern, werden diese auch als Kationen bezeichnet. Negative Ionen heißen dementsprechend Anionen. Die Elektrode, an der der gewünschte Prozess abläuft, wird allgemein auch als Arbeitselektrode (engl.: Work

Elektrode, WE) bezeichnet. In dem Fall wird von der zweiten Elektrode als Gegenelektrode (engl.: Counter Electrode, CE) gesprochen.<sup>[50]</sup> Zur Verdeutlichung des prinzipiellen Aufbaus elektrochemischer Zellen sind in **Abbildung 1** sowohl ein elektrolytisches als auch ein galvanisches Element schematisch dargestellt.



**Abbildung 1** Beispielhafte elektrochemische Zellen einer Elektrolyse (A) und eines galvanischen Elements (Daniell-Element, B).

Ganz gleich, ob es sich bei einer elektrochemischen Zelle um ein elektrolytisches oder ein galvanisches Element handelt, so wird der Zusammenhang zwischen elektrischer Ladung und Stoffumsatz einer elektrochemischen Reaktion durch die Faraday'schen Gesetze beschrieben. Die Ladungsmenge  $Q$ , die benötigt wird, um ein Mol eines einwertigen Ions elektrolytisch abzuscheiden, ergibt sich aus dem Produkt der Avogadro-Konstante ( $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) und der Elementarladung ( $e_0 = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ ),

$$\frac{Q}{1\text{mol}} = N_A \cdot e_0 = F = 96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}$$

**Gleichung 2**

wobei  $F$  die Faradaykonstante darstellt.<sup>[49]</sup> Für die Abscheidung einer bestimmten Stoffmenge  $n$  (in [mol]) eines  $z$ -fach geladenen Ions wird dementsprechend die Ladungsmenge

$$Q = n \cdot z \cdot F$$

**Gleichung 3**

benötigt. Demnach ist die Stoffmenge des abgeschiedenen Ions proportional zur Ladungsmenge, die durch den Elektrolyten fließt. Die Masse  $m$  (in [g]) dieses Ions errechnet sich schließlich mit  $m = M \cdot n$  ( $M$  = molare Masse, in [g/mol]) und ergibt das 1. Faraday'sche Gesetz:<sup>[51,52]</sup>

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F}$$

Gleichung 4

Werden durch gleiche Elektrizitätsmengen Massen zweier unterschiedlicher Stoffe ( $m_1$  und  $m_2$ ) abgeschieden, so geschieht dies im Verhältnis der molaren Massen ihrer Ionen-Äquivalente (2. Faraday'sches Gesetz):<sup>[49,52]</sup>

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1/z_1}{M_2/z_2}$$

Gleichung 5

Allgemein treten in der Elektrochemie die Messgrößen Stromstärke ( $I$  in [A]), Strommenge bzw. elektrische Ladung ( $Q$  in [As]) und elektrische Spannung, also die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten ( $U$  in [V]), auf. Oftmals wird anstatt der Stromstärke auch die Stromdichte ( $J$  in [A/cm<sup>2</sup>]) verwendet, die sich auf die Elektrodenoberfläche bezieht. Darüber hinaus beschreibt die elektrische Feldstärke ( $\vec{E}$  in [V/cm]) die räumliche Änderung einer Spannung.

Der Zusammenhang zwischen der angelegten Potentialdifferenz  $U$  eines stromdurchflossenen Leiters und der Stromstärke  $I$  ist im Ohm'schen Gesetz beschrieben:<sup>[49]</sup>

$$U = R \cdot I$$

Gleichung 6

Dabei ist der Widerstand  $R$  (in [ $\Omega$ ] = [1 V/A]) eine von der Art des Leitermaterials abhängige Größe. Diese setzt sich aus dem spezifischen Widerstand  $\rho$  (in [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]), der Länge  $l$  (in [cm]) sowie der Querschnittsfläche  $A$  (in [cm<sup>2</sup>]) des Leiters wie folgt zusammen:<sup>[49]</sup>

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A}$$

Gleichung 7

Im Falle von elektrochemischen Zellen stellen nicht nur die Elektroden, sondern auch die Elektrolytlösung ein Leitermaterial mit einem bestimmten (spezifischen) Widerstand dar. Diesem kommt in der Regel eine besondere Bedeutung zu, da dieser den Widerstand der zumeist metallischen Elektroden deutlich übersteigt. In **Tabelle 2** sind daher spezifische Widerstände einiger ausgewählter Substanzen und Lösungen als Beispiele aufgeführt.

**Tabelle 2** Spezifischer Widerstand  $\varrho$  einiger ausgewählter Substanzen und Lösungen bei der jeweilig angegebenen Temperatur. Entnommen aus Referenz <sup>[53]</sup>.

Substanz /Lösung	Temperatur [K]	Spez. Widerstand [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]
Au (s)	273	$2.06 \cdot 10^{-6}$
Cu (s)	273	$1.55 \cdot 10^{-6}$
Hg (l)	273	$9.43 \cdot 10^{-5}$
NaCl (l)	1073	0.27
H <sub>2</sub> O (rein)	273	$6.33 \cdot 10^7$
H <sub>2</sub> O (rein)	298	$1.56 \cdot 10^7$
$10^{-1}$ M KCl	298	77.6
$10^{-3}$ M KCl	298	6808.3
1 M CH <sub>3</sub> COOH	291	762.2
$1.11 \cdot 10^{-4}$ M CH <sub>3</sub> COOH	298	70289

Bei den Widerständen von Elektrolytlösungen in einer elektrochemischen Zelle bezieht sich die Variable  $l$  (in **Gleichung 7**) auf den Abstand der beiden Elektroden und die Variable  $A$  auf deren Querschnittsfläche. Der Quotient dieser beiden Variablen wird daher auch als Zellkonstante bezeichnet.<sup>[53]</sup>

Der Reziprokwert des spezifischen Widerstandes  $\varrho$  ist die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  (in [ $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ] = [ $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ], mit S = Siemens), welche wiederum von der Anzahl der Ladungsträger – also der Elektrolytkonzentration ( $c$ ) – abhängig ist. Dementsprechend kann eine molare Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  (in [ $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ]) definiert werden.<sup>[53]</sup>

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

**Gleichung 8**

Wird die molare Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  durch die Äquivalentzahl  $n_e$  ( $n_e$  = Absolutzahl der pro Elektrolytmolekül bei dessen Dissoziation freigesetzten positiven oder negativen Ladungen) dividiert, so ergibt sich die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{äq}}$ .<sup>[49,53]</sup> Obgleich sowohl die molare als auch die Äquivalentleitfähigkeit auf die Konzentration normiert sind, und

sie daher unabhängig von dieser sein sollten, führen Coulomb-Kräfte zwischen den ionischen Teilchen zu einer nicht linearen Abhängigkeit. Aus diesem Grund formulierte Kohlrausch für niedrige Konzentrationen starker Elektrolyte, die in Lösung vollständig in Ionen dissoziieren, das folgende Quadratwurzelgesetz:<sup>[49]</sup>

$$\Lambda_{\text{äq}} = \Lambda_0 - k\sqrt{c}$$

**Gleichung 9**

Dabei ist  $\Lambda_0$  die Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und  $k$  eine Konstante, die bei Auftragung von  $\Lambda_{\text{äq}}$  gegen  $\sqrt{c}$  die Steigung der Geraden wiedergibt. Im Falle von schwachen Elektrolyten liegt ein Gleichgewicht zwischen undissoziierten Molekülen und Ionen vor. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes kann jedoch deren Dissoziationsgrad  $\alpha$  bestimmt werden (Ostwald'sches Verdünnungsgesetz):<sup>[49]</sup>

$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

**Gleichung 10**

Dabei ist  $K_c$  die Dissoziationskonstante und  $c$  die gesamte eingewogene Konzentration des Elektrolyten. Bei unendlicher Verdünnung ist auch ein schwacher Elektrolyt vollständig dissoziiert ( $\alpha = 1$ ) und besitzt damit die Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_0$ . Da die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit eines schwachen Elektrolyten bei der Zunahme dessen Konzentration mit der Abnahme des Dissoziationsgrades einhergeht, kann letzterer durch das Verhältnis

$$\frac{\Lambda_{\text{äq}}}{\Lambda_0} = \alpha$$

**Gleichung 11**

bestimmt werden.<sup>[49]</sup> Bei der Betrachtung der Grenz- und Äquivalentleitfähigkeiten von Elektrolyten werden, wie bereits erwähnt, interionische Wechselwirkungen nicht berücksichtigt, welche dessen tatsächliche Wanderungsgeschwindigkeit stark reduzieren können. Diese wird wiederum von zwei entgegengesetzten Kräften bestimmt. Durch das angelegte elektrische Feld ( $E = U/l$ ) mit einer elektrischen Feldstärke ( $F_{el} = z_{\pm} \cdot e_0 \cdot E$ , mit  $z_{\pm}$  = Ladungszahl,  $e_0$  = Elementarladung und  $E$  = elektrisches Feld) wird das betreffende Ion in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode beschleunigt. Bei diesem Driften erfährt es allerdings einen Reibungswiderstand durch das Lösungsmittel. Durch Gleichsetzen der Stokes'schen Reibungskraft ( $F_R = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$ , mit  $\eta$  = Viskosität

des Lösungsmittels,  $r$  = Radius des Teilchens und  $v$  = Teilchengeschwindigkeit) mit der elektrischen Feldstärke ( $F_R = F_{el}$ ) lässt sich die Driftgeschwindigkeit  $v_D$  beschreiben.<sup>[49,53]</sup>

$$v_D = \frac{z_{\pm} \cdot e_0 \cdot U}{6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot l}$$

Gleichung 12

Hieraus lässt sich die Ionenbeweglichkeit  $\mu$  wie folgt berechnen:

$$\mu = \frac{v_D}{E}$$

Gleichung 13

Aus diesen Vorüberlegungen ist ersichtlich, dass die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung bei einer elektrochemischen Reaktion von zentraler Bedeutung ist. Lösungen, die einen hohen Widerstand aufweisen, führen zwangsweise zu einem gravierenden Spannungsabfall, der in der Literatur auch als *Ohmig drop* bezeichnet wird.<sup>[50]</sup> Dieser kann sogar in der Größenordnung der eigentlich mittels Potentiostaten angelegten Spannung liegen, sodass aufgrund eines hohen Lösungsmittelwiderstandes an der Elektrodenoberfläche diese Spannung gar nicht erreicht werden kann, und somit gewünschte Reaktionen nur sehr langsam oder gar nicht ablaufen.<sup>[50]</sup> Aus diesem Grund wird häufig ein großer Überschuss des Elektrolyten eingesetzt.<sup>[50,54,55]</sup>

Handelt es sich bei der elektroaktiven Verbindung und dem eingesetzten Elektrolyten, der nicht an dem eigentlichen elektrochemischen Prozess beteiligt ist, um unterschiedliche Verbindungen, so wird letzterer auch als Hilfelektrolyt oder Leitsalz bezeichnet. In dem Fall ist die Kenntnis über den Potentialbereich, in dem die Zersetzungsspannung des jeweilig verwendeten Lösungsmittel – Elektrolytgemisches erreicht wird, von essentieller Wichtigkeit. Dieses sogenannte „elektrochemische Fenster“ der Elektrolytlösung ist darüber hinaus auch vom verwendeten Elektrodenmaterial abhängig.<sup>[50,56,57]</sup> Zur Verdeutlichung dieser Variabilität der Potentialbereiche sind in **Tabelle 3** beispielhaft die entsprechenden Werte für Tetra-*n*-butylammonium Hexafluorophosphat ([TBA][PF<sub>6</sub>]) aufgeführt.<sup>[50]</sup>

**Tabelle 3** Elektrochemisches Fenster von Tetra-*n*-butylammonium Hexafluorophosphat in verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Elektrodenmaterialien. Modifiziert entnommen aus Referenz <sup>[50]</sup>.

Lösungsmittel	Elektrodenmaterial	Elektrochemisches Fenster
DCM	Pt	3.7 V (+1.7 V bis -2.0 V)
	Hg	2.9 V (+0.9 V bis -2.0 V)
THF	Pt	3.7 V (+1.3 V bis -2.4 V)
	Hg	3.7 V (+0.8 V bis -2.9 V)
MeCN	Pt	4.0 V (+2.0 V bis -2.0 V)
	Hg	3.4 V (+0.6 V bis -2.8 V)
Aceton	Pt	3.5 V (+1.4 V bis -2.1 V)
	Hg	3.1 V (+0.6 V bis -2.5 V)
DMSO	Pt	3.3 V (+1.0 V bis -2.3 V)
	Hg	3.1 V (+0.3 V bis -2.8 V)

Diese Abhängigkeit von Lösungsmittel, Konzentration und Elektrodenmaterial ist jedoch nicht nur bei Hilfselektrolyten, sondern auch bei elektroaktiven Verbindungen zu beobachten. In **Tabelle 4** sind beispielhaft die Oxidationspotentiale von Ferrocen gegen die Standard Kalomelektrode (SCE) in Abhängigkeit von Konzentration und Lösungsmittel bei Verwendung von Platinelektroden aufgeführt.

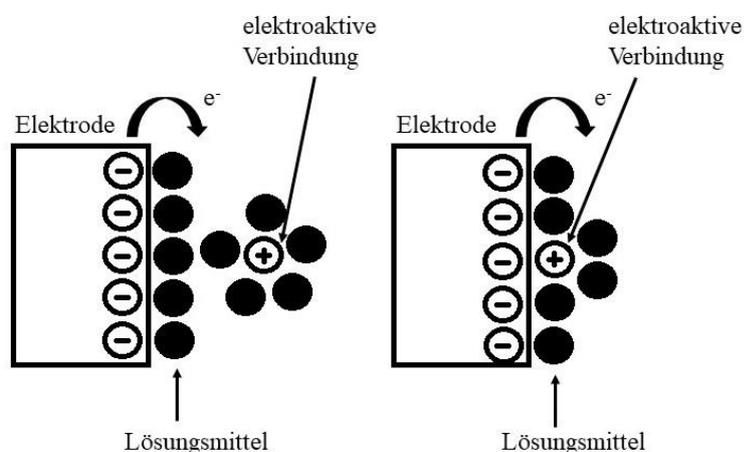
**Tabelle 4** Oxidationspotentiale von Ferrocen gegen die Standard Kalomelektrode (SCE) in Abhängigkeit von Konzentration und Lösungsmittel bei Verwendung von Platinelektroden. Modifiziert entnommen aus Referenz <sup>[58]</sup>.

Lösungsmittel	Konzentration Elektrolyt	Oxidationspotential (vs. SCE)
	[mol/L]	[mV]
DCM	0.002	878 (±29)
	0.02	667 (±1)
	0.2	549 (±6)
MeCN	0.002	0.561 (±2)
	0.02	481 (±2)
	0.2	445 (±5)
DMF	0.002	484 (±4)
	0.02	444 (±1)
	0.2	429 (±3)

Um ein Verständnis für den Einfluss der Elektroden und deren Materialien auf das Gelingen oder Scheitern einer elektrochemischen Reaktion zu erlangen, ist es von Bedeutung, die Theorie der Elektrodenreaktionen näher zu betrachten. Grundsätzlich werden bei typischen Redoxreaktionen in homogener Phase sogenannte *inner-sphere* und *outer-sphere* Prozesse unterschieden.<sup>[50]</sup>

Bei *inner-sphere* Reaktionen beinhaltet der Prozess eine gegenseitige starke Überlappung der Koordinationssphären der Reagenzien, was bedeutet, dass diese stark miteinander wechselwirken. Dadurch kommt es zur Bildung eines Übergangszustandes, in dem ein Ligandenaustausch stattfinden kann, und erst anschließend erfolgt der Elektronentransfer. Bei *outer-sphere* Reaktionen ist dies nicht der Fall. Hier findet der Ladungstransfer unmittelbar bei der Kollision zweier Reagenzien statt, ohne dass ein Ligandenaustausch erfolgt. Der Mechanismus, in dem eine Reaktion abläuft, ist entweder von der Rate des Ligandenaustausches oder von der des Elektronentransfers abhängig.<sup>[50]</sup> Beispielsweise ist der Ligandenaustausch in einem *outer-sphere* Prozess signifikant langsamer als der Elektronentransfer.

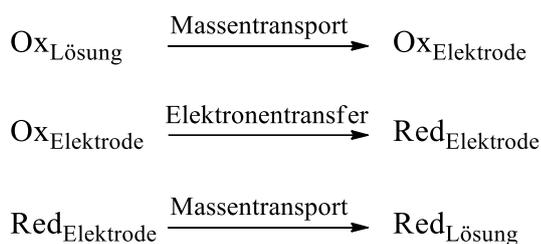
Dieses Prinzip kann auch auf Elektronentransferprozesse, die an einer metallischen Elektrode ablaufen (Redoxreaktionen in heterogener Phase), übertragen werden. In diesem Fall handelt es sich um einen *outer-sphere* Prozess, wenn der Elektronentransfer zwischen der elektroaktiven Verbindung und der Elektrode durch eine Solvenzülle hinweg erfolgt, und somit eine direkte Wechselwirkung verhindert wird. Dementsprechend kommt es bei einem *inner-sphere* Prozess zu einem Kontakt des Reagenzes mit der Elektrodenoberfläche (**Abbildung 2**).



**Abbildung 2** Schematische Darstellung von *outer-sphere* (links) und *inner-sphere* Prozessen (rechts) bei Redoxreaktionen in heterogener Phase. Modifiziert entnommen aus Referenz<sup>[50]</sup>.

Wie oben bereits erwähnt, handelt es sich bei Elektrodenreaktionen immer um heterogene Prozesse, in denen ein Elektron von einer Elektrode auf eine chemische Verbindung übertragen wird oder andersherum. Das System aus Elektroden und Lösung kann grob in vier Bereiche eingeteilt werden: die Elektrode, die Doppelschicht ( $10 - 100 \text{ \AA}$ ), die Diffusionsschicht ( $10^4 - 10^7 \text{ \AA}$ ) und den Hauptteil der Lösung. Die Einteilung dieser Bereiche beruht auf einer ungleichmäßigen Ladungsverteilung. Die Elektrode selbst besitzt eine bestimmte Ladung (positiv oder negativ), weshalb sich aufgrund elektrostatischer Anziehung um sie herum die sogenannte Doppelschicht aus entgegengesetzt geladenen Teilchen ausbildet. Dieser schließt sich die Diffusionsschicht an, in der aufgrund des Einflusses der Elektrode noch immer ein Ladungsungleichgewicht herrscht. Im Rest der Lösung herrscht schließlich Elektroneutralität. Die Ausbildung dieser Schichten ist essentiell für das Ablaufen eines Redox-Prozesses.

Im einfachsten Fall besteht dieser aus drei elementaren Schritten (mit Ox = oxidierte Verbindung und Red = reduzierte Verbindung):<sup>[50]</sup>



**Schema 8**

Die Rate der Reduktion ist in diesem einfachen Modell ausschließlich von der langsamsten Elementarreaktion abhängig, was entweder der Massentransport (von der Lösung zur Elektrode oder umgekehrt) oder aber der Elektronentransfer sein kann. In der Realität hingegen können weitere Phänomene die Elektrodenreaktion beeinflussen, wie beispielsweise die Adsorption an der Elektrode, gekoppelte Reaktionen (wenn die reduzierte Verbindung instabil ist) oder Bildung neuer Phasen (wie zum Beispiel Kristallbildung an der Elektrode).<sup>[50]</sup> Aus diesem Grund ist die Bestimmung des tatsächlich geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes einer Elektrodenreaktion nicht einfach möglich.

Ganz gleich, welches Phänomen die Gesamtrate der in diesem Beispiel als Reduktion dargestellten Elektrodenreaktion bestimmt, so ist die Geschwindigkeit des Elektronentransfers davon abhängig, wie schnell die Elektrode mit dem Reagenz versorgt und wie schnell das gebildete Produkt wieder von deren Oberfläche entfernt wird. Das

heißt, die Rate des Massentransportes beeinflusst die Rate des Elektronentransfers.<sup>[50]</sup> Es existieren drei verschiedene Wege, eine Verbindung aus der Lösung zur Elektrode zu transportieren:

*Konvektion*: ist eine Bewegung von Teilchen, die durch eine mechanische Kraft ausgelöst wird (bspw. Druckgradient). Diese kann zufällig (z. B. durch Vibrationen) oder erzwungen (z. B. mechanisches Rühren) sein.

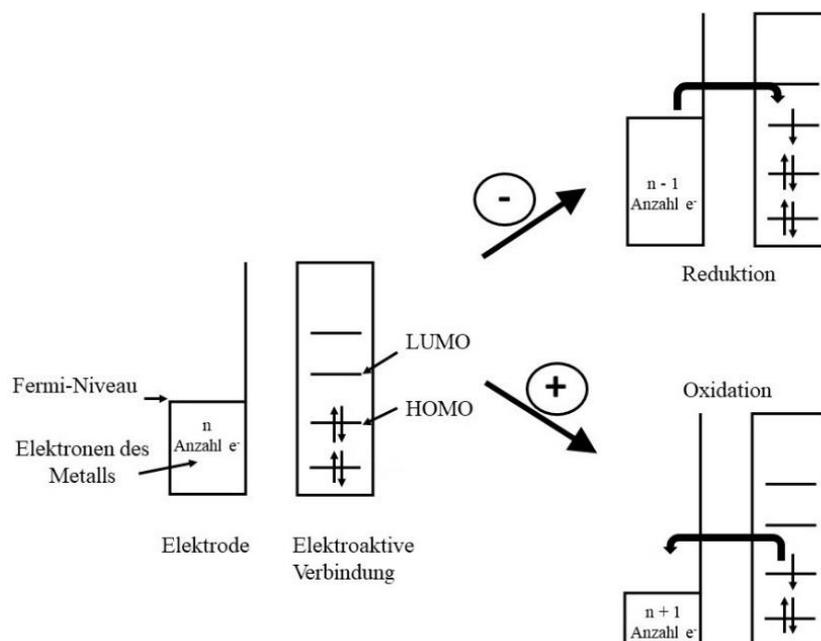
*Diffusion*: ist eine Bewegung, die durch Konzentrationsgradienten ausgelöst wird. Dabei werden Moleküle aus Bereichen mit hoher Konzentration in Bereiche niedriger Konzentration transportiert.

*Migration*: ist die Bewegung eines geladenen Teilchens in einem elektrischen Feld aufgrund elektrostatischer Anziehung oder Abstoßung.

Sowohl Konvektion als auch Migration sind mathematisch nur sehr schwer zu beschreiben. Lediglich die Diffusion lässt sich sehr gut berechnen, weshalb bei elektrochemischen Reaktionen die beiden anderen Transportwege weitestgehend unterdrückt werden. Dies geschieht zum einen durch das Verzichten auf mechanisches Rühren oder aber das Verhindern von Vibrationen, die möglicherweise durch nahegelegene Geräte ausgelöst werden könnten. Zum anderen wird der Lösung, wie oben bereits erwähnt, in einem Verhältnis von mindestens 100:1 ein Hilfselektrolyt zugegeben, der im gewählten Potentialbereich keine elektroaktiven Ionen erzeugt.<sup>[50]</sup>

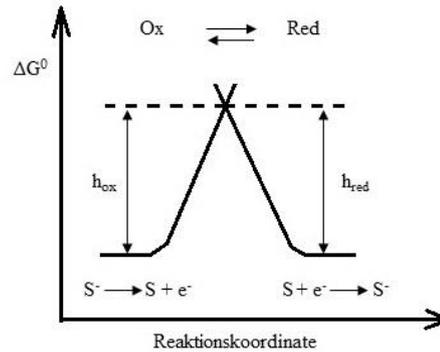
Die Geschwindigkeit des Elektronentransfers einer Elektrodenreaktion ist darüber hinaus von der Energie der Elektronen innerhalb der Elektrode abhängig. Gemäß dem Bändermodell besetzen die Elektronen innerhalb eines Metalls das Valenzband bis zum höchst besetzten Molekülorbital, welches bei 0 K auch als Fermi-Niveau bezeichnet wird.<sup>[50,59]</sup> Wird nun ein elektrisches Potential angelegt, dann verändert sich die Energie der Elektronen. Ändert sich das Elektrodenpotential im Vergleich zum sogenannten Nullstromwert in den negativen Bereich, dann steigt das Fermi-Niveau soweit, dass die Elektronen des Metalls in das unbesetzte Molekülorbital (LUMO) der elektroaktiven Verbindung S in der Lösung übergehen können. In dem Fall findet eine Reduktion statt ( $S + e^- \rightarrow S^-$ ). Auf analoge Weise kann das Fermi-Niveau auch abgesenkt werden, indem das Potential im Vergleich zum Nullstromwert in den positiven Bereich geändert wird. In dem Fall ist es energetisch günstiger, dass die elektroaktive Verbindung ein Elektron aus dem besetzten Molekülorbital (HOMO) an das Metall abgibt. Hier findet dann eine Oxidation statt ( $S \rightarrow S^+ + e^-$ ) (**Abbildung 3**). Die Potentiale, bei denen diese

Elektronentransferprozesse stattfinden, kennzeichnen das Standardpotential  $E^0$  der Paare  $S/S^-$  bzw.  $S^+/S$ .



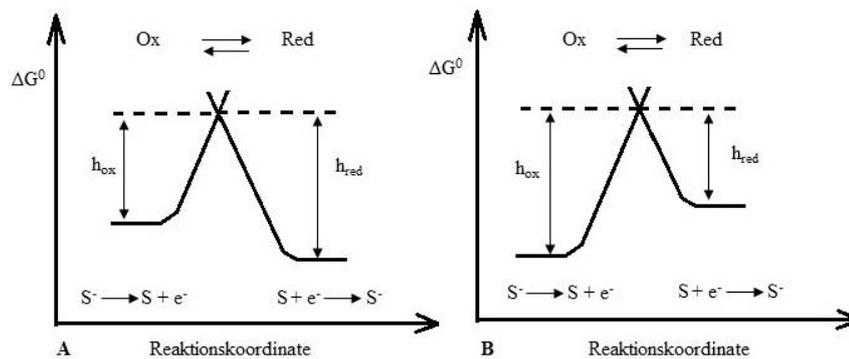
**Abbildung 3** Schematische Darstellung der Veränderung des Fermi-Niveaus der metallischen Elektroden bei Veränderung des elektrischen Potentials und die daraus folgenden Prozesse. Modifiziert entnommen aus Referenz<sup>[50]</sup>.

Wie zu erkennen ist, beeinflussen viele Faktoren die Geschwindigkeit einer Elektrodenreaktion. Um dennoch einen etwas tieferen Einblick in die Kinetik eines einfachen Faraday'schen Prozesses zu erlangen, wird im Folgenden nur die Reduktion von  $S$  zu  $S^-$  aus oben gezeigtem Beispiel betrachtet. Besitzt das Elektrodenpotential genau den Nullstromwert, dann sind sowohl  $S$  als auch  $S^-$  an der Elektrodenoberfläche stabil. Sie befinden sich im Gleichgewicht. Die in **Abbildung 4** dargestellten Kurven, die den beiden Halbreaktionen entsprechen, schneiden sich an einem Punkt, an dem der sogenannte aktivierte Komplex gebildet wird. Die Größe der Energiebarrieren beider Redoxprozesse (Oxidation:  $h_{ox}$ , Reduktion:  $h_{red}$ ) ist dabei umgekehrt proportional zu den jeweiligen Reaktionsraten. Da sich das System im Gleichgewicht befindet, haben beide Energiebarrieren den gleichen Betrag.<sup>[50]</sup>



**Abbildung 4** Änderung der freien Enthalpie eines Faraday'schen Prozesses als Funktion der Reaktionskoordinate bei Gleichgewichtspotential. Modifiziert entnommen aus Referenz <sup>[50]</sup>.

Wird nun das Potential der Arbeitselektrode im Vergleich zum Gleichgewicht positiviert, dann wird der Oxidationsprozess ermöglicht, indem die Energiebarriere geringer als die der Reduktion wird (**Abbildung 5 A**). Ist das Elektrodenpotential hingegen im Vergleich zum Nullstromwert negativer, dann ist der Reduktionsprozess bevorzugt (**Abbildung 5 B**).



**Abbildung 5** Änderung der freien Enthalpie eines Faraday'schen Prozesses als Funktion der Reaktionskoordinate bei Positivierung (A) bzw. Negativierung (B) des Elektrodenpotentials im Vergleich zum Gleichgewicht. Modifiziert entnommen aus Referenz <sup>[50]</sup>.

Im Gleichgewicht gilt für das Elektrodenpotential ( $E_{Gl}$ ) die Nernst-Gleichung:<sup>[50]</sup>

$$E_{Gl} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

**Gleichung 14**

Dabei ist  $E^0$  das Standardpotential des Paares Ox/Red,  $T$  die Temperatur,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $F$  die Faradaykonstante und  $a_{ox}$  bzw.  $a_{red}$  die Aktivitäten der beiden Verbindungen. Durch Umrechnung der Aktivität in die Konzentration der aktiven Verbindung ( $a = \gamma \cdot c^*$ , mit  $\gamma$  = Aktivitätskoeffizient und  $c^*$  = Konzentration der aktiven Verbindung) ergibt sich:<sup>[50]</sup>

$$E_{Gl} = E^{0'} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{c^*_{ox}}{c^*_{red}}$$

Gleichung 15

wobei  $E^{0'}$  das formale Elektrodenpotential darstellt.<sup>[50]</sup> Wenn nun im Gleichgewicht die Konzentrationen der oxidierten und der reduzierten Verbindung gleich sind, dann besitzen das Gleichgewichtspotential und das formale Elektrodenpotential den gleichen Wert. Für die Kinetik des Elektrodenprozesses bedeutet dies, dass die Nernst-Gleichung bei Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sein muss.<sup>[50]</sup> Wird ein Elektrodenprozess betrachtet, bei dem entweder eine Reduktion ( $Ox \rightarrow Red$ ) oder eine Oxidation ( $Ox \leftarrow Red$ ) stattfindet, dann können die jeweiligen Reaktionsraten ( $v$ ) wie folgt beschrieben werden:<sup>[50]</sup>

$$v_{red} = k_{red} \cdot c_{ox}(0, t) = \frac{I_K}{n \cdot F \cdot A}$$

Gleichung 16

$$v_{ox} = k_{ox} \cdot c_{red}(0, t) = \frac{I_A}{n \cdot F \cdot A}$$

Gleichung 17

Dabei ist  $k$  der Geschwindigkeitskoeffizient,  $c(0, t)$  die Konzentration an der Elektrodenoberfläche ( $x = 0$ ) zur Zeit  $t$ ,  $A$  die Elektrodenoberfläche,  $I_K$  der entstandene Kathoden- und  $I_A$  der entsprechende Anodenstrom. Für die Gesamtgeschwindigkeit ergibt sich daraus:<sup>[50]</sup>

$$v = v_{red} - v_{ox} = \frac{1}{n \cdot F \cdot A} \cdot (I_K - I_A)$$

Gleichung 18

Wird die Gleichung umgestellt, so kann daraus der Gesamtstrom ( $I = I_K - I_A$ ) berechnet werden, der an der Elektrode generiert wird. Weiteres Umformen und Einsetzen der Arrheniusform von  $k$  liefert schließlich die sogenannte Butler-Volmer Gleichung, die die Beziehung zwischen Strom und Spannung aller heterogenen Elektronentransferprozesse beschreibt (mit  $k^0$  = Standard Geschwindigkeitskonstante (bei  $E = E^{0'}$ ),  $\alpha$  = Transferkoeffizient ( $0 < \alpha < 1$ ),  $n$  = Anzahl Elektronen):<sup>[50,60]</sup>

$$I = n \cdot F \cdot k^0 \cdot [c_{ox}(0,t) \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T}\right)(E - E^0) - c_{red}(0,t) \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T}\right)(E - E^0)]$$

Gleichung 19

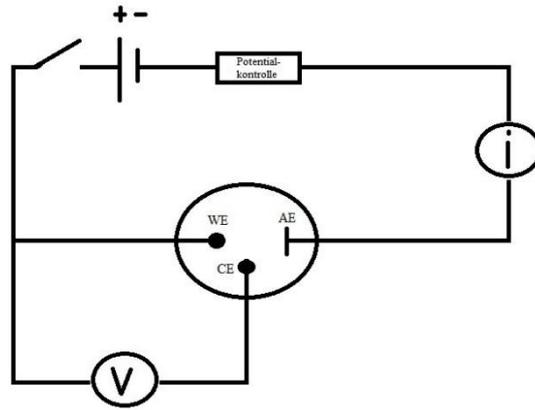
Wenngleich die Herleitungen oben beschriebener Gleichungen bis zu dieser Stelle sehr gut nachzuvollziehen sind, so ist zu bedenken, dass jede Variable durch verschiedenste Faktoren beeinflusst werden kann. Selbst die elektrische Doppelschicht, die oben als dünne Schicht entgegengesetzt geladener Teilchen an der Elektrodenoberfläche beschrieben wurde, ist in der Realität wesentlich komplexer und nimmt Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante  $k^0$  und damit auf die Reaktionsrate. Dementsprechend kann die Kinetik von Elektrodenprozessen nicht auf einfache Weise beschrieben werden. Aus diesem Grund sei hier auf entsprechende Fachliteratur verwiesen.<sup>[46,49,50,53,57]</sup>

## 1.2.2 Elektroden und deren Anordnung

Wie im vorherigen Unterkapitel bereits beschrieben wurde, benötigt es für eine Elektrodenreaktion mindestens zwei Elektroden. Davon ist die Arbeitselektrode (WE) diejenige, an der der Elektronentransfer stattfindet. Die Gegenelektrode (CE) dient dazu, die Elektroneutralität der Lösung zu gewährleisten, indem an ihr eine entgegengesetzte Reaktion abläuft. Die Potentiale bzw. die Energie der Elektronen der jeweiligen Elektroden kann allerdings nicht gemessen werden. Stattdessen kann lediglich die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden bestimmt werden, die auch als Zellspannung bezeichnet wird. Diese setzt sich wiederum aus einer ganzen Reihe von Spannungen zusammen. Beispielsweise bildet sich an jeder der beiden Schnittstellen zwischen Elektrode und Elektrolytlösung eine elektrische Doppelschicht aus, die das Potential stark ändert und, wie oben bereits erwähnt wurde, auch Einfluss auf die Reaktionsrate ausübt. Des Weiteren muss dabei auch der Spannungsabfall (*Ohmig drop*), der aufgrund des intrinsischen Widerstandes der Lösung auftritt, in diese Überlegungen mit einbezogen werden. Um das Potential der Arbeitselektrode während einer elektrochemischen Reaktion kontrollieren zu können, muss daher das Potential der Gegenelektrode konstant und der *Ohmig drop* vernachlässigbar klein sein. Ersteres kann erreicht werden, wenn das Halbzellensystem der Gegenelektrode die Komponenten in so

hoher Konzentration enthält, dass ein Stromfluss diese nicht beeinflusst. Ein Beispiel für eine solche Elektrode ist die Standard Kalomelelektrode (SCE,  $E^0 = +0.2415 \text{ V}$ )<sup>[50]</sup>, die in **Tabelle 4** bereits als sogenannte Referenzelektrode angeführt war. Wenn der Spannungsabfall durch das Lösungsmittel vernachlässigbar ist und eine Referenzelektrode als Gegenelektrode zum Einsatz kommt, dann ist eine elektrochemische Zelle mit einer Zwei-Elektroden Anordnung die erste Wahl, um das Potential der Arbeitselektrode während einer elektrochemischen Reaktion zu kontrollieren.<sup>[50]</sup> Die Verwendung einer solchen Elektrode kann jedoch auch den Nachteil haben, dass eintreffender Strom die Konzentration der entsprechenden Komponenten verändert, wodurch das tatsächliche Potential von dem tabellierten Standard-elektrodenpotential abweicht. Normalerweise ist dieser Effekt vernachlässigbar und fällt erst bei sehr großen Reaktionsansätzen oder bei schnellen voltammetrischen Messungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln stark ins Gewicht.

Der Spannungsabfall durch den Widerstand der Lösung ist allerdings nicht in allen Fällen vernachlässigbar klein. Vor allem bei Verwendung von nichtwässrigen Lösungsmitteln kann dieser sehr hoch sein. Um dies zu umgehen, wird eine Drei-Elektroden Anordnung verwendet, wobei die dritte Elektrode als Hilfelektrode (engl: Auxiliary Electrode, AE) bezeichnet wird. Diese kann im Prinzip aus einem beliebigen Material bestehen, solange sie das Verhalten der Arbeitselektrode nicht beeinflusst. Das wiederum kann gewährleistet werden, wenn die Hilfelektrode so positioniert wird, dass durch sie entstehende elektroaktive Verbindungen die Arbeitselektrode nicht erreichen können. Aus diesem Grund werden Hilfeelektroden oftmals in einem separaten Teil der elektrochemischen Zelle platziert, welcher durch eine Glasfritte von der Arbeitselektrode getrennt ist. Zusätzlich kann der *Ohmig drop* minimiert werden, wenn der Abstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode möglichst klein ist (vergleiche **Gleichung 7**). In **Abbildung 6** ist ein schematischer Aufbau einer elektrochemischen Zelle mit Drei-Elektroden Anordnung dargestellt. Anhand dieses Schaltkreises ist ersichtlich, dass, wenn ein bestimmtes Potential angelegt wird, es sich dabei um die Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode handelt. Aufgrund des zwischengeschalteten Voltmeters und dessen hohen Widerstandes, erreicht nur ein sehr kleiner Teil des in der Zelle erzeugten Stroms die Gegenelektrode. Der meiste Strom wird zwischen Arbeits- und Hilfelektrode geleitet. Dennoch ist der Spannungsabfall nicht vollständig eliminiert, kann aber durch Verwendung einer sogenannten Luggin-Kapillare nochmals deutlich reduziert werden.<sup>[50]</sup>



**Abbildung 6** Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle mit Drei-Elektroden Anordnung: WE = Arbeitselektrode, CE = Referenz- oder Gegenelektrode, AE = Hilfselektrode, V = Voltmeter, i = Amperemeter. Modifiziert entnommen aus Referenz <sup>[50]</sup>.

Das Hauptkriterium bei der Wahl des Materials der Arbeitselektrode ist, dass dieses im betreffenden Potentialbereich selbst keine Redoxreaktionen eingeht. Für gewöhnlich werden hierfür Platin, Gold, Quecksilber oder Kohlenstoff verwendet.<sup>[50]</sup> Die wohl bekannteste Referenzelektrode ist die Normal-Wasserstoff Elektrode (engl.: normal hydrogen electrode, NHE), die zwar bei der Angabe von Standardpotentialen (bspw. in der elektrochemischen Spannungsreihe)<sup>[48,49]</sup> stets zum Einsatz kommt, aber dennoch schwer aufzubauen und handzuhaben ist.<sup>[50]</sup> Für nichtwässrige Lösungsmittel werden am häufigsten die Standard Kalomelektrode (SCE,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ ) oder eine Silberelektrode ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) verwendet. Die Hilfselektrode besteht bei voltammetrischen Messungen in der Regel aus einem Platindraht, der in die gleiche Lösung taucht, wie die Arbeitselektrode. Im Falle von potentiostatisch kontrollierten Elektrolysen besteht die Hilfselektrode oftmals aus flüssigem Quecksilber, das über einen darin eintauchenden Platindraht den elektrischen Kontakt gewährleistet. Wie oben bereits angemerkt, werden diese Elektroden häufig in einem separaten Teil der elektrochemischen Zelle platziert, um Wechselwirkungen mit der Arbeitselektrode zu unterbinden.<sup>[50]</sup>

Ein elektrochemischer Prozess kann auf zwei unterschiedliche Weisen kontrolliert werden: potentiostatisch (thermodynamische Kontrolle) und galvanostatisch (kinetische Kontrolle).<sup>[61]</sup> Eine Elektrolyse unter potentiostatischen Bedingungen ist selektiver als eine unter galvanostatischen Bedingungen, sofern weitere redoxaktive Verbindungen im System enthalten sind. Letztere werden aber bei industriellen Anwendungen bevorzugt verwendet, da diese Bedingungen lediglich eine Zwei-Elektroden Anordnung benötigen. Dahingegen ist bei potentiostatischen Bedingungen eine Drei-Elektroden Anordnung erforderlich.<sup>[61]</sup> Bei der Synthese neuer Verbindungen im Labormaßstab werden daher vorzugsweise thermodynamisch kontrollierte Reaktionen durchgeführt.<sup>[61]</sup>

### 1.2.3 Elektrokristallisation

Elektrochemische Kristallisation findet an der Grenze zwischen zwei Phasen statt. Eine davon ist der elektrische Leiter bzw. die meist metallische Elektrode, die andere die Elektrolytlösung. Grundsätzlich verläuft jeder Kristallisationsvorgang in zwei aufeinanderfolgenden Schritten: der lokalen Keimbildung und dem Wachstum der einmal entstandenen Keime.<sup>[62]</sup> Beide Vorgänge können nur ablaufen, wenn eine leichte Übersättigung der gelösten Ausgangsverbindung gegenüber der sich abscheidenden Phase vorliegt. Bei Elektrokristallisationen wird diese Übersättigung durch eine Überpolarisation erreicht, die auch als Überspannung bezeichnet wird. In der Regel wird für die Keimbildung eine viel größere Übersättigung benötigt, als für das anschließende Kristallwachstum, da die Aktivierungsenergie für den ersten Schritt deutlich höher ist als für den zweiten.<sup>[62]</sup> Die hierfür zugrunde liegenden thermodynamischen Konzepte wurden bereits 1878 von Gibbs<sup>[63]</sup> entwickelt, der 1899 auch den Begriff des elektrochemischen Potentials einführte.<sup>[64]</sup> Die Begründung für das Auftreten der Aktivierungsenergie bei der elektrolytischen Keimbildung hat schließlich erstmals Volmer<sup>[65,66]</sup> erkannt, dessen Arbeiten später von Becker und Döring<sup>[67]</sup> sowie von Kaischew und Stranski<sup>[62,68]</sup> weiterentwickelt wurden.<sup>[64,69]</sup> Volmers<sup>[65,66]</sup> Erkenntnissen zufolge, würde ein Kristallisationskeim, der sich während einer Elektrolyse an der Kathode abscheidet, eine entgegengesetzte elektromotorische Kraft erzeugen, welche das von außen angelegte Potential überkompensieren und zur Auflösung des Keims führen würde.<sup>[62]</sup> Demnach wäre ein Kristallwachstum nur möglich, wenn eine bestimmte Größe, die sogenannte kritische Keimgröße, überschritten wird.<sup>[62]</sup> Diese ist wiederum von der äußeren Spannung abhängig, die in diesem Fall gleich der Überspannung ist und wie folgt bestimmt werden kann:<sup>[62]</sup>

$$\eta = \varepsilon_k - \varepsilon_0 = \frac{2\sigma \cdot V}{z \cdot F \cdot h_k}$$

Gleichung 20

Dabei ist  $\eta$  die äußere Spannung,  $\varepsilon_0$  das Elektrodenpotential von unendlich großen Kristallen,  $\sigma$  die spezifische Grenzflächenenergie,  $V$  das Molvolumen,  $z$  die Ionenwertigkeit,  $F$  die Faradaykonstante und  $h_k$  die kritische Kristallgröße.

Ziel vieler Kristallisationsreaktionen ist die Erhaltung von gleichförmigen Kristallen oder aber entsprechend großen Einkristallen. Hierfür ist es wichtig, die Keimbildungsrate

gering zu halten und das Kristallwachstum genau zu kontrollieren. Im Falle von Elektrokristallisationen kann durch das Einstellen einer sehr geringen Überspannung eine ebenfalls nur sehr geringe Übersättigung erzeugt werden. Aufgrund der Komplexität der hierfür zugrunde liegenden thermodynamischen und kinetischen Aspekte, sei an dieser Stelle auf weiterführende Fachliteratur wie beispielsweise von Milchev<sup>[64]</sup> oder von Fleischmann und Thirsk<sup>[70]</sup> verwiesen.

### 1.2.4 Elektrochemie der *closo*-Dodekaborate

Im Bereich der Elektrochemie der *closo*-Dodekaborate sind bisher nur sehr wenige Arbeiten in der Literatur bekannt. Sie beschränken sich oftmals auf die Bestimmung des Oxidationspotentials mittels Cyclovoltammetrie.<sup>[15,55,71]</sup> Im Feld der elektrochemischen Synthese gibt es lediglich Berichte zur anodischen Oxidation des Dodekahydro-*closo*-dodekaboratdianions sowie einige wenige zu dessen Monofunktionalisierung, die im Folgenden kurz erläutert werden.

Die anodische Oxidation von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  führt unter Wasserstoffabspaltung zur Bildung des über ein Wasserstoffatom verbrückten Tricosahydro-tetracosaborattrianions  $[\text{B}_{24}\text{H}_{23}]^{3-}$ , dessen erfolgreiche Darstellung im Jahre 1969 erstmalig von Wiersema und Middaugh<sup>[72]</sup> beschrieben wurde. Die Charakterisierung der Verbindung wurde zu diesem Zeitpunkt mit Hilfe von Elementaranalysen sowie NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass unter milden Bedingungen auch eine teilweise Halogenierung des Trianions möglich ist und es sich damit um eine stabile Verbindung handeln muss.<sup>[72]</sup>

Erst im Jahre 2005 gelang es Paetzold et al.<sup>[73]</sup> bei Verwendung eines Ferroceniumderivates ( $[\text{CpFe}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_3)\}]$ ) als Gegenion, Einkristalle für eine Strukturuntersuchung zu erhalten. Im Einklang mit den im Vorfeld von Mebel et al.<sup>[74]</sup> durchgeführten quantenchemischen Berechnung zeigte sich, dass der B-H-B Winkel, über den die beiden ikosaedrischen  $\text{B}_{12}$ -Cluster verbunden sind, variabel ist und von der Interaktion des Anions mit den Gegenionen abhängt. Die für die Gasphase berechnete Struktur, also ohne Wechselwirkungen mit den Kationen, weist einen Bindungswinkel von  $180^\circ$  auf.<sup>[74]</sup>

Neben dieser Dimerisierung des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  sind auch einige wenige Arbeiten zu dessen elektrochemischen Monofunktionalisierung literaturbekannt. So kann beispielsweise die Synthese des Monomercapto-undekahydro-*closo*-dodekaborates  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{SH})]^{2-}$  auf

elektrochemischem Wege erfolgen. Hierzu wird Thioharnstoff anodisch am Schwefel zum entsprechenden Radikalkation oxidiert, welches im Anschluss in Form einer elektrophilen Substitution das Anion angreift. Das daraus resultierende, dem Guanidinium analoge Kation wird anschließend unter basischen Bedingungen hydrolysiert, um das entsprechende Thiol zu generieren.<sup>[75,76]</sup> Des Weiteren sind Patente bekannt, in denen die Darstellung von Monothiocyano- und Monoselenocyanato- undekahydro-*closo*-dodekaboraten unter elektrochemischen Bedingungen beschrieben wird.<sup>[77]</sup> Es ist anzunehmen, dass der Mechanismus dieser Reaktionen mit der initialen Bildung der Pseudohalogenradikale beginnt. Durch entsprechende Radikalrekombinationen würden dann Dithiocyan bzw. Diselenocyan entstehen, welche wiederum ein Wasserstoffatom des Anions substituieren können.

Grundsätzlich wäre es auch möglich, die Radikalanionen der halogenierten *closo*-Dodekaborate mittels elektrochemischer Methoden darzustellen. Diese Variante ist jedoch nicht etabliert, stattdessen werden in der Regel Oxidationsreaktionen mit Metallsalzen durchgeführt. Vermutlich laufen Reaktionen auf diese Weise schneller ab und eine Rückreaktion ist unwahrscheinlicher. Beispielsweise wird das blaue Radikalanion des permethylierten B<sub>12</sub>-Clusters [B<sub>12</sub>Me<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> durch Reaktion mit Cer(IV)-salzen erzeugt.<sup>[78]</sup>

## 2 Zielsetzung

Das *closo*-Dodekaboratmonoanion  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  <sup>[15]</sup> wurde vor kurzem als neues schwach koordinierendes Anion vorgestellt. Wehmschulte et al. <sup>[79]</sup> beschrieben daraufhin die Synthese dessen Silber(I)-salzes. In diesem Zusammenhang konnten die Autoren auch feststellen, dass das  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  mit Acetonitril als koordinierten Liganden eine polymere Struktur ausbildet, in der das Silber(I)-kation zwei *closo*-Dodekaboratanionen verbrückt. <sup>[79]</sup> In zuvor durchgeführten, eigenen Arbeiten wurde daher eine vertiefte Untersuchung des Reaktions- und Koordinationsverhaltens des  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  begonnen. Dabei konnte bereits erkannt werden, dass, aufgrund starker Wechselwirkungen zwischen dem kationischen Silber(I) und den Chloratomen des Anions, mit den meisten Lösungsmitteln (z. B. Dichlormethan) und Liganden (z. B. Pyren) vergleichbare polymere Strukturen ausgebildet werden. Lediglich der starke  $\sigma$ -Donor Triphenylphosphan führte zur Bildung eines separierten, homoleptischen Silber(I)-komplexes. Als Fortführung bzw. zum Abschluss der Untersuchungen sollte daher im Rahmen dieser Arbeit geprüft werden, ob der sterische Anspruch oder aber die Elektronendichte aromatischer Liganden Einfluss auf die Struktur des Silber(I)-salzes ausüben. Darüber hinaus sollte die Koordination eines weiteren  $\sigma$ -Donor Liganden wie beispielsweise Pyridin versucht werden, der im Gegensatz zum Triphenylphosphan nicht die Möglichkeit einer  $\pi$ -Rückbindung bietet. Des Weiteren sollte, obgleich der polymeren Struktur des  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ , dessen Fähigkeit zur Halogenidabstraktion geprüft werden. Aufgrund der bereits im Vorfeld bekannten Tendenz des  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ , polymere Strukturen auszubilden, sollte darüber hinaus die Synthese des Silber(I)-salzes des fluorierten Analogons  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  und idealerweise ein Vergleich der Strukturen erfolgen.

Im Bereich der Elektrochemie und der elektrochemischen Synthesen ist in Zusammenhang mit *closo*-Dodekaboraten nur eine sehr begrenzte Anzahl von Arbeiten in der Literatur bekannt. Beispielsweise wurde von Wiersema und Middaugh <sup>[72]</sup> die anodische Oxidation von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  zu dem über ein Wasserstoffatom verbrückten, dimeren  $[\text{B}_{24}\text{H}_{23}]^{3-}$  beschrieben. Darüber hinaus wurde von einigen Monofunktionalisierungen berichtet. <sup>[75–77]</sup>

In einem weiteren Teil dieser Arbeit sollten daher elektrochemische Synthesemethoden im Bereich der *closo*-Dodekaborate im Arbeitskreis etabliert werden. Dazu sollte zunächst das vorhandene apparative Equipment überprüft werden, indem literaturbekannte Verbindungen reproduziert werden. Für die Arbeiten unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre sollte die von Tuck et al.<sup>[80]</sup> beschriebene Synthese der Triphenylphosphanaddukte der Gruppe 11 Metallhalogenide am Beispiel des Kupfer(I)-bromides versucht werden. Im Anschluss sollte dieses Verfahren auf die Reihe der *closo*-Dodekaborate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (mit X = H, F, Cl, Br, I) übertragen werden. Dabei sollten die drei elementaren Metalle Kupfer, Silber und Gold als sogenannte Opferanoden zum Einsatz kommen. Für das Arbeiten unter inerten Bedingungen sollten speziell für diese Arbeiten ausgelegte elektrochemische Zellen entwickelt werden. Diese sollten wiederum anhand der von Fritz et al.<sup>[81-84]</sup> und Enkelmann et al.<sup>[18,85-87]</sup> beschriebenen Synthesen der Hexafluorophosphatsalze aromatischer Radikalkationen auf Funktionalität geprüft werden. Anschließend sollte versucht werden, entsprechende Salze der *closo*-Dodekaboratanionen auf analoge Weise darzustellen.

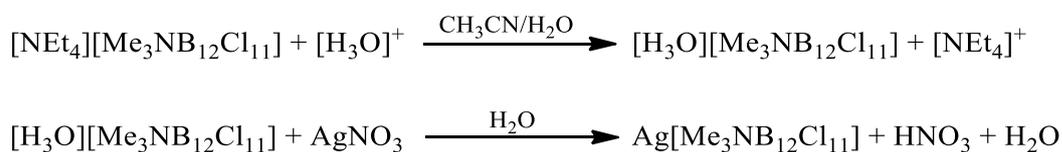
## 3 Nasschemische Synthesen

### 3.1 Silber(I)-salze schwach koordinierender Anionen

#### 3.1.1 Synthese und Charakterisierung der Silber(I)-salze des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ Monoanions

Das *closo*-Dodekaborat  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  wurde vor kurzem als neues schwach koordinierendes Anion eingeführt. Dieses ist ausgehend von dem ikosaedrischen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anion einfach zugänglich und weist dem 1-Carba-*closo*-dodekaborat ähnliche Eigenschaften auf.<sup>[15,71,88]</sup> Wehmschulte et al.<sup>[79]</sup> beschrieben anschließend die Synthese dessen Silber(I)-salzes und konnten auch eine Strukturaufklärung mit Acetonitril als koordinierten Liganden durchführen.

Zur Darstellung des Silber(I)-salzes wird in einem ersten Schritt gemäß **Schema 9** das Tetraethylammoniumsalz des Anions mit Hilfe eines sauren Ionentauschers in die freie Säure überführt, die wiederum anschließend durch Umsetzung mit Silbernitrat das Produkt ergibt.



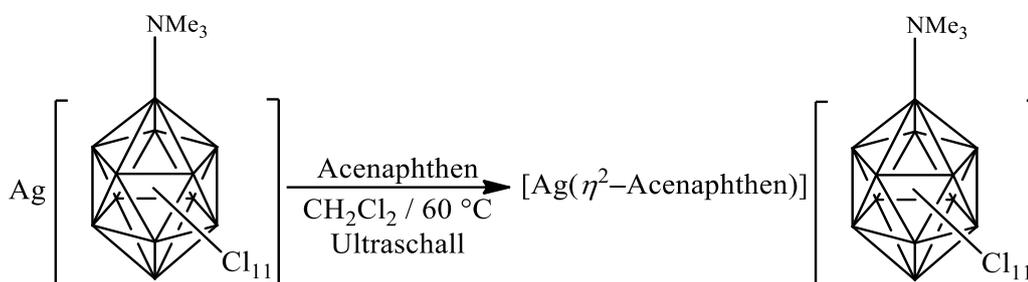
Schema 9

In früheren eigenen Arbeiten konnte die von Wehmschulte et al.<sup>[79]</sup> beschriebene Synthesevorschrift auf einen größeren Maßstab (5 g-Ansatz) übertragen werden, wodurch das Silber(I)-salz in größeren Mengen und in höheren Ausbeuten erhalten werden konnte.<sup>[89]</sup> Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass sich, aufgrund starker Wechselwirkungen zwischen dem kationischen Silber(I) und den Chloratomen des Anions, mit den meisten Lösungsmitteln (z.B. Dichlormethan und flüssiges Schwefeldioxid) sowie Liganden (z.B. Pyren) polymere Strukturen ausbilden. Ausschließlich der starke  $\sigma$ -Donor Triphenylphosphan führte zur Separierung des Kations und damit zur Bildung eines homoleptischen Komplexes. Dennoch konnte erfolgreich eine Halogenidabstraktion durchgeführt werden, indem das Silber(I)-salz mit

Gold(I)-chlorid umgesetzt wurde. Das dabei erhaltene  $[\text{Au}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  konnte daraufhin ebenfalls strukturell beschrieben werden.<sup>[89]</sup>

Als Fortführung bzw. zum Abschluss der Untersuchungen des Reaktions- und Koordinationsverhaltens des Silber(I)-salzes des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  Anions werden im Folgenden weitere Koordinationsverbindungen sowie Reaktionen beschrieben, die teilweise bereits zusammen mit den vorherigen Ergebnissen in der *Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie* veröffentlicht wurden.<sup>[89]</sup>

### 3.1.1.1 $[\text{Ag}(\eta^2\text{-Acenaphthen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$

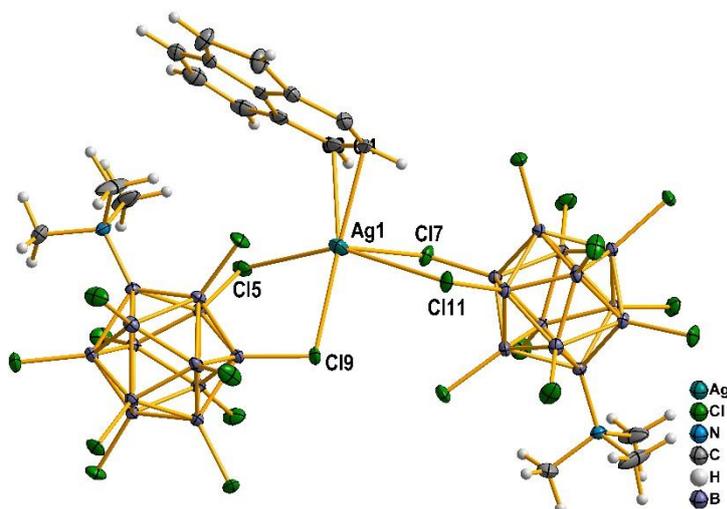


Schema 10

Die Verbindung  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-Acenaphthen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  wurde erhalten, indem das Silber(I)-salz des *closo*-Dodekaboratmonoanions in Dichlormethan mit einem leichten Überschuss Acenaphthen versetzt wurde. Dazu wurde der Reaktionskolben mit der entstandenen Suspension für einige Stunden bei erhöhter Temperatur in ein Ultraschallbad getaucht und schließlich filtriert. Durch langsames Entfernen des Lösungsmittels via Diffusion wurden schließlich grüne Einkristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. **Abbildung 7** zeigt einen Ausschnitt aus der dabei erhaltenen Kristallstruktur.

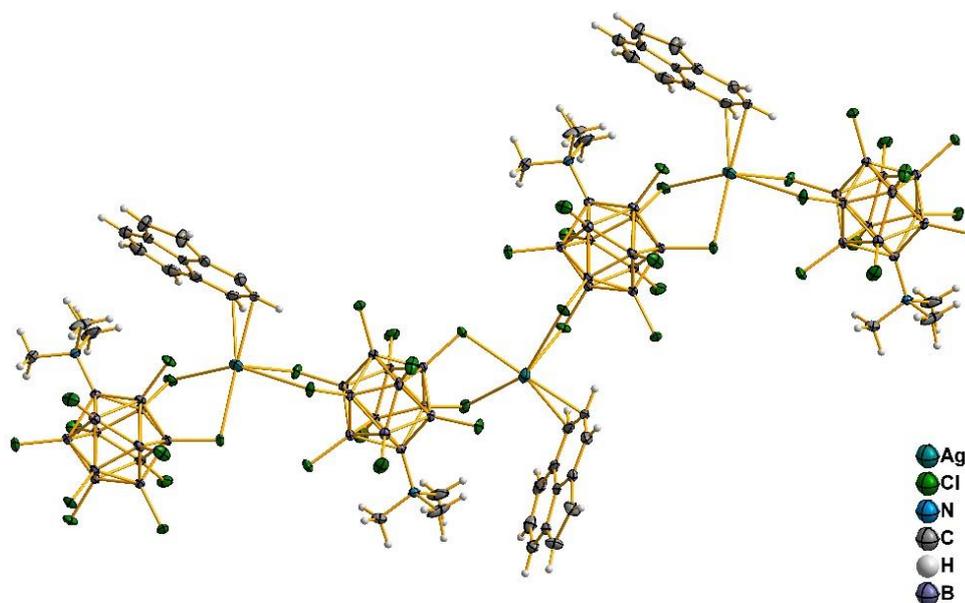
Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* und besitzt ein Zellvolumen von  $5946.5(5) \text{ \AA}^3$ . Die Kantenlängen der Elementarzelle betragen  $a = 1165.24(6) \text{ pm}$ ,  $b = 1821.49(9) \text{ pm}$  und  $c = 2801.67(16) \text{ pm}$ . Die zugehörigen Winkel haben alle der Raumgruppe entsprechend den Wert  $90^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet sowohl ein  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-Acenaphthen})]^+$  Kation als auch ein  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  Anion. Der Acenaphthenligand ist  $\eta^2$  an das Silberatom koordiniert, wobei die Abstände  $244.0(2) \text{ pm}$  (Ag1-C4) bzw.  $259.5(3) \text{ pm}$  (Ag1-C9) betragen. Dies ist innerhalb der Summe aus dem van der Waals-Radius des Kohlenstoffs und dem Ionenradius des sechsfach koordinierten Silber(I) ( $285 \text{ pm}$ ).<sup>[90,91]</sup> Das Zentralatom ist darüber hinaus mit je zwei Chloratomen von zwei  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  Anionen in Kontakt, wobei die Abstände

zu dem einen B<sub>12</sub>-Cluster mit 266.62(7) pm (Ag1-Cl9) und 288.04(7) pm (Ag1-Cl15) tendenziell kürzer sind als zu dem anderen, bei dem diese Werte zwischen 292.51(6) pm (Ag1-Cl11) und 306.89(7) pm (Ag1-Cl17) liegen. Dadurch ergibt sich eine polymere Struktur, die in **Abbildung 8** visualisiert ist.



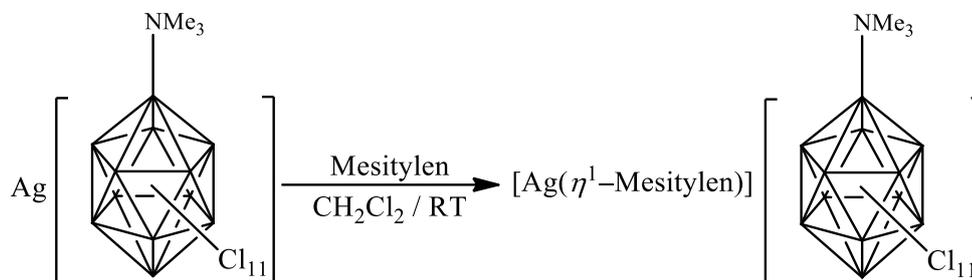
**Abbildung 7** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Ag( $\eta^2$ -Acenaphthen)][Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

Wie oben bereits erwähnt, wurden aufgrund starker Ag-Cl Wechselwirkungen bereits in früheren Arbeiten derartige polymere Strukturen erhalten.<sup>[89]</sup> Beispielsweise entstand bei der Umsetzung des Silber(I)-salzes mit dem ebenfalls polycyclischen, aromatischen Pyren eine vergleichbare Verbindung, in der das Zentralatom über je zwei Ag-Cl-Kontakte zwei Anionen verbrückte. Die Abstände des Silber(I)-atoms zu den Chloratomen der beiden Anionen waren dabei in einem ähnlichen Bereich, wobei sie mit 260.15(10) pm und 282.21(11) pm zu einem Anionen ebenfalls kürzer waren als zu dem anderen (296.5(1) pm und 306.2(1) pm).<sup>[89]</sup> Im Gegensatz zu der hier erhaltenen Kristallstruktur war der Pyrenligand allerdings  $\eta^1$  an das Silber(I) koordiniert, was vermutlich auf dessen größeren sterischen Anspruch zurückzuführen ist. Der Abstand des Silberatoms zu dem Kohlenstoffatom des Liganden war mit 237.7(4) pm etwas kürzer als bei dem  $\eta^2$  koordinierten Acenaphthen.



**Abbildung 8** Ausschnitt aus der polymeren Kristallstruktur von  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-Acenaphthen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

### 3.1.1.2 $[\text{Ag}(\eta^1\text{-Mesitylen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$



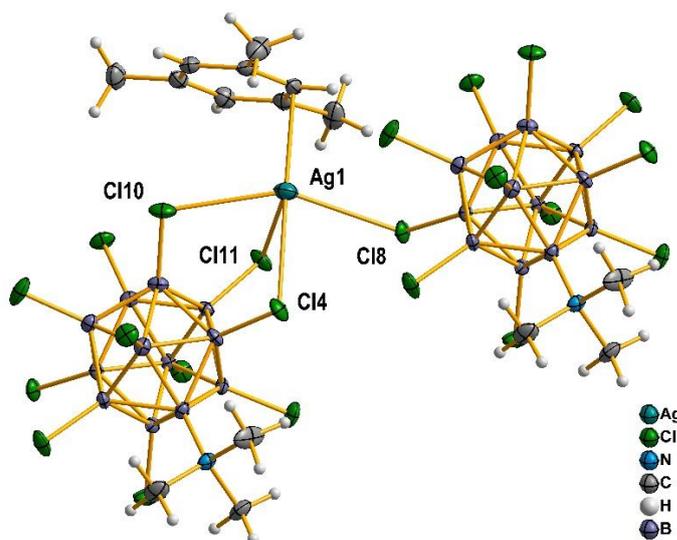
**Schema 11**

Vorherige Arbeiten zeigten, dass die Koordination des im Vergleich zu Pyren (und Acenaphthen) deutlich kleineren Benzolmoleküls an das Silber(I)-kation zu einer monomeren Struktur führte, in der zwei Liganden  $\eta^2$  an das Zentralatom gebunden waren.<sup>[89]</sup> Aus diesem Grund sollte überprüft werden, ob dieses Phänomen einzig auf sterische Effekte zurückzuführen ist, oder ob möglicherweise die geringeren  $\pi$ -Donor Eigenschaften der größeren aromatischen Liganden eine Ursache hierfür sein könnten. Das Silber(I)-salz des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  Anions wurde daher mit dem elektronenreicheren, aromatischen Mesitylen in Dichlormethan umgesetzt. Nach Rühren bei Raumtemperatur und anschließender Filtration wurde eine farblose, klare Lösung erhalten, deren

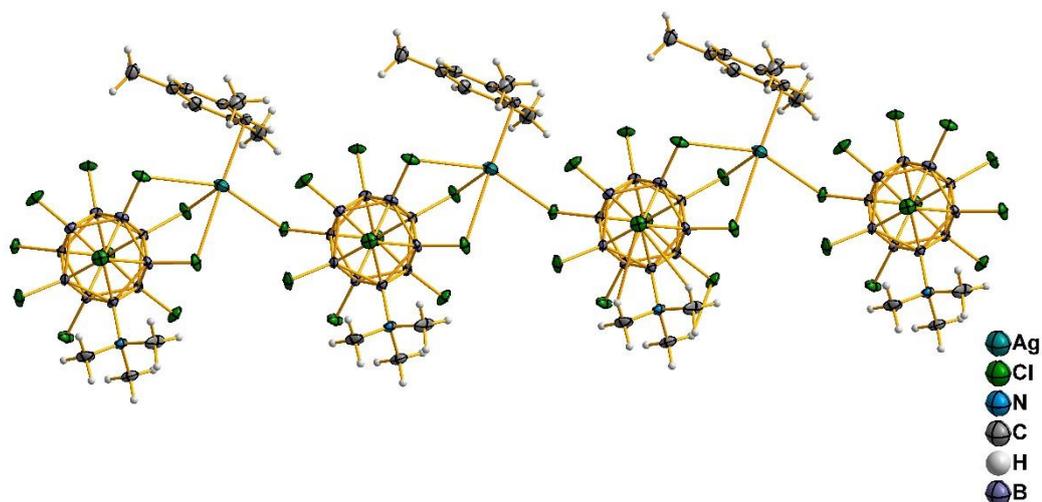
Lösungsmittel langsam durch Diffusion entzogen wurde. Auf diese Weise konnten sehr große, farblose Einkristalle erhalten werden, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. **Abbildung 9** zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und hat ein Zellvolumen von  $2902.0(3) \text{ \AA}^3$ . Die Kantenlängen der Elementarzelle betragen  $a = 928.52(6) \text{ pm}$ ,  $b = 3076.6(2) \text{ pm}$  und  $c = 1018.31(7) \text{ pm}$ . Der  $\beta$ -Winkel hat einen Wert von  $93.975(6)^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet sowohl ein  $[\text{Ag}(\eta^1\text{-Mesitylen})]^+$  Kation als auch ein  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  Anion.

Auch mit dem elektronenreicheren Mesitylen bildet sich eine polymere Struktur, die in **Abbildung 10** zur Verdeutlichung als entsprechende Kette abgebildet ist. Dies legt nahe, dass tatsächlich der sterische Anspruch einen größeren Einfluss auf die Struktur hat, als die elektronischen Eigenschaften des Liganden. Im Gegensatz zum Acenaphthen ist das Mesitylen  $\eta^1$  an das Silber(I) koordiniert. Der Abstand zwischen den beiden betreffenden Atomen ist mit  $241.7(3) \text{ pm}$  ( $\text{Ag1-C9}$ ) aber im gleichen Bereich. Das Silber(I)-kation besitzt auch in dieser Kristallstruktur vier Kontakte zur Chloratomen der *closo*-Dodekaborate, von denen allerdings drei zu einem ( $280.59(9) \text{ pm}$  ( $\text{Ag1-Cl10}$ ) bis  $288.74(9) \text{ pm}$  ( $\text{Ag1-Cl11}$ )) und nur einer zu dem anderen  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  Anion sind ( $283.85(10) \text{ pm}$  ( $\text{Ag1-Cl8}$ )). Damit besitzt das zentrale Silber(I)-atom eine quadratisch pyramidale Koordinationsumgebung. Dabei bilden die vier Atome Cl4, Cl8, Cl10 und C9 die annähernd planare Ebene und das Cl11 Atom schließlich die Spitze.



**Abbildung 9** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Ag}(\eta^1\text{-Mesitylen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.



**Abbildung 10** Ausschnitt aus der polymeren Kristallstruktur von  $[\text{Ag}(\eta^1\text{-Mesitylen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

Aufgrund der Vielzahl und der Größe der entstandenen Einkristalle war es möglich, diese NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Ein aufgenommenes  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 11** dargestellt. Neben den Resonanzen der Lösungsmittel Dichlormethan (5.47 ppm)<sup>[92]</sup>, Wasser (2.14 ppm)<sup>[92]</sup> und dem deuterierten Acetonitril (1.96 ppm)<sup>[92]</sup>, weist das Spektrum ein Singulett der Methylgruppen des *closo*-Dodekaboratanions bei 3.38 ppm auf.<sup>[15]</sup> Des Weiteren sind bei 6.82 ppm und 2.26 ppm die Multipletts des Mesitylens zu erkennen.<sup>[93]</sup> Wird das Signal des Anions auf den Wert 9 integriert, so betragen die Integralverhältnisse der Mesitylen Resonanzen ungefähr 3:9. Dies gibt genau die stöchiometrische Zusammensetzung der Kristallstruktur wieder, in der pro Formeleinheit sowohl ein *closo*-Dodekaborat als auch ein  $[\text{Ag}(\eta^1\text{-Mesitylen})]^+$  Kation enthalten war. Dementsprechend kann von einer homogenen Zusammensetzung des Reaktionsproduktes ausgegangen werden.

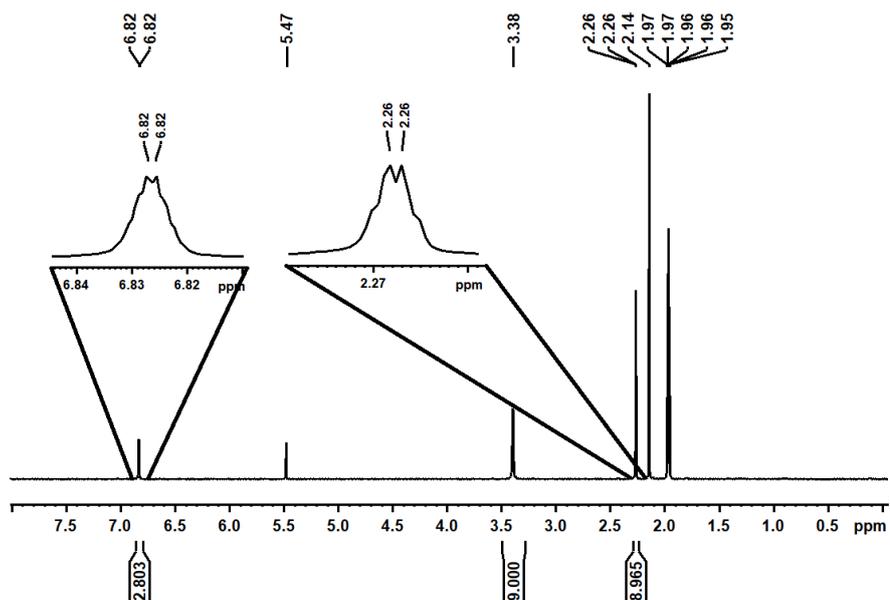


Abbildung 11  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Ag}(\eta^1\text{-Mesitylen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ .

Das ebenfalls von den Einkristallen aufgenommene  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 12** gezeigt. Dieses weist vier Signale bei den chemischen Verschiebungen -9.5 ppm, -10.8 ppm, -14.0 ppm und -15.7 ppm im Verhältnis 1:5:5:1 auf. Das am weitesten im Tieffeld liegende Signal ist dabei dem antipodalen und das im Hochfeld dem an den Stickstoff gebundenen Boratom des Anions zuzuordnen.<sup>[15]</sup> Die zwei Fünfringe des ikosaedrischen *closo*-Dodekaborates erzeugen darüber hinaus die beiden intensitätsstarken Resonanzen im mittleren Feld, was gut mit der Literatur übereinstimmt.<sup>[15]</sup>

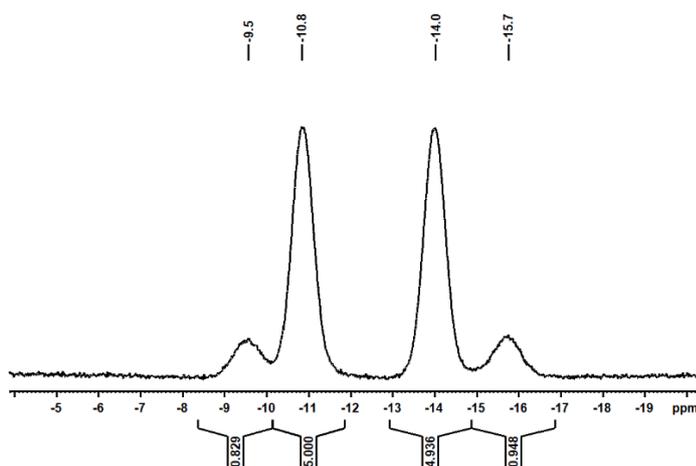
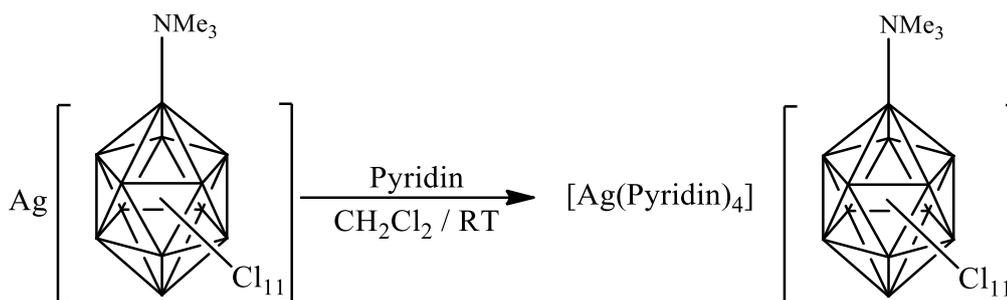


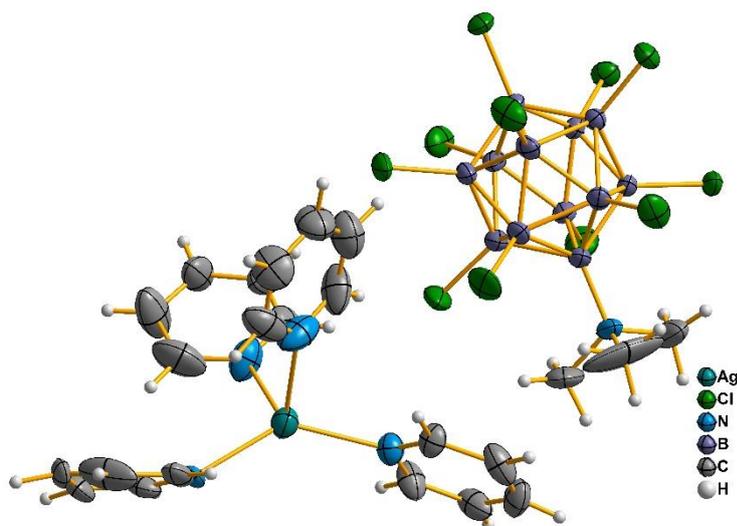
Abbildung 12  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Ag}(\eta^1\text{-Mesitylen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ .

3.1.1.3 [Ag(Pyridin)<sub>4</sub>][Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>]

Schema 12

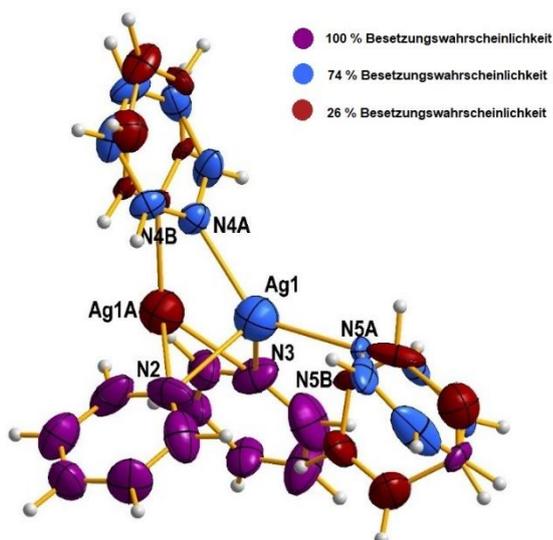
Zur weiteren Untersuchung des Koordinationsverhalten des  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  wurde es mit Pyridin versetzt. Bei diesem Liganden handelt es sich wie bei Triphenylphosphan um einen  $\sigma$ -Donor, jedoch bietet er im Gegensatz dazu nicht die Möglichkeit einer  $\pi$ -Rückbindung. Zur Erhaltung von Einkristallen für eine Strukturuntersuchung wurde das Silber(I)-salz in einer hohen Konzentration vollständig in Pyridin gelöst, und Diethylether als sogenanntes „Antilösungsmittel“ über die Gasphase hindiffundiert. Auf diese Weise bildeten sich braune Kristalle, die röntgenographisch untersucht werden konnten. In **Abbildung 13** ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur dargestellt.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und besitzt ein Zellvolumen von  $4096.25(15) \text{ \AA}^3$ . Die Kantenlängen der Elementarzelle haben die Werte  $a = 1392.43(3) \text{ pm}$ ,  $b = 1135.02(2) \text{ pm}$  und  $c = 2596.10(5) \text{ pm}$ . Der  $\beta$ -Winkel beträgt  $93.2781(19)^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet sowohl ein  $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4]^+$  Kation als auch ein  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  Anion. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Kristallstrukturen hat das Silber(I) keinen Kontakt zum *closo*-Dodekaborat und bildet stattdessen wie zuvor bei Triphenylphosphan einen homoleptischen Silber(I)-pyridinkomplex.<sup>[89]</sup> Im  $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4]^+$  Kation ist das Zentralatom verzerrt tetraedrisch von vier Pyridinliganden umgeben, von denen ein Teil stark fehlgeordnet ist (**Abbildung 14**).



**Abbildung 13** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnung des  $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4]^+$  Kations ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Pyridinliganden koordinieren über ihr jeweiliges Stickstoffatom an das Silber(I). Die Abstände dieser Atome liegen zwischen 226.3(5) (Ag1-N4A) bis 246.3(4) pm (Ag1-N2), was innerhalb der Summe aus dem van der Waals-Radius des Stickstoffs und dem Ionenradius des Silbers ist (255 pm)<sup>[90,91]</sup>. Die Winkel zwischen zwei Liganden (N-Ag-N-Winkel) reichen von 97.51(15) (N3-Ag1-N2) bis 135.3(4)° (N4A-Ag1-N5A) und weichen damit stark vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° ab. Wie oben bereits erwähnt, ist der kationische Komplex außerdem fehlgeordnet. In **Abbildung 14** ist zu erkennen, dass mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 26 % ein  $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_3]^+$  Kation vorliegt, in dem ein freies, also ein nicht an das Silber(I) koordiniertes, Pyridinmolekül mit auskristallisiert. Im Gegensatz dazu ist der N-Ag-N-Bindungswinkel in dem literaturbekannten Tetrapyridin-silber(I)-perchlorat nahezu perfekt tetraedrisch.<sup>[94]</sup>



**Abbildung 14** Visualisierung der Fehlordnung im  $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4]^+$  Kation. Farbcode: Violette Atome haben eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 100 %, blaue Atome von 74 % (bilden ein  $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4]^+$  Kation) und rote Atome von 26 % (bilden ein  $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_3]^+$  Kation)

Im Anschluss an die röntgenographische Strukturaufklärung wurden verbliebene Einkristalle des Reaktionsproduktes an der Luft getrocknet und schließlich NMR-spektroskopisch untersucht. Das erhaltene  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 15** dargestellt. Es zeigt neben den Signalen der Lösungsmittel Diethylether (3.45 ppm und 1.15 ppm)<sup>[92]</sup>, Wasser (2.19 ppm)<sup>[92]</sup>, Acetonitril (1.99 ppm und deuteriert 1.97 ppm)<sup>[92]</sup> sowohl das Singulett des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  Anions (3.44 ppm)<sup>[15]</sup>, als auch die Multipletts des Pyridins bei 8.58 ppm (*ortho*-H Atome), 7.84 ppm (*para*-H Atome) und 7.43 ppm (*meta*-H Atome). Wird das Signal des Anions auf den Wert neun integriert, so müssten gemäß stöchiometrischer Zusammensetzung der untersuchten Einkristalle die Integrale der Pyridinresonanzen 8:4:8 betragen. Im vorliegenden Spektrum ist allerdings ein Integralverhältnis dieser Multipletts von ca. 6:3:6 zu erkennen, was bedeutet, dass lediglich drei Pyridinmoleküle pro Formeleinheit vorliegen. Offenbar hat die Trocknung an der Luft dazu geführt, dass ein Teil des Liganden in die Gasphase übergegangen ist und so der Verbindung entzogen wurden.

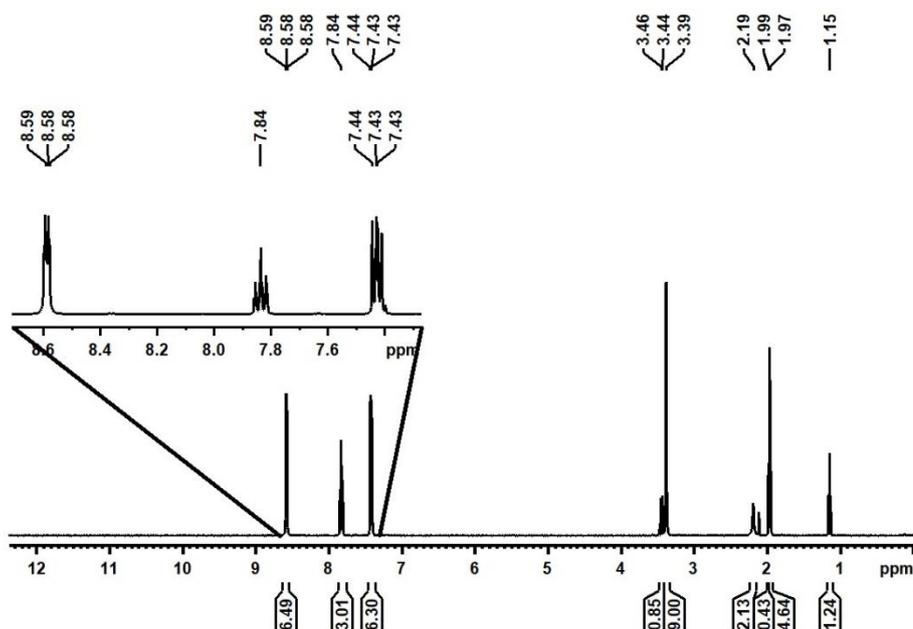


Abbildung 15 <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>CN) von [Ag(Pyridin)<sub>4</sub>][Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>].

Das aufgenommene <sup>11</sup>B-NMR Spektrum zeigt ausschließlich die Signale des [Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>]<sup>-</sup> Anions bei -9.6 ppm, -10.8 ppm -14.0 ppm und -15.8 ppm im Verhältnis 1:5:5:1.<sup>[15]</sup> Es entspricht damit annähernd dem des [Ag(η<sup>1</sup>-Mesitylen)][Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>] (vergleiche **Abbildung 12**) und wird nicht erneut abgebildet.

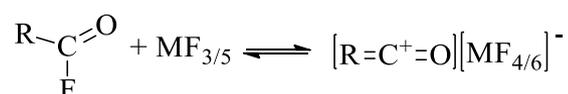
### 3.1.1.4 [PhCO][Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>]

Acylkationen oder Acyliumionen sind als Intermediate in Friedel-Crafts-Acylierungsreaktionen oder aber als eigenständige Acylierungsreagenzien von großem Interesse.<sup>[95]</sup> Seit Seel et al.<sup>[96]</sup> 1943 das erste stabile Acylikation durch Reaktion von Acetylfluorid mit Bortrifluorid hergestellt hatten, sind ihre Strukturen mittels verschiedener spektroskopischer Verfahren untersucht worden. Die Stabilität eines Acylikations kann auf eben diese Strukturen zurückgeführt werden, da es als ein Resonanz-Hybrid eines Oxonium, eines Oxocarbenium und einer „Keten-ähnlichen“ Form beschrieben werden kann (**Schema 13**).<sup>[95]</sup> Letzteres spielt im Falle von Acetylsalzen jedoch nur eine untergeordnete Rolle:



Schema 13

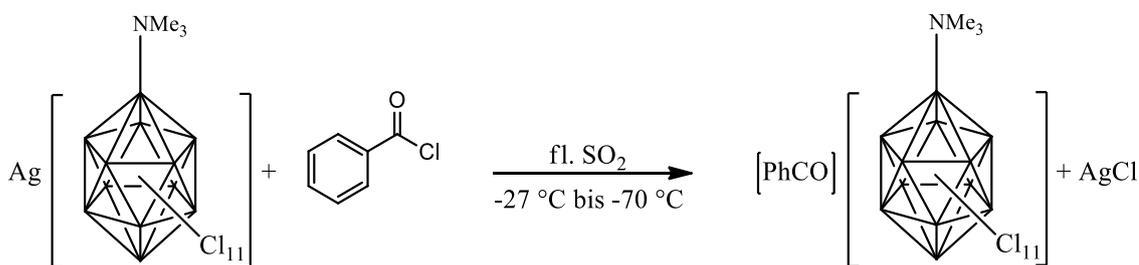
Grundsätzlich kann die Synthese von Acyliumsalzen durch zwei voneinander unabhängige Methoden erfolgen.<sup>[29]</sup> In der so genannten Fluorid-Methode werden Acylfluoride mit Lewis-sauren Metallfluoriden (bspw. BF<sub>3</sub>, PF<sub>5</sub>, SbF<sub>5</sub> oder AsF<sub>5</sub>) bei niedrigen Temperaturen (–78 °C bis 0 °C) umgesetzt und ergeben so stabile 1:1 Additionsverbindungen (**Schema 14**, mit R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; M = B, P, Sb, As ).<sup>[29]</sup>



**Schema 14**

In der alternativen Silbersalz-Methode können Acyliumsalze ohne die Verwendung der oftmals schwierig zu handhabenden Fluoride synthetisiert werden.<sup>[29]</sup> In einer einfachen Metathesereaktion wird das korrespondierende Acylchlorid (oder -bromid) mit einem angemessenen, wasserfreien Silbersalz umgesetzt (vergleiche **Schema 3**).

Wie eingangs erwähnt, war es trotz der Ausbildung polymerer Strukturen bereits in früheren Arbeiten möglich, mit dem Ag[Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>] erfolgreich eine Halogenidabstraktionsreaktion durchzuführen und auf diese Weise ein [Au(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> Salz des *closo*-Dodekaborates zu synthetisieren.<sup>[89]</sup> Der Versuch der Darstellung eines Acyliumsalzes nach oben genannter Silbersalz-Methode schlug jedoch bei Raumtemperatur stets fehl. Aus diesem Grund sollte in einem weiteren Versuch die Synthese des Benzoylsalzes ([PhCO]<sup>+</sup>) bei erniedrigter Temperatur gemäß **Schema 15** erfolgen:



**Schema 15**

Zur Vorbereitung der Synthese wurden alle eingesetzten Reagenzien sorgfältig getrocknet. Das Ag[Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] wurde für mehrere Tage bei erhöhter Temperatur am Vakuum getrocknet, das Benzoylchlorid wurde zur Entfernung von Wasser mit Phosphorpentachlorid versetzt und anschließend fraktionierend destilliert. Das Lösungsmittel Schwefeldioxid wurde über Calciumhydrid gelagert und wurde vor

Verwendung frisch destilliert. Die Umsetzung erfolgte schließlich unter inerten Bedingungen in einer Glovebox oder mit Hilfe von Schlenk-Techniken in einem Doppelschlenkkolben mit integrierter Glasfritte. Zur Kühlung des Reaktionskolbens wurde ein Kältebad, bestehend aus Isopropanol und flüssigem Stickstoff, eingesetzt, mit dem eine Temperatur von ca.  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingestellt wurde. Nachdem alle Komponenten zusammengegeben worden waren, bildete sich eine farblose Suspension. Dabei sei zu erwähnen, dass das  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  selbst bei Raumtemperatur eine sehr geringe Löslichkeit besitzt, weshalb es sich bei dem farblosen Feststoff der Suspension vermutlich um das als Edukt eingesetzte Silber(I)-salz handelte. Das Reaktionsgemisch wurde dann für ca. drei Stunden bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, bevor es auf ca.  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt und schließlich über Nacht in einem Gefrierschrank bei  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert wurde. Dabei war eine Farbänderung der Reaktionslösung von farblos nach gelb zu beobachten. Daraufhin wurde die Suspension nochmals für drei Stunden bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde durch die integrierte Glasfritte filtriert und ein klares, gelbes Filtrat erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit frischem Schwefeldioxid wurde ein tief rot gefärbter Feststoff erhalten, der eine breiartige Konsistenz aufwies.

Ein von diesem Reaktionsprodukt bei tiefer Temperatur in deuteriertem Dichlormethan aufgenommenes  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 16** gezeigt. Es weist eine Vielzahl von Signalen auf. Von diesen können das des deuterierten Dichlormethans ( $5.35\text{ ppm}$ )<sup>[92]</sup> sowie das des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  Anions ( $3.42\text{ ppm}$ )<sup>[15]</sup> eindeutig zugeordnet werden. Darüber hinaus sind im aromatischen Bereich ( $8.17\text{ ppm}$  bis  $7.52\text{ ppm}$ ) des Spektrums diverse Multipletts zu beobachten, die die Anwesenheit von aromatischen Verbindungen belegen. Ein zum Vergleich von Benzoylchlorid in deuteriertem Acetonitril aufgenommenes  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum weist dessen Signale in einem 2:1:2 Verhältnis bei  $8.15\text{ ppm}$ ,  $7.80\text{ ppm}$  und  $7.61\text{ ppm}$  auf. Dementsprechend und mit Hilfe eines zusätzlich aufgenommenen  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-NMR Spektrums (**Abbildung 17**) können im Spektrum des Reaktionsproduktes die Multipletts bei  $8.10\text{ ppm}$ ,  $7.66\text{ ppm}$  und  $7.52\text{ ppm}$  diesem Edukt zugeordnet werden. Darüber hinaus sind bei  $8.17\text{ ppm}$ ,  $7.75\text{ ppm}$  und  $7.57\text{ ppm}$  drei weitere Signale zu erkennen, die zwar deutlich intensitätsschwächer sind, aber dennoch ein ungefähres Integralverhältnis von 2:1:2 aufweisen. Es wäre folglich denkbar, dass diese einem Benzoylkation zuzuordnen wären. Wird das Integral der Methylgruppen des *closo*-Dodekaboratanions auf den Wert neun integriert, so müsste sich gemäß stöchiometrischer Zusammensetzung der gewünschten Verbindung eben dieses

Integralverhältnis von 2:1:2 für die aromatischen Signale ergeben. Stattdessen ist ein ungefähres Verhältnis von 4:2:4 zu beobachten. Sollten diese Multipletts also tatsächlich durch ein Benzoylkation erzeugt worden sein, so wäre dessen stöchiometrischer Anteil doppelt so groß, wie der des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  Anions. Demzufolge müsste ein weiteres Anion im Reaktionsgemisch vorliegen, das ein entsprechendes Benzoylsalz bilden könnte.

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt darüber hinaus sehr intensive Signale bei 5.46 ppm und 2.01 ppm, die keiner Verbindung zugeordnet werden können. Aufgrund der hohen Halbwertsbreite dieser Singulets scheint es sich hierbei um Lösungsmittel zu handeln, die sich in einem schnellen Austausch befinden. Aufgrund der chemischen Verschiebung könnte das Signal im Hochfeld auf Aceton<sup>[92]</sup> hindeuten, welches möglicherweise als Rückstand im verwendeten NMR-Röhrchen enthalten war. Die hohe Intensität dieser beiden Signale ist vermutlich darin begründet, dass sich das Reaktionsprodukt im für die NMR Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel Dichlormethan nicht vollständig löste. Sollten die Signale also tatsächlich von Lösungsmittelrückständen im NMR-Röhrchen erzeugt worden sein, so kann davon ausgegangen werden, dass diese sehr gut mit Dichlormethan mischbar sind und dementsprechend Signale sehr hoher Intensität liefern. Gleiches gilt für das Edukt Benzoylchlorid, dessen Signale ein etwa dreimal größeres Integral als das der übrigen aromatischen Resonanzen besitzen. Als organische Chlorverbindung löst sich dieses vermutlich deutlich besser im ebenfalls chlorierten NMR-Lösungsmittel als das *closo*-Dodekaboratsalz. Dementsprechend kann in diesem Fall nicht anhand der Signalintensitäten der tatsächliche Gehalt der jeweiligen Verbindungen im Reaktionsprodukt bestimmt werden.

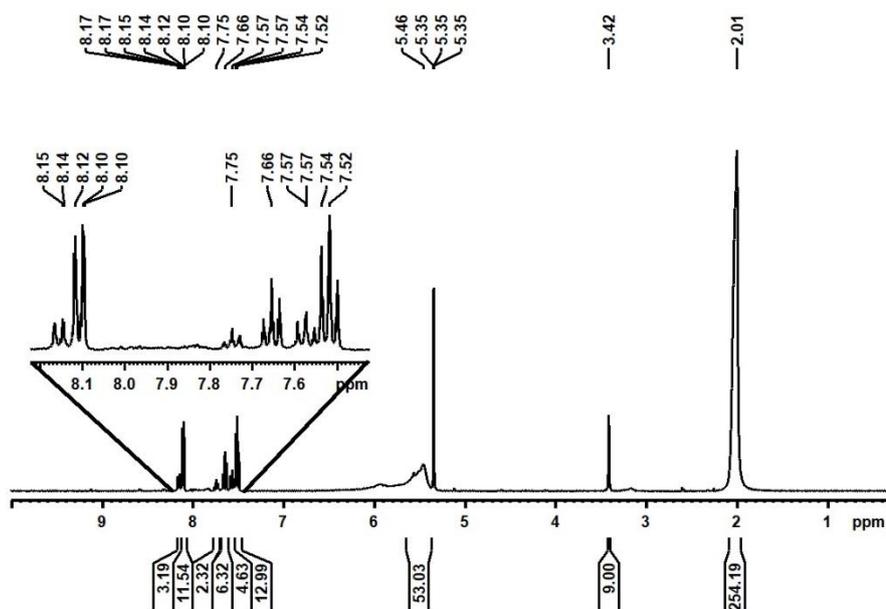


Abbildung 16  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 189.59 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von „ $[\text{PhCO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^+$ “.

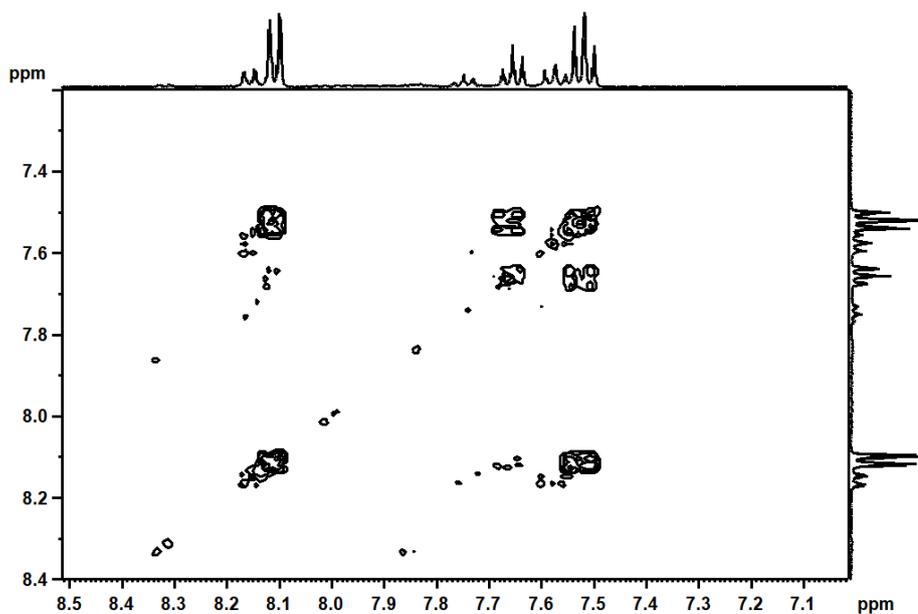


Abbildung 17  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-NMR Spektrum (400.13 MHz, 189.59 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von „ $[\text{PhCO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^+$ “.

Gemäß Olah et al.<sup>[95]</sup> erzeugt ein Benzoylkation im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum insgesamt fünf verschiedene Signale. Diese sollen bei den chemischen Verschiebungen 38.9 ppm für das  $\text{C}^+$  Atom, 106.0 ppm für das *ipso*-C Atom, 53.4 ppm für die beiden *ortho*-C Atome, 60.8 ppm für die beiden *meta*-C Atome und 44.3 ppm für das *para*-C Atom zu beobachten sein. Das vom breiartigen Feststoff aufgenommene  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (Abbildung 18) zeigt neben der Resonanz des eingesetzten deuterierten Lösungsmittels  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (53.8 ppm)<sup>[92]</sup> ebenfalls fünf weitere Signale. Mit Hilfe eines  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR Spektrums (Abbildung 19) können die Signale bei 134.0 ppm, 130.4 ppm und

128.9 ppm allerdings den *ortho*-, *para*- und *meta*-Kohlenstoffatomen des Eduktes Benzoylchlorid zugeordnet werden. Darüber hinaus erzeugt das *ipso*-Kohlenstoffatom des aromatischen Ringes wahrscheinlich die Resonanz bei 131.8 ppm.<sup>[97]</sup> Nicht zu erkennen ist das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms, dessen Signal aufgrund der entschirmenden Substituenten im Tieffeld (168.3 ppm)<sup>[97]</sup> zu erwarten wäre. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum weist darüber hinaus nur noch ein Signal bei 57.7 ppm auf. Es wäre zu vermuten, dass dieses, wie von Olah et al.<sup>[95]</sup> beschrieben, den *ortho*-C Atomen eines Benzoylkations zugeordnet werden könnte. Jedoch ist im HSQC-NMR Spektrum kein Crosspeak zu einem Signal eines Wasserstoffatoms zu erkennen. Darüber hinaus zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum keine der übrigen Resonanzen dieser Verbindung. Daher muss davon ausgegangen werden, dass das Signal bei 57.7 ppm einer unbekanntem Verunreinigung zuzuschreiben ist, und dass die Konzentration des Benzoylsalzes, sollte es tatsächlich in der Probe vorliegen, in der Lösung zu gering ist, um  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale ausreichender Intensität zu erzeugen.

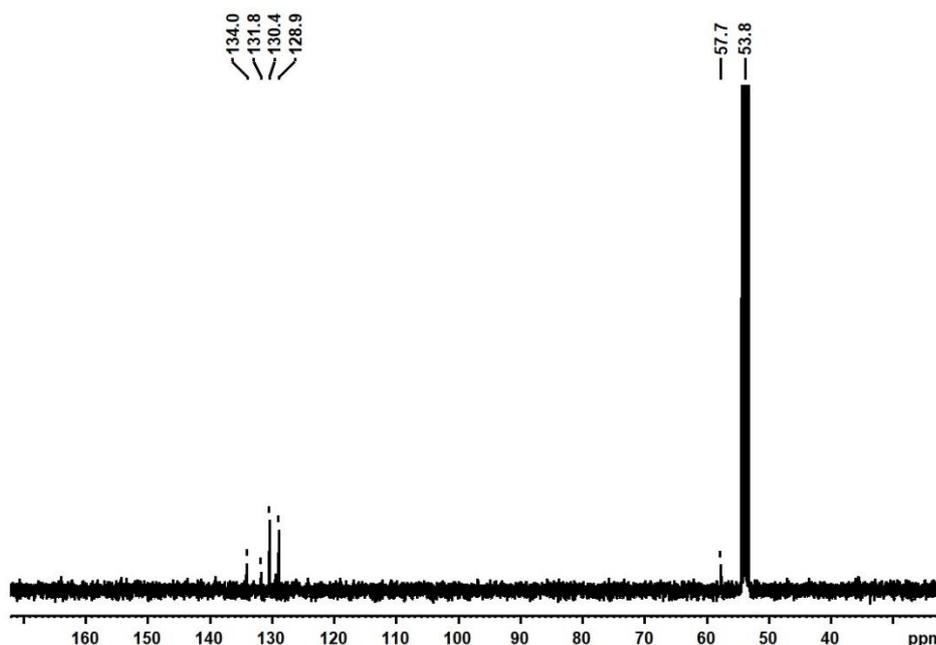
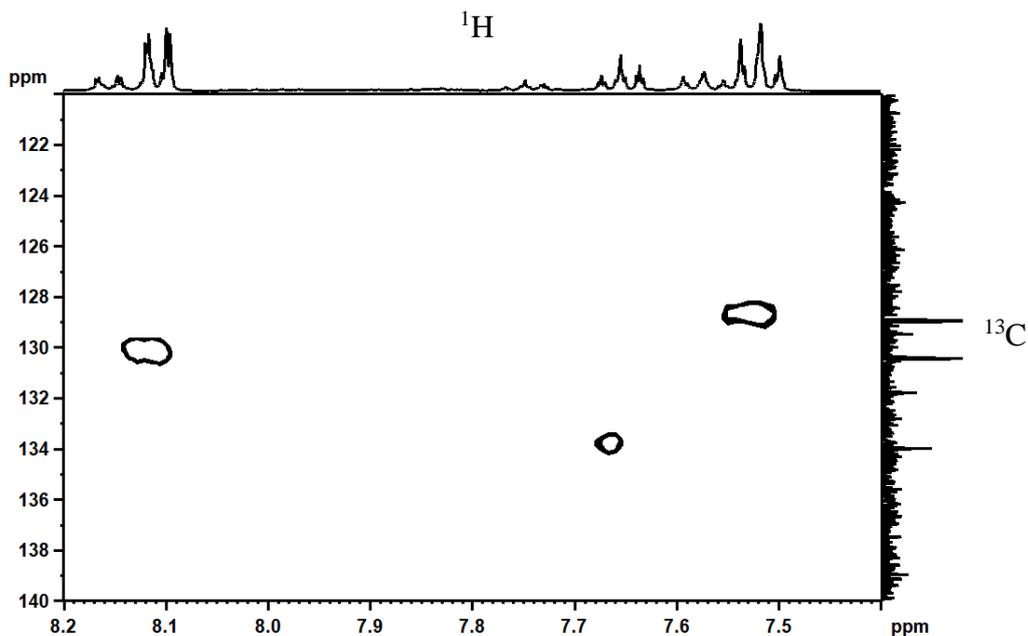


Abbildung 18  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (100.61 MHz, 189.59 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von „ $[\text{PhCO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ “.



**Abbildung 19**  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR Spektrum (400.13 MHz/100.61 MHz, 189.59 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von „ $[\text{PhCO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ “.

Das aufgenommene  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum zeigt ausschließlich die Signale des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  Anions bei -9.6 ppm, -10.9 ppm -14.0 ppm und -15.6 ppm im Verhältnis 1:5:5:1.<sup>[15]</sup> Es entspricht damit annähernd dem des  $[\text{Ag}(\eta^1\text{-Mesitylen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  (vergleiche **Abbildung 12**) und wird nicht erneut abgebildet.

Eine schwingungsspektroskopische Untersuchung des Reaktionsproduktes wurde unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox durchgeführt. Das erhaltene IR-Spektrum ist in **Abbildung 20** dargestellt. Dieses zeigt eine große Zahl von Schwingungsbanden. Beispielsweise sind bei ca.  $3080\text{ cm}^{-1}$  die aromatischen und bei  $2960\text{ cm}^{-1}$  die aliphatischen CH-Valenzschwingungen zu beobachten, wovon erstere dem Benzoylchlorid bzw. -kation und letztere dem *closo*-Dodekaborat zuzuordnen sind.<sup>[15,98]</sup> Das  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  Anion erzeugt darüber hinaus die Banden bei  $1486\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}}$ ),  $1017\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{BCl}}$ ),  $948\text{ cm}^{-1}$ ,  $817\text{ cm}^{-1}$ ,  $543\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{BBCl}}$ ) und  $489\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[15]</sup>

Oomens et al.<sup>[99]</sup> beschrieben das Schwingungsverhalten des Benzoylkations. Demnach besitzt dieses insgesamt elf IR-aktive Schwingungen. Die dabei intensivste ist die Carbonyl-Streckschwingung bei einer Wellenzahl von  $2283\text{ cm}^{-1}$  (quantenchemisch berechnet) bzw.  $2196\text{ cm}^{-1}$  (experimentell bestimmt).<sup>[99]</sup> Das Benzoylchlorid wiederum zeigt in diesem Wellenzahlenbereich keine Schwingung. Dessen Carbonyl-Streckschwingung ist als Doppelbande bei ca.  $1750\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.<sup>[98]</sup> Im vorliegenden IR-Spektrum ist sowohl die CO-Streckschwingung des Benzoylkations bei  $2210\text{ cm}^{-1}$ , als auch die des Benzoylchlorids bei  $1768\text{ cm}^{-1}$  und  $1725\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Es kann also

davon ausgegangen werden, dass die Halogenidabstraktion durch das Silber(I)-salz des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  Anions trotz der Ausbildung polymerer Strukturen erfolgreich war. Augenscheinlich war allerdings kein vollständiger Umsatz möglich, wodurch noch hohe Anteile des Eduktes Benzoylchlorid im Reaktionsprodukt verblieben, was eine Erklärung für dessen breiartige Konsistenz liefern könnte. Möglicherweise reichte bei diesen tiefen Temperaturen und der geringen Löslichkeit des Silber(I)-salzes im flüssigen Schwefeldioxid die Reaktionszeit nicht aus, um eine vollständige Produktbildung zu erzielen. Darüber hinaus könnte auch die in Abwesenheit von  $\sigma$ -Donor Liganden polymere Struktur des Silber(I)-salzes zu einer Reaktionsverzögerung oder gar zur Verhinderung des vollständigen Umsatzes führen.

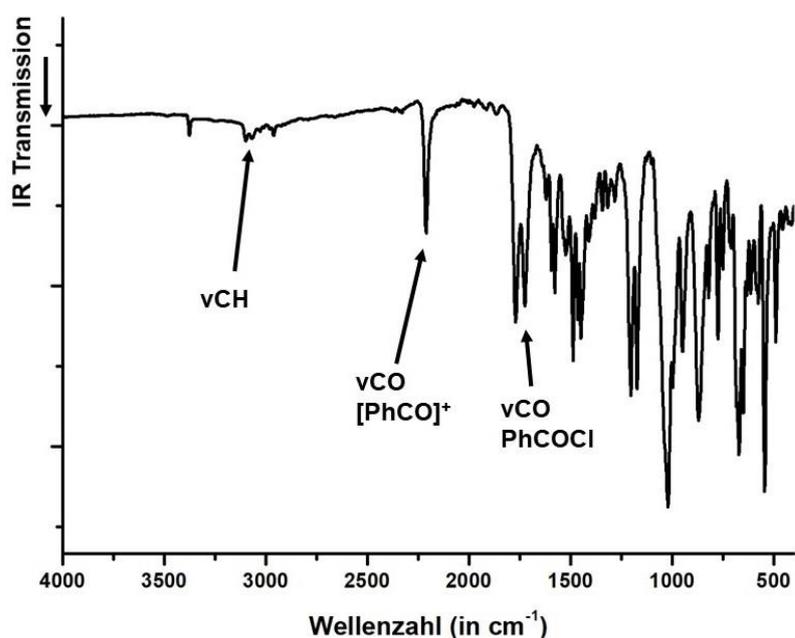
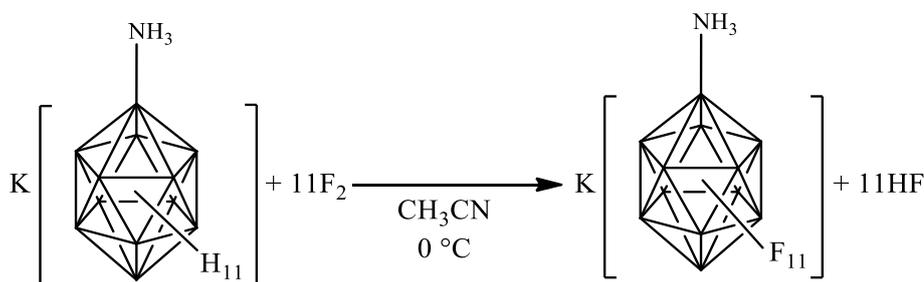


Abbildung 20 IR-Spektrum (Diamant ATR) von „ $[\text{PhCO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^+$ “.

### 3.1.2 Synthese und Charakterisierung des Silber(I)-salzes des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ Monoanions

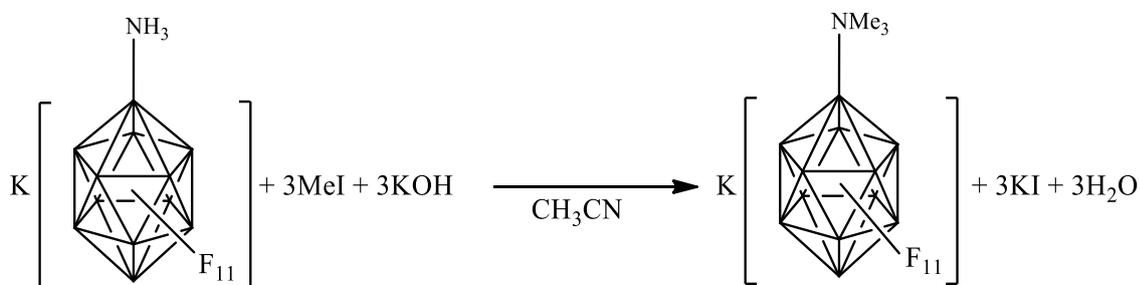
Wie sich im Rahmen der Untersuchungen des Koordinations- und Reaktionsverhaltens des Silber(I)-salzes des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  Anions zeigte, tendiert diese Verbindung aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen dem Silberkation und den Chloratomen des Anions zur Ausbildung polymerer Strukturen. Ausschließlich starke  $\sigma$ -Donoren wie Pyridin oder Triphenylphosphan waren dazu in der Lage, durch Bildung eines homoleptischen Komplexes eine Separierung von Kation und Anion zu erzielen.<sup>[89]</sup> Wenngleich erfolgreich Halogenidabstraktionen durchgeführt werden konnten, so besitzt das  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  für viele Anwendungen, wie beispielsweise Einelektronen-oxidationsreaktionen, nicht die idealen Eigenschaften. Aus diesem Grund sollte ein Silber(I)-salz des fluorierten Analogons  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  synthetisiert werden.<sup>[30]</sup>

Die Synthese des *closo*-Dodekaboratmonoanions erfolgte in einem ersten Schritt ausgehend von  $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$  durch Umsetzung mit elementarem Fluor (im 25:75 Gemisch mit Stickstoff) in einer Acetonitrillösung (**Schema 16**):<sup>[100,101]</sup>



Schema 16

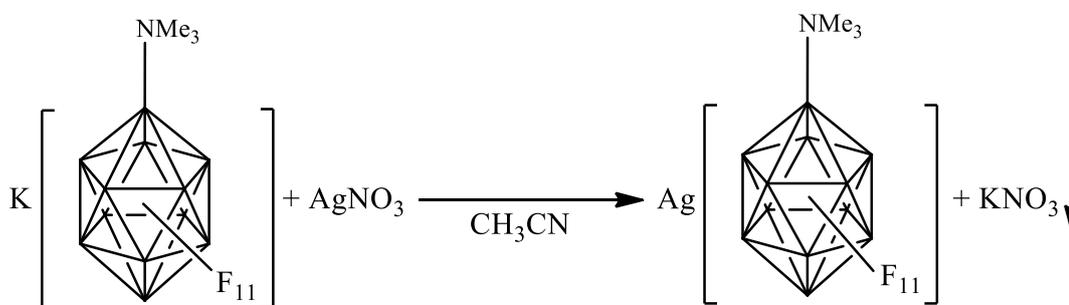
Im zweiten Schritt wurde durch Versetzen mit Methyljodid die Ammonio-Gruppe des Anions alkyliert (**Schema 17**):<sup>[102]</sup>



Schema 17

Anschließend wurde das *closo*-Dodekaborat als Triethylammoniumsalz aus der Reaktionslösung gefällt und dann in einer einfachen Metathesereaktion zum Kaliumsalz umgesetzt (experimentelle Details unter **6.2.1.1.8** und **6.2.1.1.9**).

In einem ersten Versuch der Synthese des Silber(I)-salzes des  $[\text{Me}_3\text{B}_{12}\text{F}_{11}]^-$  Anions wurde, wie oben für das chlorierte Analogon beschrieben (vergleiche **Schema 9**), zunächst mittels sauren Ionentauschers die freie Säure des Anions hergestellt, die im Anschluss durch Zugabe von Silbernitrat das gewünschte Produkt liefern sollte. Im Gegensatz zu diesem führte die Zugabe des Silbernitrates zur wässrigen Lösung des  $[\text{H}_3\text{O}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  jedoch nicht zum Ausfallen des entsprechenden Silber(I)-salzes. Dieses besitzt offenbar eine so hohe Wasserlöslichkeit, dass selbst durch Einengen des Lösungsmittels keine Produktbildung beobachtet werden konnte. Wurde das Wasser vollständig entfernt, so verblieb ein dunkelbrauner bis schwarzer, breiartiger Feststoff, der nicht zu isolieren war. Aus diesem Grund wurde für die Darstellung des  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  eine Variante versucht, die der von Peryshkov<sup>[103,104]</sup> im Rahmen seiner Dissertation für das  $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$  beschriebenen Synthese angelehnt war. Hierzu wurden die Edukte  $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  und Silbernitrat im Vorfeld sorgfältig am Hochvakuum getrocknet, bevor wasserfreies Acetonitril als Lösungsmittel aufkondensiert wurde (**Schema 18**):



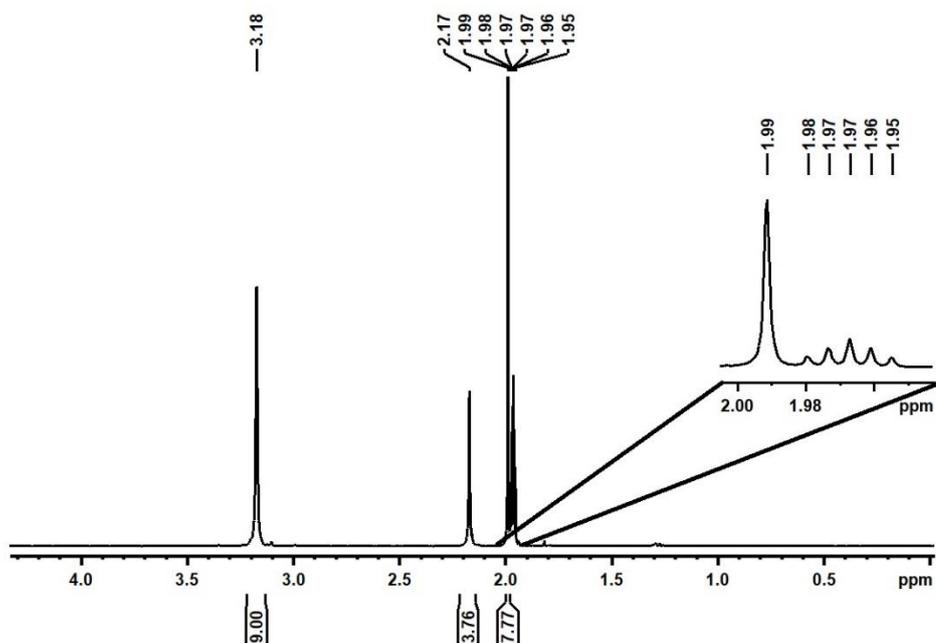
Schema 18

Da Kaliumnitrat in reinem Acetonitril unlöslich ist, führt das Versetzen des Kaliumsalzes des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  Anions mit Silbernitrat im wasserfreien Medium zu dessen Ausfällen aus der Reaktionslösung. Folglich kann dieses Nebenprodukt durch eine inerte Filtration abgetrennt werden, wobei das gewünschte Silber(I)-salz im Filtrat verbleibt. Durch das Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum wurde ein anfänglich gelblicher Rückstand erhalten, der sich im Laufe der Trocknungszeit zunehmend entfärbte.

Zur Erhaltung von Einkristallen für eine röntgenographische Untersuchung wurden verschiedene Versuche unternommen. So wurde beispielsweise das  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  in Acetonitril gelöst und zum isothermen Verdampfen des Lösungsmittels in einem offenen

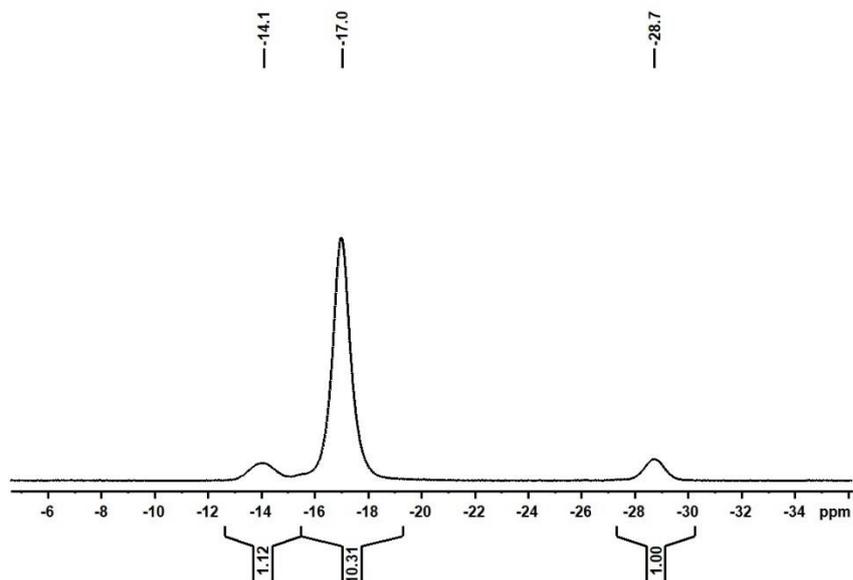
Gefäß belassen. Dies führte jedoch lediglich zum Ausfallen eines amorphen Feststoffes, der sich mit der Zeit schwarz färbte. In weiteren Versuchen wurde das Silber(I)-salz in einem mit Aluminiumfolie ummantelten Doppelschlenkkolben in trockenem Acetonitril gelöst, und das Lösungsmittel durch Kühlung der gegenüberliegenden Kolbenseite via Gasphasendiffusion langsam entzogen. Aber auch dies führte nicht zur Kristallisation, da stets eine sehr kleine Menge des Lösungsmittels auf der Produktseite verblieb, wodurch das Reaktionsprodukt weiterhin gelöst vorlag. Auch die Zugabe der aromatischen Liganden Pyren, Mesitylen und Benzol, die im Falle des chlorierten Analogons zur Entstehung entsprechender Koordinationsverbindungen geführt hatten, bewirkten ebenfalls keine Einkristallbildung.

Das farblose Reaktionsprodukt wurde daraufhin spektroskopisch untersucht. Das erhaltene  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ist in **Abbildung 21** gezeigt. Dieses weist bei 3.18 ppm das Singulett des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  Anions auf.<sup>[13]</sup> Des Weiteren sind bei 2.17 ppm das Signal von Wasser und bei 1.99 ppm das von Acetonitril zu erkennen.<sup>[92]</sup> Die Anwesenheit von Wasser ist auf die Verwendung von nicht getrocknetem deuterierten Acetonitril für die NMR Spektroskopie zurückzuführen, dessen Quintett bei 1.97 ppm zu beobachten ist. Das nicht deuterierte Acetonitril muss jedoch der Synthese des Produktes entstammen, was zeigt, dass das Silber(I)-salz trotz mehrtägigem Verbleib am Hochvakuum nicht vollständig getrocknet werden konnte. Das Integralverhältnis der Signale des Anions und des Acetonitrils beträgt ca. 9:8, was bedeutet, dass pro  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  Anion beinahe drei Moleküle des Lösungsmittels enthalten sind.



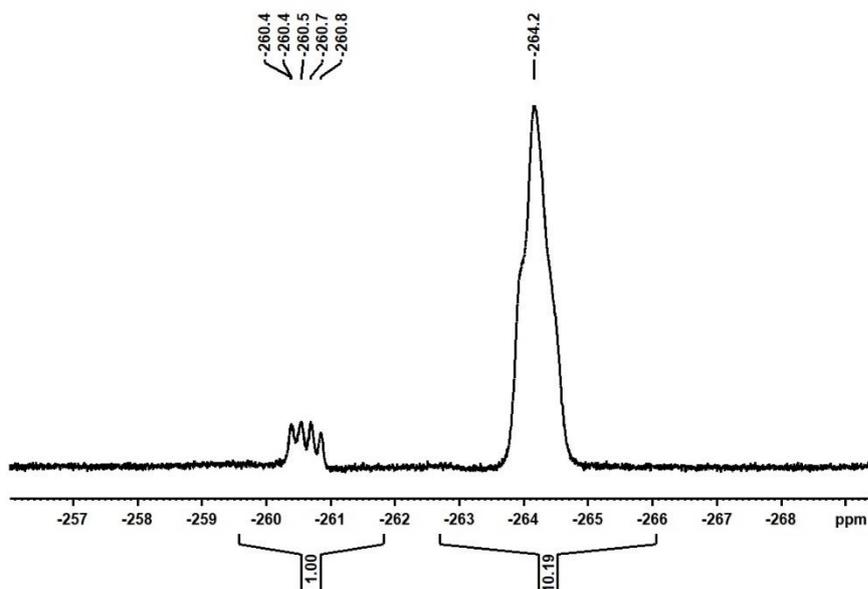
**Abbildung 21**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ .

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (**Abbildung 22**) zeigt erwartungsgemäß ausschließlich die Signale des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  Anions bei -14.1 ppm, -17.0 ppm und -28.7 ppm in einem ungefähren Verhältnis von 1:10:1, was gut mit den Daten der Literatur übereinstimmt.<sup>[30]</sup>



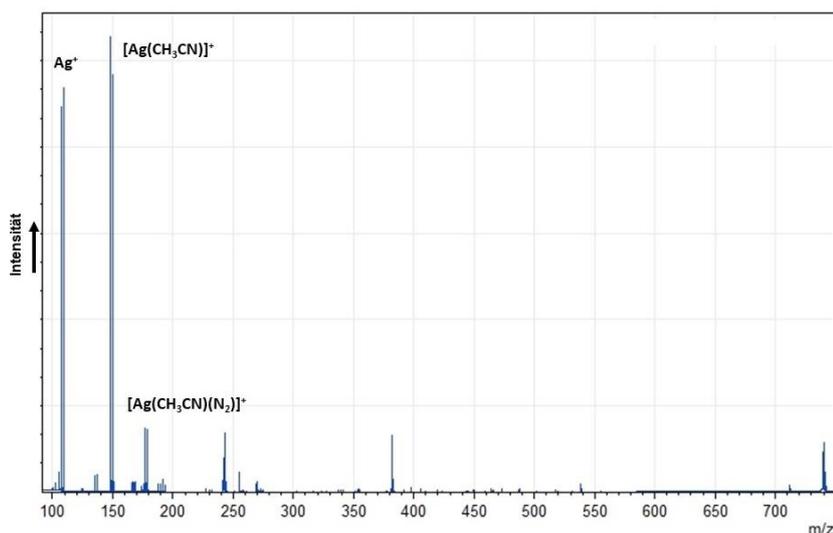
**Abbildung 22**  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum (**Abbildung 23**) zeigt ebenfalls wie erwartet ausschließlich die Signale des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  Anions bei -260.5 ppm und -264.2 ppm im ungefähren Verhältnis von 1:10.<sup>[30]</sup> Dabei ist das Multiplett im tieferen Feld dem antipodalen Fluoratom und das asymmetrische Singulett im höheren Feld den Fluoratomen der beiden Fünfringe des ikosaedrischen *closo*-Dodekaborates zuzuordnen.<sup>[30]</sup>



**Abbildung 23**  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum (376.50 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .

Das vom Reaktionsprodukt im positiven Modus aufgenommene ESI-Massenspektrum (**Abbildung 24**) weist sechs Signale höherer Intensität auf. Von diesen können die Signale bei  $m/z = 108$ ,  $148$  und  $176$  dem Silber(I)-kation sowie dessen Acetonitril- und Acetonitril-Stickstoffaddukten zugeordnet werden. Die drei übrigen Signale bei  $m/z = 242$ ,  $381$  und  $739$  sind auf keine bekannte Verbindung zurückzuführen. Vermutlich handelt es sich dabei um diverse Addukte, die infolge der Elektrosprayionisation entstanden sind. Grundsätzlich zeigt dieses Massenspektrum jedoch deutlich, dass die Synthese des Silber(I)-salzes des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  Anions erfolgreich war.



**Abbildung 24** ESI-Massenspektrum (positiv Modus) von  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .

Das im negativen Modus gemessene ESI-Massenspektrum (**Abbildung 25**) zeigt ausschließlich die Signale des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  Anions bei  $m/z = 399$  sowie dessen Wasseradduktes bei  $m/z = 415$ . Ein Signal für das Nitratanion, das bei  $m/z = 62$  zu erwarten wäre, ist nicht zu erkennen. Dies führt zu dem Schluss, dass das bei der Metathesereaktion entstandene Kaliumnitrat durch Filtration vollständig abgetrennt werden konnte.

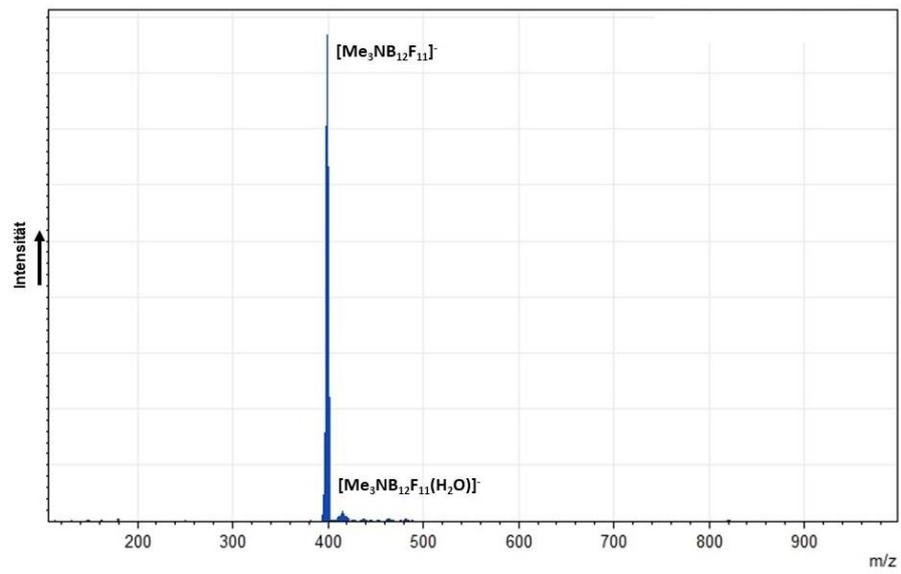


Abbildung 25 ESI-Massenspektrum (negativ Modus) von  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .

### **3.1.3 Übersicht über die Silber(I)-salze der $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]^-$ Monoanionen (mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ )**

Als Fortführung vorangegangener Arbeiten wurde sowohl das Koordination- als auch das Reaktionsverhalten des  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  untersucht. Es zeigte sich, dass sich aufgrund starker Wechselwirkungen zwischen dem kationischen Silber(I) und den Chloratomen bevorzugt polymere Strukturen ausbilden. Dies deckte sich mit früheren Ergebnissen, bei denen auch die Koordination eines großen aromatischen Liganden wie Pyren zu einer kettenförmigen Struktur der Verbindung führte. In den hier durchgeführten Arbeiten wurde darüber hinaus festgestellt, dass der sterische Anspruch des Liganden einen größeren Einfluss auf die Konnektivität der Atome besitzt, als dessen Elektronendichte. So wurden sowohl mit einem Acenaphthen- als auch mit einem elektronenreicheren Mesitylenliganden polymere Kristallstrukturen erhalten. Einzig starke  $\sigma$ -Donoren wie Pyridin führten zur Bildung eines homoleptischen Komplexes und damit zur Trennung von Kation und Anion. Dennoch konnte mit dieser Verbindung eine weitere Halogenidabstraktionsreaktion durchgeführt werden, indem das  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  bei tiefer Temperatur mit Benzoylchlorid umgesetzt wurde. Wenngleich kein vollständiger Umsatz erzielt werden konnte, so war es doch möglich, die Bildung eines  $[\text{PhCO}]^+$  Kations anhand von Schwingungsspektroskopie nachzuweisen.

Als „bessere Alternative“ für viele Anwendungsbereiche von Silber(I)-salzen konnte ein Silber(I)-salz des fluorierten Analogons  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  dargestellt und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert werden. Aufgrund der solvophilen Eigenschaften der Verbindung war es jedoch nicht möglich, Einkristalle für eine Strukturuntersuchung zu erhalten.

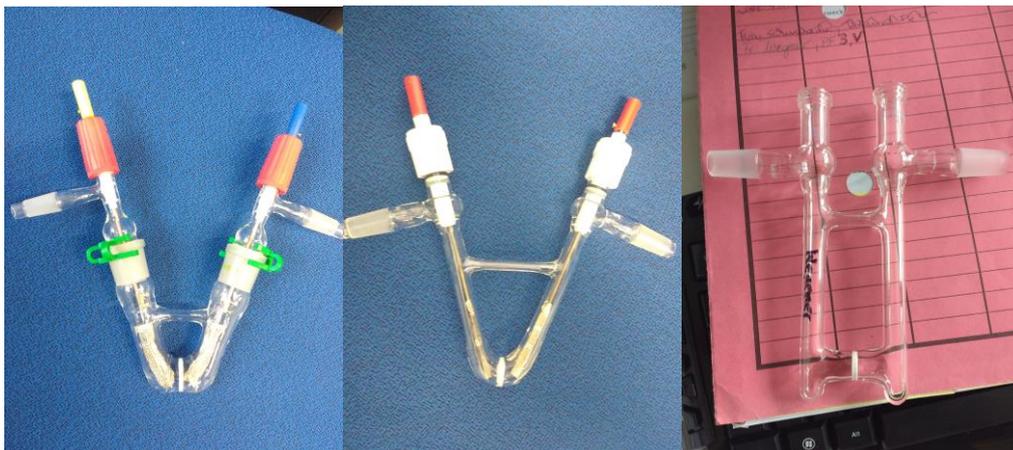
## 4 Elektrochemische Synthesen

Zur Etablierung elektrochemischer Synthesemethoden im Arbeitskreis wurden verschiedene Varianten elektrochemischer Zellen konzipiert und getestet. Für das Arbeiten unter inerten Bedingungen wurde das Zellendesign kontinuierlich verbessert. So wurde zunächst eine Zelle in V-Form mit integrierter Glasfritte gefertigt (**Abbildung 26**), die sich jedoch aufgrund des großen Volumens (ca. 50 mL) sowie des undichten Verschlusses mit Kunststoffstopfen, welche zum Einbringen der Elektroden durchbohrt und mit Epoxidharz versiegelt worden waren, als ungeeignet erwies.



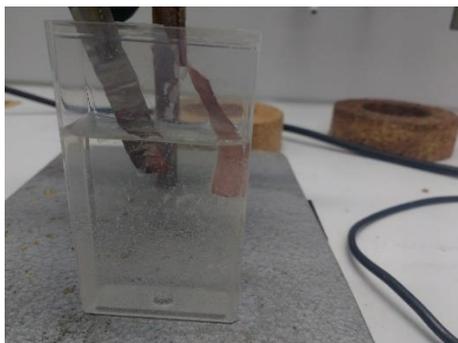
**Abbildung 26** Erste Variante einer elektrochemischen Zelle in V-Form zum Arbeiten unter inerten Bedingungen.

Im weiteren Verlauf wurden die Zellvolumina stets verkleinert (**Abbildung 27**), sodass schließlich lediglich eine sehr geringe Menge Lösungsmittel (ca. 5 – 6 mL) eingesetzt werden musste. Darüber hinaus wurden zur Verbesserung der Dichtigkeit zunächst Schott-Duran Hähne verwendet. Da diese jedoch nicht den gewünschten Erwartungen entsprachen, wurden später J. Young Hähne eingesetzt. Diese wurden vorgebohrt und mit einem heißen Edelstahlstab, der einen geringfügig größeren Durchmesser als das Bohrloch aufwies, durchstoßen. Zur Anbringung der Elektroden wurden Krokodilklemmen angelötet. Die Verbindung zu einer Stromquelle wurde mit Hilfe von Bananenstecker Hülsen gewährleistet, die an das aus der Zelle ragende Ende der Edelstahlstäbe angebracht wurden. Mit Hilfe von Bananenstecker Kabeln konnte so ein einfaches Labornetzgerät (Potentiostat) oder aber ein Galvanostat angeschlossen werden.



**Abbildung 27** Verschiedene Varianten von elektrochemischen Zellen in V- und H-Form mit integrierter Glasfritte zum Arbeiten unter inerten Bedingungen.

Für das Arbeiten unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre wurde zunächst eine simple Becherglaszelle ausprobiert, jedoch zeigte sich, dass auch hier sehr große Lösungsmittelmengen vonnöten waren, um eine ausreichende Eintauchtiefe der Elektroden zu gewährleisten. Auf der Suche nach einer Alternative erwies sich die Süßwarenverpackung des Herstellers Ferrero als beste Wahl (**Abbildung 28**). Das besagte Polypropylengefäß (TicTac® Dose) besitzt eine sehr schmale Form und bedarf dementsprechend verhältnismäßig wenig Reaktionslösung, um eine große Kontaktfläche mit den Elektroden zu erzielen. Die jeweiligen Elektroden wurden mit Hilfe von fixierten Krokodilklemmen, welche wiederum über Bananenstecker Kabel mit einer Stromquelle verbunden waren, in die Lösung getaucht.

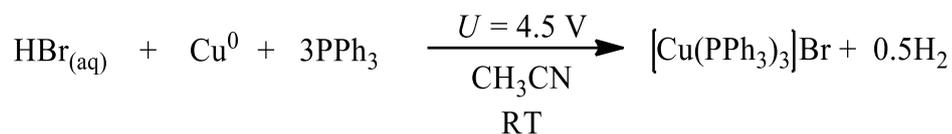


**Abbildung 28** "Elektrochemische Zelle" zum Arbeiten an sauerstoffhaltiger Atmosphäre.

## 4.1 Elektrochemische Synthese von Triphenylphosphanaddukten der Gruppe 11 Metallsalze der $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ Anionen (mit $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

Tuck et al.<sup>[80]</sup> veröffentlichten 1981 eine elektrochemische Synthesemethode zur Darstellung von Triphenylphosphanaddukten der Gruppe 11 Monohalogenide der Form  $\text{MXL}_n$  (mit  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $n = 1, 1.5, 2$ ). Hierfür wurden die elementaren Metalle als so genannte Opferanode eingesetzt, welche bei einer konstanten Spannung in eine Acetonitrillösung des Liganden und des wässrigen Halogenwasserstoffs getaucht wurde. Als Gegenelektrode bzw. Kathode wurde Platin eingesetzt.

Zur Überprüfung des im Arbeitskreis vorliegenden apparativen Equipments (**Abbildung 28**) wurde diese Vorschrift mit dem Metall Kupfer und einer wässrigen Bromwasserstofflösung gemäß **Schema 19** reproduziert und dabei das von Altaf et al.<sup>[105]</sup> bereits kristallographisch beschriebene Produkt  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{Br} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  erhalten. Daraufhin wurde dieses Verfahren auf die Reihe der *closo*-Dodekaborate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (mit  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) für die Metalle Kupfer, Silber und Gold übertragen.

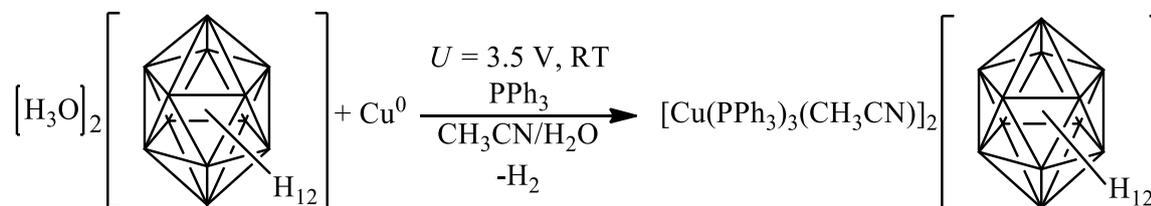


**Schema 19**

## 4.1.1 Synthese und Charakterisierung von Kupfer(I)-triphenylphosphanaddukten

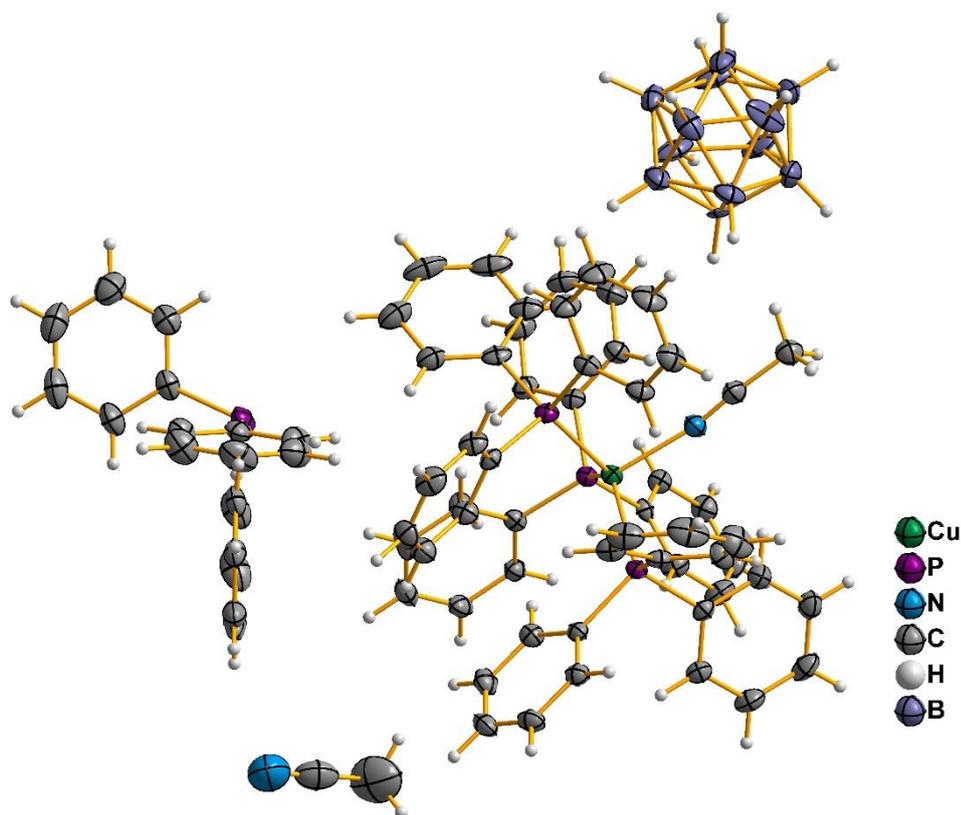
Um das zuvor beschriebene, elektrochemische Verfahren<sup>[80]</sup> zur Darstellung von Kupfer(I)-triphenylphosphanaddukten auf die Reihe der Metallsalze der *closo*-Dodekaborate  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  (mit X = H, F, Cl, Br, I) zu übertragen, wurden zunächst die entsprechenden freien Säuren  $[H_3O]_2[B_{12}X_{12}]$  (mit X = H, F, Cl, Br, I) hergestellt. Dies erfolgte, indem das jeweilige Kaliumsalz des *closo*-Dodekaborates in wenig Wasser gelöst und über einen sauren Ionentauscher eluiert wurde.<sup>[106]</sup> Nach Einengen des Eluats auf wenige Milliliter mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wurde es in ein Polypropylengefäß (Tic-Tac® Dose) überführt, in dem zuvor ein Überschuss Triphenylphosphan in Acetonitril gelöst worden war. Anschließend wurden ein Kupferblech als Anode sowie ein Platindraht als Kathode in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine konstante elektrische Spannung angelegt. Die nachfolgend vorgestellten Arbeiten zur Synthese der Kupfer(I)-salze wurden von Rüdiger Maria Exner im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt.

### 4.1.1.1 $[Cu(PPh_3)_3(CH_3CN)]_2[B_{12}H_{12}] \cdot 2PPh_3 \cdot 2CH_3CN$



Schema 20

Während der Elektrolyse in Anwesenheit der freien Säure des  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  Anions war anfänglich lediglich die Bildung von Gasblasen auf der Gefäßwand zu beobachten, die dem Reduktionsprozess zugeordnet werden können. Der entstandene Wasserstoff reicherte sich vermutlich zunächst in der Reaktionslösung an und perlte dann an der Gefäßwand aus. Darüber hinaus bildeten sich im weiteren Verlauf der Reaktion – ebenfalls erst an der Gefäßwand und später auch an der Anodenoberfläche – relativ große, farblose Kristalle. Diese konnten nach Beendigung der Elektrolyse isoliert und röntgenographisch untersucht werden. **Abbildung 29** zeigt einen Ausschnitt aus der erhaltenen Kristallstruktur.



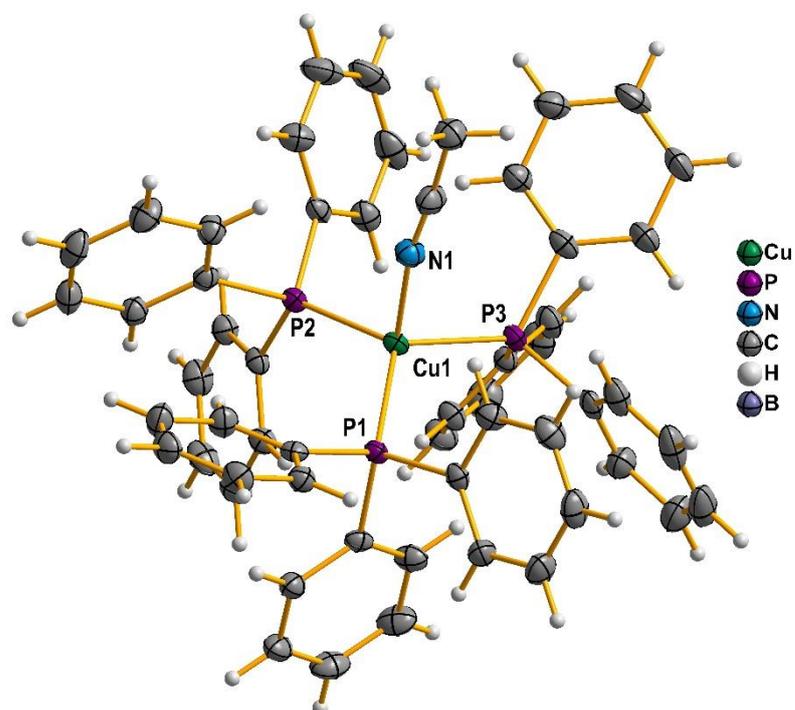
**Abbildung 29** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnungen des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions, des endständigen C Atoms des Acetonitrilliganden sowie eines Phenylringes des freien Triphenylphosphanmoleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Das Kupfer(I)-triphenylphosphanaddukt-salz des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  und weist mit  $13284.4(8) \text{ \AA}^3$  ein sehr großes Zellvolumen auf. Die Kantenlängen der Elementarzelle betragen  $a = 2860.12(11) \text{ pm}$ ,  $b = 1273.52(4) \text{ pm}$  und  $c = 3801.86(15) \text{ pm}$ . Der vom rechten Winkel abweichende  $\beta$ -Winkel ist  $106.402(4)^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  Kation, ein  $[\text{B}_6\text{H}_6]^-$  Fragment (fehlgeordnet und in **Abbildung 29** zum  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  vervollständigt), ein freies Acetonitril- sowie ein ebenfalls freies Triphenylphosphanmolekül. Die Boratome des *closo*-Dodekaborates, das endständige Kohlenstoffatom des Acetonitrilliganden sowie die Kohlenstoffatome eines Phenylringes des freien Triphenylphosphanmoleküls weisen eine Fehlordnung auf, wobei die jeweilige Besetzungswahrscheinlichkeit bei 50 % liegt.

Nach aktuellem Stand des Wissens ist die hier dargestellte Verbindung erst das zweite beschriebene Kupfer(I)-salz eines *closo*-Dodekaborates.<sup>[107]</sup> Im Gegensatz zu dem von Malinina et al.<sup>[107]</sup> beschriebenen zentrosymmetrischen  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ , in dem die Kupfer(I)-ionen von je zwei Wasserstoffatomen des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  sowie zwei Acetonitrilmolekülen koordiniert werden, ist das  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  auch

über einen längeren Zeitraum stabil. Es konnten weder durch einmonatigen Verbleib an sauerstoffhaltiger Atmosphäre, noch gelöst in wasserhaltigem, nicht entgastem Acetonitril Zersetzungen in Form von Oxidation des Kupfers oder aber des Triphenylphosphans beobachtet werden.

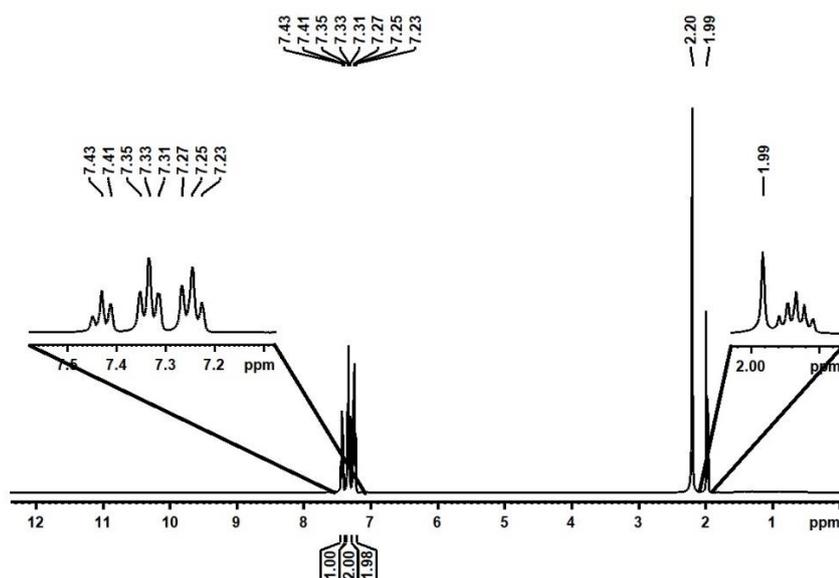
Das Kupfer(I)-kation besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung (**Abbildung 30**). Die Abstände zwischen dem Kupferatom und den Phosphoratomen der Triphenylphosphanliganden liegen zwischen 230.59(5) pm (Cu1-P1) und 232.38(6) pm (Cu1-P2) und sind damit kürzer als die Summe aus dem van der Waals-Radius des Phosphors und dem Ionenradius des Kupfer(I) (257 pm)<sup>[90,91]</sup>. Der Abstand zum Stickstoffatom des Acetonitrilmoleküls (Cu1-N1) ist 205.37(18) pm und liegt damit ebenfalls innerhalb der Summe aus dem van der Waals Radius des Stickstoffs und dem Ionenradius des Kupfer(I) (232 pm)<sup>[90,91]</sup>. Die Bindungswinkel, die zwei Phosphoratome einschließen (P-Cu-P-Winkel), sind mit Werten zwischen 111.59(2)° (P3-Cu1-P2) und 118.57(2)° (P1-Cu1-P2) signifikant größer als der ideale Tetraederwinkel von 109.5°. Hingegen sind die Bindungswinkel, die das Stickstoffatom involvieren (N-Cu-P-Winkel), mit Werten zwischen 99.92(5)° (N1-Cu1-P3) und 106.14(5)° (N1-Cu1-P2) deutlich geringer. Dies lässt den Schluss zu, dass der sterische Anspruch der Triphenylphosphanliganden, deren Tolmans Kegelwinkel 145° beträgt, zu der Verzerrung von der idealen Struktur führt.<sup>[108]</sup> Dyason et al.<sup>[109]</sup> beschrieben die Kristallstruktur von [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)][ClO<sub>4</sub>], welche der hier erhaltenen sehr ähnelt. Die Cu-P-Bindungslängen sind mit Werten zwischen 232.1(2) pm und 233.8(2) pm in einem gleichen Bereich und auch die Bindungswinkel sind mit 113.0(2)° bis 119.3(2)° für P-Cu-P-Winkel bzw. 100.1(3)° bis 106.0(3)° für N-Cu-P-Winkel sind vergleichbar. Erwähnenswert ist, dass, in Anbetracht des Überschusses des zugegebenen Liganden, die nur dreifache Koordination von Triphenylphosphan an das Kupfer(I), unerwartet war. Es sind besonders in Verbindung mit schwach koordinierenden Anionen einige Salze bekannt, in denen das Kupfer(I)-kation von vier Triphenylphosphanliganden umgeben ist.<sup>[110,111]</sup>



**Abbildung 30** Koordinationsumgebung des Kupfer(I)-kations in  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

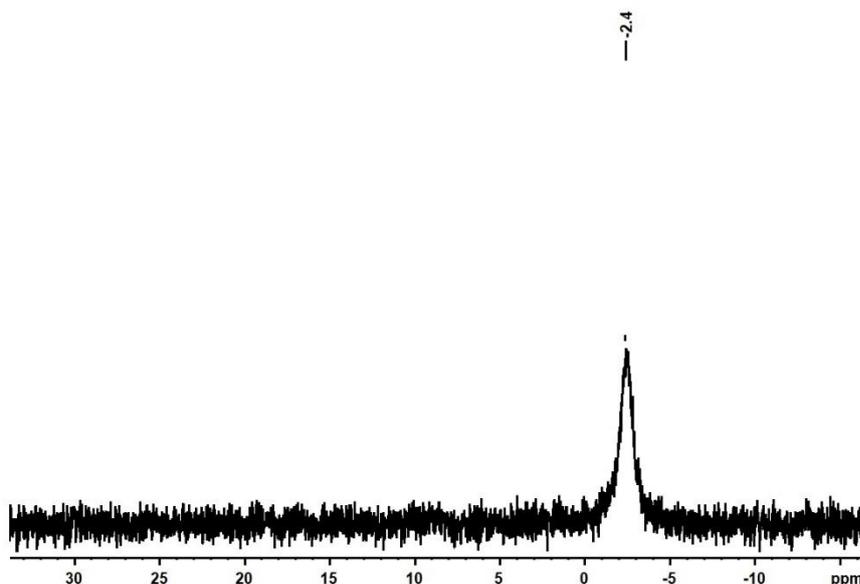
Im Anschluss an die röntgenographische Untersuchung wurde eine vollständige spektroskopische Analyse durchgeführt. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (**Abbildung 31**) zeigt im Tieffeld drei Signale für die Protonen der Phenylringe des Triphenylphosphans in einem Integralverhältnis von 1:2:2, wobei das Multiplett bei 7.41 ppm dem *para*-H Atom, das bei 7.33 ppm dem *meta*-H Atomen und das bei 7.25 ppm dem *ortho*-H Atomen eines Phenylringes zugeordnet werden können. Darüber hinaus ist neben einem sehr intensiven Wassersignal bei 2.20 ppm ein Signal des nicht deuterierten Acetonitrils bei 1.99 ppm zu erkennen, welches direkt an das Quintett des deuterierten Acetonitrils angrenzt.<sup>[92]</sup> Aufgrund der direkten Nähe dieser Signale ist die Integration des Singulett schwierig und kann daher nur mit einem Wert von ungefähr 0.4 angegeben werden. Da in der oben beschriebenen Kristallstruktur neben dem an das Kupferatom koordinierte Acetonitrilmolekül auch noch ein freies Lösungsmittelmolekül vorliegt, müsste dieses Signal ein Integral von 0.67 aufweisen. Daraus ist zu schlussfolgern, dass die stöchiometrische Zusammensetzung der Kristallstruktur nicht mit der des gesamten Produktes übereinstimmt. Denkbar wäre, dass ein Teil des nicht koordinierten Lösungsmittels gegen Wasser ausgetauscht wurde, da das Reaktionsprodukt hygroskopisches Verhalten zeigte. Auf diese Weise könnte auch das sehr intensive Wassersignal erklärt werden, welches nicht allein durch die Verwendung von

ungetrocknetem, deuteriertem Acetonitril verursacht worden sein kann. In **Abbildung 31** nicht eindeutig zu beobachten ist das Signal des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions, welches im Bereich von 0.5 bis 1.5 ppm nur durch starke Vergrößerung als breites Multiplett erkennbar wird.<sup>[8]</sup>



**Abbildung 31**  $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) Spektrum von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .

Das von dem Reaktionsprodukt aufgenommene  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (**Abbildung 32**) zeigt lediglich ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $-2.4$  ppm. Gemäß der oben beschriebenen stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindung wären zwei Signale erwartet worden, wovon eines dem an das Kupferion koordinierte Triphenylphosphan sowie ein weiteres dem freien Molekül zuzuordnen wäre. Auch im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (**Abbildung 31**) gab es keinen Hinweis auf eine weitere Phosphanverbindung. Während in letzterem eine Überlagerung der aromatischen Signale vorliegen könnte, so müsste im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum jedoch eine Differenzierung der Signale möglich sein. Freies Triphenylphosphan würde in deuteriertem Acetonitril ein Signal bei ca.  $-6.0$  ppm erzeugen,<sup>[112–114]</sup> und die Koordination an ein Kupferatom sollte aufgrund der Abschirmung zu einer Tieffeldverschiebung des entsprechenden Phosphorsignals führen. Das erhaltene Signal ist im Vergleich zu dem eines freien Triphenylphosphanmoleküls leicht ins tiefere Feld verschoben. Darüber hinaus deutet die Breite des Signals (Halbwertsbreite: 142 Hz) auf eine schnelle Austauschreaktion in Lösung hin.



**Abbildung 32**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (161.97 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .

Zur Überprüfung, ob es während der Elektrolyse zu einer irreversiblen Oxidation des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  und die damit verbundene Bildung eines  $[\text{B}_{24}\text{H}_{23}]^{3-}$  Ions kam,<sup>[55,115]</sup> wurden sowohl protonenentkoppelte als auch nicht protonenentkoppelte  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren gemessen (**Abbildung 33**). Diese zeigen jedoch ausschließlich das für das hochsymmetrische Anion typische, symmetrische Signal bei  $-15.3$  ppm, welches durch Kopplung mit den Wasserstoffatomen im nicht entkoppelten Spektrum zu einem Dublett aufspaltet ( $^1J_{\text{BH}} = 126$  Hz).<sup>[8,116]</sup> Wäre es tatsächlich zu Bildung eines  $[\text{B}_{24}\text{H}_{23}]^{3-}$  gekommen, so wären Signale bei  $-5.0$  ppm,  $-15.6$  ppm sowie  $-15.9$  ppm mit einem Integralverhältnis von 1:5:6 erwartet worden.<sup>[73]</sup>

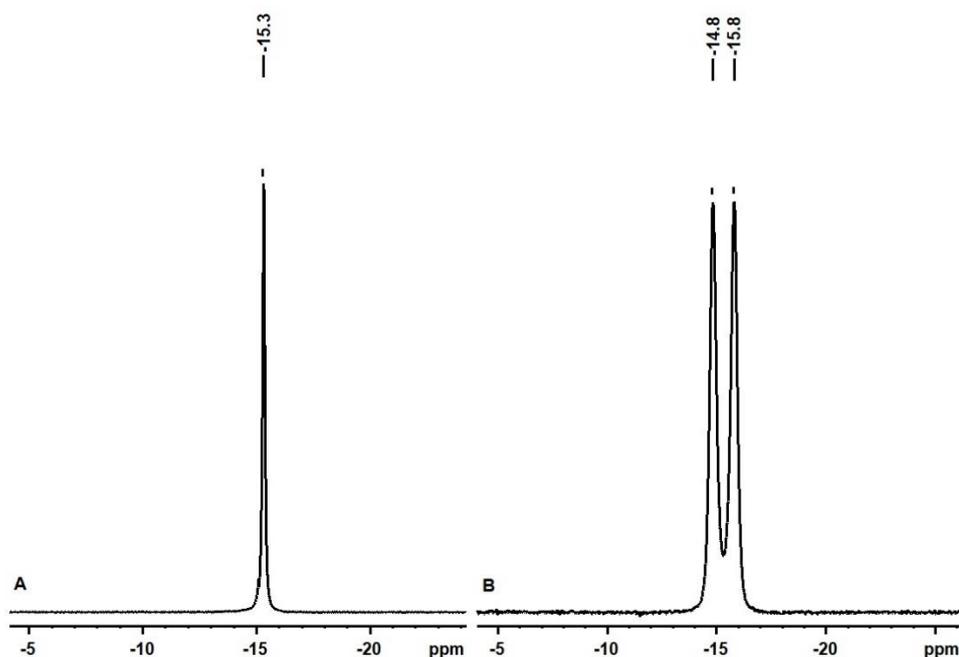
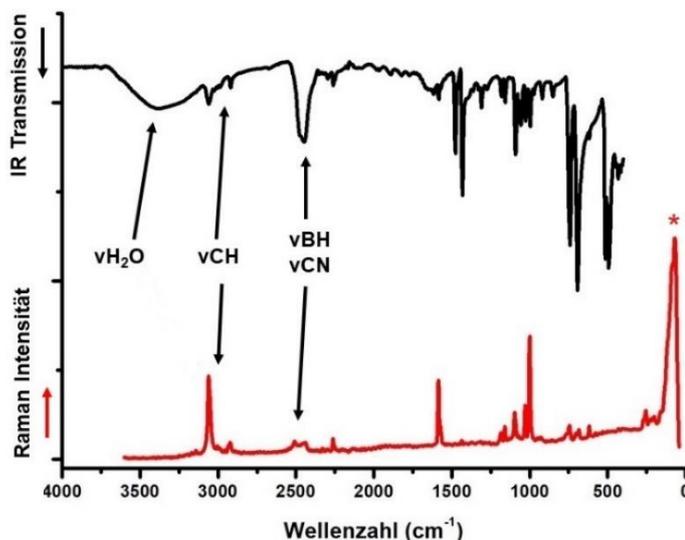


Abbildung 33  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (A) und  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (B) (128.37 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .

Die IR- und Ramanspektren des Reaktionsproduktes sind in **Abbildung 34** dargestellt. Das IR-Spektrum weist im Bereich von  $3375\text{ cm}^{-1}$  eine breite Bande auf, die auf einen hohen Wassergehalt der Probe schließen lässt.<sup>[117,118]</sup> Bei  $3040\text{ cm}^{-1}$  und  $2912\text{ cm}^{-1}$  sind sehr schwache Banden zu beobachten, wovon erstere den aromatische CH-Valenzschwingungen der Phenylringe des Triphenylphosphans und letzteres den aliphatischen CH-Valenzschwingungen des Acetonitrils zugeordnet werden können.<sup>[119-121]</sup> Im Bereich von  $2450\text{ cm}^{-1}$  zeigt das Spektrum eine asymmetrische Bande, die vermutlich aus einer Überlagerung der BH-Valenzschwingung des Anions und der Nitrilschwingung des Acetonitrils resultiert. Während BH-Valenzschwingungsbanden üblicherweise in diesem Wellenzahlenbereich liegen,<sup>[8,122,123]</sup> so wäre die CN-Streckschwingung freien Acetonitrils bei einer geringeren Wellenzahl von ca.  $2250\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten.<sup>[124]</sup> Jedoch konnte bereits in früheren Arbeiten festgestellt werden, dass die Koordination des Acetonitrils an ein Kupferatom zu einer Verschiebung der Nitrilschwingungsbande zu höheren Wellenzahlen führt.<sup>[125]</sup> Die starken Schwingungsbanden bei  $1475\text{ cm}^{-1}$  und  $1431\text{ cm}^{-1}$  könnten auf CC-Valenzschwingungen der aromatischen Phenylgruppen schließen lassen, jedoch würden auch CH-Deformationsschwingungen in diesem Wellenzahlenbereich erwartet werden, was zu einer entsprechenden Überlappung führen würde.<sup>[125]</sup> Auch eine Zuordnung der Schwingungsbanden unterhalb von  $1400\text{ cm}^{-1}$  ist nicht mehr zweifelsfrei möglich. In diesem Bereich kommt es zur Überlagerung von BB- bzw. BH- Valenz- und

Deformationsschwingungen des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions mit den CH-Deformationsschwingungen von Acetonitril und den Phenylgruppen.<sup>[8,121–123]</sup>

Im Ramanspektrum sind die Banden im Bereich von  $3000\text{ cm}^{-1}$  CH-Valenzschwingungen zuzuordnen.<sup>[126]</sup> Bei  $2497\text{ cm}^{-1}$  und  $2430\text{ cm}^{-1}$  sind schwache Schwingungsbanden zu beobachten, die wie zuvor im IR-Spektrum den BH-Valenzschwingungen des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  sowie CN-Streckschwingungen des an das Kupferatom koordinierten Acetonitrils zugeordnet werden können. Darüber hinaus zeigt das Ramanspektrum eine Bande bei  $2248\text{ cm}^{-1}$ , die auf die Nitrilschwingung eines freien Acetonitrilmoleküls schließen lässt.<sup>[127]</sup> Eine sehr intensive Schwingungsbande ist bei  $1585\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, welche vermutlich auf asymmetrische CH-Deformationsschwingungen des Acetonitrils zurückzuführen ist.<sup>[127]</sup> Darüber hinaus zeigt das Ramanspektrum bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  eine weitere sehr intensive Bande der CC-Ringschwingung, die typisch für monosubstituierte Aromaten ist.<sup>[121]</sup> Nicht eindeutig zugeordnet werden können die übrigen Schwingungsbanden des *closo*-Dodekaborates. Diese wären bei ca.  $949, 770, 743$  und  $584\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten, können jedoch aufgrund der geringen Signalintensität in diesem Bereich nicht eindeutig erkannt werden.<sup>[123,128,129]</sup>



**Abbildung 34** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (20 mW, 100 Scans) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

Zur weiteren Untersuchung des Reaktionsproduktes wurde eine simultane Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry, DSC) und Thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt (**Abbildung 35**). Die erste Massenabnahme beginnt bei  $100\text{ °C}$ , endet bei  $140\text{ °C}$  und beträgt  $4.91\%$ . Unter der Annahme, dass die mittels Kristallstrukturbestimmung erhaltene stöchiometrische

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes vorlag, würde der Verlust eines Acetonitrilmoleküls einen Massenverlust von 6.9 % bedeuten. Aufgrund des bereits zuvor erwähnten, hygroskopischen Verhaltens der Verbindung, kann davon ausgegangen werden, dass, wie bereits vermutet, ein Teil des Lösungsmittels durch Wasser ausgetauscht wurde. Dies hätte zur Folge, dass von einer geringeren Molaren Masse ausgegangen werden müsste, was somit auch eine Verringerung des Massenverlustes nach sich ziehen würde. Ein zweiter und deutlich gravierender Massenverlust von 59.65 % ist in einem Temperaturbereich von 160 °C bis 260 °C zu beobachten. Möglicherweise kommt es hier zur Verdampfung von Triphenylphosphan, welches jedoch einen Siedepunkt von 377 °C besitzt.<sup>[130]</sup> Alternativ könnte auch eine Zersetzung des *closo*-Dodekaboratsalzes vorliegen, denn Zhang et al.<sup>[131,132]</sup> berichteten im Rahmen der Forschung zu hypergolischen Treibstoffen auf Basis von Borhydridcluster Anionen von Zersetzungstemperaturen dieser Verbindungen ab ca. 220 °C. Läge bei dem hier hergestellten Kupfer(I)-salz eine ebenso niedrige Zersetzungstemperatur vor, so könnte der dritte Massenverlust von 10.08 % bei 320 bis 360 °C dem Verdampfen des übrigen Triphenylphosphans zugeordnet werden. Die von Zhang et al.<sup>[132]</sup> beschriebenen Verbindungen bestehen allerdings aus kationischen Metallkomplexen, in denen Liganden mit einem hohen Stickstoff-Anteil an das Zentralatom koordiniert sind. Diese weisen eine andere Reaktivität als Phosphanliganden auf. Beispielsweise führt die Zugabe eines starken Oxidationsmittels (rauchende Salpetersäure) bei diesen Verbindungen zu einem Redoxprozess, infolge dessen spontan und explosionsartig elementarer Stickstoff freigesetzt wird.<sup>[132,133]</sup> Eine ähnliche Reaktion ist von Phosphanverbindungen nicht bekannt. Es ist also zu vermuten, dass sich auch die Zersetzungstemperaturen dieser Salze unterscheiden. Beispielsweise zeigt das reine Kaliumsalz des  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  Anions bis 600 °C kein Anzeichen von Zersetzung (s. **Abbildung 152** im Anhang). Daher könnte angenommen werden, dass ab 320 °C die Zersetzung des restlichen Triphenylphosphans zur Massenänderung führen.

Die DSC-Kurve zeigt analog zu den Massenänderungen der TGA-Kurve drei endotherme Signale. Darüber hinaus ist ein sehr scharfes, exothermes Signal bei 260 °C zu erkennen, was auf eine starke Zersetzungsreaktion schließen lässt. Sollte dieses Signal in der Zersetzung des Kupfer(I)-salzes begründet sein, so wäre die einzig denkbare Erklärung die Bildung von Mono- ( $PH_3$ ) und/oder Diphosphan ( $P_2H_4$ ), welche beide unter diesen Temperaturbedingungen selbstentzündliche Gase darstellen.<sup>[134]</sup> Eine weitere

Möglichkeit, dieses Signal zu deuten, wäre die spontane Bildung von Triphenylphosphanoxid durch verdampfendes Triphenylphosphan.

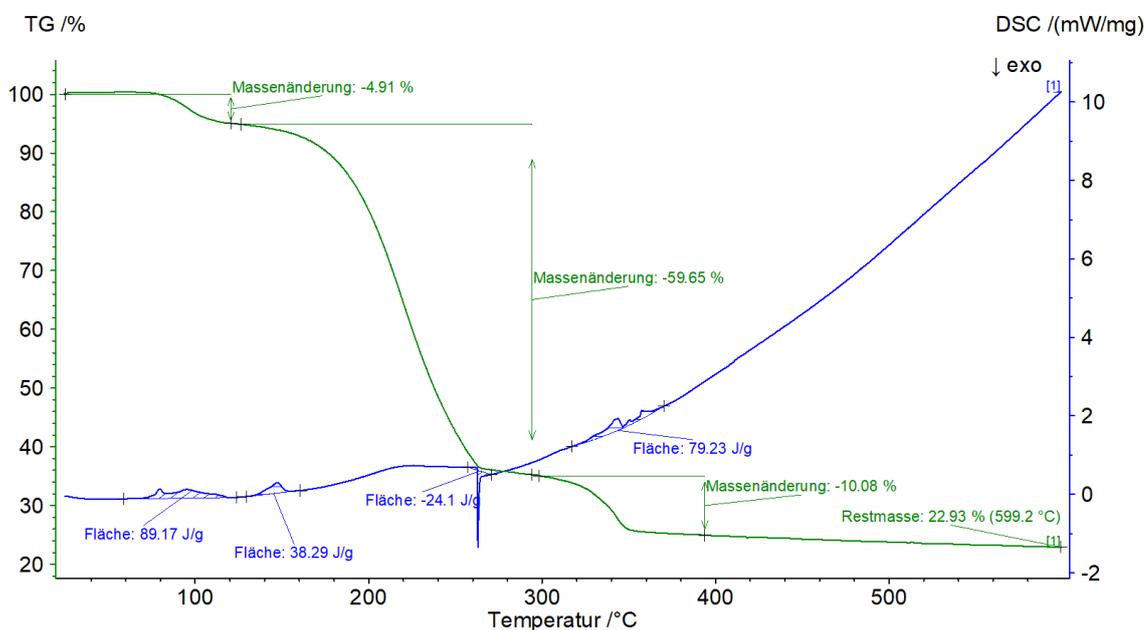
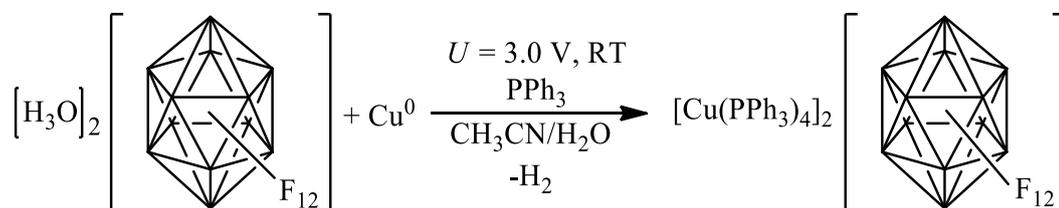


Abbildung 35 DSC Kurve (blau) und TGA Kurve (grün) (Scan Rate 4 K/min) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .

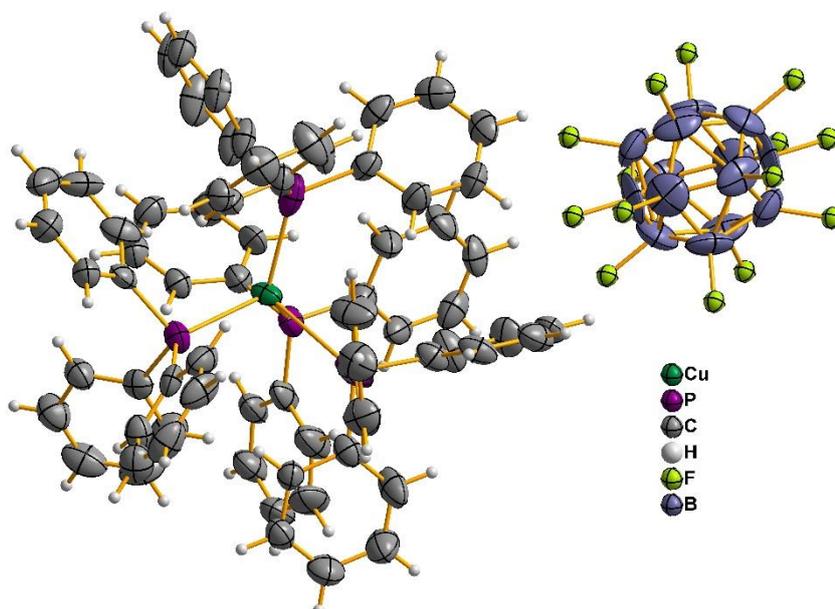
#### 4.1.1.2 $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$



Schema 21

Die Vorgehensweise zur Darstellung des Kupfer(I)-salzes des Dodekafluoro-*closo*-dodekaborates war analog zu der des oben beschriebenen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salzes. Auffällig im Vergleich zum vorherigen Versuchsansatz war jedoch die deutlich höhere Löslichkeit des Reaktionsproduktes, sodass im Laufe der Elektrolyse keinerlei Feststoffbildung beobachtet werden konnte. Nachdem das Lösungsmittel entfernt und der verbliebene Rückstand gewaschen worden war, wurde ein kleiner Teil davon nochmals in wenigen Millilitern Acetonitril aufgenommen und zur Kristallisation via isothermes Verdampfen des Solvens in einem offenen Gefäß belassen. Auf diese Weise konnten jedoch ausschließlich Einkristalle minderer Qualität erhalten werden. Eine durchgeführte röntgenographische Strukturbestimmung lieferte nur einen Datensatz unzureichender

Qualität, weshalb an dieser Stelle auf eine vertiefte Diskussion der Kristallstruktur verzichtet wird. Erwähnenswert ist jedoch die Konnektivität der Atome im erhaltenen Reaktionsprodukt, da sich diese von der des korrespondierenden  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salzes unterscheidet. Im Gegensatz zu diesem, ist im Kupfer(I)-salz des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anions das Zentralatom des kationischen Komplexes tetraedrisch von vier Triphenylphosphanliganden umgeben. Darüber hinaus sei angemerkt, dass auch ein Teil der Fluoratome des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  eine Fehlordnung aufweisen, und dass, wie bei der zuvor beschriebenen Kristallstruktur, freie und in diesem Fall ebenfalls fehlgeordnete Triphenylphosphanmoleküle, nicht aber freie Acetonitrilmoleküle im Kristall enthalten sind.



**Abbildung 36** Konnektivität der Atome in  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ . Die Fehlordnung des Kupferatoms (Besetzungswahrscheinlichkeit 33 %), die Fehlordnung der Fluoratome des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anions sowie das fehlgeordnete freie Triphenylphosphanmolekül sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der übrige Feststoff wurde spektroskopisch untersucht. Ein aufgenommenes  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 37** abgebildet. Neben den drei Signalen des Triphenylphosphans bei 7.44 ppm, 7.34 ppm und 7.26 ppm sind auch die Signale von Triphenylphosphanoxid bei 7.62 ppm und 7.51 ppm zu beobachten. Es ist anzunehmen, dass dieses entweder der Elektrolyse selbst entstammt, bei der es als Nebenprodukt entsteht und offenbar bei der Aufarbeitung des Produktes nicht entfernt werden konnte, oder es aufgrund des Verbleibs der Probe an sauerstoffhaltiger Atmosphäre durch die Oxidation von Triphenylphosphan neu entstanden ist. Letzteres könnte eine Erklärung dafür sein, dass in dem für das  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  zuvor beschriebenen Versuch, bei dem noch

während der Reaktion das Produkt als kristalliner Feststoff ausfiel, kein Triphenylphosphanoxid beobachtet werden konnte. Des Weiteren zeigt das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ein Signal des nicht deuterierten Acetonitrils bei 1.96 ppm.<sup>[92]</sup> Da in der oben beschriebenen stöchiometrischen Zusammensetzung der Einkristalle kein freies Acetonitril enthalten war, ist anzunehmen, dass dieses Signal seine Begründung in unzureichender Trocknung findet.

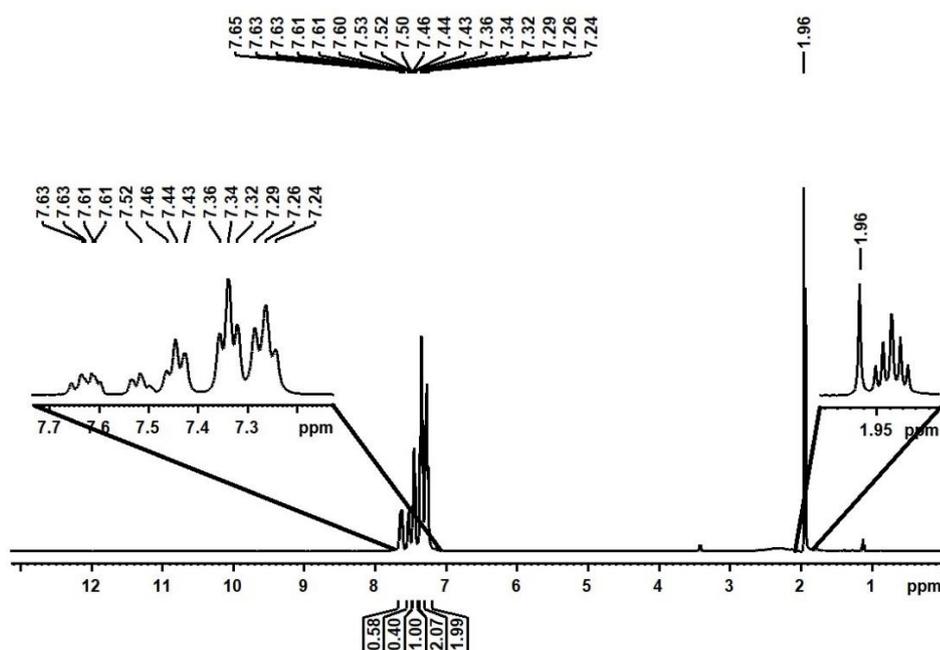


Abbildung 37  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (400.13 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ .

Auch das  $^{31}\text{P-NMR}$  Spektrum (Abbildung 38) zeigt eine nicht unerhebliche Menge von Triphenylphosphanoxid bei 27.9 ppm.<sup>[135]</sup> Darüber hinaus ist ein breites Signal (Halbwertsbreite: ca. 200 Hz) des Triphenylphosphans bei  $-2.0$  ppm zu erkennen. Das Integralverhältnis dieser beiden Signale beträgt annähernd 1:4. In der Annahme, dass die stöchiometrische Zusammensetzung der Kristalle auf das gesamte Produkt übertragbar wäre, müsste der vollständige Anteil des freien Triphenylphosphans zum entsprechenden Oxid oxidiert worden sein. Dagegen spricht die Breite des Triphenylphosphansignals, die wie zuvor bei der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Verbindung ein Anzeichen für eine schnelle Austauschreaktion in Lösung ist.

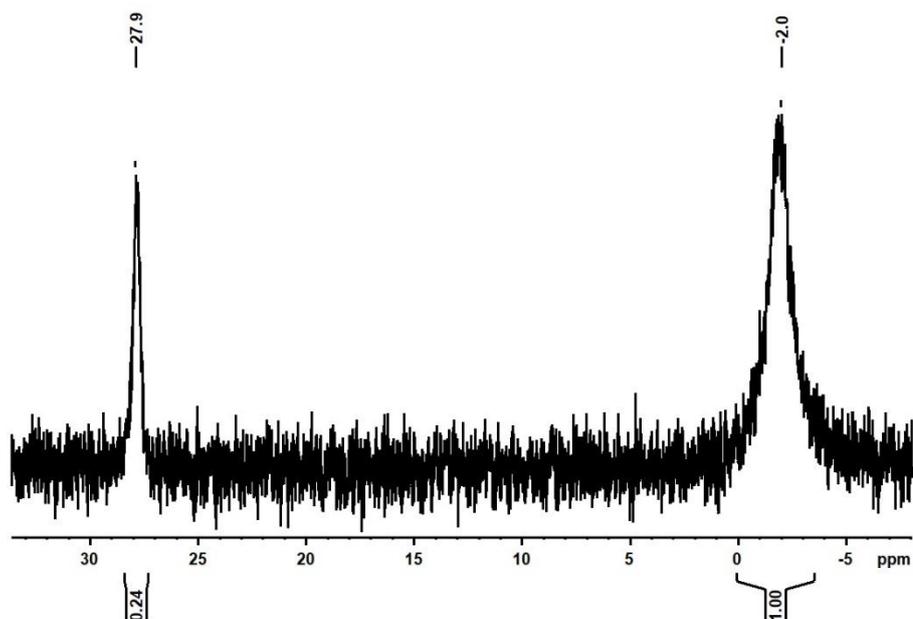
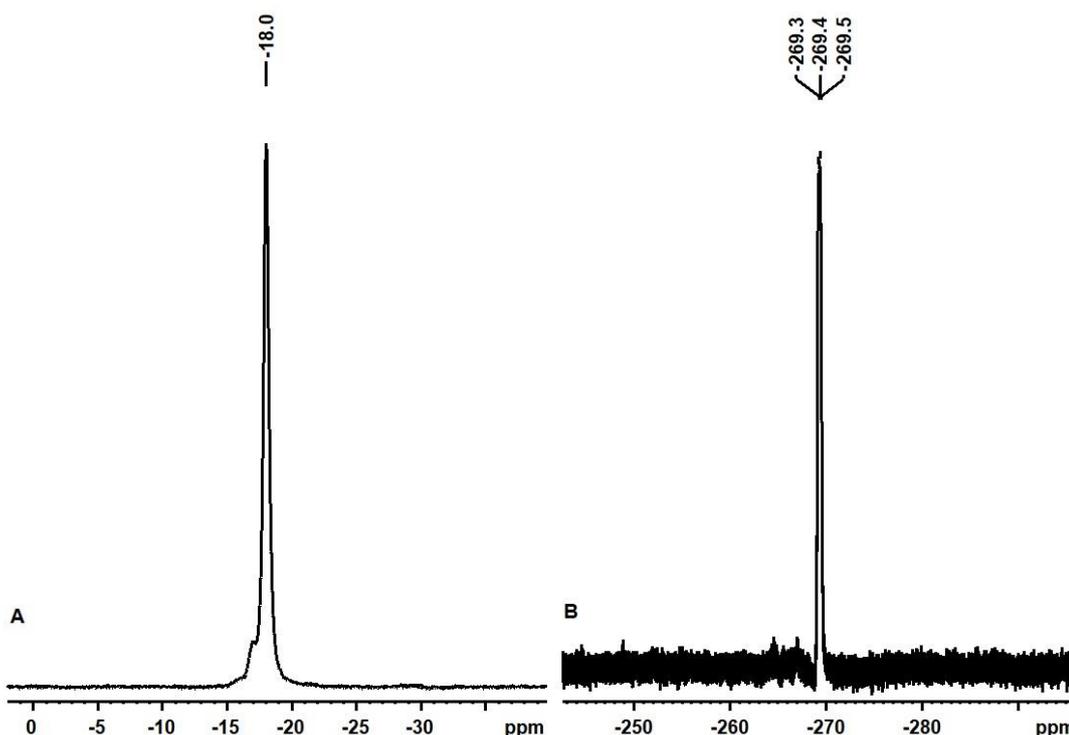


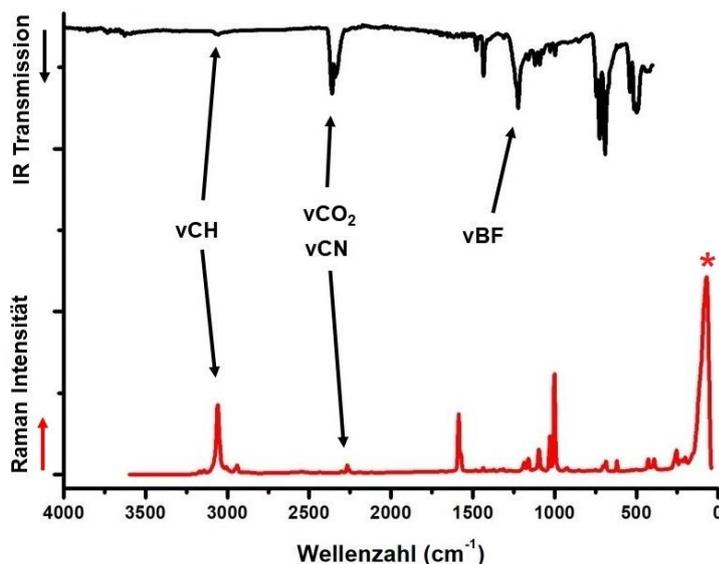
Abbildung 38  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (161.97 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ .

Zur Vollständigkeit wurden von dem Reaktionsprodukt auch  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren aufgenommen (Abbildung 39). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum weist lediglich ein Signal bei -18.0 ppm auf, welches mit einer leichten Schulter im Tieffeld auf eine Verunreinigung des Eduktes mit  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{Cl}]^{2-}$  hindeutet.<sup>[10]</sup> Ein Signal für  $[\text{BF}_4]^-$  Anionen, welches in einem Bereich von 0 ppm bis -2 ppm zu erwarten wäre, ist nicht zu beobachten.<sup>[136]</sup> Das  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum zeigt jedoch neben dem erwarteten Signal des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  bei -269.4 ppm<sup>[10]</sup> ein sehr schwaches Signal für  $[\text{BF}_4]^-$  bei -151.9 ppm (in **Abbildung 39 B** nicht gezeigt).<sup>[137]</sup> Dieses stammt vermutlich aus der Synthese des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anions, wo es als Nebenprodukt durch Zersetzung des  $\text{B}_{12}$ -Gerüsts gebildet wird.<sup>[10]</sup> Bei einem Integralverhältnis dieser beiden Signale von 12:0.01 liegt der molare Anteil des  $[\text{BF}_4]^-$  Anions allerdings lediglich bei 0.25 % und kann daher ungeachtet bleiben.



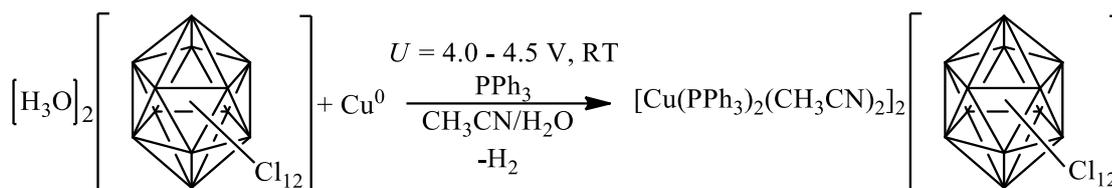
**Abbildung 39**  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (128.37 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) (A) und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum (376.50 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) (B) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ .

Die Schwingungsspektren (**Abbildung 40**) des Reaktionsproduktes ähneln denen des zuvor beschriebenen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Analogons. Im Vergleich der beiden Verbindungen fällt zunächst auf, dass der hier untersuchte Feststoff augenscheinlich kein Wasser enthielt. Die breite OH-Schwingungsbande, die im vorherigen IR-Spektrum bei  $3375\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen war, fehlt vollständig. Darüber hinaus kann die breite, unsymmetrische Bande bei  $1223\text{ cm}^{-1}$  sowie die Bande bei  $725\text{ cm}^{-1}$  dem  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anion zugeordnet werden, wobei erstere vermutlich die BF-Valenzschwingung ist.<sup>[10]</sup> Viele der übrigen Schwingungsbanden kommen denen des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salzes sehr nahe, wie beispielweise die sehr schwache CH-Valenzschwingungsbande der aromatischen Phenylringe bei  $3065\text{ cm}^{-1}$ . Auch zu beobachten ist im Ramanspektrum die CN-Streckschwingungsbande des Acetonitrils bei  $2360\text{ cm}^{-1}$ , dessen Anwesenheit in der Probe, wie oben bereits erwähnt, auf unzureichende Trocknung des Reaktionsproduktes zurückzuführen ist. Im IR-Spektrum scheint diese Bande jedoch von der asymmetrischen Valenzschwingung von atmosphärischen Kohlenstoffdioxid überlagert zu sein.<sup>[138]</sup>



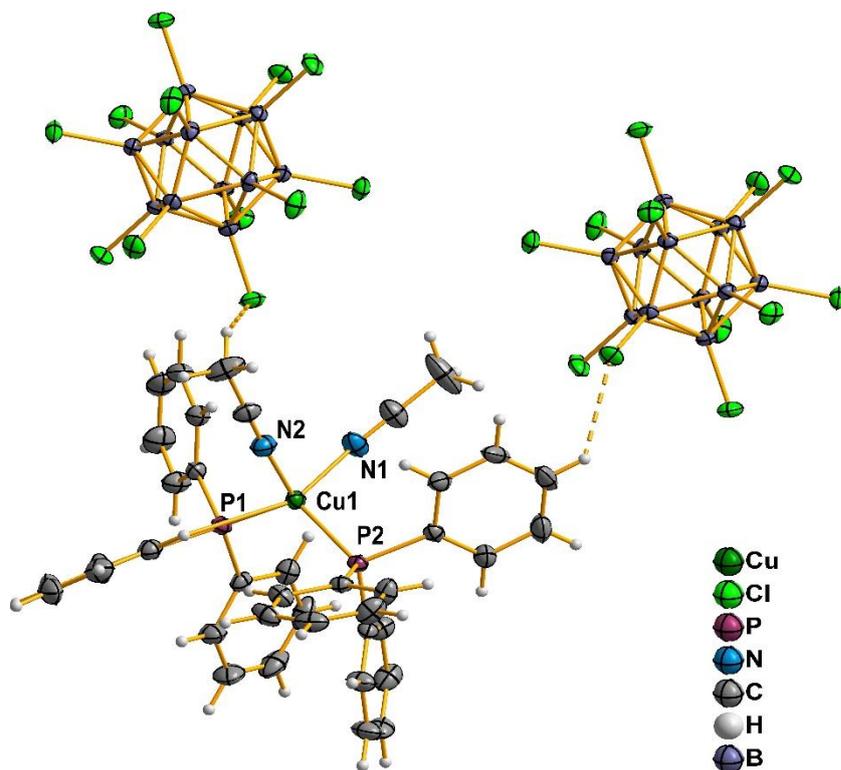
**Abbildung 40** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (20 mW, 100 Scans) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70 \text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

#### 4.1.1.3 $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$



**Schema 22**

Die Darstellung des Kupfer(I)-salzes des Dodekachloro-*closo*-dodekaborates erfolgte analog. Das Produkt zeigte im Falle des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  eine deutlich geringere Löslichkeit in Acetonitril. Gleichzeitig mit einer starken Gasentwicklung kam es zum Ausfallen eines farblosen, amorphen Feststoffes. Durch Einstellen eines kleineren Überpotentials bildeten sich schließlich farblose Einkristalle, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. **Abbildung 41** zeigt einen Ausschnitt aus der dabei erhaltenen Kristallstruktur.



**Abbildung 41** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Die Fehlordnung eines Chloratoms des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  und besitzt ein Zellvolumen von  $8789.0(10) \text{ \AA}^3$ , welches im Vergleich zum zuvor diskutierten des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salz deutlich geringer ist. Dementsprechend sind auch die Kantenlängen der Elementarzelle kleiner und betragen  $a = 2541.99(18) \text{ pm}$ ,  $b = 1582.45(10) \text{ pm}$  und  $c = 2190.72(13) \text{ pm}$ . Der  $\beta$ -Winkel hat einen Wert von  $94.429(5)^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$  Kation sowie ein  $[\text{B}_6\text{Cl}_6]^-$  Fragment. Letzteres wurde mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 1.8 % als  $[\text{B}_6\text{Cl}_5\text{I}]^-$  Fragment (in **Abbildung 41** nicht dargestellt) modelliert, was auf eine Verunreinigung des eingesetzten Eduktes zurückzuführen ist. Auffällig im Vergleich mit der Kristallstruktur der bisher diskutierten Kupfer(I)-salzen ist, dass in der hier erhaltenen Verbindung weder freie Lösungsmittelmoleküle noch freie Triphenylphosphanmoleküle in das Kristallgitter eingebaut sind. Außerdem wird die verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung des Kupfer(I)-atoms durch sowohl zwei Triphenylphosphanmoleküle, als auch zwei Acetonitrilmoleküle gebildet, während im Falle des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salzes drei und bei dem  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Analogon sogar vier Triphenylphosphanmoleküle an das Zentralatom gebunden sind. Ein Grund hierfür könnten Packungseffekte

sein, da im Gegensatz zu den vorher diskutierten Verbindungen Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der Liganden und der Chloratome des *closo*-Dodekaborates zu beobachten sind.

Die Abstände des Kupferatoms zu den Phosphoratomen der Triphenylphosphanliganden sind mit 226.94(5) pm (Cu1-P2) und 225.27(5) pm im Vergleich mit denen im  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  Kation (230.59(5) pm bis 232.38(6) pm) deutlich kürzer, der Winkel zwischen zwei Phosphanliganden jedoch mit  $122.447(18)^\circ$  (P1-Cu1-P2-Winkel, im  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  Kation:  $111.59(2)^\circ$  bis  $118.57(2)^\circ$ ) erheblich größer (vergleiche **4.1.1.1**). Dies könnte auf den geringeren sterischen Anspruch der Acetonitrilmoleküle zurückzuführen sein, wodurch den Triphenylphosphanmolekülen mehr Raum zur Verfügung steht. Der Winkel zwischen den Acetonitrilliganden ist dementsprechend gestaucht und besitzt lediglich einen Wert von  $95.86(7)^\circ$  (N1-Cu1-N2-Winkel). Die Abstände des Kupferatoms zu den Stickstoffatomen sind hingegen mit denen der zuvor diskutierten Kristallstruktur vergleichbar und betragen 204.32(16) pm bzw. 204.28(16) pm. Die Bindungswinkel, die beide Ligandentypen involvieren (P-Cu-N-Winkel), liegen zwischen  $103.48(5)^\circ$  (P2-Cu1-N1) und  $111.95(5)^\circ$  (P1-Cu1-N2) und sind damit im Vergleich mit der vorherigen Verbindung tendenziell leicht aufgeweitet. Leiva et al.<sup>[139]</sup> haben im Rahmen einer Untersuchung der Reihe der  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_n(\text{CH}_3\text{CN})_{4-n}]^+$  Kationen festgestellt, dass, abhängig von der Ligandenanzahl  $n$ , unterschiedliche  $^{31}\text{P}$ -NMR Verschiebungen auftreten. Dies lässt auf eine differente Elektronendichte und damit auch Bindungssituation schließen, was zusätzlich eine Erklärung für die unterschiedliche Koordinationsumgebung des Kupfer(I) liefert.<sup>[139]</sup> Barron et al.<sup>[140]</sup> beschrieben die Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ , die ein Pendant der hier erhaltenen darstellt. Die für diese Verbindung angegebenen Abstände der Kupferatome zu den Phosphoratomen liegen mit 225.7(3) pm bzw. 227.8(3) pm und die zu den Stickstoffatomen mit 206.8(8) pm bzw. 202.0(8) pm in einem ähnlichen Bereich.<sup>[140]</sup> Der Bindungswinkel zwischen zwei Triphenylphosphanliganden ist wie in der hier beschriebenen Verbindung mit  $127.6(1)^\circ$  (P-Cu-P-Winkel) signifikant größer als der ideale Tetraederwinkel, wohingegen der Bindungswinkel zwischen den Acetonitrilmolekülen mit  $99.2(3)^\circ$  (N-Cu-N-Winkel) deutlich gestaucht ist.

Das Reaktionsprodukt wurde spektroskopisch untersucht. Aufgrund dessen schlechter Löslichkeit in Acetonitril und der daraus resultierenden geringen Signalintensität, wurden NMR Spektren in deuteriertem Dimethylsulfoxid (DMSO- $d_6$ ) aufgenommen. Das in **Abbildung 42** gezeigte  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum weist bei 7.47 ppm und 7.36 ppm die Signale

des Triphenylphosphans auf, wobei auffällig ist, dass die Signale der *ortho*- und *meta*-H Atome der Phenylringe überlappen und somit ein breites Multiplett bilden. Darüber hinaus sind im Bereich von 7.65 ppm bis 7.50 ppm zwei Signale mit sehr geringer Intensität zu erkennen, die Triphenylphosphanoxid zugeordnet werden können, welches offenbar in Spuren als Nebenprodukt vorlag. Des Weiteren ist neben einem intensiven Wassersignal bei 3.31 ppm, welches auf einen hohen Wassergehalt des deuterierten Lösungsmittels schließen lässt, ein Signal des Acetonitrils bei 2.09 ppm zu beobachten.<sup>[92]</sup> Gemäß der oben beschriebenen stöchiometrischen Zusammensetzung des Reaktionsproduktes wäre ein 1:1 Verhältnis von Triphenylphosphan zu Acetonitril zu erwarten. Das Integralverhältnis der entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR Signale gibt jedoch lediglich ein molares Verhältnis von 1:0.5 wieder. Dies lässt den Schluss zu, dass das Reaktionsprodukt nicht homogen war. Möglicherweise war das Kupfer(I)-ion teilweise von drei Triphenylphosphanmolekülen koordiniert oder aber, durch kontinuierliches Verdampfen des Acetonitrils, trat an die dadurch freiwerdende Koordinationsstelle des Kupfer(I) ein Chloratom eines  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions oder ein Wassermolekül.

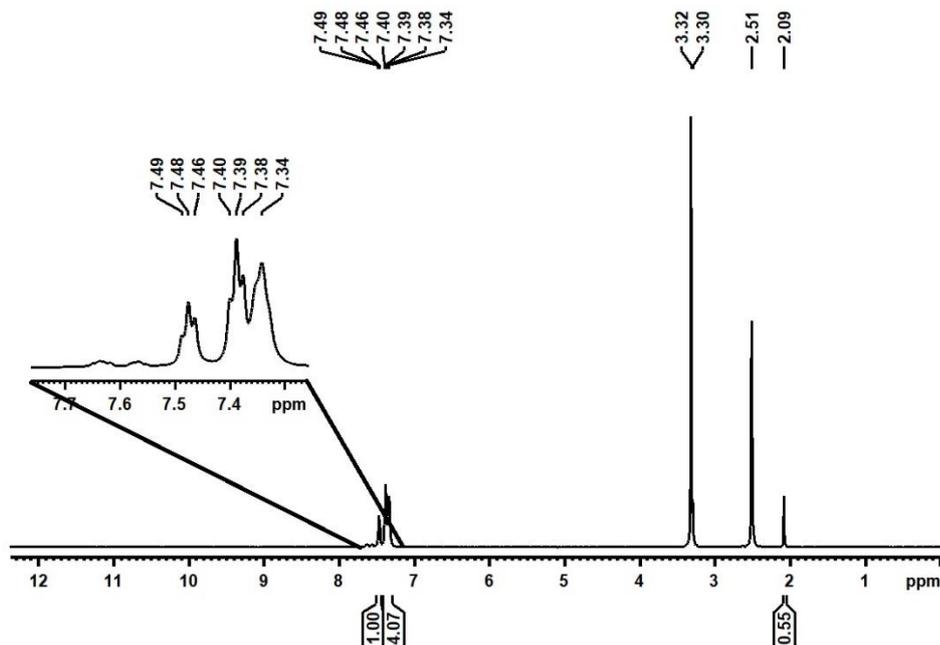
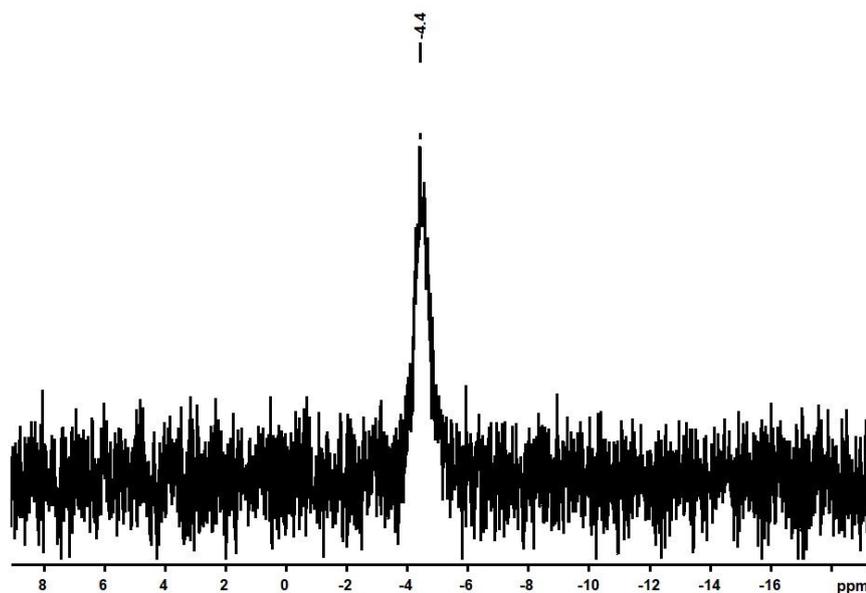


Abbildung 42 <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (600.26 MHz, 293K, DMSO-*d*<sub>6</sub>) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .

Das ebenfalls aufgenommene <sup>31</sup>P-NMR Spektrum (**Abbildung 43**) zeigt lediglich ein breites Signal (Halbwertsbreite: ca. 133 Hz) bei einer chemischen Verschiebung von -4.4 ppm, welches Triphenylphosphan zugeordnet werden kann. Dieses ist im Vergleich mit den Signalen der zuvor diskutierten Reaktionsprodukte (vergleiche **4.1.1.1** und **4.1.1.2**) leicht ins Hochfeld verschoben, was jedoch darauf zurückzuführen ist, dass

die vorherigen  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren in deuteriertem Acetonitril und nicht in Dimethylsulfoxid aufgenommen wurden. Während im oben beschriebenen  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum anhand von sehr intensitätsschwachen Signalen die Anwesenheit geringer Spuren von Triphenylphosphanoxid angenommen werden konnte, so kann im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum aufgrund eines schlechten Signal zu Rausch Verhältnisses kein Signal für dieses Nebenprodukt beobachtet werden.



**Abbildung 43**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (242.99 MHz, 293 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .

Das in **Abbildung 44** dargestellte  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum des  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  weist ebenfalls nur ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $-12.6$  ppm auf und stimmt mit der Literatur überein.<sup>[8,11,141]</sup> Anzumerken sei jedoch, dass das Signal nicht vollständig symmetrisch ist, was als ein Anzeichen für die Anwesenheit von Spuren eines weniger symmetrischen und vermutlich teilchlorierten  $\text{B}_{12}$ -Clusters gedeutet werden kann.

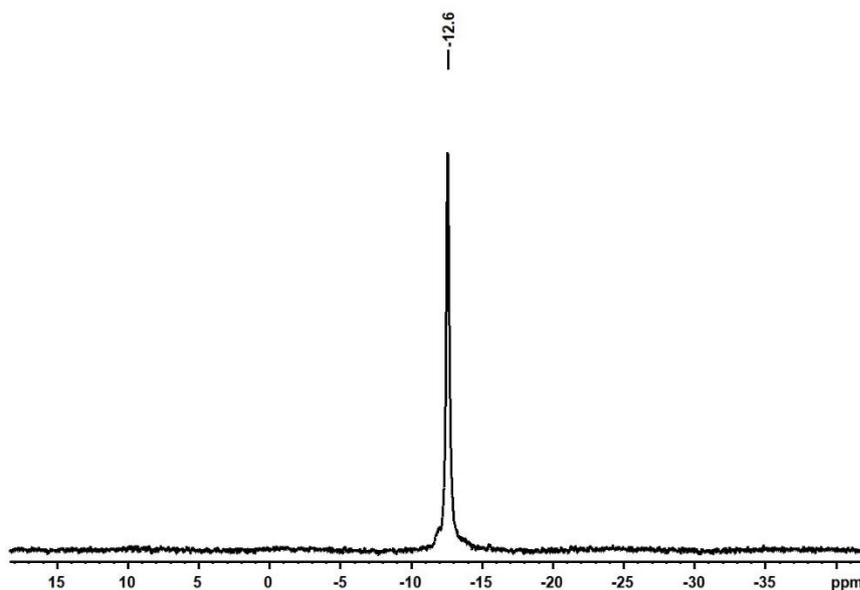
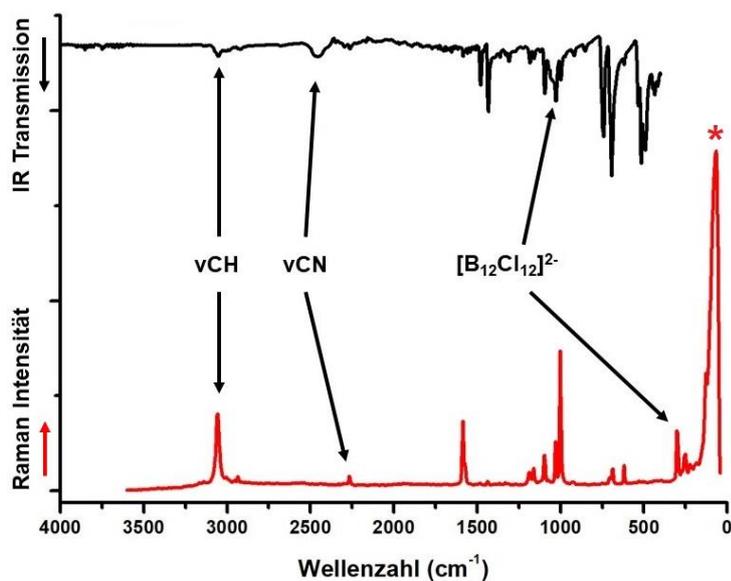


Abbildung 44  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (192.59 MHz, 293 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .

Die Schwingungsspektren des Reaktionsproduktes sind in **Abbildung 45** abgebildet. Neben den charakteristischen CH-Valenz- bzw. CN-Streckschwingungsbanden, die bereits bei den vorherigen Verbindungen diskutiert wurden (vergleiche **4.1.1.1** und **4.1.1.2**) zeigen die IR- und Ramanspektren typische Schwingungsbanden des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions. Gemäß Literatur werden sowohl zwei IR- (bei ca.  $1030\text{ cm}^{-1}$  und  $530\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[8,9]</sup> als auch zwei Ramanschwingungsbanden (bei ca.  $300\text{ cm}^{-1}$  und  $130\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[8,122]</sup> erwartet. Im vorliegenden IR-Spektrum ist eine Schwingung des *closo*-Dodekaborates bei  $1022\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, während die andere bei ca.  $530\text{ cm}^{-1}$  aufgrund von Überlagerungen mit CH-Deformationsschwingungen nicht eindeutig zuzuordnen ist. Ähnliches zeigt sich auch beim Ramanspektrum. Bei  $298\text{ cm}^{-1}$  ist eine Bande des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  zu erkennen, bei ca.  $130\text{ cm}^{-1}$  ist jedoch wegen des gerätebedingten Artefakts in diesem Wellenzahlenbereich keine Zuordnung möglich.



**Abbildung 45** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (20 mW, 100 Scans) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

Es wurde eine Elementaranalyse des Reaktionsproduktes durchgeführt, deren Ergebnisse im Vergleich mit berechneten Werten in **Tabelle 5** aufgeführt sind. Es zeigt sich, dass die gemittelten Messwerte einer stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindung von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  näherkommen als dem  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Dies würde die oben in der Diskussion des  $^1\text{H-NMR}$  Spektrums aufgestellte Vermutung bekräftigen, dass das Acetonitril kontinuierlich in die Gasphase übergeht und ein Chloratom des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  an dessen Stelle in der Koordinationssphäre des Kupfer(I) tritt. Dies würde dem von Malinina et. al.<sup>[107]</sup> beschriebenen Kupfer(I)-salz des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  strukturell sehr ähnlich sein.

**Tabelle 5** Ergebnisse der Elementaranalyse des erhaltenen  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  im Vergleich mit theoretischen Berechnungen der Atomgehalte.

Atom	Berechnet für $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2$ $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ [%]	Berechnet für $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})]_2$ $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ [%]	Gemessen (Mittelwert aus drei Bestimmungen) [%]
H	3.83	3.67	4.05
C	50.69	50.33	55.7
N	2.96	1.55	1.78

Die Ergebnisse einer thermischen Analyse mittels kombinierter DSC- und TGA-Messung sind in **Abbildung 46** dargestellt. Der Verlauf der entsprechenden Kurven ist denen des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salzes sehr ähnlich. Auffällig ist jedoch, dass eine erste Massenabnahme nicht unterhalb von 100 °C auftritt. Dies ist ein Indiz dafür, dass in der hier erhaltenen Verbindung keine freien Acetonitrilmoleküle vorliegen. Stattdessen scheint ein Verdampfen des an das Kupfer(I) gebundenen Lösungsmittels erst bei ca. 120 °C zu beginnen und bei ca. 160 °C zu enden. Dem folgt eine zweite Massenänderung, die bei ca. 250 °C anfängt und bei 300 °C etwas abflacht. Dies wird begleitet von einer exothermen Umwandlung von  $-1937 \text{ J/g}$ , was auf die Bildung von Triphenylphosphanoxid zurückzuführen sein könnte, welches anschließend einer Zersetzungsreaktion unterläuft. Ein dritter Massenverlust ist bei ca. 360 °C zu beobachten, welcher im Vergleich mit dem zuvor beschriebenen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salz um etwa 40 °C höher liegt. Dies wiederum kann durch die höhere thermische Stabilität des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  begründet werden.<sup>[11]</sup>

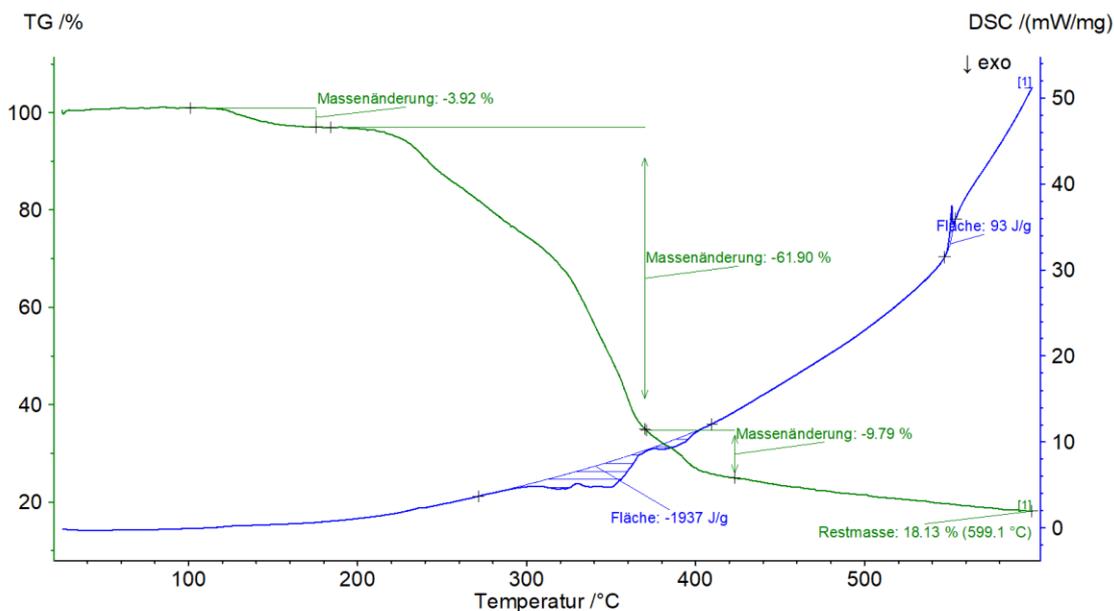
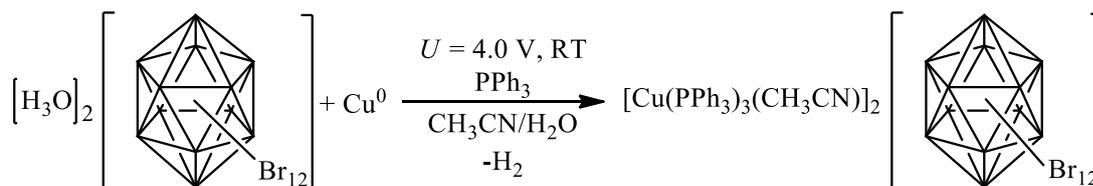


Abbildung 46 DSC Kurve (blau) und TGA Kurve (grün) (Scan Rate 4 K/min) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .

#### 4.1.1.4 $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$



Schema 23

Auf analoge Weise wie die bisherigen Kupfer(I)-verbindungen wurde die Darstellung des Kupfer(I)-salzes des Dodekabromo-*closo*-dodekaborates durchgeführt. Zur Überprüfung des Einflusses der Ligandenkonzentration wurden in einem ersten Versuchsansatz lediglich vier Äquivalente Triphenylphosphan, in einem späteren, zweiten Versuchsansatz dann wie zuvor acht Äquivalente Triphenylphosphan zugesetzt. Auffällig war, dass die Löslichkeit des Reaktionsproduktes unabhängig von der Triphenylphosphankonzentration sehr viel höher war, als dies für das  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Analogon der Fall war. So war während der Elektrolyse bei keinem der beiden Versuche eine Feststoffbildung zu beobachten. Erst durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels in einem offenen Reaktionsgefäß über Nacht, kam es in beiden Reaktionsansätzen zur Bildung von Einkristallen, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Eine Kristallstrukturuntersuchung der entstandenen Kristalle des ersten Reaktionsproduktes konnte durchgeführt werden. Die Einkristalle des



weichen auch hier signifikant vom idealen Tetraederwinkel ab. Auch der Kontakt des Kupfers zu dem Stickstoffatom des Acetonitrilliganden ist vergleichbar. Der Abstand dieser beiden Atome beträgt 209.4(3) pm und ist damit nur unwesentlich größer als der in der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Verbindung (205.37(18) pm). Die Bindungswinkel, die das Stickstoff involvieren, liegen zwischen  $97.88(7)^\circ$  (N1-Cu1-P1) und  $108.41(7)^\circ$  (N-Cu1-P2). Da der kleinste dieser Bindungswinkel eher dem rechten statt dem idealen Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$  nahe kommt, ist der Kupfer(I)-komplex leicht verzerrt. Eine mögliche Ursache hierfür könnten Packungseffekte sein.

Nachdem das Reaktionsprodukt aufgearbeitet worden war, wurde es spektroskopisch untersucht. Ein in deuteriertem Acetonitril aufgenommenes  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 48** dargestellt. Neben den Signalen des Triphenylphosphans bei den chemischen Verschiebungen 7.46 ppm, 7.36 ppm und 7.28 ppm sowie einem Wassersignal bei 2.16 ppm, ist bei 2.00 ppm das Signal des nicht deuterierten Acetonitrils zu erkennen.<sup>[92]</sup> Das Integralverhältnis der Signale gibt dabei annähernd die stöchiometrische Zusammensetzung wieder, die im Rahmen der Kristallstrukturbestimmung gefunden wurde. Da die zu diesem Zeitpunkt aufgenommenen Heterokern-NMR Spektren ein sehr schlechtes Signal zu Rausch Verhältnis aufwiesen, wurde nach mehreren Monaten der Lagerung des Reaktionsproduktes in einem geschlossenen Gefäß nochmalig eine NMR-spektroskopische Untersuchung in deuteriertem Dimethylsulfoxid durchgeführt. Das dabei erhaltene  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 49** gezeigt. Der Vergleich dieser beiden Spektren gibt Hinweise für die Zersetzung des Reaktionsproduktes. So scheint das Acetonitril nahezu vollständig in die Gasphase übergegangen zu sein, da im Bereich von 2.0 ppm nur durch starke Vergrößerung dessen Signal sichtbar wird.<sup>[92]</sup> Außerdem führte die Lagerung an sauerstoffhaltiger Atmosphäre offenbar dazu, dass ein Teil des Triphenylphosphans zu Triphenylphosphanoxid oxidiert wurde. Dessen Signale sind in Form von Multipletts bei 7.62 ppm und 7.56 ppm deutlich zu erkennen, während diese im vorherigen Spektrum nicht zu beobachten waren.

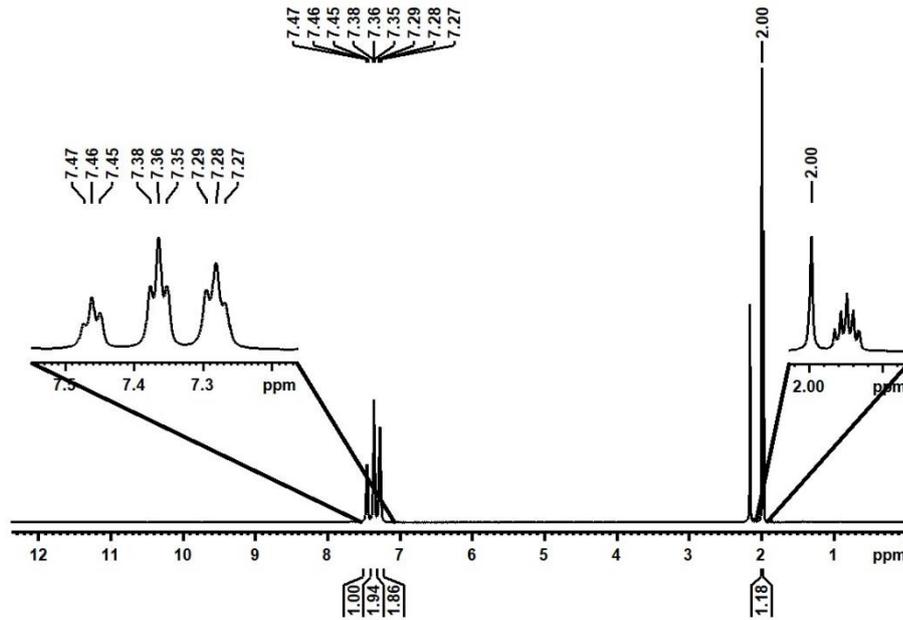


Abbildung 48  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (600.26 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ .

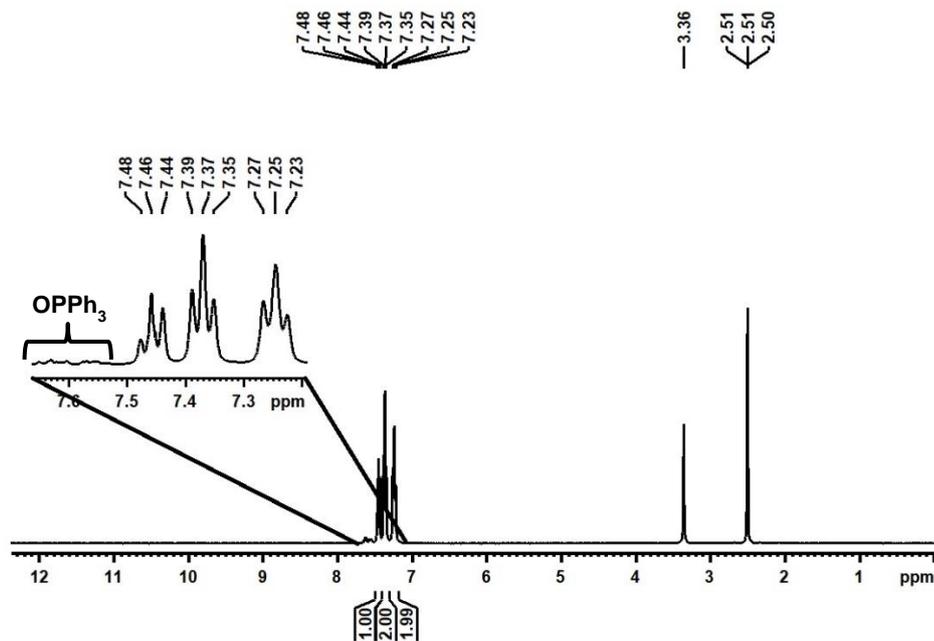
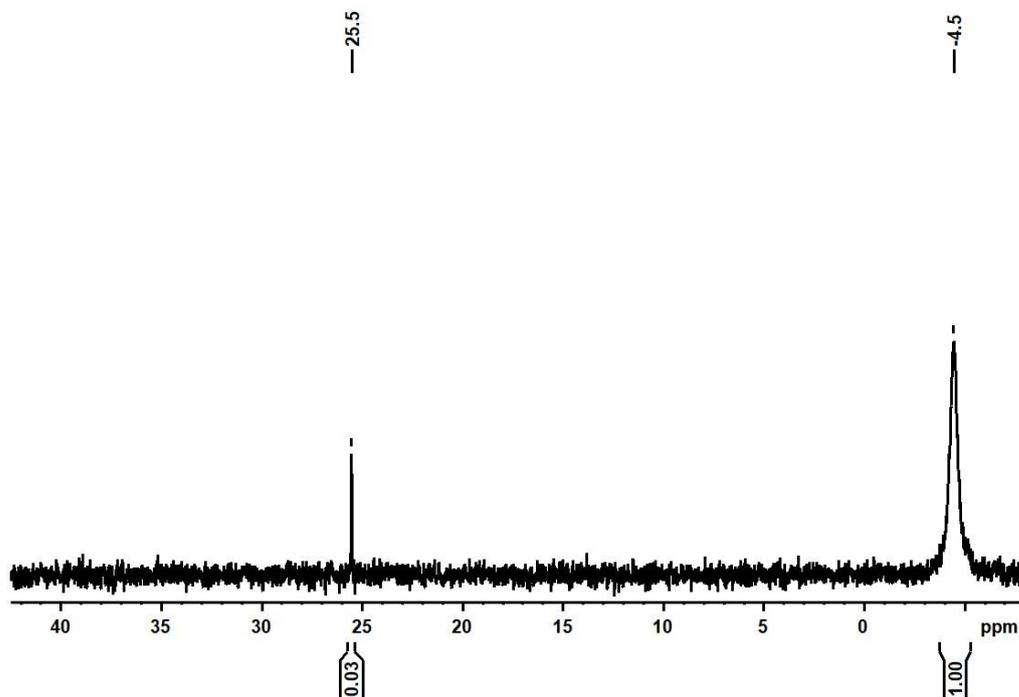


Abbildung 49  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 293 K,  $\text{DMSO}-d_6$ ) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$  nach mehrmonatiger Lagerung.

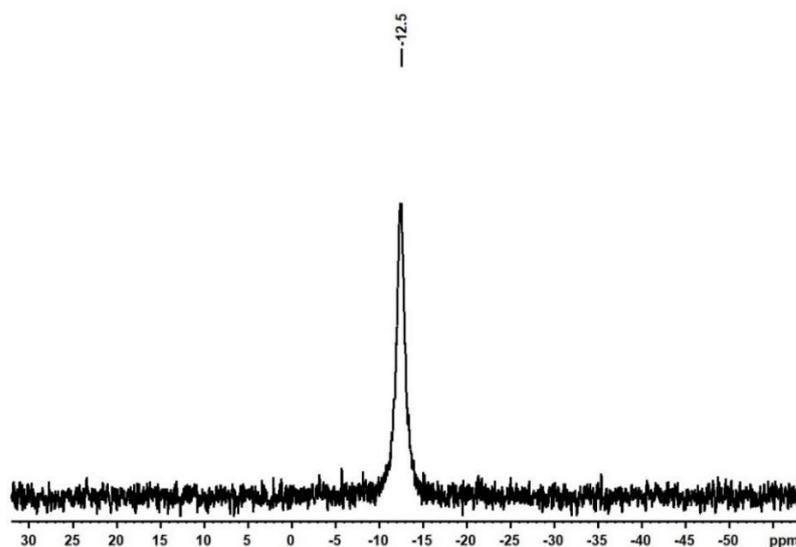
Auch das später erhaltene  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (Abbildung 50) weist die Anwesenheit von Triphenylphosphanoxid anhand des Signals bei 25.5 ppm nach.<sup>[135]</sup> Es kann jedoch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass das Reaktionsprodukt nicht bereits direkt nach der Synthese Anteile des Oxids enthielt. Das Signal zu Rausch Verhältnis dessen  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrums war zu schlecht, als dass ein schwaches Signal dieser Verbindung hätte erkannt werden können, und wird daher auch nicht gezeigt. Neben dem Signal des Oxidationsproduktes weist das „aktuelle“  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum ein breites

Signal bei  $-4.5$  ppm des Triphenylphosphans auf. Das Integralverhältnis dieser beiden Signale beträgt  $1:0.03$  ( $\text{PPh}_3:\text{OPPh}_3$ ), was zeigt, dass bis *dato* nur ein sehr kleiner Anteil des Reaktionsproduktes einer Zersetzungsreaktion unterlaufen sein muss.



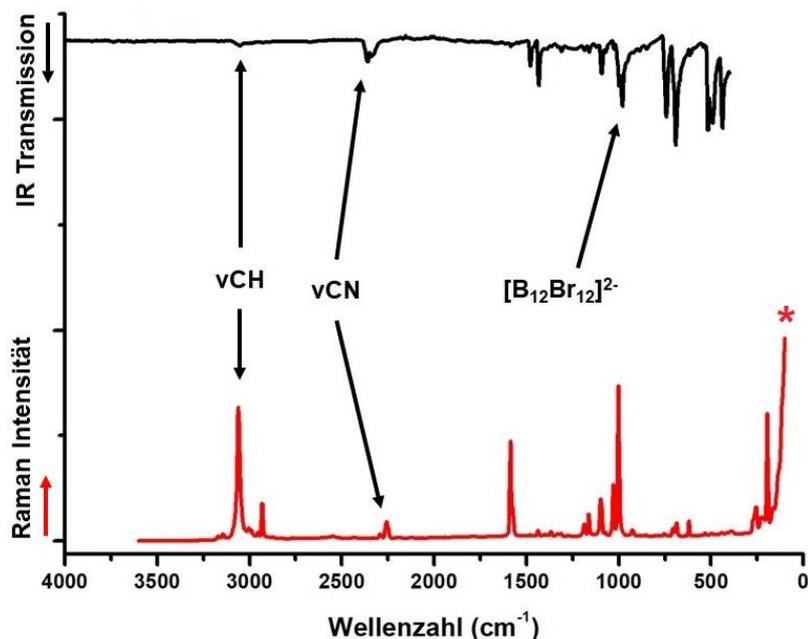
**Abbildung 50**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 293 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})][\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$  nach mehrmonatiger Lagerung.

Das nach mehrmonatiger Lagerung des Reaktionsproduktes erhaltene  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (**Abbildung 44**) zeigt lediglich ein Signal bei  $-12.5$  ppm, welches dem  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Anion zugeordnet werden kann.<sup>[11,141]</sup> Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass das *closo*-Dodekaborat weder während der Elektrolyse, noch durch längere Lagerung abgebaut wird.



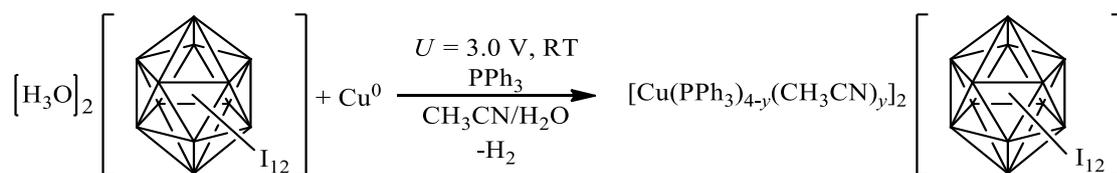
**Abbildung 51**  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (128.38 MHz, 293 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$  nach mehrmonatiger Lagerung.

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung (**Abbildung 52**) des Reaktionsproduktes erfolgte direkt im Anschluss an die eigentliche Synthese. Aus diesem Grund sind neben den CH-Valenzschwingungsbanden der aromatischen Phenylringe bei  $3031\text{ cm}^{-1}$  im IR- bzw. bei  $3058\text{ cm}^{-1}$  im Ramanspektrum auch die Nitrilstreckschwingungsbanden des Acetonitrils bei  $2351\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2252\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Darüber hinaus ist im Ramanspektrum die aliphatische CH-Valenzschwingung des Acetonitrils bei  $2929\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, welche aufgrund zu geringer Intensität im IR-Spektrum nicht zugeordnet werden kann. Gemäß Knoth et al.<sup>[9]</sup> erzeugt das Dodekabromo-*closo*-dodekaborat zwei intensive IR-Schwingungsbanden bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $980\text{ cm}^{-1}$ . Diese Signale sind auch im hier vorliegenden IR-Spektrum bei  $987\text{ cm}^{-1}$  sowie  $977\text{ cm}^{-1}$  als überlappende Doppelbande zu erkennen. Eine Zuordnung der ramanaktiven Schwingungen des Anions ist aufgrund fehlender Literaturdaten leider nicht möglich. Allerdings weist eine starke Schwingungsbande bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  erneut auf monosubstituierte Aromaten hin.<sup>[120,121]</sup>



**Abbildung 52** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (20 mW, 100 Scans) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70 \text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

#### 4.1.1.5 $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (mit $y = 1, 2$ )

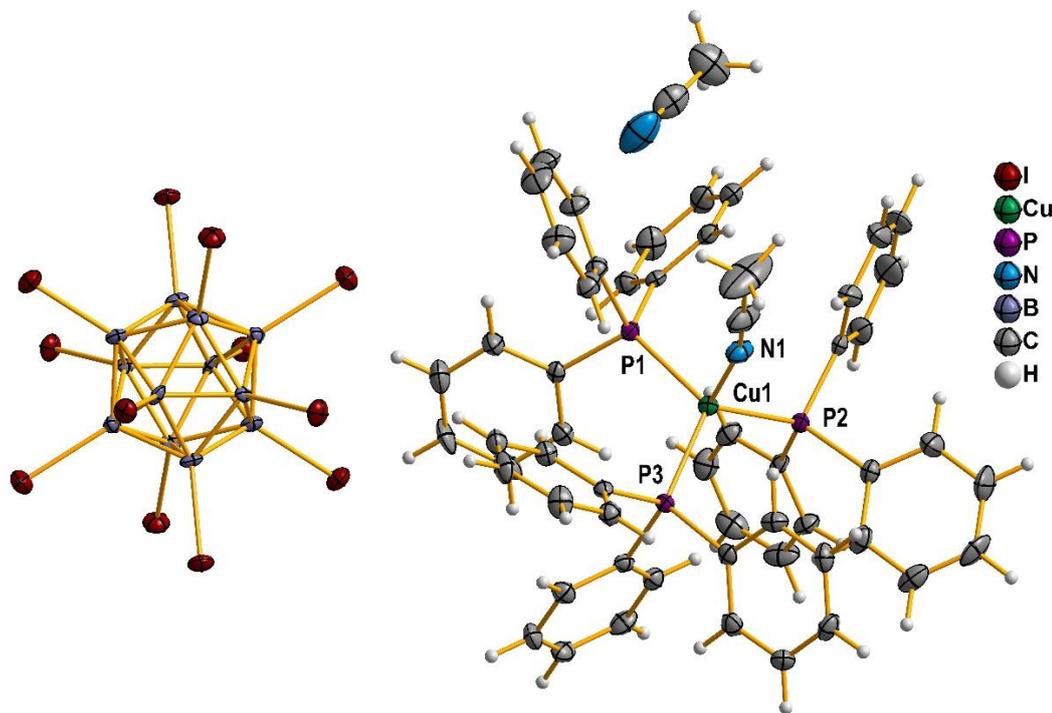


**Schema 24**

Wie zuvor bei der Darstellung des  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$  wurde die Synthese des Kupfer(I)-salzes des Dodekaiodo-*closo*-dodekaborates in einem ersten Ansatz mit der Zugabe von nur vier Äquivalenten des Liganden Triphenylphosphan versucht. Während der Elektrolyse kam es zwar zur Bildung eines farblosen Niederschlages sowie großer, farbloser Kristallnadeln, welche sich im Gegensatz zu den anderen Reaktionsprodukten jedoch unmittelbar zersetzen und eine grünliche, polykristalline Masse ergaben. Da aus diesem Grund kein Produkt isoliert werden konnte, wurde die Synthese in einem zweiten Ansatz mit der Zugabe von acht Äquivalenten Triphenylphosphan wiederholt. Auch hier war während der Reaktion die Kristallisation großer, farbloser Nadeln an der Anode sowie die Bildung eines farblosen Niederschlages zu beobachten. Das erhaltene Reaktionsprodukt wies eine höhere Luftstabilität auf, jedoch zeigten sich in Lösung ebenfalls Anzeichen einer Zersetzung in Form einer grünen Verfärbung. Auch die isolierten Kristallnadeln nahmen nach einiger Zeit eine andere

Farbe an und wurden zunächst grau-braun und später ebenfalls grün. Die drei verschieden farbigen Feststoffe wurden schließlich für eine jeweilige Charakterisierung voneinander getrennt.

Die während der Elektrolyse an der Anode auskristallisierten, farblosen Nadeln wurden mittels Einkristallröntgendiffraktometrie untersucht. Ein Ausschnitt aus der dabei erhaltenen Kristallstruktur ist in **Abbildung 53** dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Das Volumen der Elementarzelle ist mit  $6232.2(3) \text{ \AA}^3$  nahezu doppelt so groß wie das der zuvor beschriebenen  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  - und etwa halb so groß wie das der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Verbindung. Die entsprechenden Kantenlängen betragen  $a = 1074.71(3) \text{ pm}$ ,  $b = 1687.94(4) \text{ pm}$  und  $c = 3458.19(10) \text{ pm}$ . Der  $\beta$ -Winkel ist mit  $96.562(2)^\circ$  im Vergleich zu dem des Kupfer(I)-salzes des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions etwas gestaucht. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  Kation, ein  $[\text{B}_6\text{I}_6]^-$  Fragment (in **Abbildung 53** zum  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  vervollständigt) sowie ein freies Acetonitrilmolekül. Es ist anzumerken, dass das erwähnte Anionenfragment mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 5 % als ein  $[\text{B}_6\text{I}_5\text{H}]^-$  modelliert wurde, was auf eine unvollständige Iodierung des eingesetzten Eduktes schließen lässt.



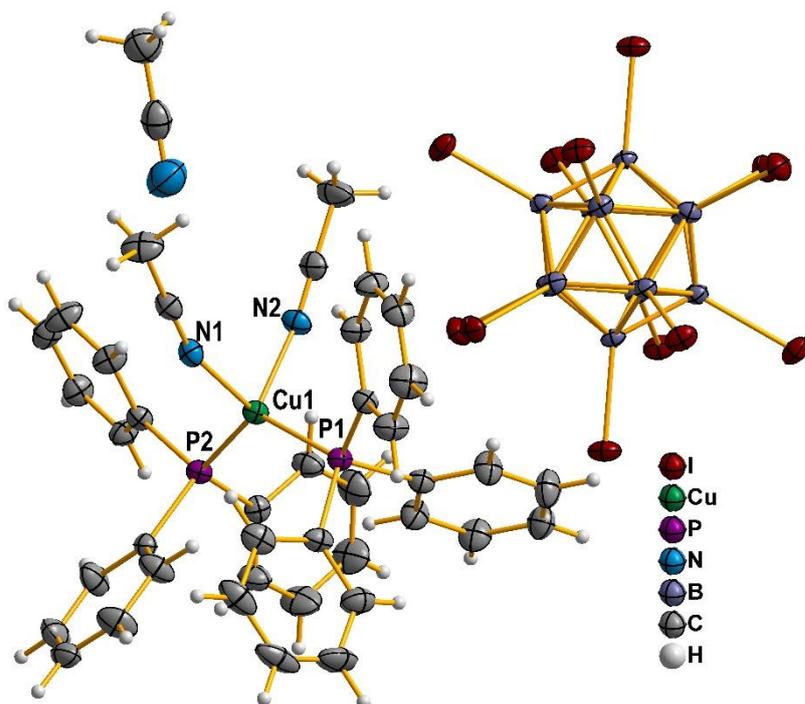
**Abbildung 53** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnung des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anions ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Die Koordinationsumgebung des Kupfer(I) ist mit denen, die für die  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Salze oben bereits beschrieben wurden, sowie mit der in dem

literaturbekanntem  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]\text{ClO}_4$  vergleichbar (vergleiche **4.1.1.1** und **4.1.1.4**).<sup>[109]</sup> Die Abstände des Kupferatoms zu den Phosphoratomen liegen zwischen 231.19(13) pm (Cu1-P3) und 232.55(13) pm (Cu1-P1) und der Abstand zum Stickstoffatom des Acetonitrilliganden ist mit 209.4(4) pm abermals deutlich kürzer. Auch die Bindungswinkel, die zwischen den Phosphoratomen und dem Kupferatom aufgespannt sind, sind mit Werten von 114.50(5)° (P3-Cu1-P2) bis 115.02(5)° (P2-Cu1-P1) in einem ähnlichen Bereich und im Vergleich mit dem idealen Tetraederwinkel von 109.5° leicht aufgeweitet. Dagegen sind die Bindungswinkel, die das Stickstoffatom einschließen, mit 100.29(11)° (N1-Cu1-P1) bis 107.17(13)° (N1-Cu1-P2) erneut deutlich kleiner. Aufgrund der Vergleichbarkeit des kationischen Kupfer(I)-komplexes mit zuvor dargestellten Verbindungen, muss der Stabilitätsunterschied des hier erhaltenen Reaktionsproduktes auf das Gegenion  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  zurückzuführen sein.

Wie oben bereits erwähnt, verfärbten sich die anfänglich farblosen Kristallnadeln während der Lagerung an Luft zunächst grau-braun und später grün. In der Annahme, ein durch Oxidation entstandenes Kupfer(II)-salz als Zersetzungsprodukt charakterisieren zu können, wurden nach mehrwöchigem Verbleib an sauerstoffhaltiger Atmosphäre auch diese Kristalle röntgenographisch untersucht. Bereits bei deren Betrachtung mit Hilfe eines Mikroskops wurde der Anschein erweckt, dass es sich lediglich um eine oberflächliche Verfärbung handelte. Eine anschließende kristallographische Untersuchung bestätigte diese Vermutung. Ein Ausschnitt aus der dabei erhaltenen Kristallstruktur ist in **Abbildung 54** gezeigt.

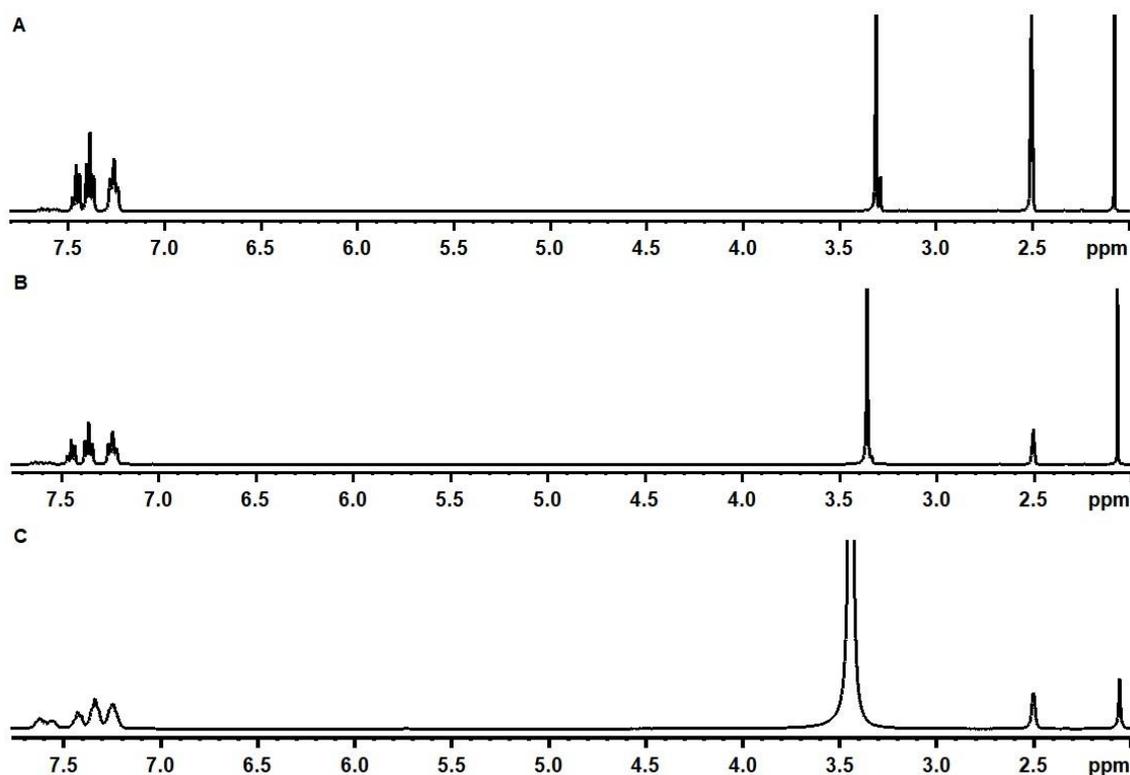
Bei der Verbindung, die in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert, handelt es sich ebenfalls um ein Kupfer(I)-salz des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anions. Im Gegensatz zur vorher erhaltenen stöchiometrischen Zusammensetzung beinhaltet die asymmetrische Einheit dieses Reaktionsproduktes ein  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$  Kation, ein  $[\text{B}_6\text{I}_6]^-$  Fragment sowie ein freies Acetonitrilmolekül. Das Volumen der Elementarzelle ist mit 2509.49(12) Å<sup>3</sup> deutlich geringer als bei dem vorherigen Kristall. Die Kantenlängen betragen  $a = 1115.71(3)$  pm,  $b = 1365.14(4)$  und  $c = 1722.05(5)$  pm. Die dazu gehörigen Winkel sind  $\alpha = 74.462(3)^\circ$ ,  $\beta = 86.307(2)^\circ$  und  $\gamma = 84.077(2)^\circ$ .



**Abbildung 54** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

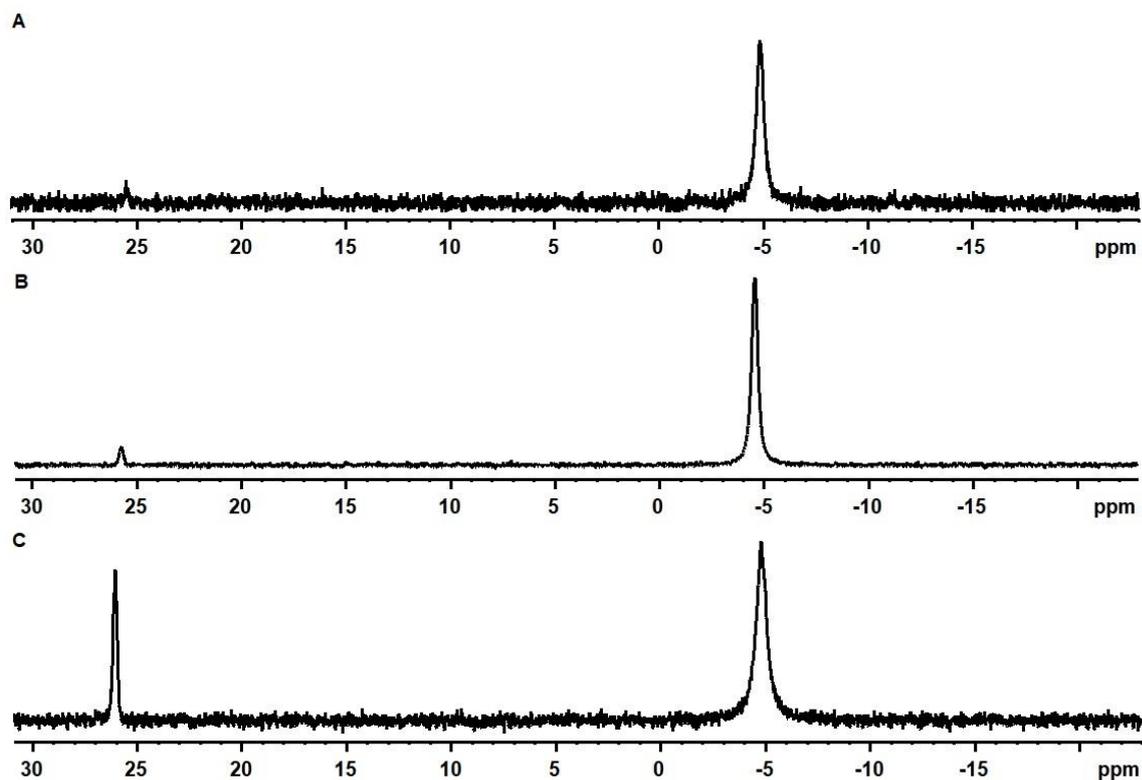
Die Koordinationsumgebung des Kupfer(I) ist ebenfalls verzerrt tetraedrisch, wobei die Koordinationssphäre hier von sowohl zwei Triphenylphosphan- als auch zwei Acetonitrilliganden gebildet wird. Der kationische Komplex ist damit vergleichbar mit dem zuvor beschriebenen Kupfer(I)-salz des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions (vergleiche **4.1.1.3**). Die Abstände des Kupferatoms zu den Phosphoratomen der Triphenylphosphanmoleküle sind 225.63(10) pm (Cu1-P2) bzw. 226.70(10) pm (Cu1-P1) und damit denen im  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Salz ähnlich, aber im Vergleich zu denen in einem  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  Kation deutlich verkürzt. Die Kupfer – Stickstoffabstände sind jedoch in allen bisher diskutierten Strukturen im gleichen Bereich und auch diese Verbindung stellt mit 206.0(3) pm (Cu1-N2) und 207.6(3) pm (Cu1-N1) keine Ausnahme dar. Wie zuvor im  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  weichen die Bindungswinkel stark vom idealen Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$  ab. So beträgt der Winkel, der beide Phosphoratome involviert,  $124.28(4)^\circ$  (P2-Cu1-P1) und der, der zwischen den beiden Acetonitrilliganden aufgespannt wird, lediglich  $90.17(12)^\circ$  (N2-Cu1-N1), was nahezu dem rechten Winkel entspricht. Die Ursache für diese Verzerrung kann erneut in dem erhöhten sterischen Anspruch der Triphenylphosphanliganden gefunden werden. Die übrigen Bindungswinkel liegen zwischen  $106.13(9)^\circ$  (N1-Cu1-P1) und  $115.14(9)^\circ$  (N1-Cu1-P2), was den oben Beschriebenen ebenfalls sehr nahekommt.

Die drei verschiedenen Feststoffe (farblos, grau-braun und grün), die nach der Elektrolyse voneinander getrennt werden konnten, wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Die dabei erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren sind sich in **Abbildung 55** gegenübergestellt. Alle drei NMR Spektren weisen die Signale des Triphenylphosphans im aromatischen Bereich (ca. 7.50 ppm bis 7.20 ppm) sowie ein Signal des Acetonitrils bei ca. 2.07 ppm auf.<sup>[92]</sup> Das Integralverhältnis dieser Signale variiert in diesen drei NMR Spektren, stimmt aber in keinem der drei Fälle mit den oben beschriebenen stöchiometrischen Zusammensetzungen der Kristalle überein. Wird das Signal des *para*-H Atoms eines Phenylringes auf ein Integral von 1 kalibriert, so müsste das Integral des Acetonitrilsignals einen Betrag von 0.67 für ein  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+ \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , oder aber einen Betrag von 1.5 für ein  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+ \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  besitzen. Der tatsächliche Integralwert liegt genau zwischen diesen theoretischen und reicht von 1.11 (grau-brauner Feststoff) über 1.06 (farbloser Feststoff) bis hin zu 0.97 (grüner Feststoff). Dies lässt die Vermutung zu, dass das Reaktionsprodukt aus einem nahezu 1:1 Gemisch dieser beiden Verbindungen besteht. Darüber hinaus zeigen die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren im Bereich von ca. 7.66 ppm bis 7.46 ppm die Signale des Triphenylphosphanoxids, welche in den NMR Spektren des farblosen und des braunen Feststoffes sehr geringe Signalintensitäten aufweisen (ca. 4 %), in dem des grünen Feststoffes jedoch einen Anteil in der Probe von ca. 25 % bis 30 % wiedergeben. Dies kann als Hinweis auf eine oxidative Zersetzung des Reaktionsproduktes gedeutet werden, wobei neben der Bildung von Triphenylphosphanoxid auch farbloses Kupfer(I) zum grünen Kupfer(II) oxidiert werden könnte. Die Farbe des dritten Feststoffes könnte damit erklärt werden, dass geringe Mengen an Kupfer(II) einen grau-braunen Farbeindruck erzeugen könnten, wobei größere Mengen schließlich ein grünes Farbbild ergeben.



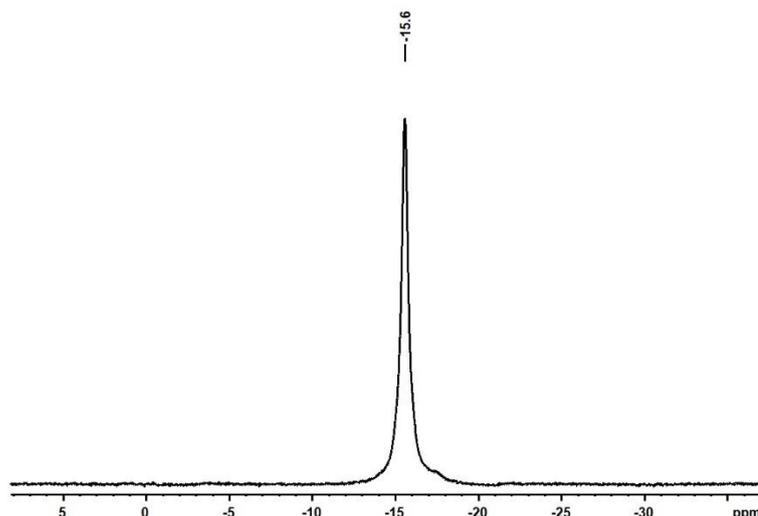
**Abbildung 55**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren (400.13 MHz, 293 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von den verschiedenen farbigen Reaktionsprodukten der Synthese des  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ( $y = 1, 2$ ): (A) farbloser Feststoff, (B) grau-brauner Feststoff und (C) grüner Feststoff.

Die ebenfalls aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren (**Abbildung 56**) untermauern die Vermutung, dass die Färbung der Feststoffe auf eine beginnende (grau-braun) bzw. fortgeschrittene (grün) oxidative Zersetzung des Reaktionsproduktes zurückzuführen ist. Neben dem Signal des Triphenylphosphans bei ca.  $-4.7$  ppm zeigen alle drei NMR Spektren ein Signal für Triphenylphosphanoxid bei ca.  $26.0$  ppm.<sup>[142,143]</sup> Während die Integralverhältnisse bei dem farblosen Feststoff nur 1:0.03 und bei dem braunen Feststoff nur 1:0.05 betragen, so zeigt sich im Falle des grünen Feststoffes bereits ein Anteil von 25 % bis 30 % Triphenylphosphanoxid. Dies deckt sich annähernd mit den Gehalten, die mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie bestimmt wurden.



**Abbildung 56**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren (161.98 MHz, 293 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von den verschieden farbigen Reaktionsprodukten der Synthese des  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (mit  $y = 1, 2$ ): (A) farbloser Feststoff, (B) grau-brauner Feststoff und (C) grüner Feststoff.

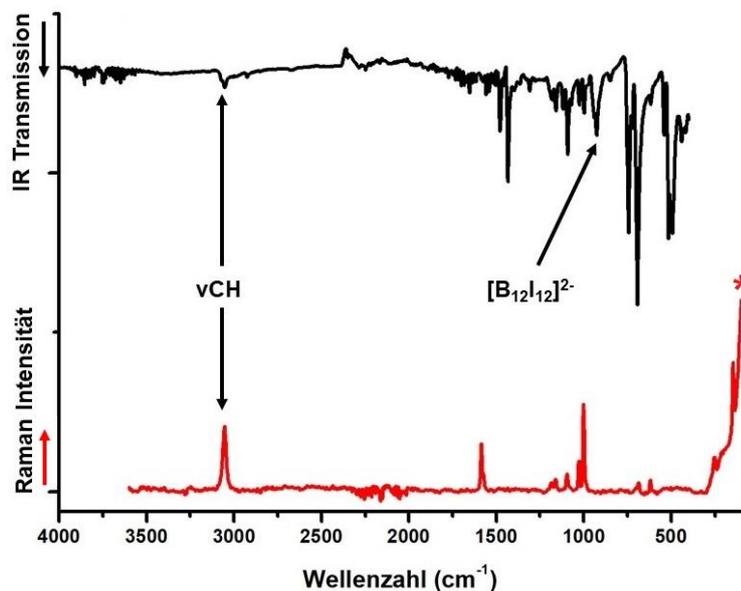
Die drei Feststoffe wurden ebenfalls mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektroskopie untersucht. Da alle drei NMR Spektren lediglich ein identisches, leicht asymmetrisches Signal bei -15.5 ppm aufweisen, wird in **Abbildung 57** exemplarisch nur das Spektrum des farblosen Feststoffes gezeigt. Die chemische Verschiebung des Signals deckt sich gut mit dem Wert der Literatur.<sup>[11]</sup> Die asymmetrische Form des Signals lässt jedoch den Schluss zu, dass das eingesetzte  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  nicht in reiner Form vorlag, sondern dass Spuren von teildiodierten  $\text{B}_{12}$ -Clustern enthalten waren. Dies wiederum deckt sich mit dem Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung des farblosen Kristalls, in dem mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 5 % ein  $[\text{B}_6\text{I}_5\text{H}]^-$  Fragment enthalten war.



**Abbildung 57**  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (128.38 MHz, 293 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von dem farblosen Reaktionsprodukt bei der Synthese des  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (mit  $y = 1, 2$ ).

Die drei isolierten Feststoffe (farblos, grau-braun und grün) wurden darüber hinaus mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die dabei erhaltenen IR-Spektren sind nahezu identisch, weshalb in **Abbildung 58** ausschließlich die IR- und Ramanspektren des farblosen Feststoffes gezeigt sind. Zu erwähnen sei jedoch, dass das IR-Spektrum des grünen Feststoffes im Gegensatz zu den übrigen eine sehr breite sowie intensive OH-Valenzschwingungsbande im Bereich von  $3400\text{ cm}^{-1}$  und auch die dazugehörige Deformationsschwingungsbande bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  aufwies, was auf einen erheblichen Wassergehalt dieses Reaktionsproduktes schließen lässt. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Anwesenheit von Wasser die oxidative Zerfallsreaktion begünstigt. Alle anderen Schwingungsbanden der drei Feststoffe sind vergleichbar und ähneln denen, die oben bereits beschrieben sind. Auffällig ist jedoch, dass die Nitrilstreckschwingungsbande des Acetonitrils, die im Bereich von  $2250\text{ cm}^{-1}$  bis  $2450\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten wäre,<sup>[124,125]</sup> in keinem der IR-Spektren zu beobachten ist. Eine mögliche Ursache hierfür wäre die automatische  $\text{CO}_2$ -Korrektur der verwendeten IR-Software. Die asymmetrische Valenzschwingung von  $\text{CO}_2$ , die normalerweise im Bereich von  $2300\text{ cm}^{-1}$  auftritt,<sup>[138]</sup> scheint in den vorliegenden IR-Spektren gelöscht zu sein, was anhand einer „negativen Schwingungsbande“ in diesem Bereich zu erkennen ist. Folglich wäre es denkbar, dass stattdessen die Nitrilstreckschwingungsbande, die im gleichen Wellenzahlenbereich auftritt, entfernt wurde. Ein weiteres Indiz ist, dass neben den CH-Valenzschwingungen der aromatischen Phenylringe im Bereich von  $3051\text{ cm}^{-1}$ , wenn auch sehr intensitätsschwach, die aliphatischen CH-Valenzschwingungen des Acetonitrils bei  $2926\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sind. Dem  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anion, das gemäß Knoth et al.<sup>[9]</sup> IR-

Schwingungsbanden bei  $940\text{ cm}^{-1}$  und  $925\text{ cm}^{-1}$  erzeugt, kann die asymmetrische, breite Doppelbande bei  $925\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden.



**Abbildung 58** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (20 mW, 100 Scans) von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (mit  $y = 1, 2$ ). Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

#### 4.1.1.6 Übersicht der erhaltenen Kristallstrukturen der Kupfer(I)-triphenylphosphanadduktsalze der *closo*-Dodekaborate

Zur Übersicht über die synthetisierten Kupfer(I)-triphenylphosphanaddukte sind in **Tabelle 6** die erhaltenen Kristallstrukturen zusammengefasst:

**Tabelle 6** Übersicht über die erhaltenen Kristallstrukturen der Kupfer(I)-triphenylphosphanadduktsalze der  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  Anionen (mit X = H, F, Cl, Br, I).

<i>closo</i> - Dodekaborat	Summenformel	Kristallsystem / Raumgruppe	Zellparameter
$[B_{12}H_{12}]^{2-}$	$[Cu(PPh_3)_3(CH_3CN)]_2$ $[B_{12}H_{12}] \cdot 2PPh_3 \cdot 2CH_3CN$	monoklin / <i>C2/c</i>	$a = 2860.12(11)$ pm $b = 1273.52(4)$ pm $c = 3801.86(15)$ pm $\beta = 106.402(4)^\circ$ $V = 13284.4(8)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 3321.1$ Å <sup>3</sup>
$[B_{12}F_{12}]^{2-}$	$[Cu(PPh_3)_4]_2[B_{12}F_{12}] \cdot 2PPh_3$	-	-
$[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$	$[Cu(PPh_3)_2(CH_3CN)_2]_2$ $[B_{12}Cl_{12}]$	monoklin / <i>C2/c</i>	$a = 2541.99(18)$ pm $b = 1582.45(10)$ pm $c = 2190.72(13)$ pm $\beta = 94.429(5)^\circ$ $V = 8789.0(10)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 1098.25$ Å <sup>3</sup>
$[B_{12}Br_{12}]^{2-}$	$[Cu(PPh_3)_3(CH_3CN)]_2$ $[B_{12}Br_{12}] \cdot 6CH_3CN$	triklin / <i>P<math>\bar{1}</math></i>	$a = 1010.19(4)$ pm $b = 1883.50(8)$ pm $c = 1889.67(8)$ pm $\alpha = 67.278(4)^\circ$ $\beta = 77.447(3)^\circ$ $\gamma = 83.664(3)^\circ$ $V = 3235.7(2)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 1617.85$ Å <sup>3</sup>

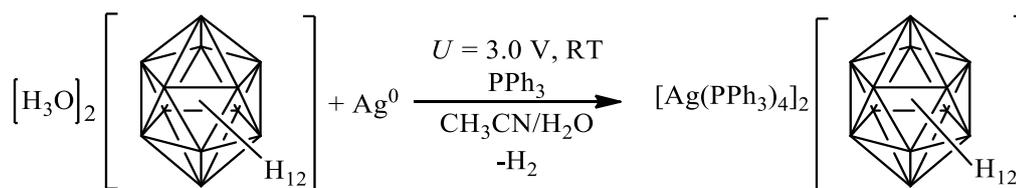
$[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ $\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	monoklin / $P2_1/c$	$a = 1074.71(3)$ pm $b = 1687.94(4)$ pm $c = 34358.19(10)$ pm $\beta = 96.562(2)^\circ$ $V = 6232.2(3)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 3116.1$ Å <sup>3</sup>
$[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$	$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2$ $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	triklin / $P\bar{1}$	$a = 1115.71(3)$ pm $b = 1365.14(4)$ pm $c = 1722.05(5)$ pm $\alpha = 74.462(3)^\circ$ $\beta = 86.307(2)^\circ$ $\gamma = 84.077(2)^\circ$ $V = 2509.49(12)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 2509.49$ Å <sup>3</sup>

Der Vergleich der erhaltenen Kristallstrukturen zeigt, dass alle Kupfer(I)-salze der *closo*-Dodekaborate unterschiedlich kristallisieren und kein Zusammenhang zwischen stöchiometrischer Zusammensetzung und Kristallsystem besteht. So kristallisieren beispielsweise die Salze der  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anionen, die jeweils ein  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$  als Gegenion aufweisen, in unterschiedlichen Raumgruppen. Das Volumen pro Formeleinheit ( $V/Z$ ) hingegen folgt einem Trend. Grundsätzlich steigt dieses erwartungsgemäß mit der Anzahl an koordinierten und freien Triphenylphosphanmolekülen sowie mit der Anzahl der enthaltenen freien Lösungsmittelmoleküle. Darüber hinaus nimmt das Volumen der halogenierten *closo*-Dodekaborate mit der Periode zu.

## 4.1.2 Synthese und Charakterisierung von Silber(I)-triphenylphosphanaddukten

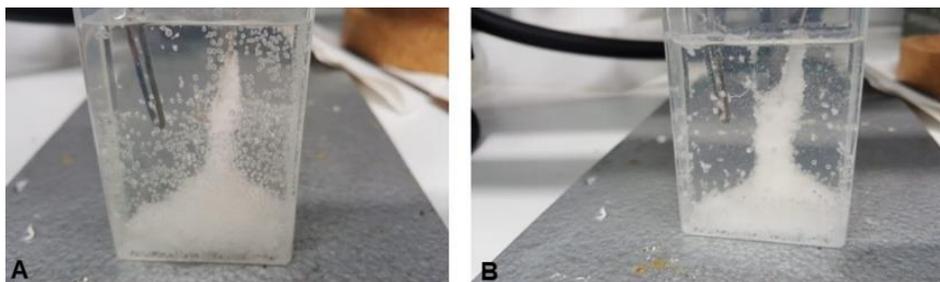
Parallel zu den Synthesen der Kupfer(I)-salze wurden die analogen Silber(I)-salze der *closo*-Dodekaborate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (mit  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  dargestellt.<sup>[80]</sup> Auch hier wurden zunächst durch Eluieren des entsprechenden Kaliumsalzes über einen sauren Ionentauscher die freien Säuren  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  (mit  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bzw.  $[\text{H}_3\text{O}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  erzeugt.<sup>[106]</sup> Diese wurden anschließend als wässrige Lösung in ein Polypropylengefäß (Tic-Tac® Dose) überführt, in dem zuvor ein Überschuss des Liganden Triphenylphosphan in Acetonitril gelöst worden war. Ein Silberdraht als Anode sowie ein Platindraht als Kathode wurden in die Lösung getaucht und mit einem Potentiostaten verbunden, der eine konstante elektrische Spannung erzeugte.

### 4.1.2.1 $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$



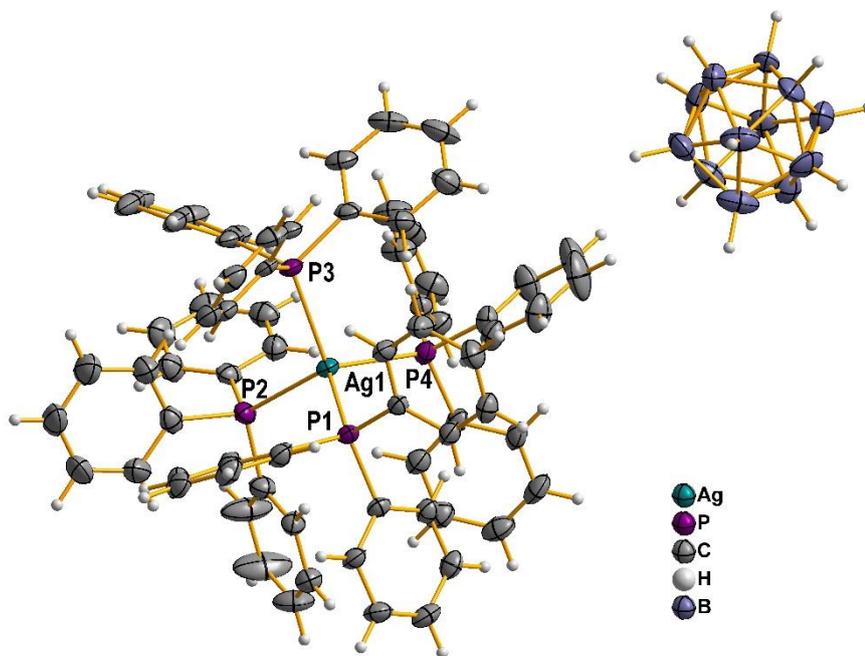
Schema 25

Unter Verwendung einer Silberanode war während der Elektrolyse der freien Säure des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions neben einer starken Gasentwicklung an der Kathode auch unmittelbar das Ausfallen eines sehr voluminösen, farblosen Feststoffes an der Anode zu beobachten (**Abbildung 59**). Dieser zog sich im Laufe der Reaktion stets weiter zur Gegenelektrode, wodurch eine „Brückenbildung“ begann. Nachdem die Reaktion beendet worden war, wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert und gereinigt. Zur Kristallisation wurde ein Teil des Feststoffes nochmals in Acetonitril gelöst und in einem offenen Gefäß belassen. Durch isothermes Verdampfen des Solvens wurden Einkristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. **Abbildung 60** zeigt einen Ausschnitt aus der dabei erhaltenen Kristallstruktur.



**Abbildung 59** Darstellung von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ : Reaktionsgefäß (A) zu Beginn der Reaktion, (B) nach Beendigung der Reaktion.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und besitzt ein Zellvolumen von  $3334.9(2) \text{ \AA}^3$ . Die Kantenlängen der Elementarzelle betragen  $a = 1329.72(6) \text{ pm}$ ,  $b = 1441.37(5) \text{ pm}$  und  $c = 1889.08(5) \text{ pm}$ . Die Winkel besitzen die Werte  $\alpha = 110.409(3)^\circ$ ,  $\beta = 99.200(3)^\circ$  und  $\gamma = 91.792(3)^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  Kation und ein  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anion.

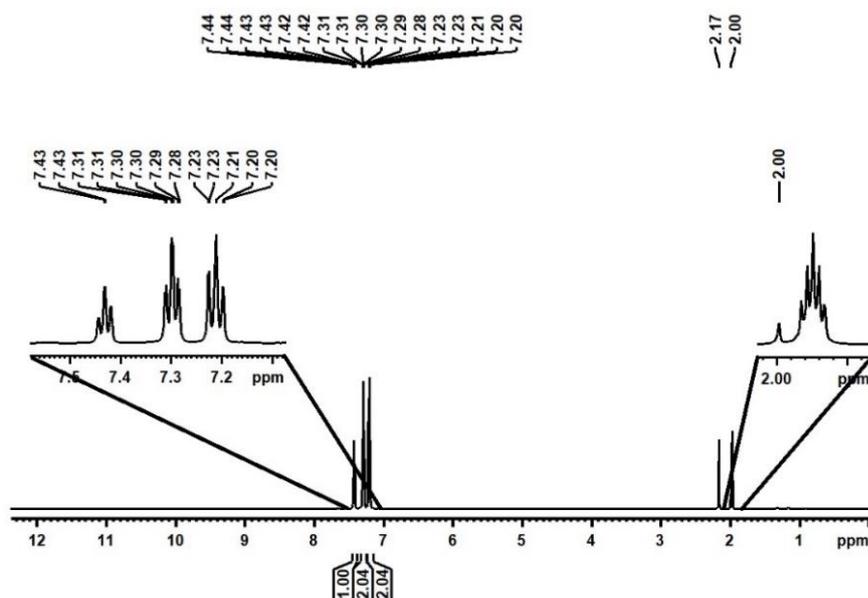


**Abbildung 60** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

Die Koordinationsumgebung des Silber(I)-kations ist nahezu perfekt tetraedrisch. Die Abstände des Silberatoms zu den Phosphoratomen der Triphenylphosphanliganden liegen zwischen  $257.15(10) \text{ pm}$  ( $\text{Ag1-P3}$ ) und  $263.37(10) \text{ pm}$  ( $\text{Ag1-P1}$ ) und liegen damit innerhalb der Summe aus dem van der Waals-Radius des Phosphors und dem Ionenradius des Silber(I) ( $280 \text{ pm}$ ).<sup>[90,91]</sup> Die Bindungswinkel (P-Ag-P-Winkel) reichen von  $108.18(4)^\circ$  ( $\text{P3-Ag1-P2}$ ) bis  $111.13(4)^\circ$  ( $\text{P4-Ag1-P2}$ ) und weichen damit nur sehr geringfügig vom idealen Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$  ab. Es ist bereits eine ganze Reihe

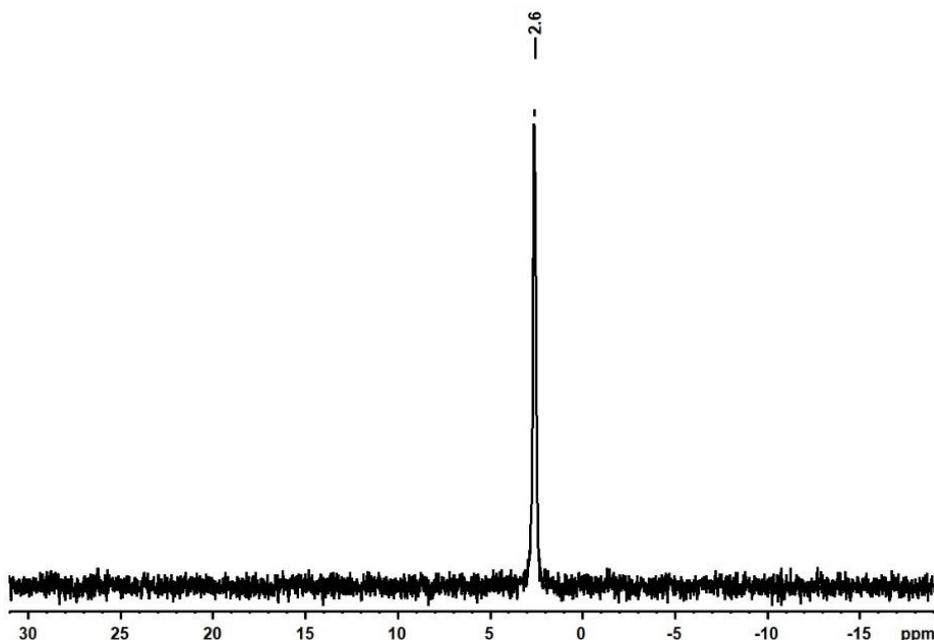
von Tetrakis-(triphenylphosphan)-salzen schwach koordinierender Anionen literaturbekannt.<sup>[89,111,144–148]</sup> Der kationische Silber(I)-komplex im kürzlich beschriebenen  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  ist beispielsweise sehr gut mit dem hier erhaltenen *closo*-Dodekaboratsalz vergleichbar.<sup>[89]</sup> Auch bei diesem lagen die Abstände der Silber-Phosphorkontakte mit 259.07(9) pm bis 264.93(9) pm im gleichen Bereich, und die Bindungswinkel (P-Ag-P-Winkel) waren mit  $108.26(3)^\circ$  bis  $111.24(3)^\circ$  dem idealen Tetraederwinkel ebenfalls sehr nahe.

Das verbliebene Reaktionsprodukt wurde spektroskopisch untersucht. Das vom Feststoff aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 61** abgebildet. Dieses weist im aromatischen Bereich drei Signale auf, wovon das Multipllett bei 7.43 ppm den *para*-H Atomen der Phenylringe des Triphenylphosphans zugeordnet werden kann. Die Signale der *meta*- und *ortho*-H Atome sind bei 7.30 bzw. 7.21 ppm zu erkennen. Neben einem Wassersignal bei 2.17 ppm, welches auf die Verwendung von ungetrocknetem deuterierten Acetonitril zurückzuführen ist, und dem Quintett des deuterierten Lösungsmittels, weist das NMR Spektrum noch ein schwaches Signal bei 2.00 ppm auf.<sup>[92]</sup> Dieses ist dem undeuterierten Acetonitril zuzuordnen. Da in der oben beschriebenen stöchiometrischen Zusammensetzung der Einkristalle keine Lösungsmittelmoleküle enthalten waren, ist davon auszugehen, dass der amorphe Feststoff, der für die NMR-spektroskopische Untersuchung herangezogen wurde, nicht ausreichend getrocknet wurde.



**Abbildung 61**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (600.26 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .

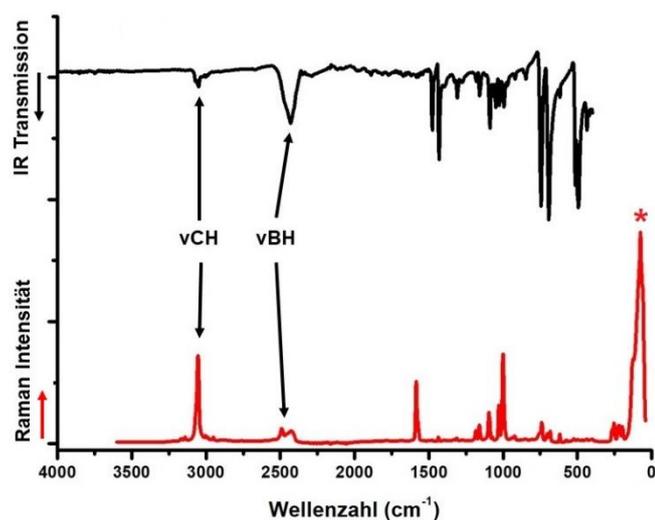
Das ebenfalls aufgenommene  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 62** gezeigt. In diesem ist lediglich ein scharfes Signal bei 2.6 ppm zu beobachten. Im Vergleich mit freiem Triphenylphosphan, das ein Signal bei ca.  $-6.0\text{ ppm}^{[112-114]}$  erzeugt, ist das hier erhaltene Signal ins tiefere Feld verschoben. Dies ist im Einklang mit der Literatur, wonach die Bindung eines Silber(I)-kations an ein Phosphoratom eines Triphenylphosphanmoleküls zu einer Tieffeldverschiebung des entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -NMR Signals führt.<sup>[149,150]</sup> Die Stärke dieser Verschiebung ist wiederum abhängig von der Anzahl der Liganden am Zentralatom. Dies konnten Alyea et al.<sup>[149]</sup> bei der Untersuchung von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n][\text{PF}_6]$  Salzen (mit  $n = 1 - 4$ ) in einer Dichlormethanlösung zeigen, bei der sie chemische Verschiebungen des  $^{31}\text{P}$ -NMR Signals von 15.8 ( $n = 1$ ) bis 5.6 ( $n = 4$ ) erhalten hatten. Demnach sollte eine geringere Anzahl von Phosphanliganden am Silber(I)-kation zu einer stärkeren Tieffeldverschiebung führen. Im Vergleich mit den  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren der zuvor dargestellten Kupfer(I)-salze (vergleiche **4.1.1**) fällt auf, dass die Tieffeldverschiebung des hier erhaltenen Signals stärker ist. Da gemäß HSAB-Konzept (kurz für: Hard and Strong Acids and Bases)<sup>[151]</sup> Silber(I)-kationen aufgrund der höheren Polarisierbarkeit eine weichere Säure als Kupfer(I)-kationen darstellen, wäre es denkbar, dass die Bindung des Silber(I) an das Phosphoratom der weichen Base Triphenylphosphan stärker ist, was zu einer größeren Entschirmung führen würde.



**Abbildung 62**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .

Das Reaktionsprodukt wurde ebenfalls mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektroskopie untersucht. Das entsprechende Spektrum weist ausschließlich das Signal des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions bei  $-15.3\text{ ppm}$  auf, welches im nicht protonenentkoppelten Spektrum zu einem Dublett

aufspaltet ( $^1J_{\text{BH}} = 125 \text{ Hz}$ ). Das Spektrum entspricht damit dem des oben bereits diskutierten Kupfer(I)-salzes (vergleiche **4.1.1.1**) und wird daher nicht gesondert gezeigt. Die IR- und Ramanspektren sind in **Abbildung 63** dargestellt. In beiden Spektren können die CH-Valenzschwingungen der aromatischen Phenylringe den Banden bei ca.  $3050 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden.<sup>[120,121]</sup> Darüber hinaus weisen die Spektren die typischen breiten Banden der BH-Valenzschwingung bei ca.  $2430 \text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>[8,122,123]</sup> Analog zu den zuvor besprochenen Schwingungsspektren ist eine Zuordnung der Banden bei kleineren Wellenzahlen nicht möglich (vergleiche **4.1.1.1**). Im Bereich unter  $1400 \text{ cm}^{-1}$  kommt es zur Überlagerung von BH- und BB-Deformationsschwingungen des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions mit den CC-Ring- und CH-Deformationsschwingungen der Triphenylphosphanliganden.<sup>[8,120–123]</sup> Im Ramanspektrum ist jedoch erneut eine sehr starke Schwingungsbande bei  $1003 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die, wie oben bereits erwähnt, typisch für monosubstituierte Phenylringe ist.<sup>[120,121]</sup>



**Abbildung 63** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70 \text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

Das vom Reaktionsprodukt im positiven Modus aufgenommene Elektrosprayionisations-Massenspektrum (ESI-MS) ist in **Abbildung 64** gezeigt. Neben sehr intensitätsschwachen Signalen im Bereich von  $m/z < 300$ , die vermutlich auf Molekülfragmente zurückzuführen sind, zeigt das Spektrum nur ein intensives Signal bei  $m/z \approx 632$  mit einem definierten Isotopenmuster. Das Element Silber besitzt zwei stabile Isotope, von denen die Verteilung bei 52 % für das  $^{107}\text{Ag}$  und bei 48 % für das  $^{109}\text{Ag}$  liegt.<sup>[152]</sup> Dementsprechend kann das erhaltene Signal einem  $[\text{}^{107}\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$  ( $m/z = 631$ ) sowie einem  $[\text{}^{109}\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation ( $m/z = 633$ ) zugeordnet werden. Anhand der oben beschriebenen stöchiometrischen Zusammensetzung des untersuchten Einkristalls sowie

des  $^{31}\text{P}$ -NMR Signals wäre auch im Massenspektrum ein Signal für ein  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  Kation bei  $m/z \approx 1157$  erwartet worden. Da die Messung auch diesen Massenbereich abdeckt, muss davon ausgegangen werden, dass im Zuge der Elektrosprayionisation<sup>[153]</sup> die Abspaltung zweier Triphenylphosphanmoleküle von dem kationischen Komplex erfolgt. Auch wenn es sich bei dieser Ionisationsmethode um ein mildes Verfahren handelt, so wäre es denkbar, dass die Zugabe von Ameisensäure bei der Probenvorbereitung die Bildung von Phosphoniumionen begünstigt. Ein solches  $[\text{HPPH}_3]^+$  Kation würde ein Masse zu Ladungs Verhältnis von 263 aufweisen, was wiederum im Bereich der eingangs erwähnten Fragmentpeaks liegt. Eine genaue Zuordnung dieser Signale ist jedoch aufgrund von Überlagerungen nicht möglich.

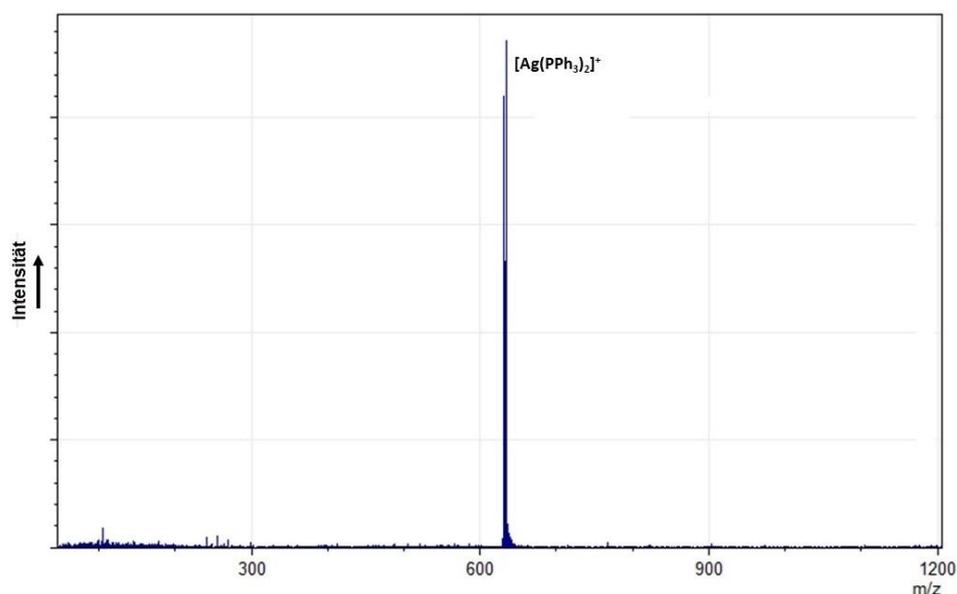
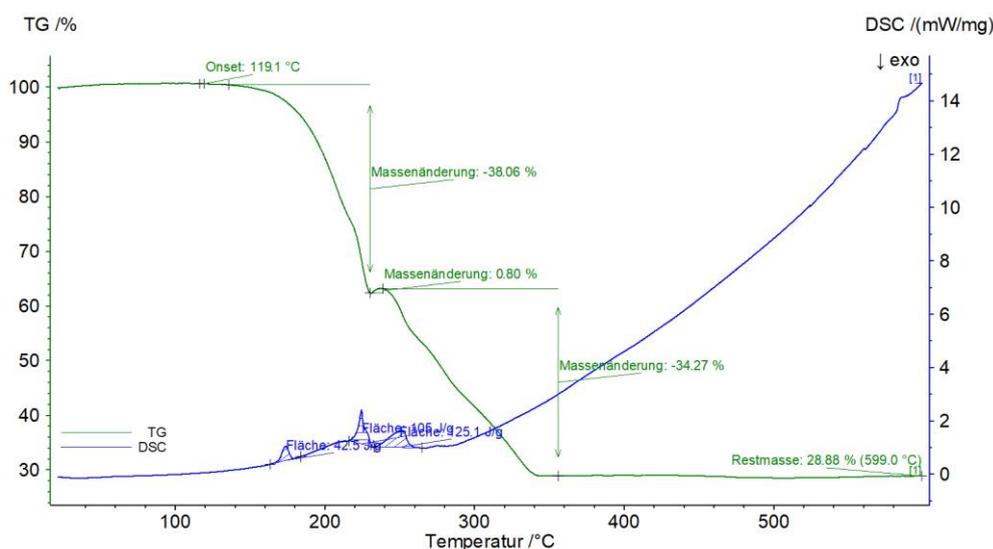


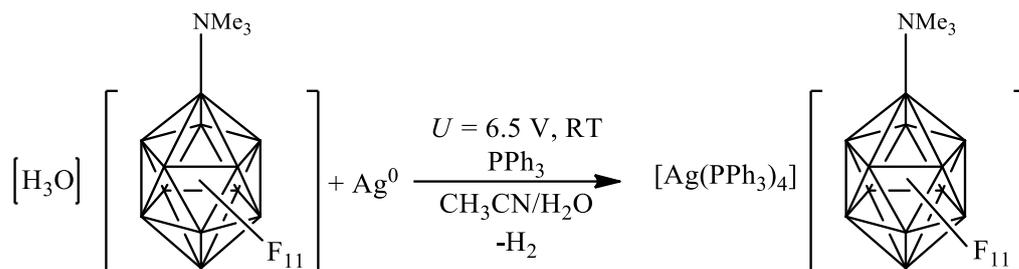
Abbildung 64 ESI-MS Spektrum (positiv Modus) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .

Das Reaktionsprodukt wurde zusätzlich zu den spektroskopischen bzw. spektrometrischen Verfahren mittels thermischer Analyse untersucht. **Abbildung 65** zeigt die durch DSC- und TGA-Analyse erhaltenen Daten. Ein erster Massenverlust ist ab ca.  $119\text{ }^\circ\text{C}$  zu beobachten. Dieser endet bei ca.  $230\text{ }^\circ\text{C}$  und beträgt 38 %. Unter der Annahme, dass das Produkt ausschließlich die bei der röntgenographischen Untersuchung ermittelte stöchiometrische Zusammensetzung aufwies, so wäre der Verlust von zwei Triphenylphosphanmolekülen denkbar. Dies würde einem Massenverlust von 43 % entsprechen, was dem hier erhaltenen Wert sehr nahekommt. Die Siedetemperatur von Triphenylphosphan beträgt jedoch  $377\text{ }^\circ\text{C}$ , was gegen diese Annahme spricht.<sup>[130]</sup> Die TGA-Kurve zeigt im Anschluss an diesen ersten Massenverlust eine kurzfristige

Massenzunahme von 0.8 %, die bei ca. 230 °C beginnt und bei ca. 250 °C endet. Möglicherweise kommt es hier zur Aufnahme von Sauerstoff und damit zur Bildung von Silber- oder Triphenylphosphanoxiden, bevor sich ein weiterer Massenverlust von 34 % anschließt. Ab ca. 340 °C ist lediglich eine Restmasse von 29 % vorhanden, die sich auch durch Erwärmen auf 600 °C nicht verringert. Es ist zu vermuten, dass der zweite Massenverlust auf das Verdampfen der übrigen zwei Triphenylphosphan- bzw. der möglicherweise entstandenen Triphenylphosphanoxidmoleküle zurückzuführen ist, sodass es sich bei der angesprochenen Restmasse lediglich um eine Mischung aus Silberoxiden und dem *clos*-Dodekaborat handelt. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Kupfer(I)-salzen des  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  (vergleiche **Abbildung 35**) sowie des  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$  Anions (vergleiche **Abbildung 46**), bei denen jeweils eine exotherme Umwandlung beobachtet werden konnte, zeigt die DSC Kurve hier parallel zu den genannten Massenänderungen nur drei endotherme Signale. Unter der Annahme, dass es zur Bildung von Silber- oder Triphenylphosphanoxiden durch die Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff kommt, so muss es sich dabei ebenfalls um eine endotherme Reaktion handeln.



**Abbildung 65** DSC Kurve (blau) und TGA Kurve (grün) (Scan Rate 4K/min) von  $[Ag(PPh_3)_4]_2[B_{12}H_{12}]$ .

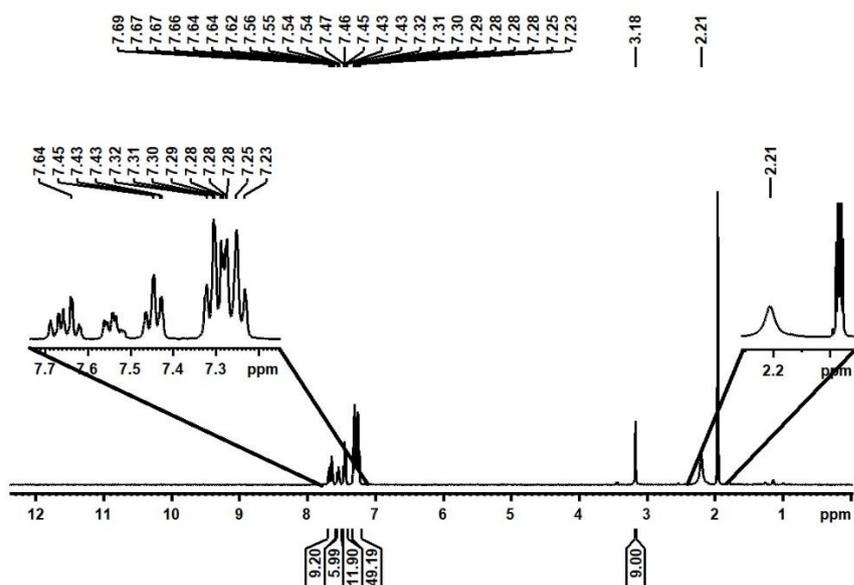
4.1.2.2 [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>F<sub>11</sub>]

Schema 26

Zur Überprüfung, ob das Verfahren zur elektrochemischen Synthese von Metallsalzen der  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  Ionen (mit  $X = H, F, Cl, Br, I$ ) auch auf *closo*-Dodekaboratmonoanionen übertragbar ist, wurde in einem Versuch die freie Säure des  $[Me_3NB_{12}F_{11}]^-$  als Edukt eingesetzt. Im Vergleich zu vorherigen Versuchen war trotz höherer elektrischer Spannung (6.5 V statt zuvor 3.0 bis 4.0 V) eine nur sehr leichte Gasentwicklung an der Kathode zu beobachten. Da auch die Bildung eines Reaktionsproduktes nicht zu erkennen war, wurde die Reaktion im Gegensatz zu den vorherigen Synthesen über Nacht fortgeführt. In dieser Zeit, wahrscheinlich zusätzlich begünstigt durch isothermes Verdampfen eines Teils des Lösungsmittels, entstanden vereinzelte, farblose Kristalle, die eine kubische Form besaßen. Einige dieser Einkristalle wurden isoliert und röntgenographisch untersucht. Es zeigte sich, dass die dabei erhaltene Kristallstruktur jedoch aufgrund einer ausgeprägten Symmetriefehlordnung nicht lösbar war, weshalb diese hier nicht näher diskutiert wird. Da im Rahmen mehrerer Vormessungen jedoch stets die gleichen Zellparameter erhalten wurden, können hierzu Angaben gemacht werden. Augenscheinlich kristallisiert das  $[Ag(PPh_3)_4][Me_3NB_{12}F_{11}]$  in der kubischen Raumgruppe  $P\bar{4}3m$ . Die Elementarzelle, die ein Volumen von  $1773.5(2) \text{ \AA}^3$  aufweist, besitzt eine Kantenlänge von  $1210.44(9) \text{ pm}$ .

Zur spektroskopischen Untersuchung des Reaktionsproduktes wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der dabei erhaltene Rückstand durch mehrfaches Waschen mit *n*-Hexan und Diethylether aufgereinigt. Das von diesem Feststoff aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ist in **Abbildung 66** abgebildet. Es zeigt sich, dass im aromatischen Bereich des NMR Spektrums neben den erwarteten Signalen des Triphenylphosphans bei 7.45 ppm und 7.28 ppm auch die Signale des Triphenylphosphanoxids bei 7.66 ppm und 7.54 ppm zu beobachten sind. Darüber hinaus zeigt das Spektrum ein Singulett bei 3.18 ppm, das den Protonen der Methylgruppen des  $[Me_3NB_{12}F_{11}]^-$  Anions zugeordnet werden kann, sowie ein breites Wassersignal bei

2.21 ppm.<sup>[30,92]</sup> Wird das Signal des Anions auf den Wert neun integriert, so betragen die Integrale der Signale des Triphenylphosphans ca. 12 und 48, was annähernd die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  wiedergibt. Jedoch scheint das Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid auch durch mehrfaches Aufreinigen nicht abgetrennt werden zu können. Das Integralverhältnis der Signale beider Phosphorverbindungen liegt bei 4:1, was bedeutet, dass pro  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  Kation auch ein Molekül Triphenylphosphanoxid im Produktgemisch vorliegt.



**Abbildung 66**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .

Auch das erhaltene  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (**Abbildung 67**) zeigt neben dem Signal des Triphenylphosphans bei 3.9 ppm auch das Signal des Triphenylphosphanoxids bei 26.8 ppm.<sup>[142,143]</sup> Das Integralverhältnis dieser Signale von 4:1 bestätigt die Befunde der  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie. Auch hier kann ein 1:1 Mischungsverhältnis von Silber(I)-salz des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  Anions und Triphenylphosphanoxid bestimmt werden.

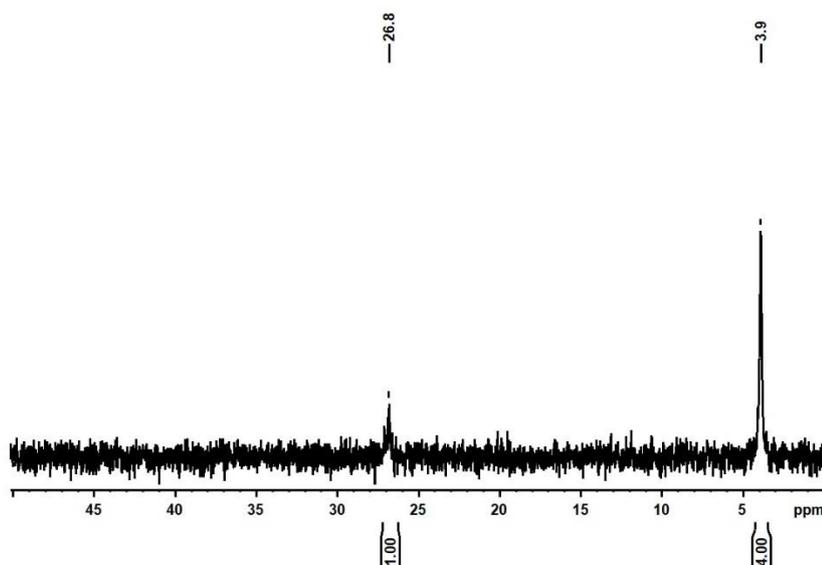


Abbildung 67  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .

Das ebenfalls aufgenommene  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum, das in **Abbildung 68** gezeigt ist, weist die Signale des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  Anions bei  $-14.1$  ppm,  $-17.0$  ppm und  $-28.8$  ppm in einem ungefähren Verhältnis von 1:10:1 auf.<sup>[30]</sup> Darüber hinaus ist jedoch als Schulter des Hauptsignals ein weiteres Signal bei  $-18.0$  ppm zu beobachten, welches dem  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anion zuzuordnen ist.<sup>[10]</sup> Es wäre denkbar, dass dieses während der Elektrolyse als ein weiteres Nebenprodukt entstanden ist. Demzufolge müsste das Anlegen einer elektrischen Spannung zu einer Substitution der Ammoniogruppe durch ein Fluoridion führen. Alternativ wäre es möglich, dass das  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  bereits aus der Synthese des eingesetzten Eduktes stammt, bei der es durch Abspaltung der  $\text{NH}_3$ -Gruppe und anschließende Perfluorierung des  $\text{B}_{12}$ -Gerüsts gebildet wird, und durch eine anschließende Aufarbeitung abgetrennt werden muss.<sup>[30]</sup> Da es im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum des Eduktes jedoch keinen Hinweis auf eine Verunreinigung mit  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Ionen gab, scheint es wahrscheinlicher, dass es neu entstanden ist.

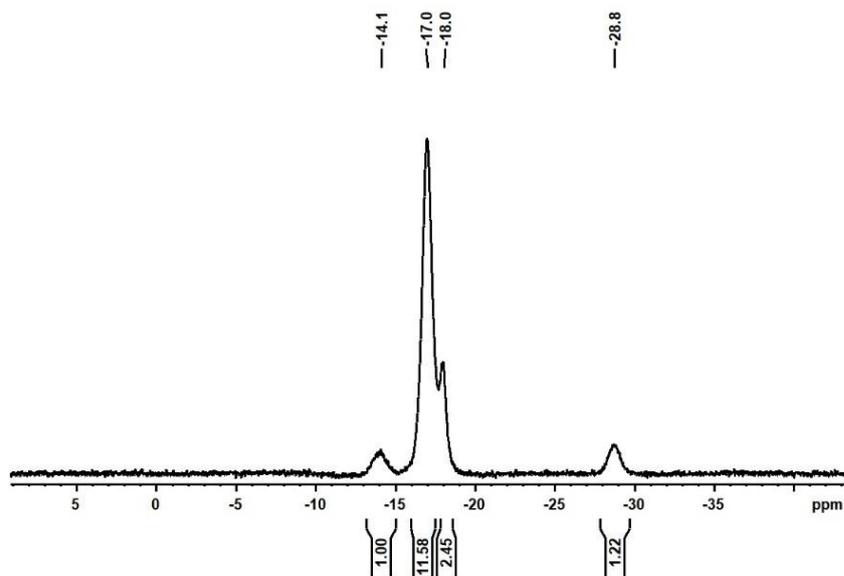


Abbildung 68  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (128.37 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .

Auch das vom Reaktionsprodukt aufgenommene  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum (Abbildung 69) zeigt mit einem Signal bei ca.  $-269.4$  ppm einen deutlichen Anteil von  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  im Produktgemisch.<sup>[10]</sup> Dem  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  Anion können die Signale bei  $-260.6$  ppm und  $-264.2$  ppm zugeordnet werden, die ein annäherndes Verhältnis von 1:10 aufweisen. Wird das Integralverhältnis der Signale des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  sowie des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  betrachtet, so ergibt sich ein Anteil von ca. 15 % des Nebenproduktes in der Probe. Darüber hinaus zeigt das Spektrum ein sehr intensitätsschwaches Signal bei  $-152.0$  ppm, das dem  $[\text{BF}_4]^-$  Anion zugeordnet werden kann.<sup>[137]</sup> Da dieses Signal jedoch nur auf einen Wert von 0.04 integriert, kann es ungeachtet bleiben.

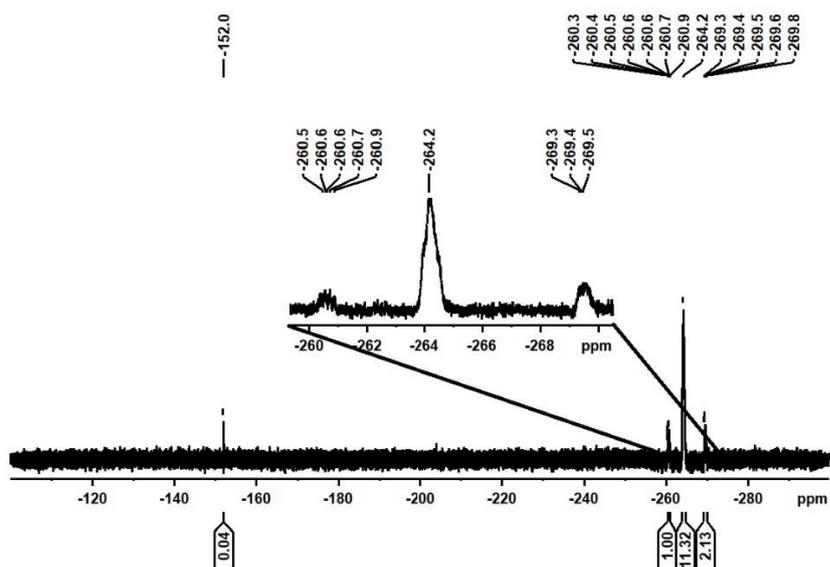
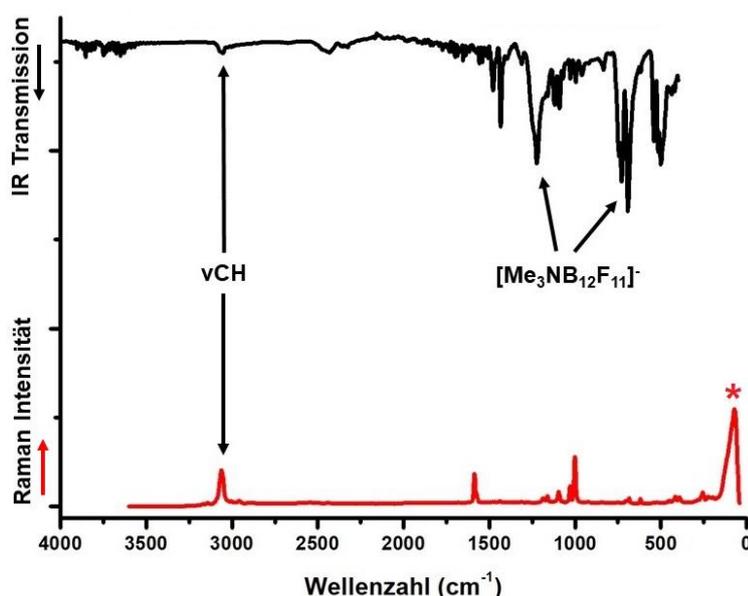


Abbildung 69  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum (376.50 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .

Die IR- und Ramanspektren des Reaktionsproduktes sind in **Abbildung 70** dargestellt. Da nach aktuellem Stand des Wissens keinerlei schwingungsspektroskopische Daten bezüglich des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  Anions literaturbekannt sind, wurde zu deren Auswertung ein IR-Spektrum des Eduktes  $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  gemessen (Anhang **Abbildung 151**). Dieses zeigt drei sehr intensive Schwingungsbanden bei  $1218\text{ cm}^{-1}$ ,  $730\text{ cm}^{-1}$  und  $684\text{ cm}^{-1}$ , welche auch im aktuellen IR-Spektrum bei annähernd gleichen Wellenzahlen zu beobachten sind. Vermutlich handelt es sich bei der Schwingung, die die Bande bei ca.  $1218\text{ cm}^{-1}$  erzeugt, um die BF-Valenzschwingung (analog zum  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ ).<sup>[10]</sup> Die anderen beiden Banden sind vermutlich auf BB- und BF-Deformationsschwingungen zurückzuführen. Auffällig ist, dass weder im IR-Spektrum des Eduktes, noch in dem des Produktes die aliphatischen CH-Valenzschwingungen der Methylgruppen des Anions zu beobachten sind, welche im Bereich von ca.  $2900\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten wären.<sup>[119,121]</sup> Vermutlich ist die Intensität dieser Schwingungsbanden zu schwach, um erkannt werden zu können. Bei ca.  $3050\text{ cm}^{-1}$  sind jedoch sowohl im IR-, als auch im Ramanspektrum des Produktes die CH-Valenzschwingungen der aromatischen Phenylringe zu beobachten.<sup>[120,121]</sup> Außerdem zeigt das Ramanspektrum eine intensive Schwingungsbande bei  $1002\text{ cm}^{-1}$ , die wie bei den zuvor diskutierten Verbindungen auf monosubstituierte Phenylgruppen hindeuten.



**Abbildung 70** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

Das Reaktionsprodukt wurde zusätzlich zu den spektroskopischen Verfahren auch mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Das im positiven Modus gemessene Spektrum

(Abbildung 71) zeigt drei Signale bei  $m/z \approx 301$ , 580 und 632, wovon die ersten beiden Natriumaddukten des Nebenproduktes Triphenylphosphanoxid ( $m/z \approx 301$ :  $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ;  $m/z \approx 580$ :  $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ) und letzteres dem  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation zugeordnet werden können. Wie zuvor bei dem Silber(I)-salz des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions gibt das Spektrum keinen Hinweis auf das Vorhandensein eines  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  Kations, welches ein Signal bei  $m/z \approx 1157$  erzeugen sollte. Daher muss auch in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass während der Elektrosprayionisation die Abspaltung von zwei Triphenylphosphanliganden erfolgt.<sup>[153]</sup>

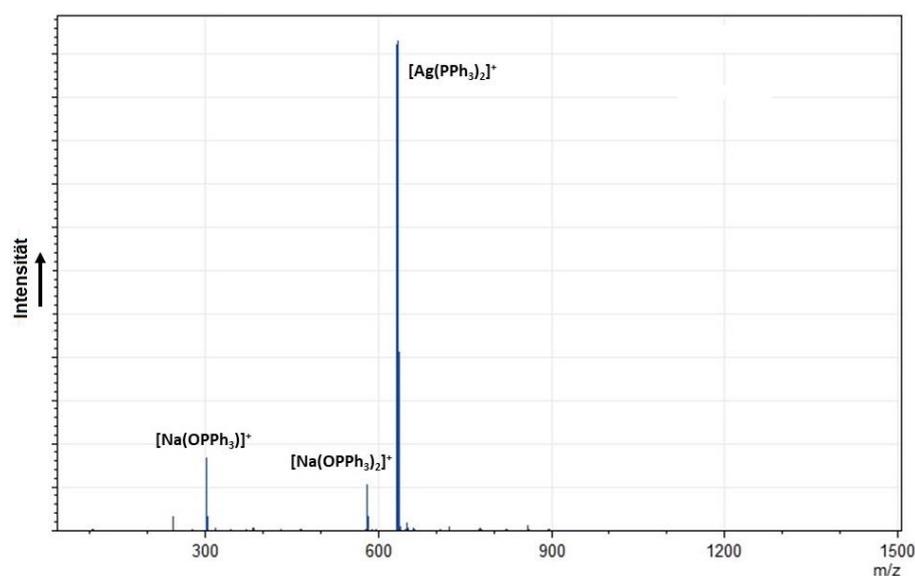
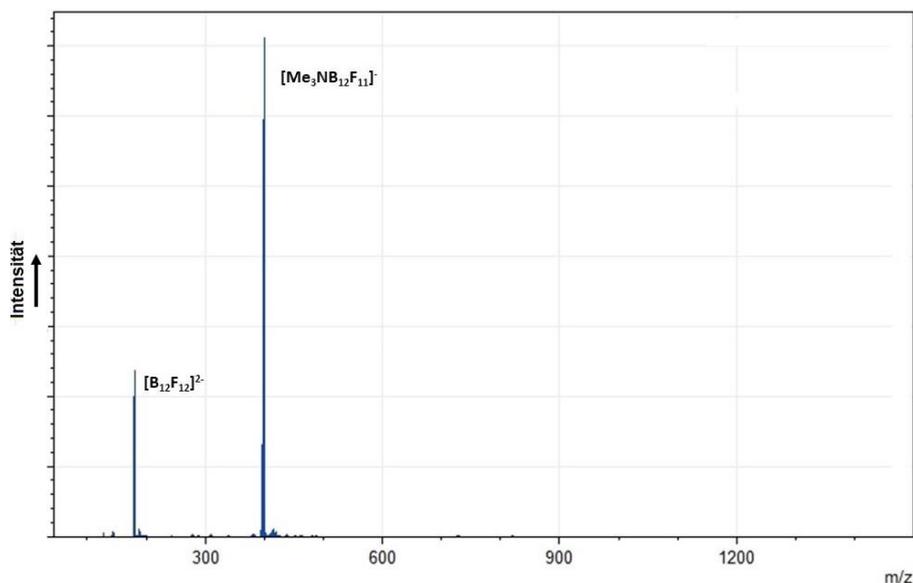


Abbildung 71 ESI-MS Spektrum (positiv Modus) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .

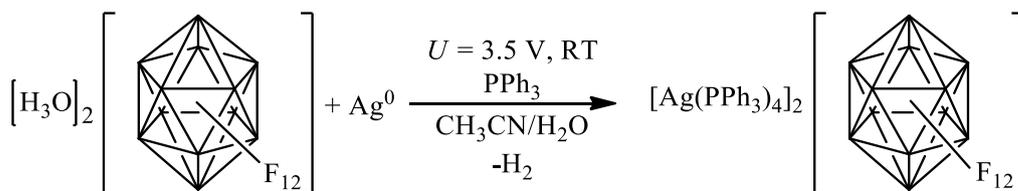
Das im negativen Modus aufgenommene ESI-Massenspektrum (Abbildung 72) weist zwei intensive Signale bei  $m/z \approx 178$  bzw. 379 auf, die den *closo*-Dodekaboraten  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  und  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  zugeordnet werden können. Grundsätzlich spiegeln die Massenspektren also die Erkenntnisse der NMR Spektroskopie wider. Das Produkt liegt nicht als reine Verbindung vor, sondern als Gemisch aus dem gewünschten  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  und den Nebenprodukten Triphenylphosphanoxid und einem Salz des Dodekafluoro-*closo*-dodekaborates. Während Triphenylphosphanoxid sehr leicht durch Oxidation von Triphenylphosphan an sauerstoffhaltiger Atmosphäre gebildet wird, so ist das Entstehen des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Dianions unklar. Wie oben bereits erwähnt, wäre es möglich, dass bereits das eingesetzte Edukt einen gewissen Anteil dieses Nebenproduktes enthielt, welches möglicherweise via NMR Spektroskopie nicht erkannt werden konnte. Aus diesem Grund wurde von dem eingesetzten Kaliumsalz des  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  Anions ebenfalls ein ESI-Massenspektrum aufgenommen (Anhang

**Abbildung 153).** Dieses weist jedoch nur ein intensives Signal bei  $m/z = 398$  auf, welches dem  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  zugeordnet werden kann. Es muss also davon ausgegangen werden, dass das  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  während der Elektrolyse gebildet worden ist. Hierzu muss die Ammonio-Gruppe des Anions abgespalten und durch ein Fluoridion substituiert worden sein. Es ist jedoch nicht abschließend zu klären, aus welcher Quelle dieses Fluoridion stammte.



**Abbildung 72** ESI-MS Spektrum (negativ Modus) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .

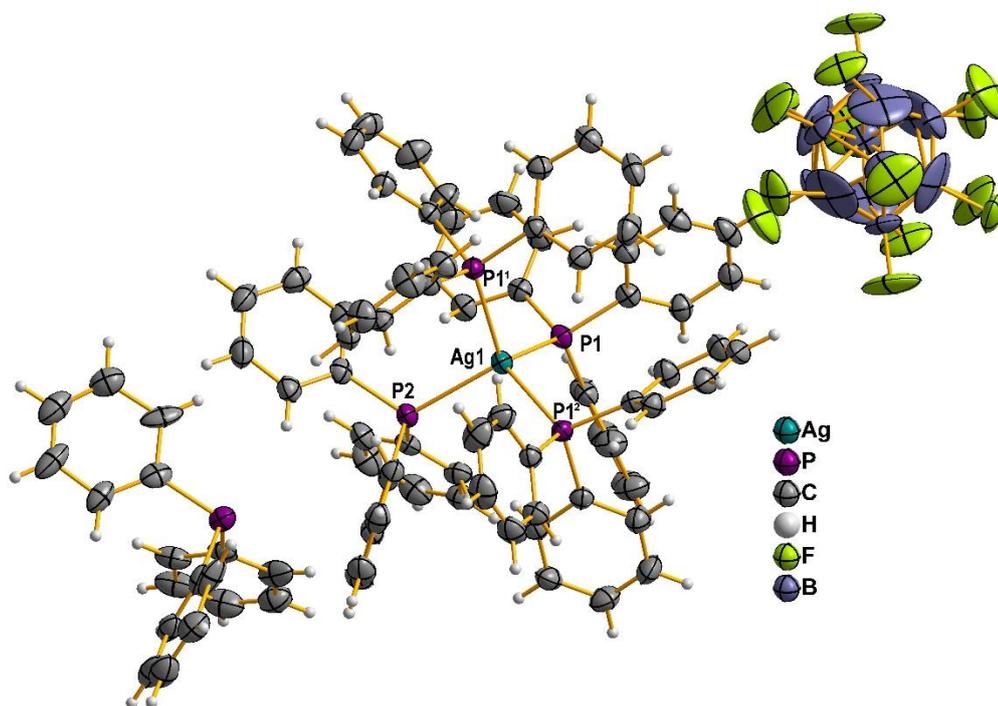
#### 4.1.2.3 $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$



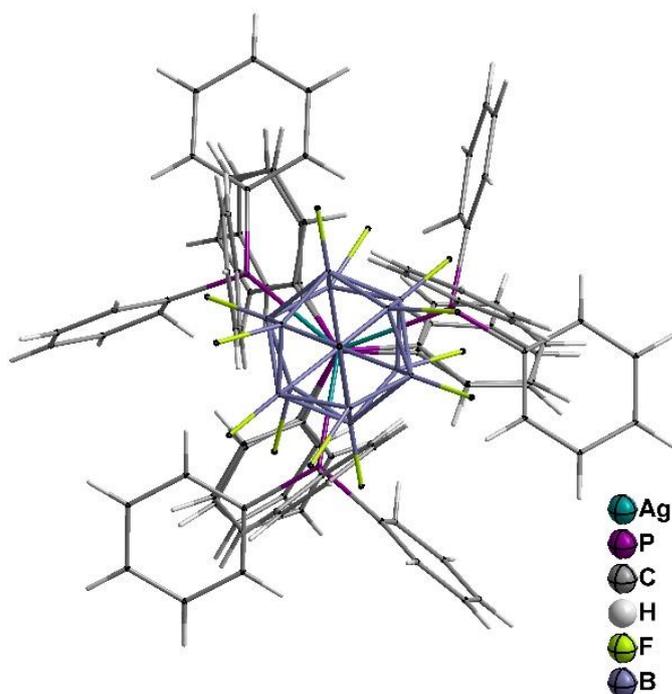
**Schema 27**

Die elektrochemische Synthese des Silber(I)-triphenylphosphanadduktsalzes des Dodekafluoro-*closo*-dodekaborates erfolgte analog zu den vorherigen Verbindungen. Während der Elektrolyse konnte hierbei eine nur sehr leichte Feststoffbildung an der Anode, jedoch eine sehr starke Gasentwicklung auf Seiten der Kathode beobachtet werden. Nachdem die Reaktion beendet worden war, wurde das Reaktionsgefäß über Nacht offen an der Luft belassen, wobei sich durch isothermes Verdampfen des Lösungsmittels Einkristalle an der Gefäßwand ausbildeten. Diese wurden für eine röntgenographische Untersuchung isoliert. **Abbildung 73** zeigt einen Ausschnitt aus der dabei erhaltenen Kristallstruktur.

Die Verbindung  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$  kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  und besitzt mit  $15517.3(6) \text{ \AA}^3$  ein sehr großes Zellvolumen. Wie für die hochsymmetrische Raumgruppe typisch, sind die Kantenlängen einheitlich und betragen  $2494.24(3) \text{ pm}$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{PPh})]^+$  Kation, ein  $[\text{B}_3\text{F}_3]$  - sowie ein  $[\text{PPh}]$  Fragment. Das in das Kristallsystem eingebaute freie Triphenylphosphanmolekül weist mit Besetzungswahrscheinlichkeiten von 65 % bzw. 35 % eine Fehlordnung auf. Darüber hinaus sind ein Teil der Fluoratome des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anions fehlgeordnet, wobei die Besetzungswahrscheinlichkeiten bei 80 % bzw. 20 % liegen. Besonders hervorzuheben ist die hohe Symmetrie der Kristallstruktur, was durch die Betrachtung der entsprechenden Drehachsen verdeutlicht werden kann (**Abbildung 74**). So fällt die fünfzählige Drehachse des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anions mit den dreizähligen Drehachsen von sowohl dem  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  Kation als auch dem freien Triphenylphosphanmolekül zusammen, was zwangsweise dazu führt, dass das  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anion in der Raumgruppe nicht ohne Fehlordnung beschrieben werden kann.



**Abbildung 73** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnungen der Fluoratome des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anions sowie des freien Triphenylphosphanmoleküls sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.



**Abbildung 74** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$  im Stäbchenmodell, mit Blick entlang der  $C_3$ - und  $C_5$ -Drehachsen.

Die Koordinationsumgebung des Silber(I) im  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$  ist der des zuvor beschriebenen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salzes ähnlich (vergleiche **Abbildung 60**). Der verzerrte Tetraeder wird in diesem Fall jedoch hauptsächlich durch Symmetrie erzeugt. Die Abstände des Silberatoms zu den Phosphoratomen der Triphenylphosphanliganden liegen mit 258.60(14) pm (Ag1-P2) bis 260.45(8) pm (Ag1-P1) aber im gleichen Bereich. Auch die Bindungswinkel (P-Ag-P-Winkel) weichen mit  $108.712(19)^\circ$  (P2-Ag1-P1) bzw.  $110.220(18)^\circ$  zwischen den durch Symmetrie erzeugten Phosphoratomen (P1-Ag1-P1<sup>2</sup>) nur sehr leicht vom idealen Tetraederwinkel ab.

Das im Anschluss an die Röntgenstrukturanalyse durch Entfernen des Lösungsmittels erhaltene, amorphe Reaktionsprodukt wurde mittels NMR Spektroskopie untersucht. Das hierbei erhaltene  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 75** gezeigt. Dieses weist neben den Signalen des Triphenylphosphans bei 7.43 ppm, 7.35 ppm und 7.27 ppm, im Gegensatz zur stöchiometrischen Zusammensetzung der Einkristalle, auch Signale des Triphenylphosphanoxids bei 7.65 ppm und 7.55 ppm auf. Das Integralverhältnis dieser Signale beträgt etwa 5:1, was bedeutet, dass in dem farblosen Rückstand pro  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  Kation annähernd ein Triphenylphosphanoxidmolekül vorlag. Der Grund für einen solch hohen Anteil des Nebenproduktes ist in einer fehlenden Aufarbeitung zu finden. Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchsdurchführungen wurde das

Reaktionsprodukt nicht durch Waschen mit *n*-Hexan und Diethylether aufgereinigt, was der Entfernung des Oxids und überschüssigen Triphenylphosphans dient.

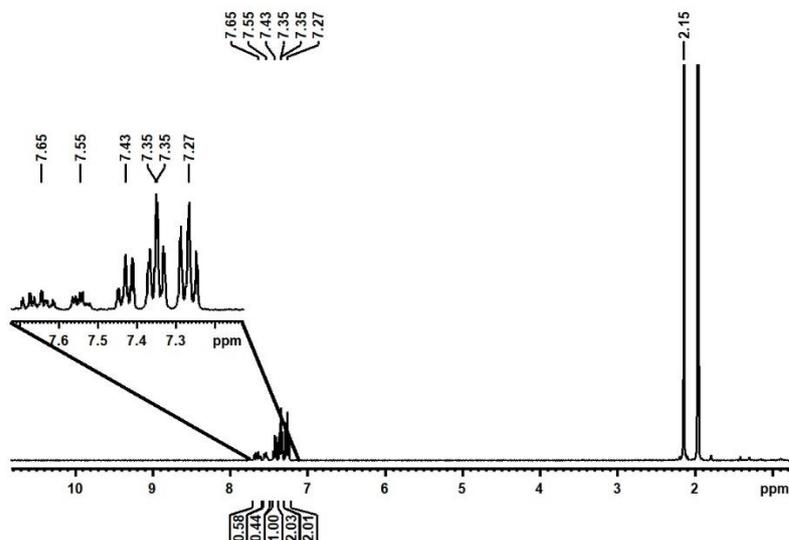
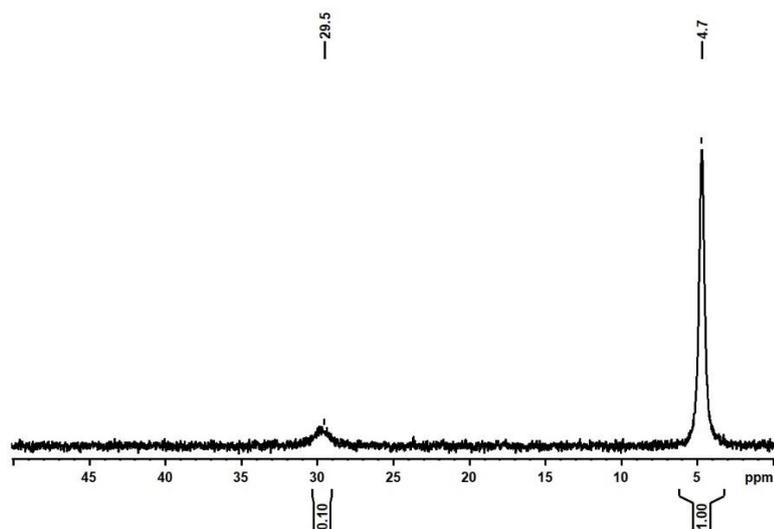


Abbildung 75 <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>CN) von [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>]·2PPh<sub>3</sub>.

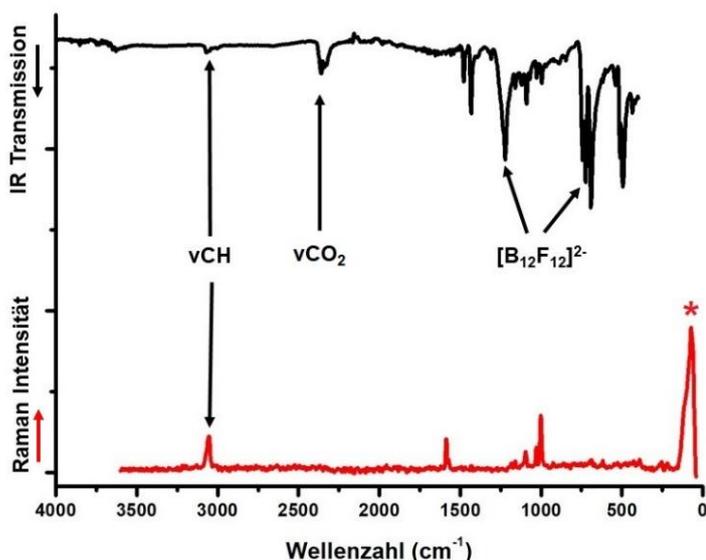
Auch das <sup>31</sup>P-NMR Spektrum (**Abbildung 76**) zeigt neben dem Signal des Triphenylphosphans bei 4.7 ppm auch ein breites Signal bei 29.5 ppm, welches dem Triphenylphosphanoxid zugeordnet werden kann.<sup>[135]</sup> Das Integralverhältnis dieser Signale ist 1:0.1, was einen Anteil von ca. einem halben Triphenylphosphanoxidmolekül pro [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> Kation wiedergibt. Dies ist nicht im Einklang mit den Beobachtungen der <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie, bei der ein 1:1 Verhältnis dieser beiden Verbindungen ermittelt werden konnte. Eine mögliche Ursache dieser Diskrepanz ist die Breite des <sup>31</sup>P-NMR Signals, die mit einer Halbwertsbreite von ca. 280 Hz auf eine schnelle Austauschreaktion in Lösung hindeutet. Darüber hinaus ist das Signal im Vergleich zu denen in vorherigen Versuchen (vergleiche **Abbildung 67**) leicht ins Tieffeld verschoben. Gemäß Maciel et al.<sup>[135]</sup> ist die <sup>31</sup>P-NMR Verschiebung von Triphenylphosphanoxid stark vom Lösungsmittel abhängig. Während in 1,4-Dioxan eine chemische Verschiebung von 24.8 ppm bestimmt werden konnte, so betrug diese in Schwefelsäure bereits 59.8 ppm. Es wäre also denkbar, dass in dem hier vorliegenden Reaktionsgemisch zusätzlich zu dem kationischen Silber(I)-komplex auch noch Hydroniumionen vorlagen, die einen Teil des Triphenylphosphanoxids protoniert und so einen Einfluss auf das <sup>31</sup>P-NMR Signal ausgeübt haben.



**Abbildung 76**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ .

Das Reaktionsprodukt wurde weiterhin mittels  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie untersucht. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum wies lediglich ein Signal bei  $-18.0$  ppm auf, welches dem  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anion zuzuordnen ist.<sup>[10]</sup> Das Spektrum ist daher dem des Kuper(I)-analogons (vergleiche **Abbildung 39 A**) gleich und wird nicht zusätzlich gezeigt. Dasselbe gilt auch für das erhaltene  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum, welches mit einem Multiplett bei  $-269.5$  ppm die Anwesenheit des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  im Reaktionsprodukt belegt (**Abbildung 39 B**).<sup>[10]</sup>

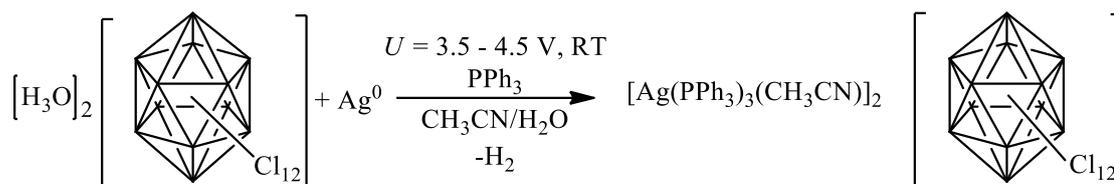
Zur weiteren Charakterisierung wurde das Reaktionsprodukt schwingungsspektroskopisch untersucht. Die dabei erhaltenen IR- und Ramanspektren sind in **Abbildung 77** dargestellt. Analog zu vorherigen Verbindungen zeigen die Spektren sehr schwache CH-Valenzschwingungsbanden der aromatischen Phenylringe bei ca.  $3065\text{ cm}^{-1}$ . Darüber hinaus sind im IR-Spektrum die Schwingungsbanden des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anions bei  $1223\text{ cm}^{-1}$  und ca.  $730\text{ cm}^{-1}$  (Doppelbande) zu erkennen, wovon erstere vermutlich die BF-Valenzschwingung ist.<sup>[10]</sup> Auch deutlich zu beobachten ist eine starke Schwingungsbande im Ramanspektrum bei  $1005\text{ cm}^{-1}$ , die erneut auf die Anwesenheit von monosubstituierten Phenylen hindeutet.<sup>[120,121]</sup> Auffällig im IR-Spektrum ist eine Doppelbande bei  $2362\text{ cm}^{-1}$ . Diese könnte Hinweis für die Nitrilschwingung von Acetonitril sein, jedoch war in dem vom Reaktionsprodukt aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum kein Signal für dieses Lösungsmittel zu erkennen.<sup>[124,125]</sup> Möglicherweise handelt es sich bei der Schwingungsbande um atmosphärisches Kohlenstoffdioxid, dessen asymmetrische Valenzschwingung ebenfalls in diesem Wellenzahlenbereich liegt.<sup>[138]</sup>



**Abbildung 77** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70 \text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

Ein im Anschluss an die spektroskopische Untersuchung im positiven Modus aufgenommenes Elektrosprayionisationsmassenspektrum zeigte ausschließlich ein intensives Signal mit dem typischen Isotopenmuster des  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kations bei  $m/z \approx 632$ . Auch hier konnte kein Hinweis auf ein  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  Kation gefunden werden, weshalb das erhaltene Spektrum dem des zuvor beschriebenen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salzes entspricht (vergleiche **Abbildung 64**) und nicht erneut gezeigt wird.

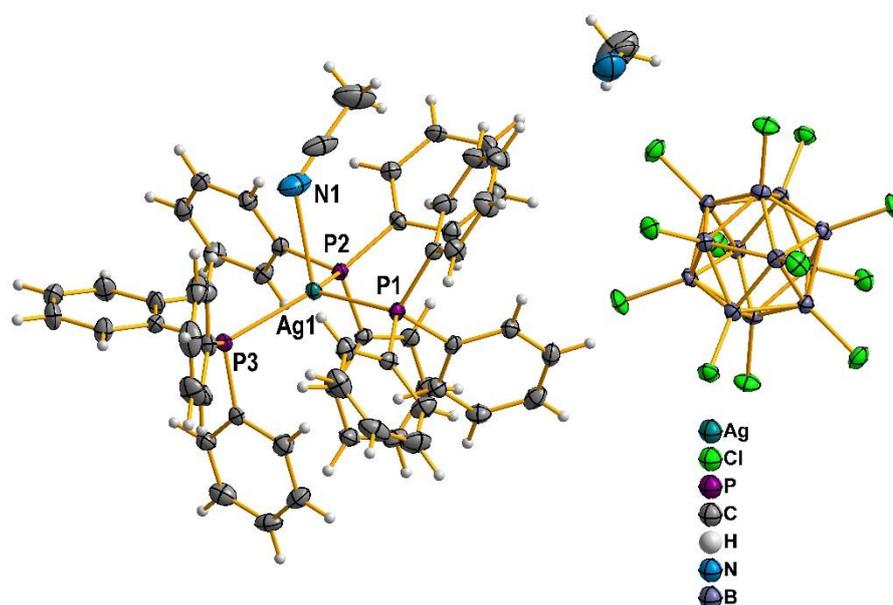
#### 4.1.2.4 $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$



**Schema 28**

Die Vorgehensweise zur Darstellung des Silber(I)-salzes des Dodekachloro-*closo*-dodekaborates war an die vorherigen Versuche angelehnt. In diesem Fall wurde die Synthese jedoch in zwei Ansätzen durchgeführt, bei denen unterschiedliche Mengen des Liganden Triphenylphosphan (acht Äquivalente im ersten bzw. vier Äquivalente im zweiten Reaktionsansatz) zugegeben wurden. In beiden Reaktionen war bei Anlegen einer konstanten elektrischen Spannung neben einer Gasentwicklung an der Kathode auch das sofortige Ausfallen eines farblosen, amorphen Feststoffes auf Seiten der Anode zu

beobachten. Nachdem die Reaktionen beendet worden waren, wurden die jeweiligen Feststoffe abfiltriert und durch Waschen aufgereinigt. Zur Erhaltung von Einkristallen für eine Röntgenstrukturanalyse wurde wenige Milligramm des Feststoffes in Acetonitril aufgenommen und zum langsamen Verdampfen des Lösungsmittels in einem offenen Gefäß belassen. Auf diese Weise konnten im Falle des ersten Ansatzes farblose Einkristalle erhalten werden, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Von dem zweiten Reaktionsansatz konnten keine Einkristalle gewonnen werden, da das Reaktionsprodukt aufgrund sehr geringer Löslichkeit stets amorph ausfiel. **Abbildung 78** zeigt daher lediglich einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur des ersten Reaktionsansatzes.



**Abbildung 78** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnung des freien Acetonitrilmoleküls ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

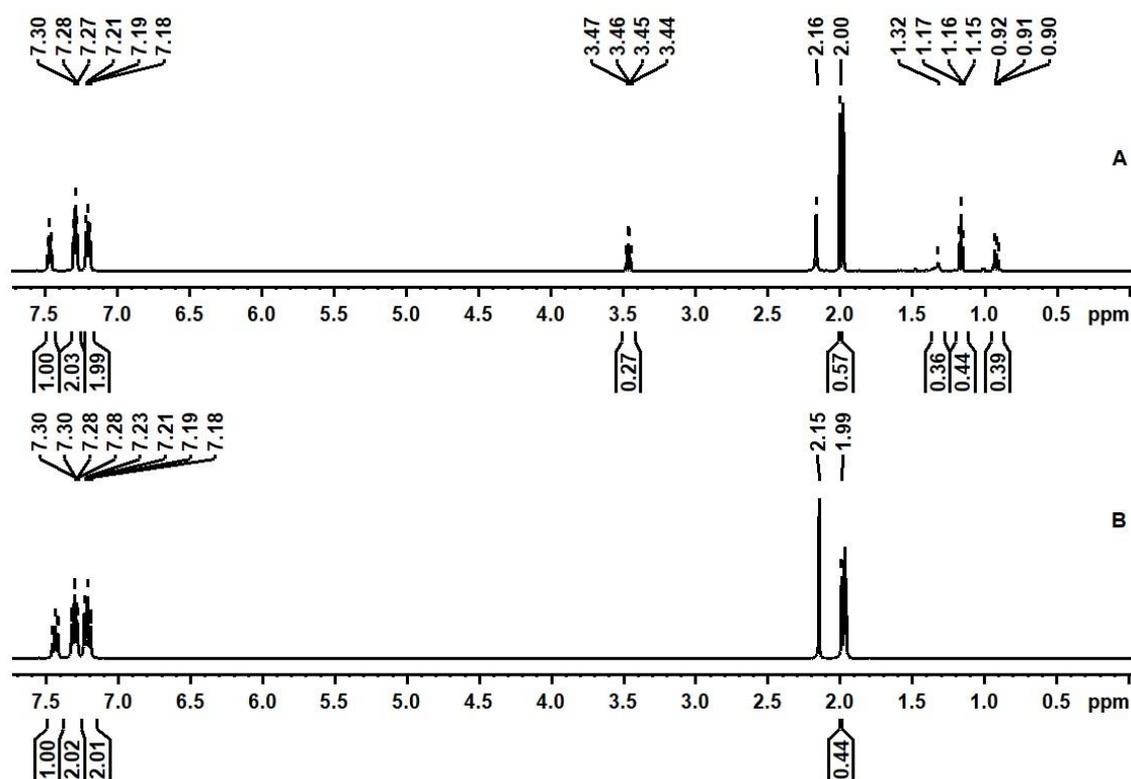
Das  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und besitzt ein Zellvolumen von  $5914.6(3) \text{ \AA}^3$ . Die Kantenlängen der Elementarzellen betragen  $a = 1056.11(3) \text{ pm}$ ,  $b = 1617.33(6) \text{ pm}$  und  $c = 3479.96(12) \text{ pm}$ . Der  $\beta$ -Winkel hat einen Wert von  $95.707(3)^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  Kation, ein  $[\text{B}_6\text{Cl}_6]^-$  Fragment sowie ein freies, fehlgeordnetes Acetonitrilmolekül.

Die Koordinationsumgebung des Silberatoms ist wie bei den zuvor beschriebenen Silber(I)-salzen verzerrt tetraedrisch. Allerdings sind in diesem Fall nur drei Triphenylphosphanliganden an das Zentralatom koordiniert. Die vierte Koordinationsstelle wird von einem Acetonitrilliganden besetzt. Die Abstände des

Silberatoms zu den Phosphoratomen liegen zwischen 249.18(8) pm (Ag1-P3) und 251.14(8) pm (Ag1-P1) und sind damit ca. 10 pm kürzer als in den zuvor beschriebenen  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  Verbindungen. Der Abstand zum Stickstoffatom ist mit 261.8(4) pm (Ag1-N1) jedoch deutlich länger. Beim Vergleich mit den entsprechenden Kupfer(I)-komplexen (vergleiche **4.1.1.1**, **4.1.1.4** und **4.1.1.5**) fällt auf, dass bei diesen der Abstand des Zentralatoms zum Stickstoffatom des Acetonitrilliganden signifikant kürzer war, als der zu den Phosphoratomen der Triphenylphosphanliganden. Dies spricht, wie oben bereits vermutet, für eine stärkere Bindung des Triphenylphosphans an ein Silber(I)-kation als es für ein Kupfer(I)-kation der Fall ist. Die Bindungswinkel zwischen zwei Phosphanliganden (P-Ag-P-Winkel) sind bezüglich des idealen Tetraederwinkels von  $109.5^\circ$  leicht aufgeweitet und liegen zwischen  $114.41(3)^\circ$  (P2-Ag1-P1) und  $120.40(3)^\circ$  (P3-Ag1-P2). Die Winkel, die das Acetonitrilmolekül miteinschließen (P-Ag-N-Winkel), sind dagegen leicht gestaucht und reichen von  $96.17(10)^\circ$  (P2-Ag1-N1) bis  $105.43(10)^\circ$  (P3-Ag1-P1). Dies ist wiederum im Einklang mit den Kupfer(I)-salzen und kann abermals auf den erhöhten sterischen Anspruch der Triphenylphosphanliganden zurückgeführt werden. Während, wie oben bereits erwähnt, eine Vielzahl von Verbindungen mit dem  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  Kation<sup>[89,111,144–148]</sup> literaturbekannt sind, so scheint bis *dato* noch keine Kristallstruktur eines Salzes des  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  Kations beschrieben worden zu sein.

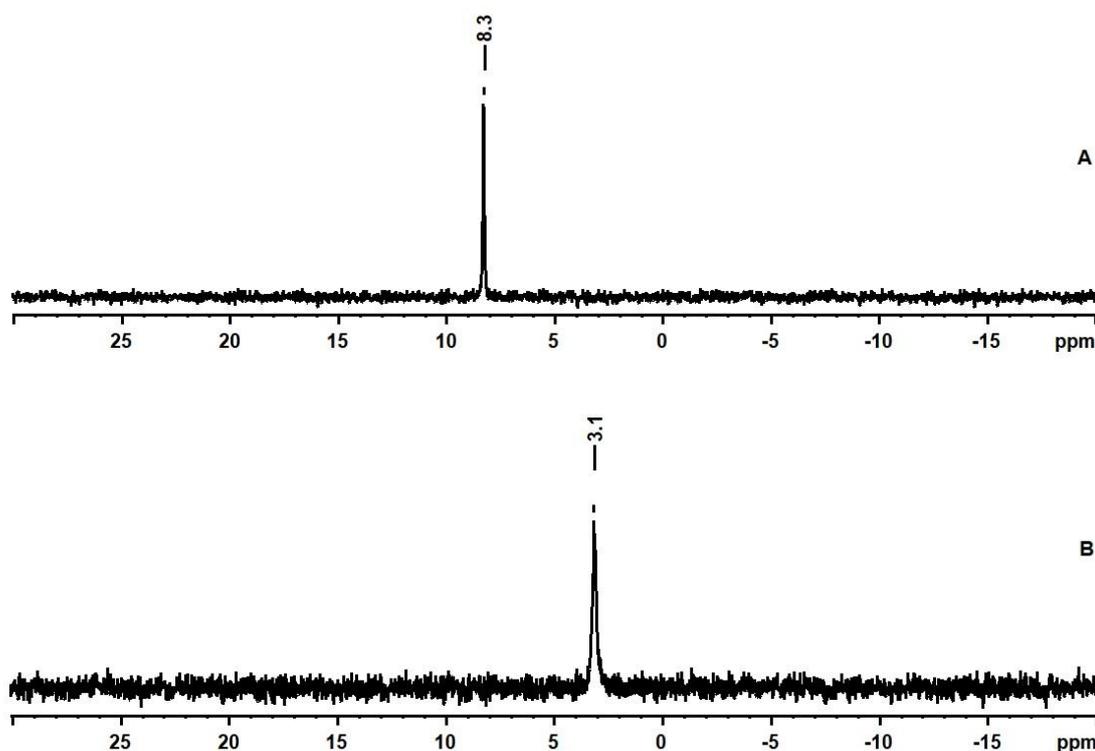
Zur weiteren Charakterisierung wurden die Reaktionsprodukte der beiden Versuchsansätze spektroskopisch untersucht. Die dabei erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren sind in **Abbildung 79** im Vergleich dargestellt. Beiden Spektren ist gemein, dass sie bei ca. 7.46 ppm, 7.28 ppm und 7.19 ppm die Signale der *para*-, *meta*- und *ortho*-H Atome der Triphenylphosphanliganden im Verhältnis 1:2:2 aufweisen. Außerdem sind in beiden keine Signale des Nebenproduktes Triphenylphosphanoxid zu beobachten. Darüber hinaus zeigen die NMR Spektren neben einem Wassersignal bei ca. 2.16 ppm auch ein Signal für nicht deuteriertes Acetonitril bei ca. 2.00 ppm, welches direkt an das Quintett des deuterierten Lösungsmittels angrenzt.<sup>[92]</sup> Im Falle des ersten Reaktionsproduktes wäre gemäß stöchiometrischer Zusammensetzung der Einkristalle, in denen pro Formeleinheit vier Acetonitril- und drei Triphenylphosphanmoleküle enthalten waren, ein Integralverhältnis der entsprechenden Signale von 4:5 erwartet worden. Stattdessen integriert das Signal des Acetonitrils lediglich auf den Wert 0.5, was einem halben Acetonitrilmolekül pro Formeleinheit entspricht. Selbst wenn kein freies Acetonitril in dem untersuchten amorphen Feststoff vorhanden war, so müssten jedoch die an das

Silber(I)-kation gebundenen Lösungsmittelmoleküle nachzuweisen sein. Da das NMR Spektrum des ersten Reaktionsproduktes (**Abbildung 79 A**) darüber hinaus noch die Signale der zur Aufreinigung verwendeten Lösungsmittel Diethylether (3.45 ppm und 1.16 ppm)<sup>[92]</sup> sowie *n*-Hexan (1.32 ppm und 0.91 ppm)<sup>[92]</sup> aufweist, muss davon ausgegangen werden, dass ein Teil des gebundenen Acetonitrils durch diese Lösungsmittel ausgetauscht wurde, wobei die Koordination von Diethylether über das Sauerstoffatom als wahrscheinlicher erachtet wird. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des zweiten Reaktionsproduktes (**Abbildung 79 B**) sind keine Signale für Diethylether oder *n*-Hexan zu beobachten. Es zeigt ausschließlich das Lösungsmittelsignal des Acetonitrils bei 1.99 ppm.<sup>[92]</sup> Da die stöchiometrische Zusammensetzung dieser Verbindung nicht mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte, könnte vermutet werden, dass dieses Lösungsmittel auf unzureichende Trocknung des Reaktionsproduktes zurückzuführen ist, wonach es sich dann um ein [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> Salz handeln müsste.



**Abbildung 79** <sup>1</sup>H-NMR Spektren (A: 600.26 MHz bzw. B: 400.13 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>CN) von A: [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN (erster Reaktionsansatz) und B: [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4-y</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>y</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] (y = 0 – 4) (zweiter Reaktionsansatz).

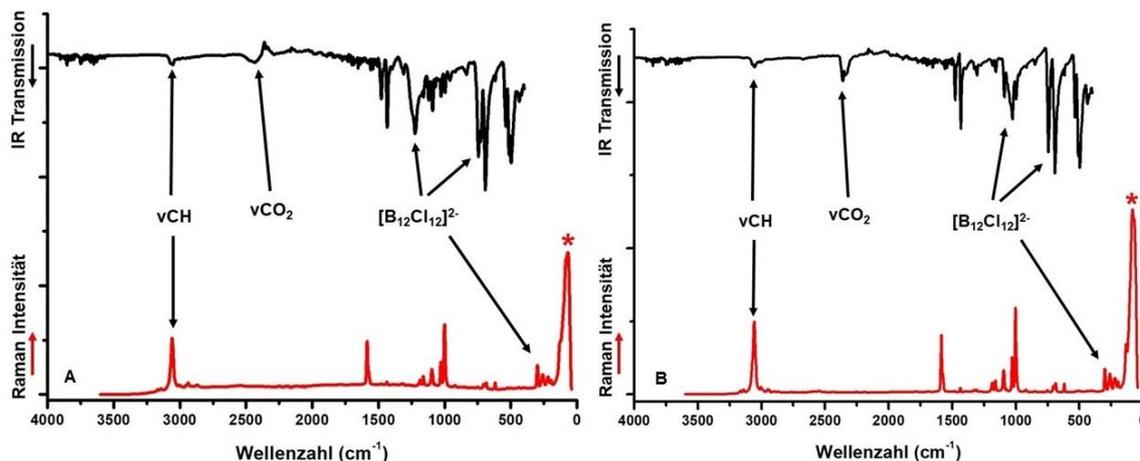
Die von beiden Reaktionsprodukten aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren sind in **Abbildung 80** gezeigt. Beide weisen lediglich ein Signal auf, wobei das des ersten Reaktionsproduktes (**Abbildung 80 A**) bei 8.3 ppm und das des zweiten Reaktionsproduktes (**Abbildung 80 B**) bei 3.1 ppm liegt. Gemäß Alyea et al.<sup>[149]</sup> ist die chemische Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR Signals von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n][\text{PF}_6]$  Salzen (mit  $n = 1 - 4$ ) abhängig von der Anzahl der an das Zentralatom koordinierten Triphenylphosphanliganden. Wie oben bereits erwähnt, erfahren demnach die Signale von Verbindungen mit geringerer Anzahl von Liganden eine stärkere Tieffeldverschiebung als Signale von Verbindungen mit höherer Ligandenanzahl (15.8 ppm ( $n = 1$ ) bis 5.6 ppm ( $n = 4$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).<sup>[149]</sup> Dies erhärtet die Vermutung, dass es sich bei dem zweiten Reaktionsprodukt um ein Salz des  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  Kations handeln muss, während im ersten Reaktionsprodukt nur drei Triphenylphosphanliganden an das Silber(I)-kation koordiniert sind. Diese Erkenntnis ist insofern unerwartet, als dass im zweiten Versuchsansatz eine geringere Ligandenkonzentration gewählt wurde und demzufolge die entgegengesetzte Zusammensetzung der Reaktionsprodukte anzunehmen war. Möglicherweise führt eine höhere Konzentration von Triphenylphosphan dazu, dass es zunächst zu einer vermehrten Oxidation des Liganden und damit zur Bildung des Nebenproduktes Triphenylphosphanoxid kommt, wodurch es nicht mehr an das Silber(I)-kation koordinieren kann.



**Abbildung 80**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von A:  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (erster Reaktionsansatz) und B:  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  ( $y = 0 - 4$ ) (zweiter Reaktionsansatz).

Die von den Reaktionsprodukten aufgenommenen  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren weisen nur ein leicht asymmetrisches Signal des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions bei  $-12.7$  ppm auf.<sup>[8,11,141]</sup> Sie sind damit dem des analogen Kupfer(I)-salzes (vergleiche **Abbildung 44**) gleich und werden daher nicht gezeigt.

Die Schwingungsspektren der Reaktionsprodukte sind in **Abbildung 81** dargestellt. Neben den typischen CH-Valenzschwingungen der aromatischen Phenylringe bei ca.  $3050\text{ cm}^{-1}$  weisen auch beide IR-Spektren Schwingungsbanden bei ca.  $2432\text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>[120,121]</sup> Diese können vermutlich den asymmetrischen Valenzschwingungen des atmosphärischen Kohlendstoffdioxids zugeordnet werden, welche die Nitrilstreckschwingungen des Acetonitrils überlagern.<sup>[124,125,138]</sup> Für das  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anion werden gemäß Literatur sowohl zwei IR- (bei ca.  $1030\text{ cm}^{-1}$  und  $530\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[8,9]</sup> als auch zwei Ramanschwingungsbanden (bei ca.  $300\text{ cm}^{-1}$  und  $130\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[8,122]</sup> erwartet. Beide IR-Spektren weisen im Bereich von  $1000\text{ cm}^{-1}$  eine breite Schwingungsbande auf, die vermutlich aus einer Überlagerung der BCl-Valenzschwingung und den CH-Deformationsschwingungen des kationischen Komplexes resultiert. Im Bereich von  $530\text{ cm}^{-1}$  zeigen beide IR-Spektren eine intensive Doppelbande, die vermutlich auch auf eine Überlagerung der Schwingungen des Anions mit denen der Triphenylphosphanliganden zurückzuführen ist. Die Ramanspektren zeigen neben der intensiven Bande bei  $1000\text{ cm}^{-1}$ , die für monosubstituierte Aromaten spricht, auch eine Schwingungsbande bei ca.  $300\text{ cm}^{-1}$  auf, welche dem  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anion zuzuordnen ist. Aufgrund des bereits erwähnten, gerätebedingten Artefakts im Bereich von  $100\text{ cm}^{-1}$ , kann in den Ramanspektren kein weiteres Signal dem Anion zugeordnet werden. Grundsätzlich kann bei dem Vergleich der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der beiden Reaktionsprodukte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.



**Abbildung 81** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von A:  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (erstes Reaktionsprodukt) und B:  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  ( $y = 0 - 4$ ) (zweites Reaktionsprodukt). Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70 \text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

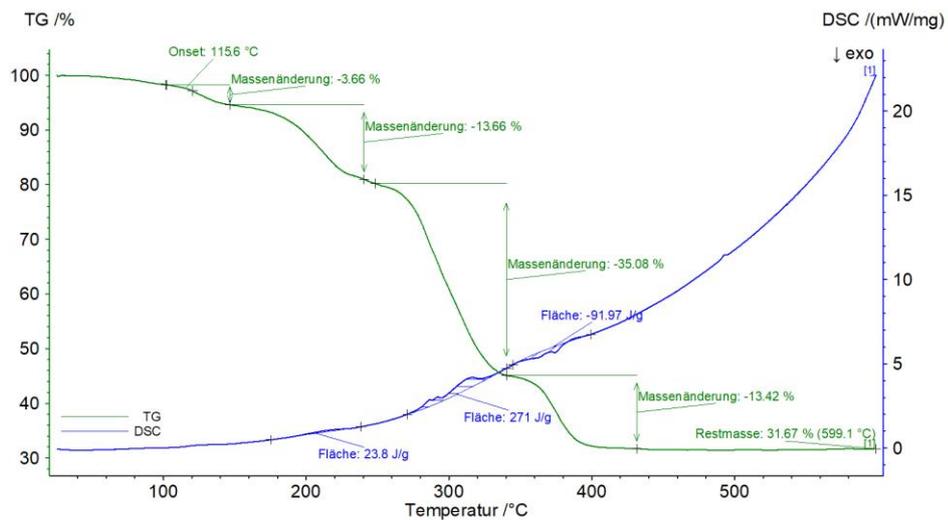
Die beiden Reaktionsprodukte wurden zusätzlich mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die im positiven Modus aufgenommenen Spektren weisen nur ein Signal bei einem Masse zu Ladungsverhältnis von ca. 632 auf. Dies ist dem  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation zuzuordnen, was mit den zuvor diskutierten Massenspektren der Silber(I)-salze im Einklang ist. Auch hier muss davon ausgegangen werden, dass während der Elektrosprayionisation die Abspaltung von einem bzw. zwei Triphenylphosphanliganden erfolgt, sodass lediglich das  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation detektiert werden kann. Da die hier erhaltenen Massenspektren dem des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salzes entsprechen (vergleiche **Abbildung 64**), werden sie nicht gezeigt.

Das Reaktionsprodukt des ersten Versuchsansatzes wurde mittels Elementaranalyse untersucht, deren Ergebnisse in **Tabelle 7** im Vergleich mit berechneten Werten aufgeführt sind. Es zeigt sich, dass die erhaltenen Werte der stöchiometrischen Zusammensetzung  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  sehr nahekommen, jedoch wurde ein deutlich erhöhter Stickstoffgehalt bestimmt. Werden wie bei der stöchiometrischen Zusammensetzung der Einkristalle zwei freie Acetonitrilmoleküle mit eingerechnet, so steigt zwar der berechnete Stickstoffgehalt, aber Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt weichen stärker von den gemessenen Werten ab. Möglicherweise kam es zur Freisetzung eines anderen Gases wie beispielsweise Phosphan, welches von dem Detektor als Stickstoff identifiziert wurde.

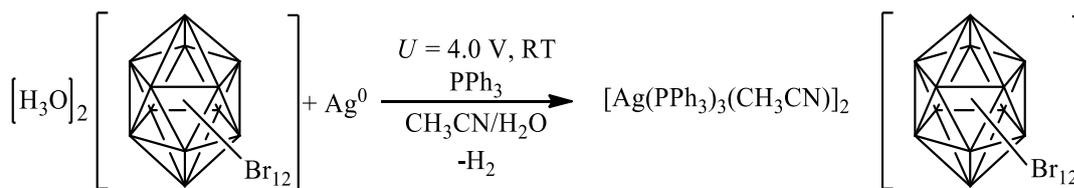
**Tabelle 7** Ergebnisse der Elementaranalyse des erhaltenen  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  im Vergleich mit theoretischen Berechnungen der Atomgehalte.

Atom	Berechnet für $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2$ $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ [%]	Berechnet für $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})]_2$ $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ [%]	Gemessen (Mittelwert aus drei Bestimmungen) [%]
H	3.99	5.23	4.30
C	55.43	50.94	57.43
N	1.15	2.42	4.30

Das Reaktionsprodukt des ersten Versuchsansatzes wurde darüber hinaus mittels DSC und TGA thermisch analysiert (**Abbildung 82**). Ein erster Massenverlust von 3.66 % ist ab ca. 116 °C zu beobachten. Unter der Annahme, dass die stöchiometrische Zusammensetzung der Einkristalle auf das gesamte Reaktionsprodukt übertragbar wäre, dann würde dieser erste Massenverlust auf das Verdampfen der zwei freien Acetonitrilmoleküle zurückzuführen sein. Da gemäß  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie auch die Lösungsmittel Diethylether und *n*-Hexan im Reaktionsprodukt enthalten waren, kann vermutet werden, dass in diesem Temperaturbereich eine Mischung dieser drei Verbindungen entweicht. Ein zweiter Massenverlust ist ab ca. 145 °C zu erkennen, welcher bei ca. 250 °C endet. Ausgehend von der Molaren Masse der Einkristalle könnte der Verlust von 13.66 % auf das Verdampfen von sowohl einem Acetonitril- als auch einem Triphenylphosphanmolekül zurückzuführen sein, jedoch beträgt die Siedetemperatur von Triphenylphosphan 377 °C, was gegen diese Vermutung spricht.<sup>[130]</sup> Bei dem dritten Massenverlust, der bei ca. 250 °C beginnt und bei ca. 340 °C endet, ist anzunehmen, dass ein Teil des übrigen Triphenylphosphans in die Gasphase übertritt, bis es in einem vierten Massenverlust zwischen ca. 350 und 390 °C gänzlich entweicht. Begleitet werden die drei ersten Massenänderungen von je einem endothermen Signal, der vierte und letzte Massenverlust hingegen verläuft exotherm. Es wäre denkbar, dass bei diesem zunächst die Bildung von Triphenylphosphanoxid erfolgt, bevor dieses schließlich verdampft. Alternativ könnte es durch Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff zur Bildung von Silberoxiden kommen, wie es bereits für das analoge  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salz vermutet wurde (vergleiche **Abbildung 65**). Jedoch ist hier keine Massenzunahme zu beobachten, was möglicherweise durch das gleichzeitige Verdampfen von Triphenylphosphan begründet werden könnte.



**Abbildung 82** DSC Kurve (blau) und TGA Kurve (grün) (Scan Rate 4K/min) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .

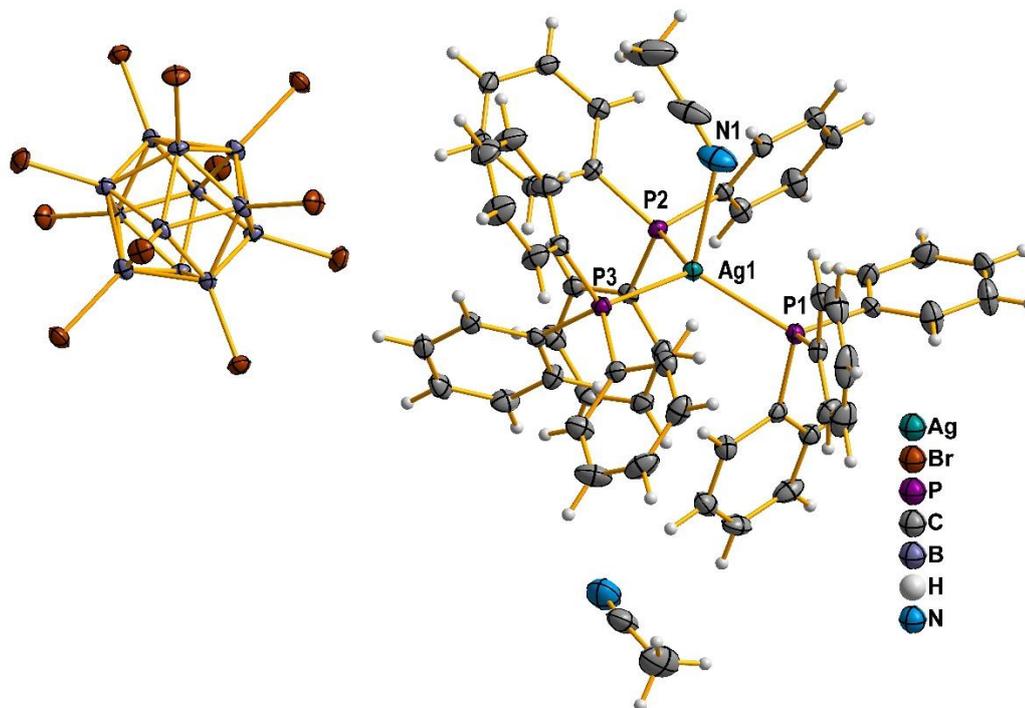
4.1.2.5  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 

Schema 29

Die Darstellung des Silber(I)-salzes des Dodekabromo-*closo*-dodecaborates erfolgte wie zuvor bei dem analogen Salz des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions in zwei Versuchsansätzen, wobei im ersten vier und im zweiten acht Äquivalente des Liganden Triphenylphosphan zugegeben wurden. Im ersten Reaktionsansatz kam es beim Anlegen einer konstanten elektrischen Spannung zum sofortigen Ausfallen eines farblosen Feststoffes sowie im weiteren Verlauf zur Bildung farbloser Nadeln an der Anodenoberfläche. Diese wurden zwar isoliert, waren aber nicht für eine röntgenographische Untersuchung geeignet. Im zweiten Reaktionsansatz konnte die Bildung von Nadeln an der Elektrodenoberfläche nicht beobachtet werden, allerdings führte auch hier das Anlegen eines Potentials zur sofortigen Bildung eines farblosen Feststoffes. Die jeweiligen Reaktionsprodukte wurden im Anschluss an die Elektrolyse abfiltriert und aufgereinigt. Wie sich zeigte, besaßen die erhaltenen Feststoffe in Acetonitril eine äußerst geringe Löslichkeit. Aus diesem Grund wurde zur Erhaltung von Einkristallen von beiden Reaktionsprodukten eine gesättigte Lösung hergestellt, deren Lösungsmittel durch Diffusion langsam entfernt wurde. Auf diese Weise konnten farblose Einkristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Wie anhand von diversen röntgenographischen Vormessungen erkannt werden konnte, handelte es sich bei den aus Lösung kristallisierten Einkristallen beider Reaktionsprodukte um die gleiche Verbindung. **Abbildung 83** zeigt einen Ausschnitt aus der erhaltenen Kristallstruktur.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und besitzt ein Zellvolumen von  $5946.2(2) \text{ \AA}^3$ . Die Kantenlängen der Elementarzelle betragen  $a = 1055.25(2) \text{ pm}$ ,  $b = 1634.44(4) \text{ pm}$  und  $c = 3463.26(7) \text{ pm}$ . Der vom rechten Winkel abweichende  $\beta$ -Winkel hat einen Wert von  $95.454(2)^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhalten ein  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  Kation,  $[\text{B}_6\text{Br}_6]$  Fragment sowie ein freies Acetonitrilmolekül, dessen endständiges Kohlenstoffatom eine Fehlordnung aufweist. Sowohl die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung als auch die bestimmten Zellparameter sind denen des zuvor beschriebenen Salzes des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions sehr

ähnlich (vergleiche **Abbildung 78**). Beide Verbindungen kristallisieren in der gleichen Raumgruppe und das Zellvolumen der hier erhaltenen Einkristalle ist lediglich ca.  $30 \text{ \AA}^3$  größer.

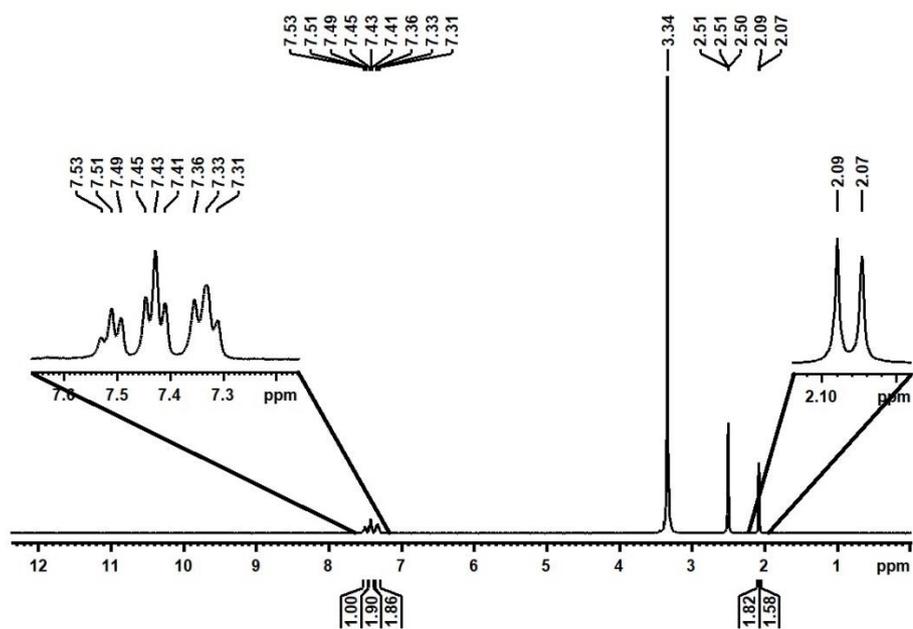


**Abbildung 83** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnung des freien Acetonitrilmoleküls ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Auch die Koordinationsumgebung des Silber(I)-kations ist der des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Analogons ähnlich (vergleiche **Abbildung 60**). Die Abstände des Silberatoms zu den Phosphoratomen der Triphenylphosphanliganden liegen zwischen 247.16(8) pm (Ag1-P1) und 249.44(8) pm (Ag1-P3) und sind damit ebenfalls deutlich kürzer als der Kontakt zu dem Stickstoffatom des Acetonitrilliganden von 258.9(3) pm (Ag1-N1). Auch in diesem Fall ergeben die Bindungswinkel um das Zentralatom eine verzerrt tetraedrische Struktur, wobei die Winkel zwischen zwei Triphenylphosphanmolekülen aufgrund deren sterischen Anspruchs mit  $114.83(3)^\circ$  (P2-Ag1-P3) bis  $119.61(3)^\circ$  (P1-Ag1-P2) im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel aufgeweitet sind. Dagegen sind die Bindungswinkel, die das Stickstoffatom des Acetonitrils einschließen, mit  $96.75(8)^\circ$  (P2-Ag1-N1) bis  $105.68(9)^\circ$  (P1-Ag1-N1) gestaucht.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Reaktionsprodukte in Acetonitril wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen in deuteriertem Dimethylsulfoxid durchgeführt. Da die NMR Spektren der beiden Reaktionsprodukte eine hohe Ähnlichkeit aufweisen,

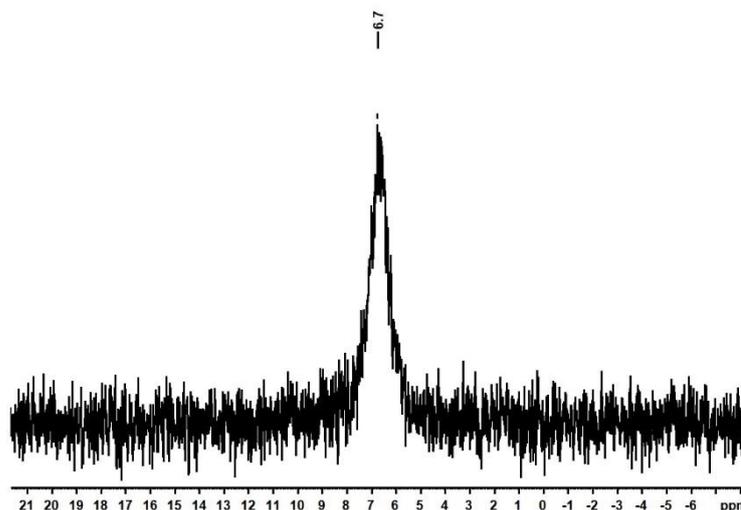
werden im Folgenden nur diejenigen des ersten Reaktionsproduktes gezeigt. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (**Abbildung 84**) weist die typischen Signale des Triphenylphosphans bei 7.51 ppm, 7.43 ppm und 7.33 ppm im Verhältnis 1:2:2 auf. Darüber hinaus sind neben einem sehr intensiven Wassersignal bei 3.34 ppm, welches auf einen hohen Wassergehalt des deuterierten Lösungsmittels schließen lässt, auch Signale der Lösungsmittel Aceton (2.09 ppm) und Acetonitril (2.07 ppm) zu beobachten.<sup>[92]</sup> Die Anwesenheit von Aceton ist auf eine Verunreinigung des NMR-Röhrchens zurückzuführen. Das Integralverhältnis der Signale des Triphenylphosphans und des Acetonitrils beträgt ca. 5:1.5, was einen annähernden Gehalt von 1.5 Acetonitrilmolekülen pro Formeleinheit wiedergibt. Gemäß stöchiometrischer Zusammensetzung der Einkristalle wären vier Lösungsmittelmoleküle pro Formeleinheit erwartet worden. Es ist anzunehmen, dass bei dem untersuchten amorphen Feststoff, der an der Luft gelagert wurde, nicht die gleiche Menge freier Lösungsmittelmoleküle enthalten war.



**Abbildung 84**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .

Das ebenfalls vom ersten Reaktionsprodukt aufgenommene  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (**Abbildung 85**) zeigt ein Signal bei 6.7 ppm. Im Falle des zweiten Reaktionsproduktes ist dieses Signal bei 7.5 ppm zu beobachten (nicht abgebildet). Im Vergleich mit den  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren der zuvor beschriebenen  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  Salze sind die hier erhaltenen Signale im tieferen Feld (vergleiche **Abbildung 62**, **Abbildung 67** und **Abbildung 76**), im Vergleich mit dem  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  Salz des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions jedoch hochfeldverschoben (vergleiche **Abbildung 80**). Wie oben bereits erwähnt, führt eine geringere Anzahl von Triphenylphosphanliganden, die an ein Silber(I)-kation

koordinieren, zu einer Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR Signals ins tiefere Feld.<sup>[149]</sup> Dass die chemische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -NMR Signale der hier untersuchten Reaktionsprodukte genau zwischen den zuvor beschrieben liegt, ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die vorherigen NMR Spektren in deuteriertem Acetonitril und nicht in Dimethylsulfoxid aufgenommen wurden.

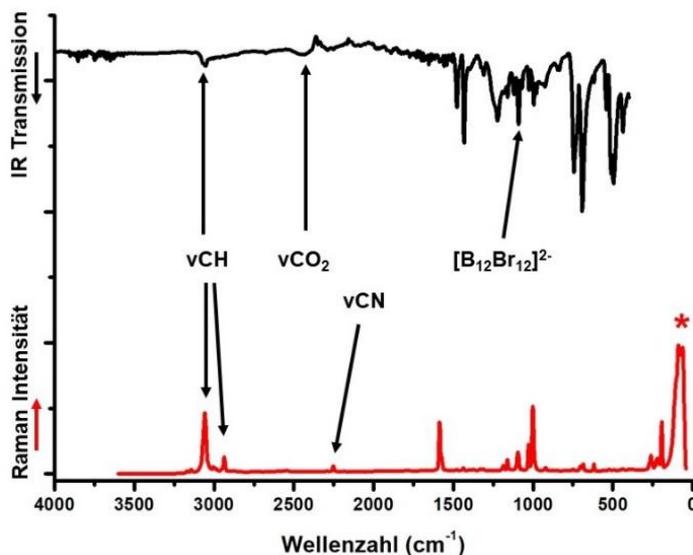


**Abbildung 85**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 298 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .

Die von beiden Reaktionsprodukten aufgenommenen  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren zeigen ausschließlich das Signal des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Anions bei  $-12.5$  ppm.<sup>[11,141]</sup> Die Spektren entsprechen damit dem des zuvor beschriebenen Kupfer(I)-salzes und werden daher nicht gezeigt (vergleiche **Abbildung 44**).

Die Schwingungsspektren des ersten Reaktionsproduktes sind in **Abbildung 86** dargestellt. Im Bereich von ca.  $3070\text{ cm}^{-1}$  ist sowohl im IR- als auch im Ramanspektrum die CH-Valenzschwingung der aromatischen Phenylringe zu beobachten.<sup>[120,121]</sup> Im Ramanspektrum ist darüber hinaus auch die aliphatische CH-Valenzschwingung der Acetonitrilmoleküle bei  $2943\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.<sup>[119,121]</sup> Während sie im IR-Spektrum vermutlich von der asymmetrischen  $\text{CO}_2$ -Valenzschwingung überlagert ist, so ist die zugehörige Nitrilstreckschwingungsbande im Ramanspektrum bei  $2264\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.<sup>[124,125,138]</sup> Gemäß Knoth et al.<sup>[9]</sup> erzeugt das Dodekabromo-*closo*-dodekaborat zwei intensive IR-Schwingungsbanden bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $980\text{ cm}^{-1}$ . Das vorliegende Spektrum zeigt bei  $1001\text{ cm}^{-1}$  eine intensitätsschwache Doppelbande, die vermutlich dem Anion zuzuordnen ist. Eine Identifikation der ramanaktiven Schwingungen des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  ist aufgrund fehlender Literaturdaten leider nicht möglich.

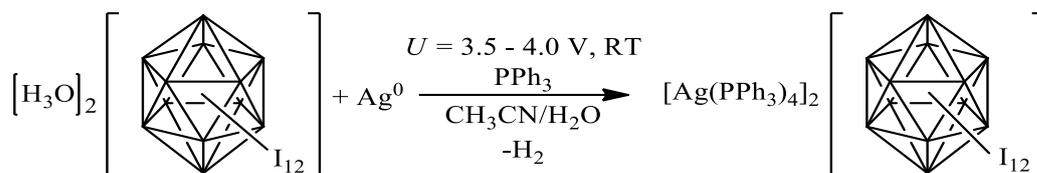
Allerdings weist eine starke Schwingungsbande bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  erneut auf monosubstituierte Aromaten hin.<sup>[120,121]</sup>



**Abbildung 86** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

Die von den beiden Reaktionsprodukten im positiven Modus aufgenommenen ESI-Massenspektren zeigen erneut nur ein Signal bei einem Masse zu Ladungsverhältnis von ca. 632. Wie bei den zuvor beschriebenen Silber(I)-salzen ist dieses Signal einem  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation zuzuordnen. Da die Spektren den zuvor erhaltenen entsprechen (vergleiche **Abbildung 64**), werden sie nicht gezeigt.

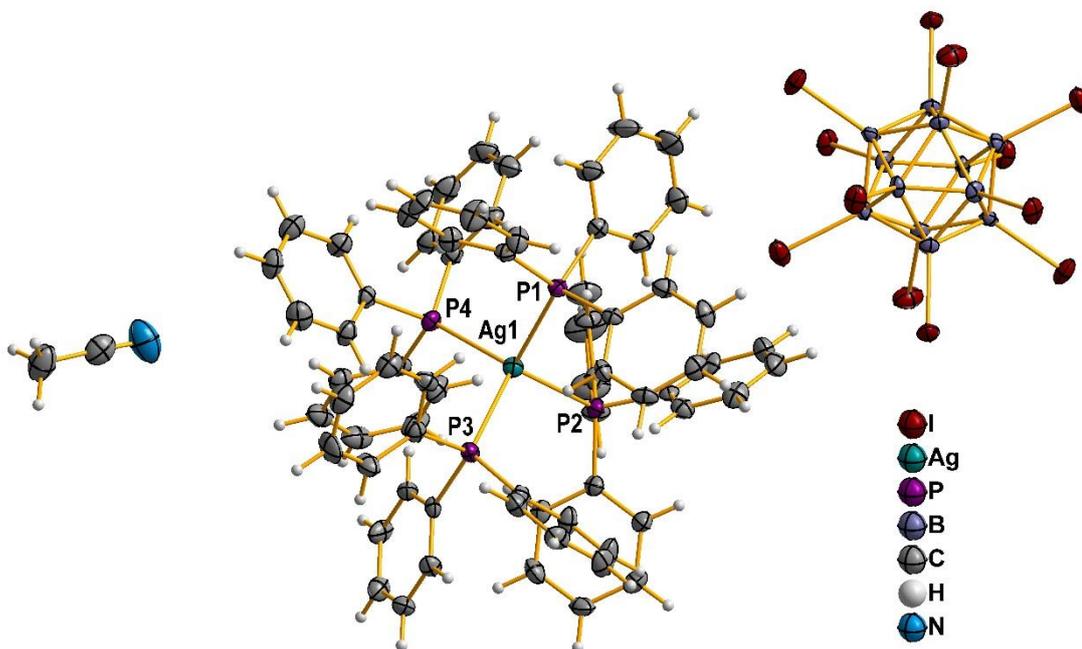
#### 4.1.2.6 $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$



**Schema 30**

Wie zuvor bei den Silber(I)-salzen der  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Anionen erfolgte die Synthese des analogen Dodekaiodo-*closo*-dodekaboratsalzes in zwei Reaktionsansätzen, bei denen im ersten vier und im zweiten acht Äquivalente des Liganden Triphenylphosphan zugegeben wurden. Bei Anlegen einer konstanten elektrischen Spannung konnte in beiden Versuchsansätzen neben einer Gasentwicklung an der Kathode auch die unmittelbare Bildung eines farblosen Feststoffes an der Anode

beobachtet werden. Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen löste sich dieser Feststoff jedoch nicht von der Anode und sank auf den Gefäßboden, sondern lagerte sich um den Silberdraht an. Dies führte dazu, dass die Anode isoliert wurde und die gemessene initiale Stromstärke innerhalb weniger Minuten von 4.0 mA auf unter 0.3 mA sank. Aus diesem Grund musste die Anode während der Elektrolyse in regelmäßigen Abständen durch Anstoßen von dem Reaktionsprodukt befreit werden, um einen durchgehenden Stromfluss zu gewährleisten. Nach Beendigung der Elektrolyse wurden die jeweiligen Reaktionsprodukte abfiltriert und gereinigt. Da die Reaktionsprodukte eine noch geringere Löslichkeit in Acetonitril als das zuvor dargestellte  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Analogon aufwiesen, wurde zur Erhaltung von Einkristallen, jeweils eine gesättigte Lösung hergestellt, deren Lösungsmittel durch Diffusion langsam entfernt wurde. Im Falle des ersten Reaktionsproduktes konnten auch auf diese Weise keine Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung erhalten werden, da der Feststoff stets amorph ausfiel. Beim zweiten Reaktionsprodukt konnten jedoch farblose Einkristalle erhalten werden, die mittels Röntgendiffraktometrie untersucht wurden. **Abbildung 87** zeigt einen Ausschnitt aus der dabei erhaltenen Kristallstruktur.



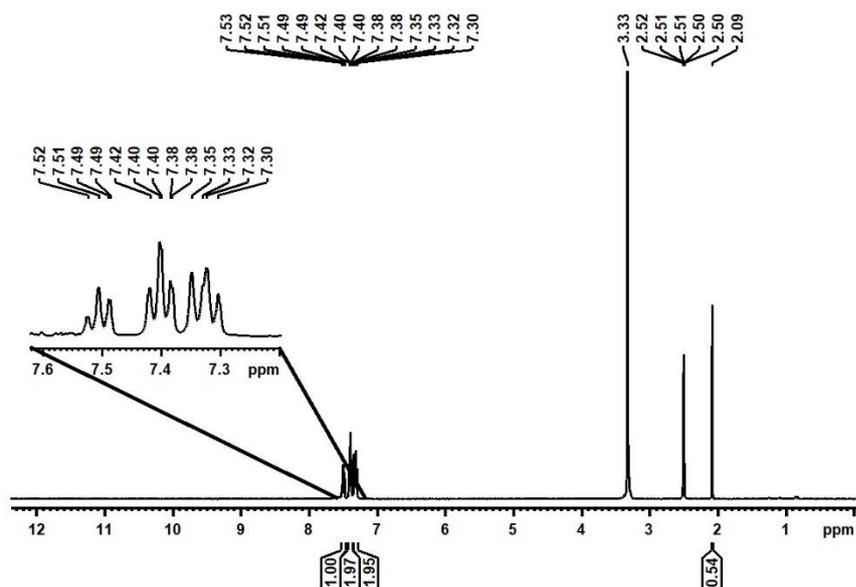
**Abbildung 87** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und besitzt ein Zellvolumen von  $3771.7(3) \text{ \AA}^3$ . Die Kantenlängen der Elementarzelle betragen  $a = 1400.10(6) \text{ pm}$ ,  $b = 1420.95(5) \text{ pm}$  und  $c = 2102.92(8) \text{ pm}$ . Die Winkel haben die Werte  $\alpha = 106.305(3)^\circ$ ,  $\beta = 108.744(4)^\circ$  und  $\gamma = 91.477(3)^\circ$ . Die Zellparameter sind damit denen

des zuvor beschrieben  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salzes ähnlich, welches ebenfalls in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert (vergleiche **Abbildung 60**). Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  Kation, ein  $[\text{B}_6\text{I}_6]^-$  Fragment sowie ein freies Acetonitrilmolekül.

Auch die Koordinationsumgebung des Silber(I)-kations ist dem des analogen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salzes ähnlich (vergleiche **Abbildung 60**). Die Abstände des Silberatoms zu den Phosphoratomen der Triphenylphosphanliganden liegen mit 258.44(11) pm (Ag1-P2) bis 265.07(11) pm (Ag1-P4) im gleichen Bereich und die Bindungswinkel sind mit Werten zwischen  $107.81(4)^\circ$  (P2-Ag1-P1) bis  $110.72(4)^\circ$  (P3-Ag1-P4) dem idealen Tetraederwinkel ebenfalls sehr nahe.

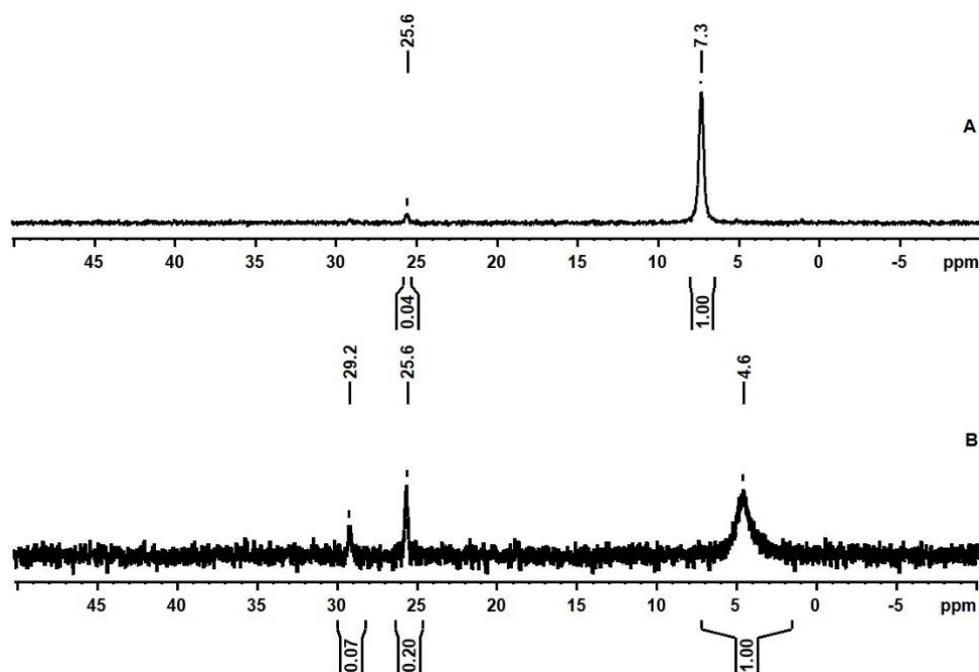
Die farblosen Reaktionsprodukte wurden anschließend spektroskopisch untersucht. Da die erhaltenen  $^1\text{H-NMR}$  Spektren beider Versuchsansätze, welche aufgrund der schlechten Löslichkeit in deuteriertem Dimethylsulfoxid anstatt in dem sonst verwendeten Acetonitril aufgenommen wurden, einander sehr ähnlich sind, ist in **Abbildung 88** nur jenes des ersten Reaktionsproduktes gezeigt. Dieses weist die typischen Signale des Triphenylphosphans bei 7.51 ppm, 7.40 ppm und 7.32 ppm auf. Darüber hinaus ist neben einem intensiven Wassersignal bei 3.33 ppm auch das Signal des Acetonitrils bei 2.09 ppm zu erkennen.<sup>[92]</sup> Während die stöchiometrische Zusammensetzung der Einkristalle zwei Acetonitrilmoleküle pro Formeleinheit wiedergibt, so weist der hier untersuchte amorphe Feststoff einen deutlich geringeren Lösungsmittelanteil auf. Das Integralverhältnis der entsprechenden Signale beträgt ca. 5:0.5, was  $\frac{2}{3}$  Acetonitrilmoleküle pro  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  Kation ergeben würde. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des zweiten Reaktionsproduktes zeigte kein Signal für dieses Lösungsmittel. Es ist davon auszugehen, dass die Lagerung der Feststoffe an der Luft zum Entweichen des Acetonitrils geführt hat. Des Weiteren waren in dem Spektrum des zweiten Reaktionsproduktes die Signale des Nebenproduktes Triphenylphosphanoxid bei ca. 7.61 ppm zu beobachten, was auf eine unzureichende Aufreinigung dieses Feststoffes schließen lässt.



**Abbildung 88** <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>) von [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN (erstes Reaktionsprodukt).

Die ebenfalls von den Reaktionsprodukten aufgenommenen <sup>31</sup>P-NMR Spektren sind in **Abbildung 89** im Vergleich dargestellt. Das NMR Spektrum des ersten Reaktionsproduktes (**Abbildung 89 A**) zeigt neben dem Signal des Triphenylphosphans bei 7.3 ppm auch ein sehr intensitätsschwaches Signal des Nebenproduktes Triphenylphosphanoxid bei 25.6 ppm.<sup>[135]</sup> Das Integralverhältnis dieser Signale beträgt jedoch lediglich 1:0.04, weshalb der sehr geringe Anteil des Nebenproduktes ungeachtet bleiben kann. Das <sup>31</sup>P-NMR Spektrum des zweiten Reaktionsproduktes (**Abbildung 89 B**) weist ebenfalls ein Signal für Triphenylphosphanoxid bei 25.6 ppm auf, welches auf den Wert 0.2 integriert und somit in einem höheren Anteil in der Probe darstellt.<sup>[135]</sup> Darüber hinaus ist ein Signal bei 29.2 ppm zu beobachten, welches auf ein weiteres Nebenprodukt schließen lässt. Es wäre denkbar, dass dieses Signal protoniertem Triphenylphosphanoxid zuzuordnen wäre, jedoch würden diese zwei Verbindungen in Lösung austauschen und ein entsprechend verbreitertes Signal ergeben. Aus diesem Grund kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, um welches weitere Nebenprodukt es sich handelt.<sup>[135]</sup> Das Signal des Triphenylphosphans ist in diesem Spektrum verbreitert bei 4.6 ppm zu erkennen. Im Vergleich mit dem Spektrum des ersten Reaktionsproduktes ist dieses Signal hochfeldverschoben, was die Vermutung nahelegt, dass in den Reaktionsprodukten unterschiedlich substituierte Silber(I)-kationen vorlagen. Wie oben bereits erwähnt, führt eine höhere Phosphanligandenanzahl zu einer Verschiebung des <sup>31</sup>P-NMR Signals ins Hochfeld.<sup>[149]</sup> Da in dem ersten Versuchsansatz eine geringere Ligandenkonzentration verwendet wurde, wäre es denkbar, dass es sich bei diesem

Reaktionsprodukt um ein  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]^+$  Salz oder aber um ein Gemisch aus dreifach und vierfach durch Triphenylphosphan koordiniertes Silber(I)-salz handelt. Dies würde wiederum den Erkenntnissen aus den Versuchen zur Darstellung des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Salzes widersprechen. Hier führte augenscheinlich eine geringere Ligandenkonzentration zu Bildung von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  Kationen, während eine größere Triphenylphosphanmenge unerwarteter Weise zur Generierung des mittels röntgenographischer Untersuchung beschriebenen  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  führte. Offenbar ist die Koordinationszahl des zentralen Metallions unabhängig von der Konzentration des Liganden. Auch scheinen weitere Reaktionsbedingungen wie angelegtes Potential oder Reaktionszeit nicht die Koordination des Silber(I) zu beeinflussen. Dementsprechend muss angenommen werden, dass das unterschiedliche Koordinationsverhalten auf mögliche Einflüsse des jeweiligen Gegenions zurückzuführen ist.

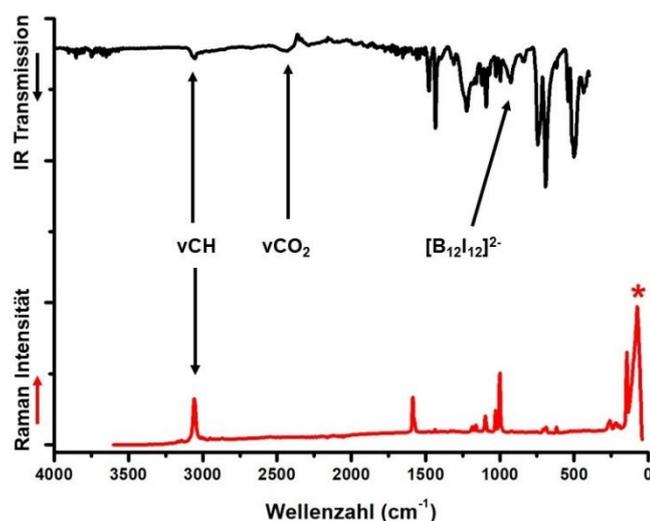


**Abbildung 89**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren (161.98 MHz, 298 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ) von A:  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  ( $y = 0 - 4$ ) (erstes Reaktionsprodukt) und B:  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (zweites Reaktionsprodukt).

Die ebenfalls aufgenommenen  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren zeigen jeweils ausschließlich das Signal des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anions bei  $-15.6$  ppm.<sup>[11]</sup> Sie entsprechen damit dem des analogen Kupfer(I)-salzes (vergleiche **Abbildung 57**) und werden daher nicht erneut dargestellt.

Beide Reaktionsprodukte wurden schwingungsspektroskopisch untersucht. Da die jeweils erhaltenen IR- und Ramanspektren beider Versuchsansätze nahezu identisch waren, sind in **Abbildung 90** nur die Spektren des ersten Reaktionsproduktes dargestellt.

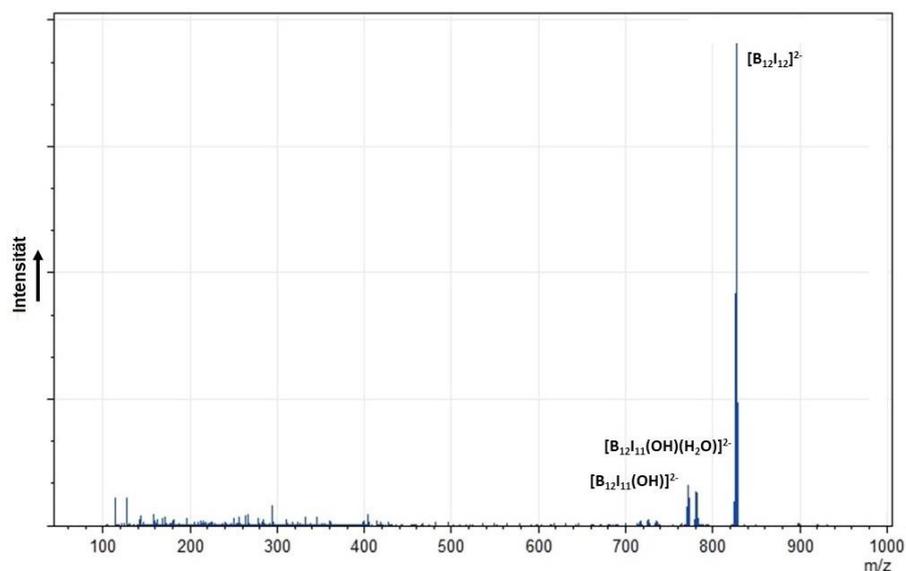
Wie bei den zuvor beschriebenen Versuchen ist auch hier sowohl im IR- als auch im Ramanspektrum die CH-Valenzschwingungsbande der aromatischen Phenylringe bei  $3058\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.<sup>[120,121]</sup> Allerdings ist in keinem der beiden Spektren eine aliphatische CH-Valenzschwingung oder aber die Nitrilstreckschwingung des Acetonitrils zu erkennen, welche im Bereich von  $2900\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2250\text{ cm}^{-1}$  bis  $2450\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten wären.<sup>[119,121]</sup> Im IR-Spektrum ist in diesem Wellenzahlenbereich lediglich sehr intensitätsschwach die asymmetrische Valenzschwingung des Kohlenstoffdioxids zu beobachten.<sup>[138]</sup> Möglicherweise reichte der Lösungsmittelgehalt der Probe nicht aus, um entsprechend intensive Schwingungsbanden zu generieren. Dem  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anion, das gemäß Knoth et al.<sup>[9]</sup> IR-Schwingungsbanden bei  $940\text{ cm}^{-1}$  und  $925\text{ cm}^{-1}$  erzeugt, kann die asymmetrische, breite Doppelbande bei  $928\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Darüber hinaus weist auch das hier erhaltene Ramanspektrum eine intensive Schwingungsbande bei  $1003\text{ cm}^{-1}$  auf, die auf monosubstituierte Phenyle zurückzuführen ist.<sup>[120,121]</sup>



**Abbildung 90** IR (Diamant ATR) und Ramanspektren von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

Die beiden Reaktionsprodukte wurden darüber hinaus mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die im positiven Modus aufgenommenen Massenspektren wiesen wie bei den zuvor beschriebenen Silber(I)-salzen ausschließlich das Signal des  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kations bei  $m/z \approx 632$  auf. Sie entsprechen damit dem des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salzes, welches in **Abbildung 64** dargestellt ist. Von dem ersten Reaktionsprodukt wurde zusätzlich ein Massenspektrum im negativen Modus gemessen, um zu überprüfen, ob das Anlegen eines Potentials einen Einfluss auf das Anion ausübt. Das erhaltene Massenspektrum ist in **Abbildung 91** gezeigt. Es weist drei intensive Signale bei  $m/z = 771$ ,  $780$  und  $826$  auf. Letzteres, welches das intensivitätsstärkste Signal darstellt, ist dem  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anion

zuzuordnen. Die anderen zwei Signale sind auf das monohydroxylierte *closo*-Dodekaborat  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{OH})]^{2-}$  und auf dessen Wasseraddukt  $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  zurückzuführen, welche vermutlich der unvollständigen Iodierung des Eduktes entstammen. Es gibt keinen Hinweis darauf, dass im Rahmen dieses Versuches das Anlegen einer elektrischen Spannung zu einer Oxidation oder Zersetzung des Anions geführt hat.



**Abbildung 91** ESI-MS Spektrum (negativ Modus) von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (erstes Reaktionsprodukt).

#### 4.1.2.7 Übersicht der erhaltenen Kristallstrukturen der Silber(I)-triphenylphosphanadduktsalze der *closo*-Dodekaborate

Zur Übersicht über die synthetisierten Silber(I)-triphenylphosphanaddukte sind in **Tabelle 8** die erhaltenen Kristallstrukturen zusammengefasst:

**Tabelle 8** Übersicht der erhaltenen Kristallstrukturen der Silber(I)-triphenylphosphanadduktsalze der *closo*-Dodekaborate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (mit X = H, F, Cl, Br, I).

<i>closo</i> - Dodekaborat	Summenformel	Kristallsystem / Raumgruppe	Zellparameter
$[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	triklin / $P\bar{1}$	$a = 1329.72(6)$ pm $b = 1441.37(5)$ pm $c = 1889.08(5)$ pm $\alpha = 110.409(3)^\circ$ $\beta = 99.200(3)^\circ$ $\gamma = 91.792(3)^\circ$ $V = 3334.9(2)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 3334.9$ Å <sup>3</sup>
$[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$	kubisch / $Pa\bar{3}$	$a = 2494.24(3)$ pm $V = 15517.(6)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 3879.3$ Å <sup>3</sup>
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2$ $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	monoklin / $P2_1/c$	$a = 1056.11(3)$ pm $b = 1617.33(6)$ pm $c = 3479.96(6)$ pm $\beta = 95.707(3)^\circ$ $V = 5914.6(3)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 2957.3$ Å <sup>3</sup>
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2$ $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	monoklin / $P2_1/c$	$a = 1055.25(2)$ pm $b = 1634.44(4)$ pm $c = 3463.26(7)$ pm $\beta = 95.454(2)^\circ$ $V = 5946.2(2)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 2973.1$ Å <sup>3</sup>

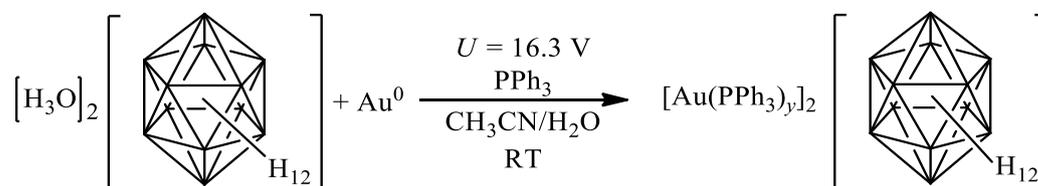
$[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ $\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	triklin / $P\bar{1}$	$a = 1400.10(6)$ pm $b = 1420.95(5)$ pm $c = 2120.92(8)$ pm $\alpha = 106.305(3)^\circ$ $\beta = 108.744(4)^\circ$ $\gamma = 91.477(3)^\circ$ $V = 3771.7(3)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 3771.7$ Å <sup>3</sup>
-------------------------------------	--	-------------------------	---

Der Vergleich der erhaltenen Kristallstrukturen zeigt, dass die Silber(I)-salze der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anionen ähnlich kristallisieren. Sie weisen mit ausschließlich einem Inversionszentrum die geringste Symmetrie auf, obgleich beide das nahezu perfekt tetraedrische  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  Kation beinhalten. Das Zellvolumen sowie das Volumen pro Formeleinheit ( $V/Z$ ) des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Salzes sind deutlich größer, was vermutlich zum einen auf die zusätzlichen Lösungsmittelmoleküle, die in das Kristallsystem eingebaut sind, und zum anderen auf das größere Anion zurückzuführen ist. Ebenfalls vergleichbar sind die Silber(I)-salze der  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Anionen, welche ein  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  Kation beinhalten. Beide kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und besitzen damit eine höhere Symmetrie. Des Weiteren sind die Zellparameter dieser Verbindungen in einem ähnlichen Bereich, wobei sowohl das Zellvolumen als auch das Volumen pro Formeleinheit des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Salzes unwesentlich größer sind. Das Silber(I)-salz des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anions nimmt im Vergleich mit den anderen Verbindungen eine Sonderstellung ein. Es kristallisiert in der hochsymmetrischen, kubischen Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  und weist ein sehr großes Zellvolumen auf. Darüber hinaus sind zusätzlich freie Triphenylphosphanmoleküle mit auskristallisiert, während bei den übrigen Verbindungen, mit Ausnahme des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salzes, lediglich zusätzliche Lösungsmittelmoleküle enthalten sind. Die Kristallstruktur des  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ , die aufgrund einer Symmetriefehlordnung nicht gelöst werden konnte, besitzt mit  $1773.5$  Å<sup>3</sup> erwartungsgemäß das kleinste Volumen pro Formeleinheit auf. Da es sich bei dem *closo*-Dodekaborat um ein Monoanion handelt, beinhaltet die Verbindung nur eines der sterisch anspruchsvollen Silber(I)-triphenylphosphan-kationen. Auch weitere Triphenylphosphan- oder Triphenylphosphanoxidmoleküle scheinen nicht in das Kristallsystem eingebaut zu sein.

### 4.1.3 Synthese und Charakterisierung von Gold(I)-phosphanaddukten

Im Anschluss an die elektrochemischen Synthesen der Kupfer(I)- und Silber(I)-salze der *closo*-Dodekaborate wurde versucht, dieses Verfahren auf die entsprechenden Gold(I)-verbindungen zu übertragen. Gemäß Tuck et al.<sup>[80]</sup> löst sich elementares Gold, das typischerweise resistent gegenüber wässrigen Mineralsäuren ist, sehr leicht, wenn es in einer elektrochemischen Zelle als Anode dient. Als Anode wurde daher ein Barren aus reinem Gold eingesetzt, der zu einem Blech geschlagen wurde, um die Oberfläche des Metalls zu vergrößern. Dieses wurde wiederum mit einem Potentiostaten verbunden und zusammen mit einem Platindraht als Gegenelektrode in die jeweiligen Reaktionslösungen getaucht. Die Versuchsdurchführungen erfolgten dann analog zu denen der Kupfer(I)- und Silber(I)-verbindungen. Es wurden ebenfalls mittels sauren Ionentauschers zunächst die freien Säuren der *closo*-Dodekaborate  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  (mit X = H, F, Cl, Br, I) hergestellt, die dann zu einer Lösung des Liganden (Triphenylphosphan oder 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan) in Acetonitril gegeben wurden. Mit Hilfe des Potentiostaten wurde dann eine konstante elektrische Spannung angelegt.

#### 4.1.3.1 Versuch der Synthese von $[Au(PPh_3)_y]_2[B_{12}H_{12}]$ (mit $y = 1 - 3$ )

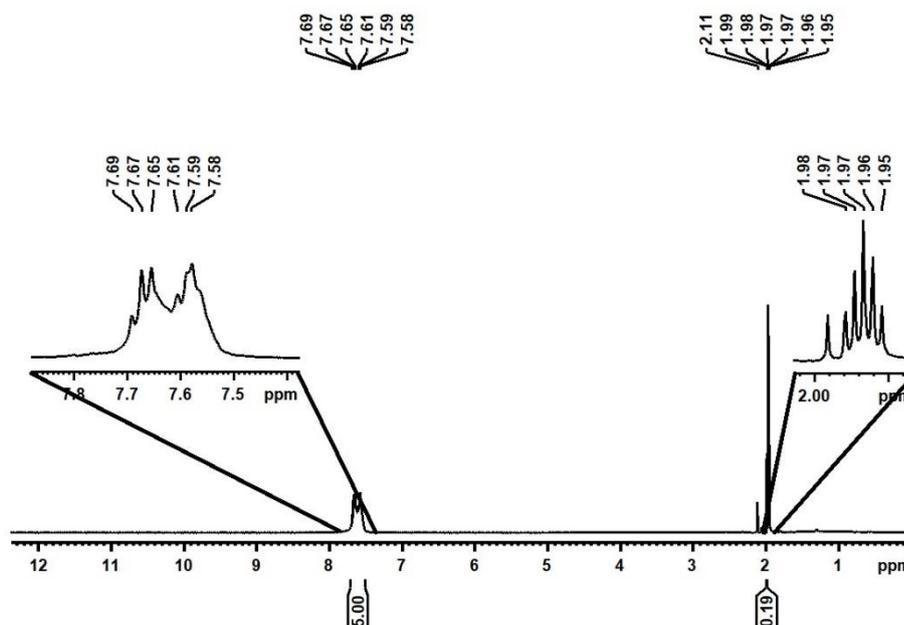


Schema 31

Für die Synthese des Gold(I)-triphenylphosphanadduktsalzes des Dodekahydro-*closo*-dodekaborates wurde eine im Vergleich zu vorherigen Versuchsdurchführungen deutlich höhere elektrische Spannung angelegt. Dies geschah vor dem Hintergrund, dass die von Tuck et al.<sup>[80]</sup> beschriebenen Gold(I)-verbindungen mit elektrischen Spannungen von über 20 V erzeugt worden waren. Der in diesem Versuch verwendete Potentiostat konnte maximal eine elektrische Spannung von 16.3 V generieren, weshalb dieser Maximalwert für die Synthese zum Einsatz kam. Während der Elektrolyse war zunächst ausschließlich eine sehr starke Gasentwicklung an der Kathode zu beobachten, jedoch keine Feststoffbildung an der Anode. Die Reaktion wurde daher über Nacht fortgesetzt, wobei sehr geringe Mengen eines farblosen Feststoffes gebildet wurden. Da diese nicht zu

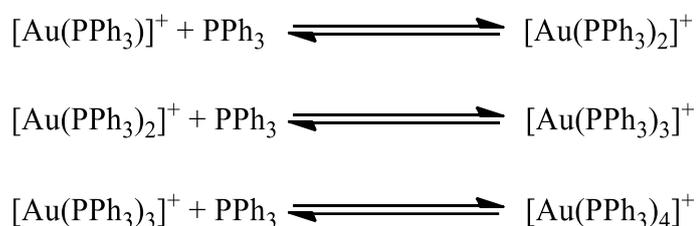
isolieren waren, wurde das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches am Rotationsverdampfer entfernt und der verbliebene Rückstand gewaschen. Um Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung zu erhalten, wurden wenige Milligramm des gelblichen Reaktionsproduktes in Acetonitril gelöst und für mehrere Tage in einem offenen Gefäß belassen. Das isotherme Verdampfen des Lösungsmittels führte jedoch nur zum Ausfallen eines amorphen, leicht gräulichen Feststoffes, weshalb eine Kristallstrukturuntersuchung nicht möglich war. Das Reaktionsprodukt wurde daraufhin spektroskopisch untersucht.

Das erhaltene  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 92** gezeigt. Neben den Signalen der Lösungsmittel Wasser (2.11 ppm)<sup>[92]</sup> und Acetonitril (1.99 ppm)<sup>[92]</sup> sowie dem des deuterierten Acetonitrils (1.97 ppm)<sup>[92]</sup> ist in dem Spektrum lediglich ein breites Multiplett zwischen ca. 7.70 ppm und 7.55 ppm zu beobachten. Es ist anzunehmen, dass dieses Signal dem Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid zuzuordnen ist, da der Vergleich mit zuvor erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren (vergleiche beispielsweise **Abbildung 66**) zeigt, dass die Protonensignale des Triphenylphosphans im höheren Feld liegen. Im Bereich von ca. 7.50 ppm bis 7.30 ppm, in dem die Signale des Triphenylphosphans stets zu beobachten waren, ist in diesem Spektrum jedoch kein Signal zu erkennen. Darüber hinaus besitzt ein Gold(I)-kation eine höhere Elektronendichte als Kupfer(I)- und Silber(I)-kationen, weshalb anzunehmen ist, dass die Protonen der Phenylringe eine noch stärkere Abschirmung erfahren und die entsprechenden Signale daher weiter ins Hochfeld verschoben sein müssten. Jedoch ist auch bei kleineren chemischen Verschiebungen kein entsprechendes Signal zu erkennen.



**Abbildung 92**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des Reaktionsproduktes des Syntheserversuchs von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_y]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $y = 0 - 3$ ).

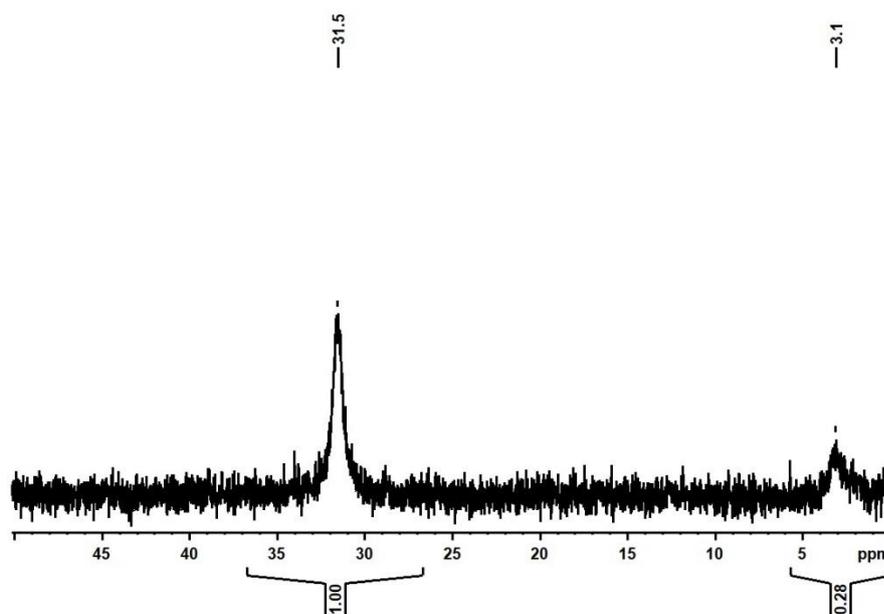
Das ebenfalls aufgenommene  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 93** abgebildet. Es zeigt zwei breite Signale bei den chemischen Verschiebungen 31.5 ppm bzw. 3.1 ppm, die ein Integralverhältnis von ca. 1:0.3 aufweisen. Pignolet et al.<sup>[154]</sup> beschrieben im Rahmen ihrer Arbeiten zu Gold-Rhodium-Phosphit-Clustern auch die  $^{31}\text{P}$ -NMR Verschiebungen einiger Goldtriphenylphosphankationen. Demnach sollen das Gold(III)-kation  $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$  in einer Dichlormethanlösung ein Signal bei 54.8 ppm und das Gold(I)-kation  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  ein Signal bei 42.6 ppm erzeugen. Der Gold(I)-verbindung  $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3$  konnten die Autoren ein Signal bei 24.9 ppm zuordnen.<sup>[154]</sup> Es ist jedoch auch literaturbekannt, dass Kationen des Typs  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  in Lösung mit überschüssigem Triphenylphosphan reagieren und auf diese Weise gemäß **Schema 32** höher koordinierte Komplexe der Form  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_n]^+$  (mit  $n = 2 - 4$ ) bilden:<sup>[155-159]</sup>



**Schema 32**<sup>[159]</sup>

Die einzelnen Verbindungen dieses Gleichgewichts können mittels NMR Spektroskopie bei Raumtemperatur nicht unterschieden werden, da ein schneller Austausch erfolgt und

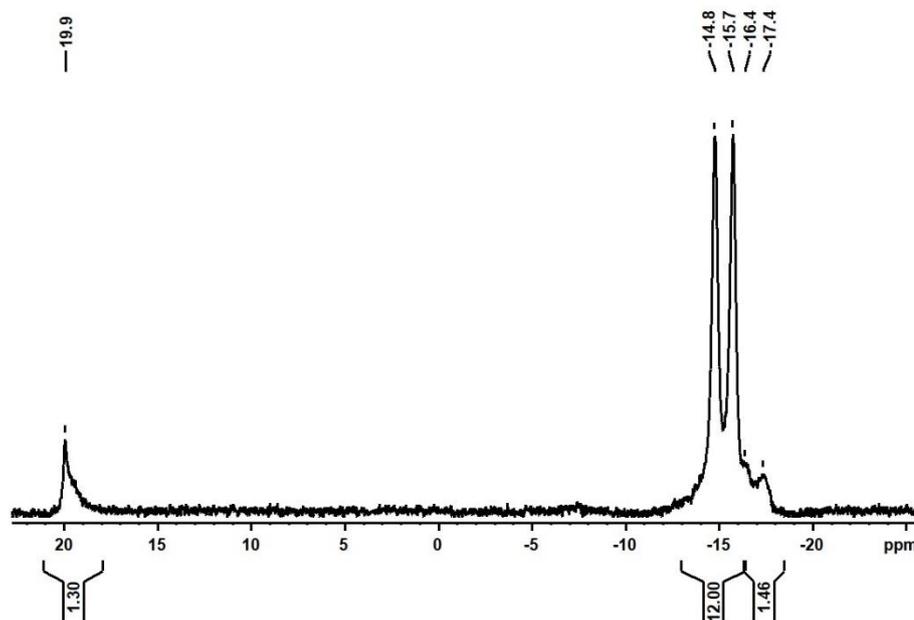
sich somit lediglich ein verbreitertes  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal bei einer gemittelten chemischen Verschiebung ergibt, welche sich mit steigendem Ligandenanteil ins tiefere Feld verlagert.<sup>[159,160]</sup> Auch die Bildung eines Gold(III)-kations während der Elektrolyse wäre denkbar, da Tuck et al.<sup>[80]</sup> bei der Synthese ihrer Halogenidverbindungen anhand der Stromeffizienz die intermediäre Bildung von Au(III) nachweisen konnten. Dieses wurde in dem beschriebenen Fall jedoch anschließend durch Triphenylphosphan (unter Bildung von  $\text{PPh}_3\text{Cl}_2$ ) zum Au(I) reduziert, sodass ausschließlich Gold(I)-verbindungen als Reaktionsprodukte erhalten wurden.<sup>[80,161]</sup> Wenn in der hier durchgeführten elektrochemischen Synthese ein Goldsalz des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions erhalten worden ist, so könnte das  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal also, abhängig von der Oxidationsstufe des Goldes und dem stöchiometrischen Anteil von freiem sowie koordiniertem Triphenylphosphan, in einem Bereich von ca. 55.0 ppm bis 25.0 ppm erwartet werden. Im gleichen Bereich ist jedoch auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal von Triphenylphosphanoxid zu beobachten.<sup>[135]</sup> Bei dem Signal, das im vorliegenden Spektrum bei 31.5 ppm zu erkennen ist, könnte es sich folglich sowohl um eine kationische Goldtriphenylphosphanverbindung als auch um das Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid handeln. Die Halbwertsbreite des Signals von ca. 150 Hz deutet auf eine schnelle Austauschreaktion in Lösung hin. In Anbetracht der Tatsache, dass im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum keine Protonensignale für Triphenylphosphan beobachtet werden konnten, ist zu vermuten, dass das  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal dem Triphenylphosphanoxid zuzuordnen ist, welches in Lösung im Gleichgewicht mit seiner protonierten Form vorliegt. Jedoch zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum ein weiteres Signal mit geringer Intensität bei 3.1 ppm, welches dem  $[\text{HPPh}_3]^+$  Kation zugeordnet werden kann.<sup>[113]</sup> Dieses müsste im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ebenfalls Signale erzeugen, die im Vergleich zu den Protonensignalen des Triphenylphosphanoxids hochfeldverschoben sind. Es wäre also denkbar, dass die Signale der Protonen des Triphenylphosphans bzw. des Triphenylphosphoniums zu intensivitätsschwach sind, sodass sie im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum nicht erkannt werden können. Darüber hinaus könnte auch eine Überlagerung des  $^{31}\text{P}$ -NMR Signals eines Goldtriphenylphosphankations mit dem des Triphenylphosphanoxids vorliegen. Es kann folglich anhand der NMR Spektroskopie nicht eindeutig bestimmt werden, ob die Synthese eines Goldtriphenylphosphanadduktsalzes des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions erfolgreich war.



**Abbildung 93**  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (242.99 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des Reaktionsproduktes des Syntheseversuches von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\nu = 0 - 3$ ).

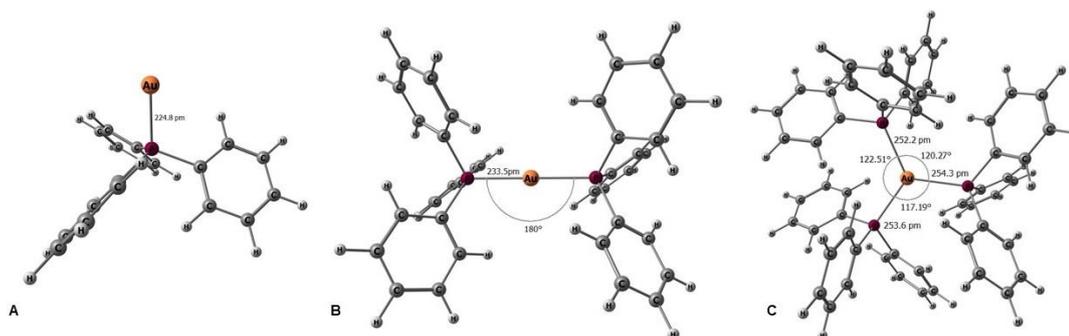
Das vom Reaktionsprodukt aufgenommene, nicht protonenkoppelte  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 94** gezeigt. Im Vergleich mit dem Spektrum des analogen Kupfer(I)-salzes (vergleiche **Abbildung 33**) fällt auf, dass neben dem Dublett des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions bei ca.  $-15.3$  ppm ( $^1J_{\text{BH}} = 126$  Hz)<sup>[8,116]</sup> zwei weitere Signale zu beobachten sind. Bei  $19.9$  ppm ist ein breites Singulett und bei  $-16.9$  ppm ein Dublett ( $^1J_{\text{BH}} = 124$  Hz) zu erkennen, wovon ersteres der Borsäure<sup>[162]</sup> zugeordnet werden kann. Wie oben bereits erwähnt, ist es literaturbekannt, dass das  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anion unter elektrolytischen Bedingungen in einer irreversiblen Oxidation dimerisieren kann.<sup>[55,115]</sup> Dieses  $[\text{B}_{24}\text{H}_{23}]^{3-}$  Anion würde Signale bei  $-5.0$  ppm,  $-15.6$  ppm sowie  $-15.9$  ppm mit einem Integralverhältnis von 1:5:6 erzeugen.<sup>[73]</sup> Die beiden intensivsten Signale dieses Anions würden mit dem des Eduktes  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  überlagern. Daher könnte das Signal bei  $-16.9$  ppm auf dieses Nebenprodukt zurückzuführen sein. Das Signal, welches das verbrückende Wasserstoffatom des  $[\text{B}_{24}\text{H}_{23}]^{3-}$  bei  $-5.0$  ppm erzeugen sollte, ist hingegen nicht zu erkennen, was möglicherweise auf eine zu geringe Konzentration zurückzuführen sein könnte.<sup>[73]</sup> Alternativ wäre es denkbar, dass das Signal bei  $-16.9$  ppm von einem  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{OH})]^{2-}$  Anion erzeugt wird, dessen Resonanzen in einem ähnlichen Bereich liegen.<sup>[162,163]</sup> Das Integralverhältnis der drei  $^{11}\text{B}$ -NMR Signale beträgt ca. 12:1.3:1.5 ( $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-} : \text{B}(\text{OH})_3 : [\text{B}_{24}\text{H}_{23}]^{3-}/[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{OH})]^{2-}$ ), was zeigt, dass der stöchiometrische Anteil der als Nebenprodukt entstandenen Borcluster Verbindung relativ gering ist, dass aber die Menge von Borsäure größer als die des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions ist. Offenbar hat die Elektrolyse hier dazu geführt, dass unter den gewählten Bedingungen

ein Großteil des Dodekahydro-*closo*-dodekaborates einer oxidativen Zersetzungsreaktion unterlaufen ist und dementsprechend Borsäure entstand.



**Abbildung 94**  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von dem Reaktionsprodukt des Synthesversuches von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_y]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $y = 0 - 3$ ).

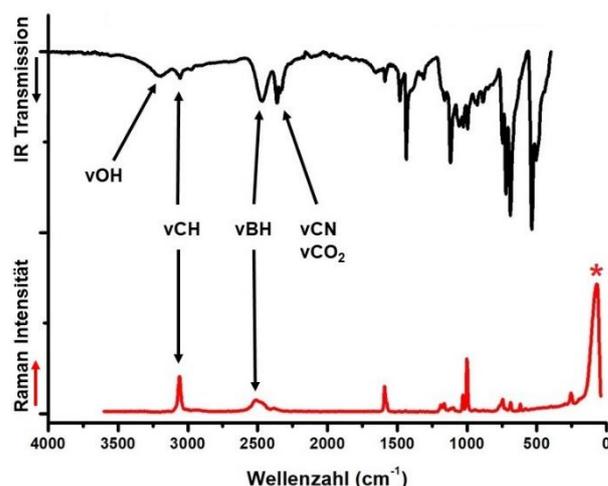
Um eine Vorstellung vom Schwingungsverhalten der kationischen Gold(I)-triphenylphosphankomplexe zu erhalten, wurden die  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_n]^+$  Kationen (mit  $n = 1 - 3$ ) quantenchemisch berechnet. **Abbildung 95** zeigt die dabei erhaltenen, für die Gasphase optimierten Strukturen. Da aufgrund der Größe des Komplexes für die Berechnung des  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$  Kations ein anderes Funktional (B3LYP) sowie ein kleinerer Basissatz (SDD) verwendet wurde, wird auf dessen vergleichende Beschreibung weitgehend verzichtet. Die  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  und  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kationen wurden hingegen mit dem Hybridfunktional PBE0 und dem Basissatz def2-TZVPP berechnet. Der Vergleich dieser zwei Strukturen zeigt, dass der Gold-Phosphor Abstand in dem perfekt linearen  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation nahezu 10 pm größer als in dem  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  Kation ist. Dementsprechend ergeben sich auch für die Valenzschwingungen entlang dieser Bindungen geringfügig unterschiedliche Energien. So liegen die Au-P Streckschwingung des  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  Kations bei  $544\text{ cm}^{-1}$ , und die Valenzschwingungen des  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kations bei  $551\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$ ) bzw.  $531\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$ ). Für das  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$  Kation wurden für diese Schwingungen Wellenzahlen von  $536\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$ ) bzw.  $529\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$ ) berechnet, was zeigt, dass die Gold-Phosphor-Schwingung stets in einem ähnlichen Bereich des IR-Spektrums zu erwarten ist.



**Abbildung 95** Quantenchemisch für die Gasphase (0 K) optimierte Strukturen von A:  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  (PBE0/def2-TZVPP), B:  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  (PBE0/def2-TZVPP) und C:  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$  (B3LYP/SDD).

Die IR- und Ramanspektren des Reaktionsproduktes sind in **Abbildung 96** dargestellt. Das IR-Spektrum zeigt bei  $3199\text{ cm}^{-1}$  eine breite, aber intensitätsschwache OH-Valenzschwingungsbande, welche im Ramanspektrum nicht zu beobachten ist.<sup>[117,118]</sup> Diese könnte auf Wasser in der Probe hindeuten, jedoch konnte im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum kein übermäßiger Wassergehalt (über den Anteil im deuterierten Lösungsmittel hinausgehend) festgestellt werden. Vermutlich handelt es sich daher um die OH-Valenzschwingung der Borsäure, deren Anwesenheit in der Probe mit Hilfe der  $^{11}\text{B-NMR}$  Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.<sup>[164]</sup> In beiden Spektren können die CH-Valenzschwingungen der aromatischen Phenylringe den Banden bei ca.  $3060\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden.<sup>[120,121]</sup> Darüber hinaus weisen die Spektren die typischen breiten Banden der BH-Valenzschwingung bei ca.  $2480\text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>[8,122,123]</sup> Während sich diese Bande in den Schwingungsspektren der zuvor diskutierten  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salze mit denen der Nitrilschwingung des Acetonitrils sowie der asymmetrischen Valenzschwingung des atmosphärischen Kohlenstoffdioxids überlagerte (vergleiche **Abbildung 34**), sind hier im IR-Spektrum bei  $2362\text{ cm}^{-1}$  sehr deutlich bzw. im Ramanspektrum bei  $2377\text{ cm}^{-1}$  sehr intensitätsschwach die Banden dieser Verbindungen separiert von der BH-Schwingung zu beobachten.<sup>[119–121,138]</sup> Hingegen ist analog zu den zuvor besprochenen Schwingungsspektren, eine Zuordnung der Banden bei kleineren Wellenzahlen nicht möglich. Im Bereich unter  $1400\text{ cm}^{-1}$  kommt es zur Überlagerung von BH- und BB-Deformationschwingungen des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions mit den CC-Ring- und CH-Deformationschwingungen der Triphenylphosphanliganden.<sup>[8,120–123]</sup> Auch die oben quantenchemisch berechneten Gold-Phosphor-Schwingungen, die im Bereich von ca.  $550\text{ cm}^{-1}$  bis  $530\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten wären, sind nicht zweifelsfrei zuzuordnen. Zwar zeigt das IR-Spektrum bei  $538\text{ cm}^{-1}$  eine sehr intensive Schwingungsbande, allerdings könnte diese auch auf das  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anion zurückzuführen sein, welches im gleichen Wellenzahlenbereich eine

entsprechende Bande erzeugt.<sup>[129]</sup> Im Ramanspektrum ist jedoch erneut eine sehr starke Schwingungsbande bei  $1001\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die, wie oben bereits erwähnt, typisch für monosubstituierte Phenylringe ist.<sup>[120,121]</sup>



**Abbildung 96** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von dem Reaktionsprodukt des Syntheseversuches von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $y = 0 - 3$ ). Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

Da weder die NMR- noch die schwingungsspektroskopische Untersuchung des Reaktionsproduktes Aufschluss geben konnten, ob die Synthese eines Goldsalzes erfolgreich war, wurde zusätzlich im positiven Modus eine massenspektrometrische Messung durchgeführt. Das dabei erhaltene Massenspektrum (**Abbildung 97**) zeigt Signale einer ganzen Reihe von kationischen Verbindungen. Die Signale größter Intensität lassen sich dem Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid bzw. dessen Natriumaddukten ( $m/z = 278$  ( $[\text{OPPh}_3]^+$ ),  $302$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ),  $342$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ),  $580$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ),  $858$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ )) zuordnen. Darüber hinaus ist bei  $m/z = 632$  ein Signal zu beobachten, das sowohl vom Masse zu Ladungsverhältnis als auch vom Isotopenmuster auf ein  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation schließen lässt. Die Anwesenheit eines Silber(I)-kations in der Probe kann jedoch ausgeschlossen werden, weshalb vermutet werden muss, dass es sich hierbei um eine Verunreinigung des Massenspektrometers gehandelt hat, welche aus den vorherigen Messungen resultierte. Zudem ist jedoch ein Signal bei  $m/z = 721$  zu beobachten, das die erfolgreiche Bildung des  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kations belegt. Auch wenn die Signalintensität nicht prinzipiell mit der Konzentration einer Verbindung in der Probe korreliert, so scheint der Anteil der Gold(I)-verbindung dennoch sehr klein zu sein. Dies würde auch erklären, warum weder im  $^1\text{H}$ - noch im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum Signale für dieses Kation erkannt werden konnten. Generell scheint es während der Elektrolyse bei  $16.3\text{ V}$  energetisch günstiger zu sein, den

Liganden Triphenylphosphan und das Anion  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  zu oxidieren, als das elementare Gold.

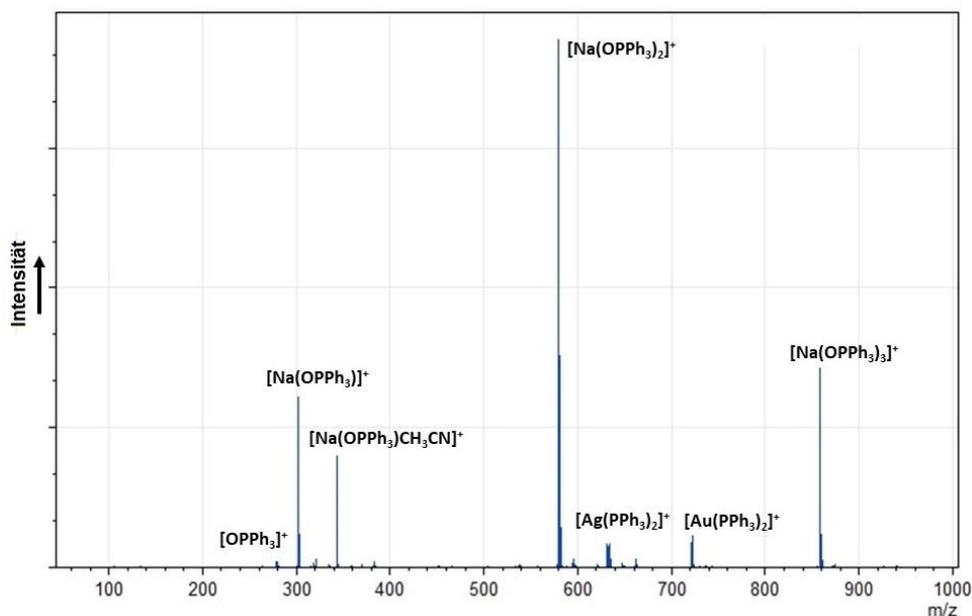
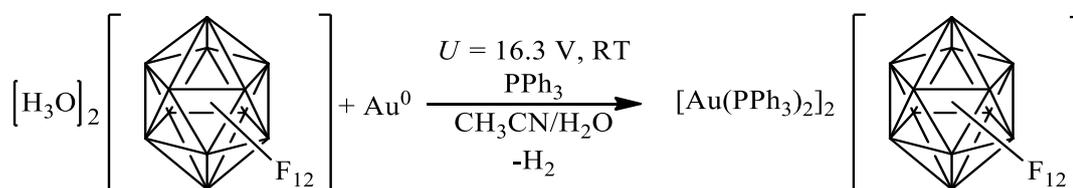


Abbildung 97 ESI-Massenspektrum (positiv Modus) von dem Reaktionsprodukt des Syntheseversuches von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $y = 0 - 3$ ).

#### 4.1.3.2 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$



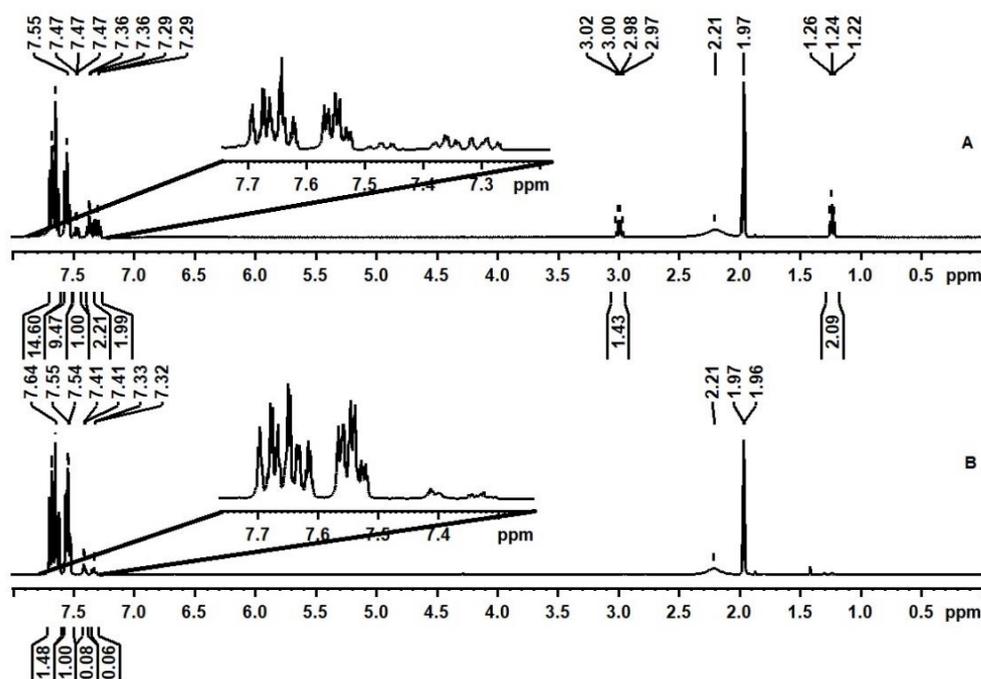
Schema 33

Die Synthese des Gold(I)-salzes des Dodekafluoro-*closo*-dodekaborates erfolgte analog zu der des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Salzes. Bei Anlegen einer elektrischen Spannung von 16.3 V war neben einer starken Gasentwicklung auf Seiten der Kathode zwar keine Feststoffbildung an der Anode zu beobachten, jedoch begann sich die Reaktionslösung zu verfärben (Abbildung 98). Zunächst wurde die einst farblose Lösung im oberen Drittel des Gefäßes, also im Bereich der Elektroden, leicht gelblich. Da weiterhin keine Feststoffbildung zu erkennen war, wurde die Reaktion über Nacht fortgesetzt, was zur vollständigen Einfärbung der Reaktionslösung führte. Als die Reaktion beendet wurde, hatte die noch immer klare Lösung eine orange-braune Farbe. Daraufhin wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, wodurch ein dunkelbrauner, ölig-klebriger Rückstand erhalten wurde. Da dieser nicht aus dem Kolben zu isolieren war, wurde er für eine Aufarbeitung nochmals in Acetonitril gelöst und mehrfach mit *n*-Hexan

extrahiert, um überschüssiges Triphenylphosphan abzutrennen. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wurde der noch immer klebrige Rückstand zur Entfernung des Nebenproduktes Triphenylphosphanoxid in Diethylether suspendiert. Nach Abdekantieren der Etherphase wurde versucht, den verbliebenen Feststoff über Nacht am Hochvakuum zu trocknen. Da dies nicht zum gewünschten Erfolg führte und das Reaktionsprodukt noch immer eine klebrige Konsistenz aufwies, wurde eine NMR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt. Gleichzeitig wurde die vereinigte Etherphase am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt, und der dabei erhaltene, leicht gelbliche Feststoff ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. Die jeweiligen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren der beiden Feststoffe sind in **Abbildung 99** gegenübergestellt.



**Abbildung 98** Reaktionslösung des Versuchs der Synthese von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$  bei A: Reaktionsbeginn und B: nach Reaktionsende.



**Abbildung 99**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von A: Reaktionsprodukt des Syntheserversuchs von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$  und B: durch Aufreinigung isoliertes Nebenprodukt.

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des braunen Reaktionsproduktes (**Abbildung 99 A**) zeigt neben den Signalen der Lösungsmittel Diethylether (2.99 ppm und 1.24 ppm),<sup>[92]</sup> Wasser (2.21 ppm)<sup>[92]</sup> und Acetonitril (1.99 ppm und deuteriert 1.97 ppm)<sup>[92]</sup> auch Signale im aromatischen Bereich des Spektrums. Davon können die Multipletts bei 7.66 ppm und 7.55 ppm dem Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid zugeordnet werden. Darüber hinaus sind die Protonensignale des Triphenylphosphans in einem 1:2:2 Verhältnis bei 7.47 ppm, 7.36 ppm und 7.29 ppm zu erkennen. Das Integralverhältnis der Signale des Triphenylphosphanoxids und des Triphenylphosphans beträgt ca. 5:1, was bedeutet, dass das Nebenprodukt die Hauptkomponente dieses Feststoffes darstellt. Das im Vergleich abgebildete  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Rückstandes aus der Etherphase (**Abbildung 99 B**) zeigt ebenfalls sowohl die Protonensignale des Triphenylphosphanoxids als auch die des Triphenylphosphans, wobei letztere eine sehr geringe Signalintensität aufweisen. So ist das Signal des *para*-H Atoms eines Phenylringes, das im vorherigen Spektrum bei 7.47 ppm zu beobachten war und auf den Wert eins integriert wurde, in diesem Spektrum nicht zu erkennen. Umgerechnet beträgt das Integralverhältnis der Signale beider Verbindungen hier ca. 16:1 ( $\text{OPPh}_3$  :  $\text{PPh}_3$ ), was zeigt, dass es sich bei diesem Feststoff nahezu vollständig um das Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid handelt.

Auch die  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren (nicht abgebildet) beider Feststoffe wiesen anhand eines Signals bei ca. 26.5 ppm auf Triphenylphosphanoxid hin.<sup>[142,143]</sup> Im Spektrum des braunen Reaktionsproduktes war darüber hinaus ein sehr intensitätsschwaches Signal bei 36.4 ppm zu beobachten, welches einen Hinweis auf die erfolgreiche Synthese eines Goldtriphenylphosphankations geben könnte.<sup>[154]</sup> Die  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren (nicht abgebildet), die ebenfalls von beiden Feststoffen aufgenommen wurden, zeigten schließlich, dass das *closo*-Dodekaborat  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  ausschließlich im braunen Reaktionsprodukt vorlag, weshalb das isolierte Nebenprodukt verworfen und das Reaktionsprodukt nochmals aufgearbeitet wurde. Anschließend wurde es eine Woche lang am Hochvakuum getrocknet. Da der Feststoff dennoch seine klebrige Konsistenz behielt, schlugen alle Versuche, Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung zu erhalten, fehl. Das braune Reaktionsprodukt wurde daraufhin erneut spektroskopisch untersucht. Das dabei erhaltene  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 100** gezeigt. Im Vergleich zum vorherigen Spektrum zeigt sich kein gravierender Unterschied. Auch dieses Spektrum weist sowohl die Protonensignale des Triphenylphosphanoxids bei 7.67 ppm und 7.55 ppm als auch die des Triphenylphosphans bei 7.49 ppm und 7.38 ppm auf. Auffällig ist, dass das Integralverhältnis dieser Signale noch immer ca. 5:1 ( $\text{OPPh}_3$  :

PPh<sub>3</sub>) beträgt, was bedeutet, dass durch die erneute Aufarbeitung kein weiteres Nebenprodukt abgetrennt werden konnte.

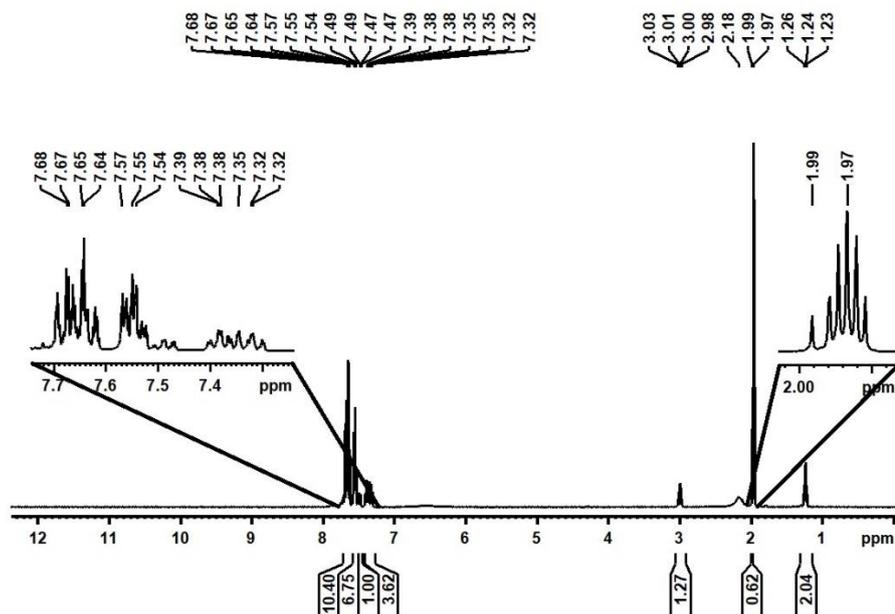
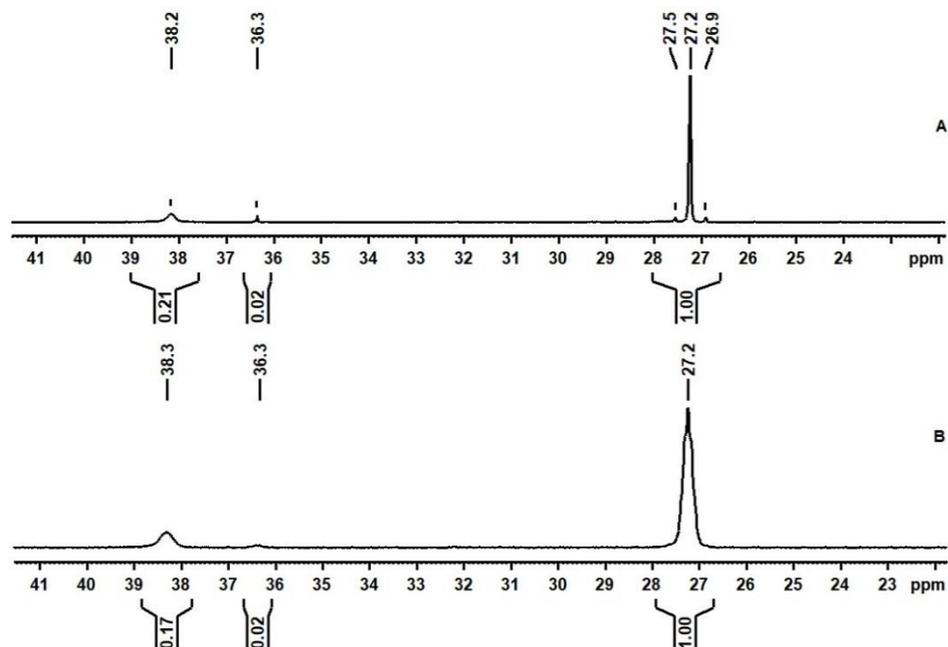


Abbildung 100 <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>CN) von [Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>].

Das nach der langen Trocknungszeit vom braunen Reaktionsprodukt aufgenommene, protonenentkoppelte <sup>31</sup>P-NMR Spektrum ist in **Abbildung 101 A** dargestellt. Dieses zeigt ein sehr intensives Signal bei 27.2 ppm, welches anhand seiner <sup>13</sup>C-Satelliten (<sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 102 Hz)<sup>[165,166]</sup> eindeutig dem Triphenylphosphanoxid zugeordnet werden kann. Außerdem weist das Spektrum zwei weitere Signale bei 38.2 ppm und 36.3 ppm auf, wovon ersteres relativ breit (Halbwertsbreite ca. 38 Hz) und letzteres sehr scharf (Halbwertsbreite ca. 4 Hz) ist. Ein Vergleich mit dem nicht protonenentkoppelten <sup>31</sup>P-NMR Spektrum (**Abbildung 101 B**) zeigt, dass das Signal im Tieffeld (Halbwertsbreite ca. 44 Hz) lediglich geringfügig und das Signal bei 36.3 ppm (Halbwertsbreite ca. 44 Hz) durch Kopplung mit Wasserstoffatomen deutlich verbreitert wird. Wie oben bereits angemerkt, ist davon auszugehen, dass das <sup>31</sup>P-NMR Signal eines kationischen Gold-triphenylphosphankomplexes, aufgrund einer schnellen Gleichgewichtsreaktion mit dem freien Liganden in Lösung (vergleiche **Schema 32**), verbreitert vorliegt. Darüber hinaus sollte die Kopplung dieses Phosphoratoms zu Wasserstoffatomen keinen großen Effekt auf die Halbwertsbreite des entsprechenden Signals ausüben. Das legt den Schluss nahe, dass es sich bei dem Signal bei ca. 38.2 ppm um eine Goldphosphanverbindung handelt. Das Signal bei 36.3 ppm hingegen ist nicht zweifelsfrei einer Verbindung zuzuordnen. Es wäre denkbar, dass der Ligand während der Elektrolyse nicht nur zum Triphenylphosphanoxid (mit Phosphor in der Oxidationsstufe V) oxidiert wurde, sondern

dass auch Phosphor(IV)-verbindungen wie beispielsweise das  $\text{Ph}_2\text{PP}(\text{O})\text{Ph}_2$  entstanden sind, die  $^{31}\text{P}$ -NMR Signale im einem ähnlichen Bereich der chemischen Verschiebung erzeugen können.<sup>[165,167]</sup>

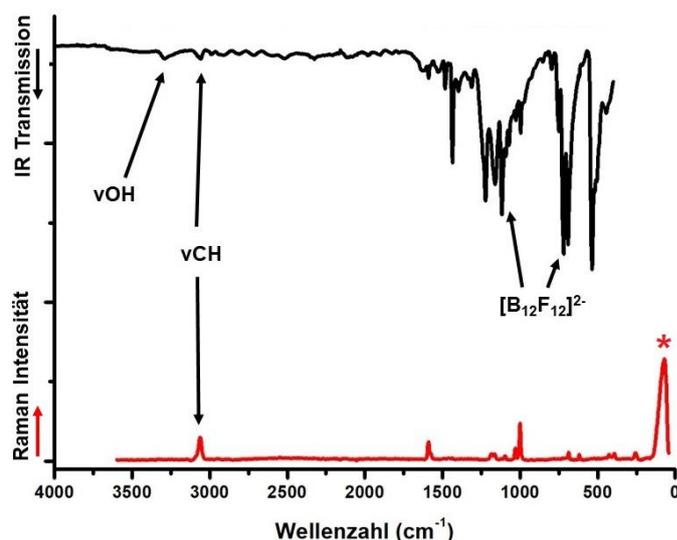


**Abbildung 101**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (A) und  $^{31}\text{P}$ -NMR (B) Spektren (298K, 161.98 Hz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ .

Das Reaktionsprodukt wurde zusätzlich mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie untersucht. Beide zeigten die für das  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anion typischen Signale bei  $-18.0$  ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum bzw.  $-269.5$  ppm im  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum.<sup>[10]</sup> Diese ähneln damit denen des zuvor beschriebenen Kupfer(I)-salzes und werden daher nicht gesondert gezeigt (vergleiche **Abbildung 39**).

Die Schwingungsspektren des braunen Reaktionsproduktes sind in **Abbildung 102** dargestellt. Das IR-Spektrum weist bei  $3295\text{ cm}^{-1}$  eine intensitätsschwache OH-Valenzschwingungsbande auf, die vermutlich auf Wasser oder aber auf Rückstände der freien Säure des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anions zurückzuführen ist. Letzteres könnte eine Erklärung für das deutlich verbreiterte  $^1\text{H}$ -NMR Signal von Wasser bei  $2.18$  ppm im oben diskutierten Spektrum liefern, welches auf eine schnelle Austauschreaktion in Lösung hindeutet. Des Weiteren zeigen sowohl das IR- als auch das Ramanspektrum die CH-Valenzschwingungen der aromatischen Phenylringe bei ca.  $3062\text{ cm}^{-1}$ . Im niedrigeren Wellenzahlenbereich ist im IR-Spektrum bei  $1226\text{ cm}^{-1}$  eine intensitätsstarke Bande zu beobachten, die vermutlich der BF-Valenzschwingung des Anions zuzuordnen ist.<sup>[10]</sup> Da jedoch gemäß NMR Spektren ein hoher Anteil des Nebenproduktes Triphenylphosphanoxid im Reaktionsprodukt enthalten ist, könnte es sich hierbei auch

um die PO-Valenzschwingung, die typischerweise im gleichen Wellenzahlenbereich auftritt, bzw. um eine Überlagerung dieser beiden Schwingungen handeln.<sup>[168]</sup> Die sehr starke Schwingungsbande bei  $722\text{ cm}^{-1}$  kann ebenfalls dem  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anion zugeschrieben werden.<sup>[10]</sup> Das Ramanspektrum zeigt darüber hinaus erneut eine sehr intensive Schwingungsbande bei  $1004\text{ cm}^{-1}$ , welche auf monosubstituierte Phenyle schließen lässt.<sup>[120,121]</sup>



**Abbildung 102** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

Das vom Reaktionsprodukt im positiven Modus aufgenommene ESI-Massenspektrum ist in **Abbildung 103** gezeigt. Wie das Massenspektrum des zuvor diskutierten  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Analogons (vergleiche **Abbildung 97**) weist das hier erhaltene die Signale des Nebenproduktes Triphenylphosphanoxid sowie die von dessen Natriumaddukten auf ( $m/z = 279$  ( $[\text{OPPh}_3]^+$ ),  $301$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ),  $580$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ),  $858$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ )). Deutlich intensitätsstärker als im vorherigen Spektrum ist jedoch auch ein Signal für das  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation bei  $m/z = 721$  zu beobachten. Neben der  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie belegt dies, dass die elektrochemische Synthese des Gold(I)-salzes des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anions erfolgreich war. Die Abtrennung des Nebenproduktes Triphenylphosphanoxid stellt allerdings in dieser Synthese eine Herausforderung dar, denn auch in nachfolgenden Versuchsansätzen konnte das  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$  nicht rein erhalten werden.

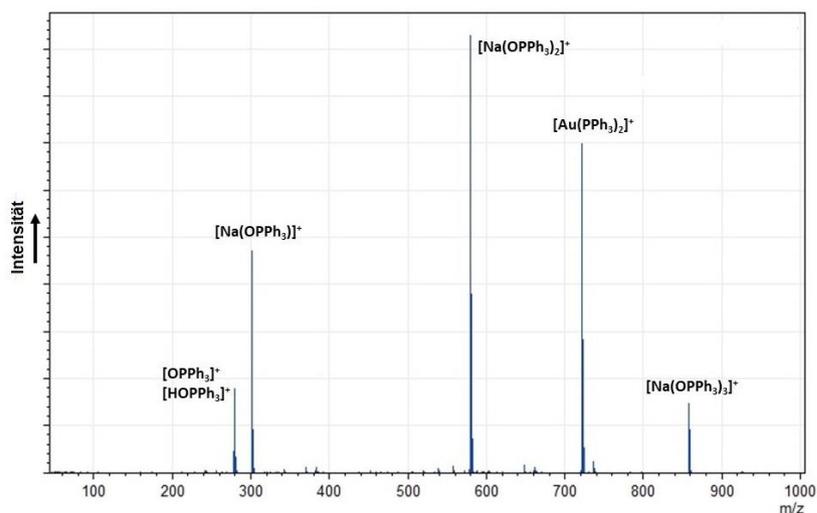
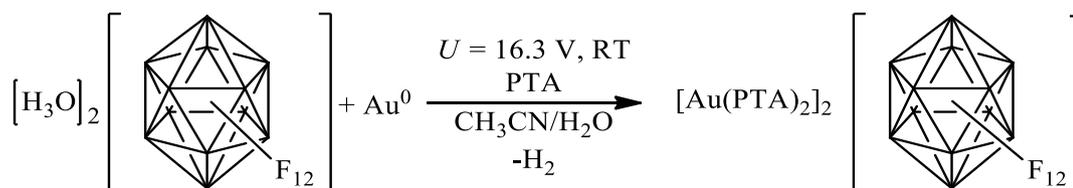


Abbildung 103 ESI-MS Spektrum (positiv Modus) von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ .

#### 4.1.3.3 $[\text{Au}(\text{PTA})_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$

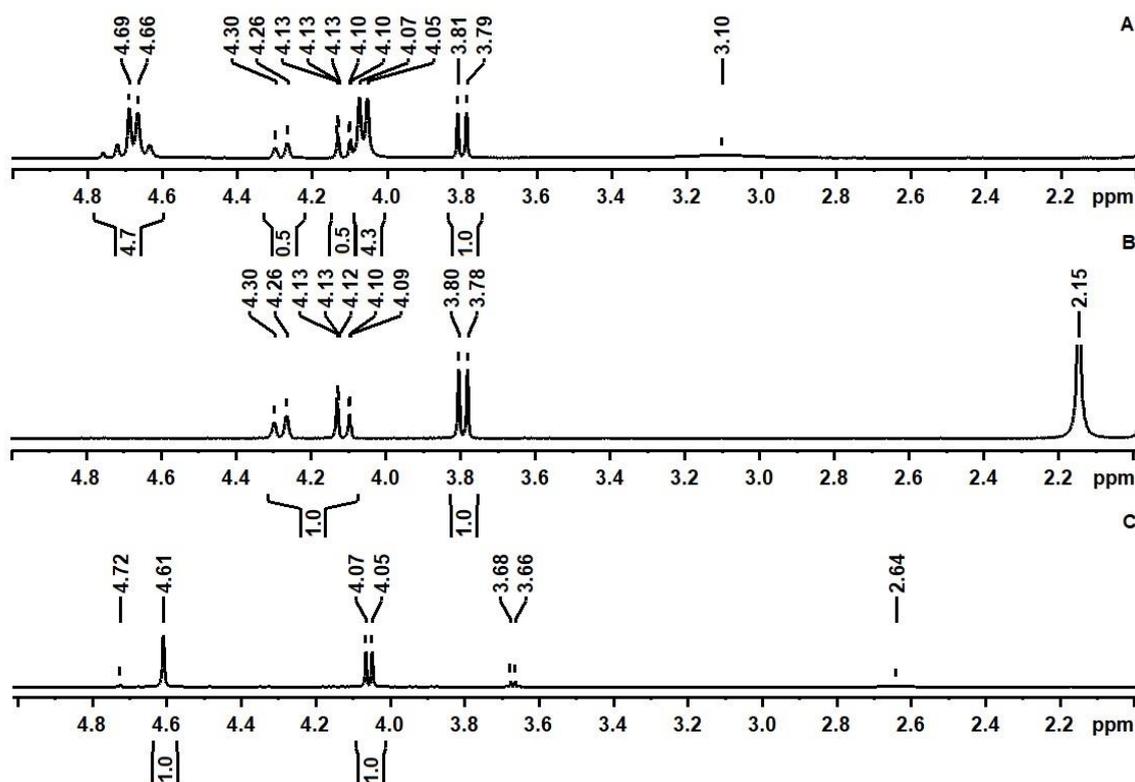


Schema 34

Da sich im Rahmen der Synthese eines  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$  stets Reaktionsprodukte mit klebriger Konsistenz ergaben und keine Einkristalle für eine Strukturuntersuchung erhalten werden konnten, wurde die Synthese eines Gold(I)-salzes des Dodekafluoro-*closo*-dodekaborates zusätzlich mit einem sterisch weniger anspruchsvollen Liganden durchgeführt. Der Versuch erfolgte analog zu den oben beschriebenen, jedoch wurde statt des zuvor eingesetzten Triphenylphosphans das 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan (kurz: PTA) als Ligand hinzugegeben. Nach Anlegen einer elektrischen Spannung von 16.3 V, war zunächst lediglich eine Gasentwicklung an der Kathode zu beobachten. Die Reaktion wurde daher über Nacht fortgeführt und schließlich nach ca. 21 Stunden beendet. In dieser Zeit hatte sich die klare Reaktionslösung von ursprünglich farblos nach zitronengelb verfärbt, und es entstand eine sehr geringe Menge eines farblosen Feststoffes. Dieser war jedoch nicht zu isolieren, weshalb das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches am Rotationsverdampfer entfernt und der dabei erhaltene, gelbe Rückstand mit Wasser gewaschen wurde. Die Aufreinigung führte zur vollständigen Entfärbung des Feststoffes und zu einem zitronengelben Filtrat. Der nun farblose Feststoff wurde für mehrere Tage an der Luft getrocknet, bevor wenige Milligramm dessen zur Erhaltung von Einkristallen

in einen Doppelschlenkkolben mit integrierter Glasfritte überführt und Acetonitril als Lösungsmittel aufkondensiert wurde. Nach kurzem Rühren wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel durch Kühlung der gegenüberliegenden Kolbenseite mittels Wasserbades langsam entfernt. Dies führte jedoch ausschließlich zum Ausfallen eines farblosen, amorphen Feststoffes, der nicht für eine röntgenographische Untersuchung geeignet war.

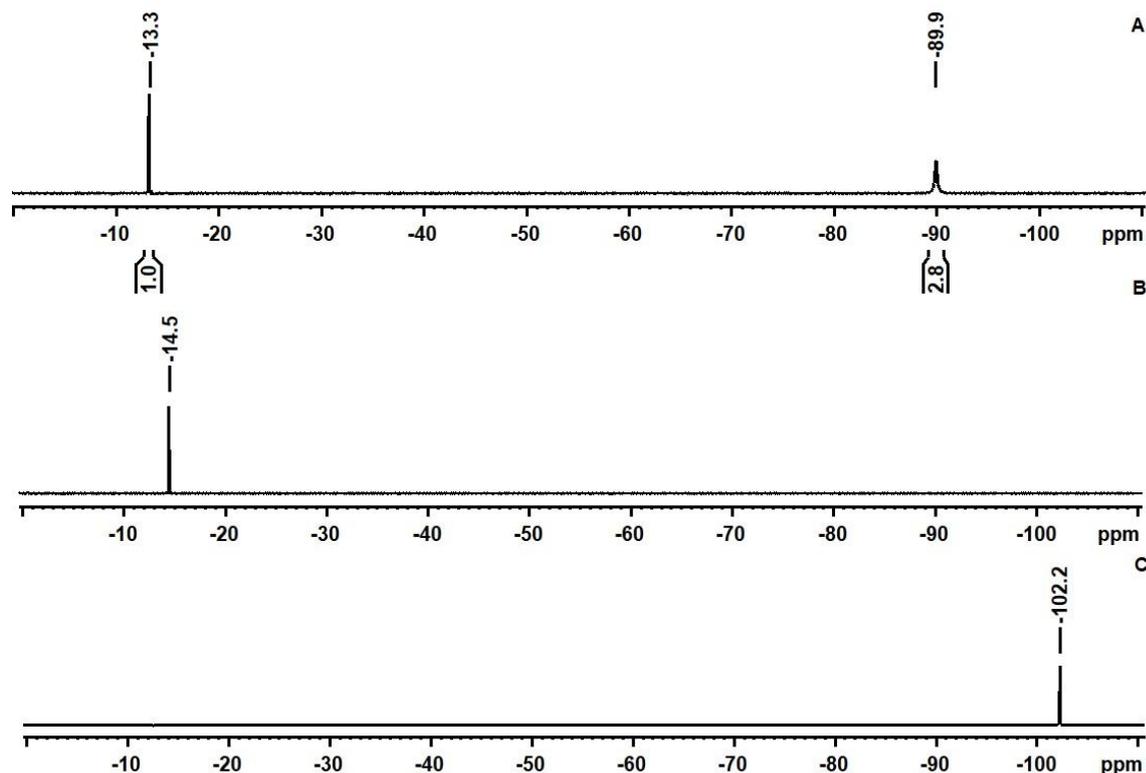
Das Reaktionsprodukt wurde anschließend spektroskopisch untersucht. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erreichen, wurden zusätzlich NMR Spektren von sowohl dem freien Liganden PTA als auch von dessen oxidierten Form (PTA=O) aufgenommen. **Abbildung 104** zeigt einen Vergleich der erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren. Das Spektrum des freien Liganden (**Abbildung 104 C**), das aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Acetonitril stattdessen in deuteriertem Chloroform aufgenommen wurde, weist bei 4.61 ppm ein Singulett und bei 4.06 ppm ein Dublett ( $^1J_{\text{HH}} = 10 \text{ Hz}$ ) im Verhältnis 1:1 auf. Das Spektrum des oxidierten PTAs (**Abbildung 104 B**) zeigt dessen Protonensignale als Multiplett bei 4.20 ppm ( $^2J_{\text{PH}} = 67 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{HH}} = 13 \text{ Hz}$ ) sowie als Dublett bei 3.79 ppm ( $^1J_{\text{HH}} = 10 \text{ Hz}$ ) ebenfalls in einem Verhältnis von 1:1. Wird das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Reaktionsproduktes (**Abbildung 104 A**) mit diesen beiden Spektren verglichen, so fällt auf, dass die Signale des oxidierten Liganden ebenfalls zu beobachten sind. Die Resonanzen des freien PTAs hingegen sind nicht vollständig identisch. Zwar ist bei 4.06 ppm das Dublett zu erkennen, jedoch ist das Singulett, welches bei 4.61 ppm zu erkennen war, zu einem Multiplett aufgespalten und leicht ins Tieffeld (4.68 ppm) verschoben, was auf die Verwendung des anderen deuterierten Lösungsmittels zurückzuführen sein könnte. Das Integralverhältnis der Signale der beiden Verbindungen beträgt ca. 2.25:1 (PTA : PTA=O), was bedeutet, dass etwa ein Drittel des Liganden in oxidierter Form vorliegt.



**Abbildung 104**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von A: dem Reaktionsprodukt des Syntheseversuches von  $[\text{Au}(\text{PTA})_2][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ , B:  $\text{PTA}=\text{O}$  und C:  $\text{PTA}$  (aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ ).

Die ebenfalls von den drei Verbindungen aufgenommenen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren sind in **Abbildung 105** im Vergleich dargestellt. Das Spektrum des freien Liganden zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $-102.2$  ppm (**Abbildung 105 C**). Das Spektrum des Oxids weist ebenfalls nur ein Signal auf, das jedoch aufgrund des elektronenziehenden Effekts des gebundenen Sauerstoffatoms mit einer chemischen Verschiebung von  $-14.5$  ppm deutlich ins Tieffeld verschoben ist (**Abbildung 105 B**). Im protonenentkoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (**Abbildung 105 A**) des Reaktionsproduktes sind zwei Signale zu beobachten, von denen das Singulett bei  $-13.3$  vermutlich dem  $\text{PTA}$ -oxid zuzuordnen ist. Des Weiteren ist ein Signal bei  $-89.9$  ppm zu erkennen. Dies ist im Vergleich mit dem des freien Liganden um ca.  $10$  ppm ins Tieffeld verschoben. Fackler et al.<sup>[169–171]</sup> beschrieben im Rahmen ihrer Forschungen auch die  $^{31}\text{P}$ -NMR Verschiebungen von verschiedenen Gold(I)- $\text{PTA}$ -komplexen. Beispielsweise gaben die Autoren für das einfachkoordinierte  $(\text{PTA})\text{AuCl}$  einen Wert von  $-51.4$  ppm (in  $\text{DMSO-}d_6$ ), für das zweifachkoordinierte  $(\text{PTA})_2\text{AuCl}$  einen Wert von  $-36.1$  ppm (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ), für das dreifachkoordinierte  $(\text{PTA})_3\text{AuCl}$  einen Wert von  $-56.3$  ppm (in  $\text{MeOD}$ ) und schließlich für das vierfachkoordinierte  $(\text{PTA})_4\text{AuCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  einen Wert von  $-58.0$  ppm (in  $\text{D}_2\text{O}$ ) an.<sup>[169–171]</sup> Sollte es in dieser elektrochemischen Synthese zur Bildung eines

entsprechenden Gold(I)-kations gekommen sein, so müsste folglich ein  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal im ungefähren Bereich von -35.0 ppm bis -60.0 ppm zu beobachten sein. Im Spektrum des Reaktionsproduktes ist jedoch kein Signal in diesem Verschiebungsbereich zu erkennen. Vielmehr deutet das Signal bei -89.9 ppm auf die protonierte Form des Liganden hin, welches gemäß Fackler et al.<sup>[169]</sup> in einer  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösung ein  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal bei -89.5 ppm erzeugt. Dementsprechend ist anhand der NMR Spektroskopie nicht auf die erfolgreiche Synthese des Gold(I)-PTA-salzes des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anions zu schließen.



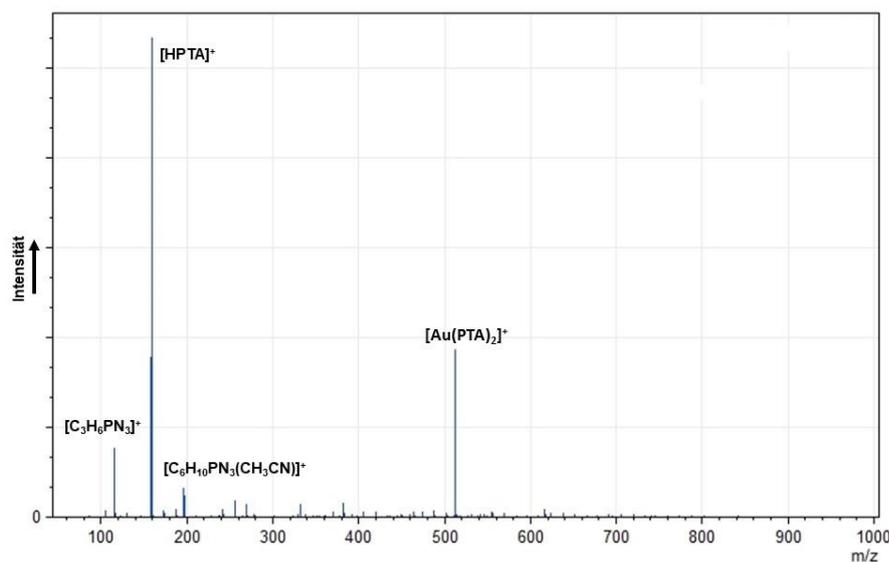
**Abbildung 105**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von A: dem Reaktionsprodukt des Syntheserversuches von  $[\text{Au}(\text{PTA})_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ , B:  $\text{PTA}=\text{O}$  und C:  $\text{PTA}$  (aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ ).

Das Reaktionsprodukt wurde zusätzlich mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie untersucht. Beide zeigten die für das  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anion typischen Signale bei -18.0 ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum bzw. -269.5 ppm im  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum.<sup>[10]</sup> Diese ähneln damit denen des zuvor beschriebenen Kupfer(I)-salzes und werden daher nicht gesondert gezeigt (vergleiche **Abbildung 39**).

Zur weiteren Charakterisierung des Reaktionsproduktes wurde im positiven Modus ein ESI-Massenspektrum aufgenommen (**Abbildung 106**). Dieses weist mit einem sehr intensitätsstarken Signal bei  $m/z = 158$  ebenfalls auf das protonierte PTA hin. Darüber hinaus zeigt das Spektrum zudem ein Signal bei  $m/z = 511$ , welches sowohl aufgrund des Masse zu Ladungsverhältnisses als auch wegen des Isotopenmusters auf ein  $[\text{Au}(\text{PTA})_2]^+$  Kation schließen lässt. Daher kann von einer erfolgreichen Synthese des

Gold(I)-salzes des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Anions ausgegangen werden. Möglicherweise reichte die Reaktionszeit von 21 Stunden nicht aus, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen, wodurch ein Großteil des eingesetzten Liganden lediglich durch die freie Säure des Anions protoniert vorlag. Da die Intensität des Signals im Massenspektrum nur bedingt die tatsächlichen Gehalte in der Probe wiedergibt, kann nicht eindeutig bestimmt werden, wie hoch der Anteil der Gold(I)-verbindung im Produktgemisch ist. Die Abwesenheit entsprechender NMR Signale könnte als Hinweis gedeutet werden, dass nur minimale Mengen dieser Verbindung entstanden sind, wodurch dessen Signale in den jeweiligen NMR Spektren nicht erkannt werden können.

Des Weiteren ist bei Betrachtung des Massenspektrum auffällig, dass kein Signal des PTA-oxids zu beobachten ist, welches bei  $m/z = 137$  zu erwarten wäre und gemäß NMR Spektroskopie ca. ein Drittel des Reaktionsproduktes darstellt. Stattdessen sind bei  $m/z = 115$  und  $196$  Signale zu erkennen, die den Fragmentionen  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{PN}_3]^+$  sowie  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{PN}_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  zugeordnet werden können. Möglicherweise führt die Elektrosprayionisation unter den verwendeten Messbedingungen bei  $\text{PTA}=\text{O}$  zur Abspaltung des Sauerstoffatoms und zur Fragmentierung des Adamantangerüsts.



**Abbildung 106** ESI-Massenspektrum (positiv Modus) des Reaktionsproduktes des Syntheserversuches von  $[\text{Au}(\text{PTA})_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ .

Da es sich bei dem Hauptprodukt des Reaktionsgemisches augenscheinlich um ein Salz des protonierten Liganden handelte, wurde mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen überprüft, an welchem Atom des PTA diese Protonierung energetisch am günstigsten ist. Die mit dem Funktional PBE0 und dem Basissatz def2-TZVPP durchgeführten Rechnungen ergaben, dass die Protonierung eines der drei Stickstoffatome gegenüber der

des Phosphoratoms bevorzugt ist. Der Energieunterschied der beiden für die Gasphase bei 0 K optimierten Strukturen beträgt 27.62 kJ/mol bzw. 0.29 eV zu Gunsten der NH-Bindung.

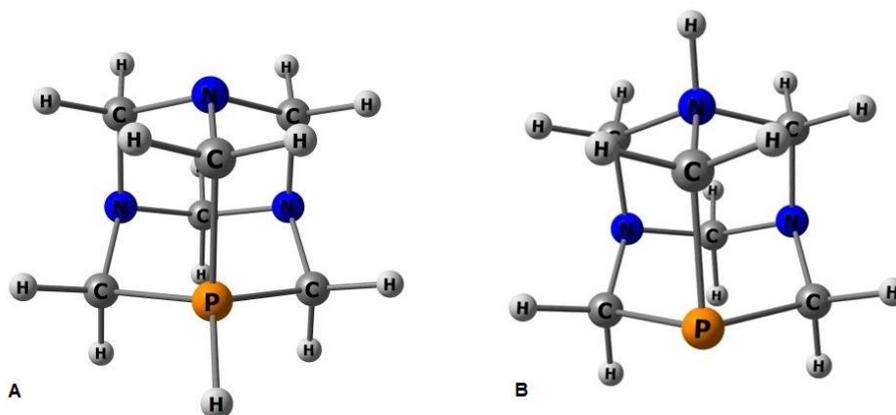
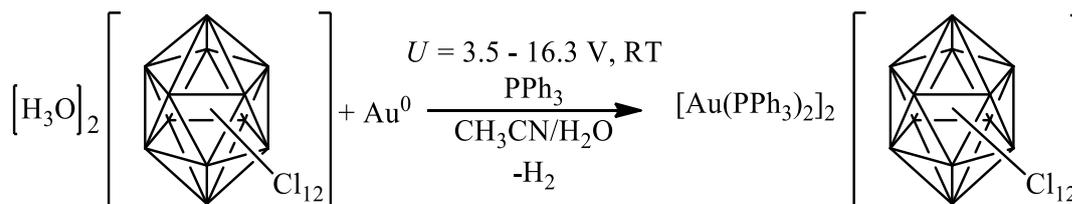


Abbildung 107 Für die Gasphase (0 K) optimierte Strukturen (PBE0/def2-TZVPP) von A: am Phosphoratom protoniertem PTA und B: an einem der Stickstoffatome protoniertem PTA.

#### 4.1.3.4 [Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]

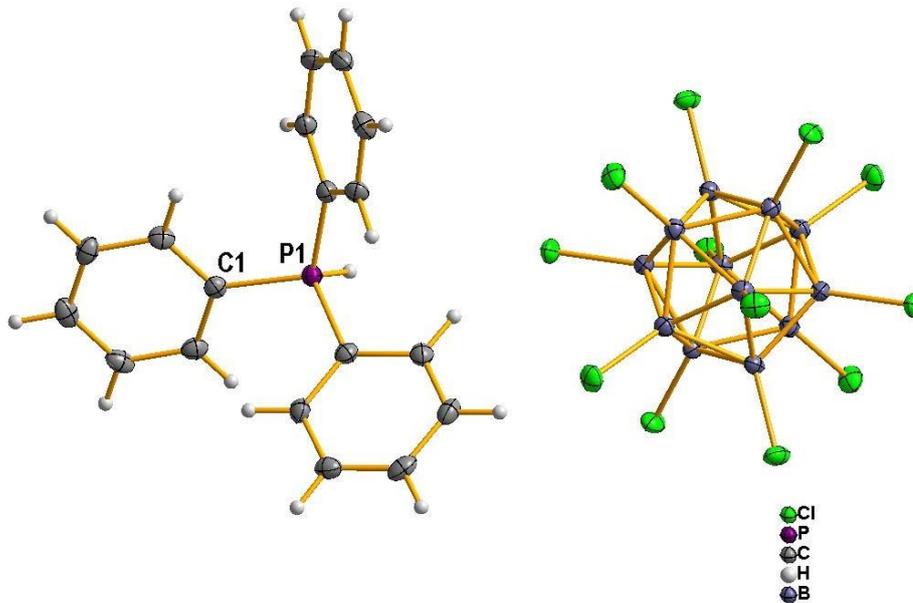


Schema 35

Um zu überprüfen, ob die elektrochemische Synthese eines Gold(I)-salzes des Dodekachloro-*closo*-dodekaborates auch mit einer niedrigeren elektrischen Spannung möglich ist, und dabei eventuell die Bildung des Nebenproduktes Triphenylphosphanoxid auf ein Minimum reduziert wird, wurden in einem ersten Ansatz lediglich 3.5 V angelegt. Dies führte wie bei den zuvor durchgeführten Synthesen zu einer Gasentwicklung an der Kathode, die jedoch im Vergleich deutlich geringer war. Eine Feststoffbildung an der Anode war entgegen der analogen Kupfer(I)- und Silber(I)-salze nicht zu beobachten. Die Reaktion wurde nach drei Stunden beendet, und das Reaktionsgefäß mit der Intention, Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung zu erhalten, über Nacht offen belassen. Das isotherme Verdampfen des Lösungsmittels führte allerdings nur zum Ausfallen einer sehr kleinen Menge eines farblosen, amorphen Feststoffes. Aus diesem Grund wurde das Lösungsmittel schließlich am Rotationsverdampfer entfernt, und der dabei erhaltene Rückstand mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen. Zur Erhaltung von Einkristallen wurden wenige Milligramm des Reaktionsproduktes in einen

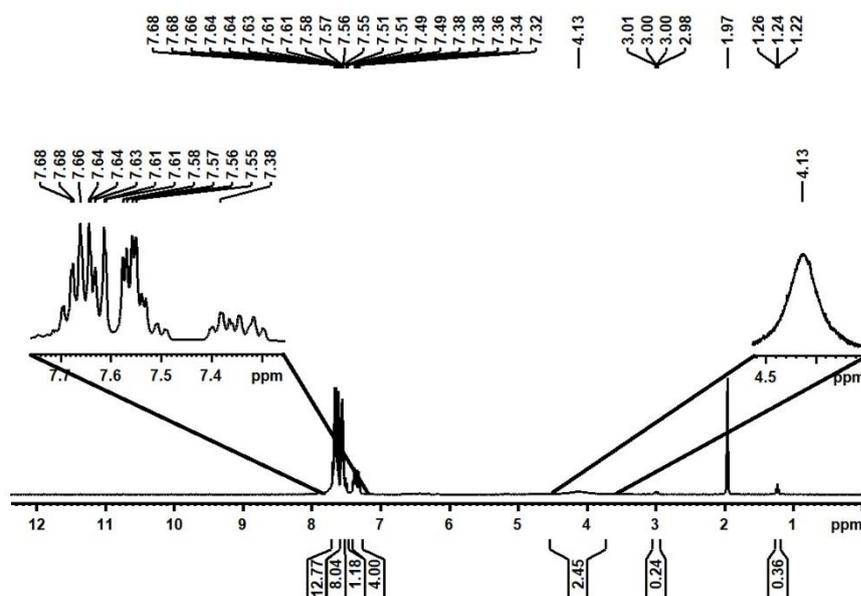
Doppelschlenkkolben mit integrierter Glasfritte überführt. Nachdem getrocknetes Acetonitril als Lösungsmittel aufkondensiert worden war, wurde die Lösung nach kurzem Rühren filtriert, wodurch eine gesättigte Lösung erzeugt wurde. Durch Kühlung der gegenüberliegenden Seite des Kolbens mittels Wasserbades wurde das Lösungsmittel langsam entzogen. Auf diese Weise wurden farblose Einkristalle erhalten, die mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden konnten. **Abbildung 108** zeigt einen Ausschnitt aus der dabei erhaltenen Kristallstruktur.

Entgegen der Annahme handelte es sich bei den Einkristallen nicht um ein Gold(I)-salz des *closo*-Dodekaborates, sondern um das Triphenylphosphoniumsalz  $[\text{HPPh}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ , welches durch die Protonierung des Liganden Triphenylphosphan entstanden war. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  und besitzt ein Zellvolumen von  $3508.2(6) \text{ \AA}^3$ . Die Kantenlängen der Elementarzelle betragen  $a = b = 1501.47(12) \text{ pm}$  und  $c = 1796.90(14) \text{ pm}$ . Wie für ein trigonales Kristallsystem typisch besitzen die Winkel die Werte  $\alpha = \beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 120^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein  $[\text{HPPh}]$ - sowie ein  $[\text{B}_2\text{Cl}_2]$  Fragment. Der Abstand des Phosphoratoms zu dem *ipso*-Kohlenstoffatom eines Phenylringes beträgt  $179.3(2) \text{ pm}$ . Der durch Symmetrie erzeugte Winkel zwischen zwei Phenylsubstituenten (C-P-C-Winkel) weicht mit  $111.00(7)^\circ$  nur sehr leicht vom idealen Tetraederwinkel ab. In der Literatur sind eine ganze Reihe von Triphenylphosphoniumsalzen bekannt.<sup>[172,173,174]</sup> Beispielsweise beschrieben McGrath et al.<sup>[173]</sup> die Kristallstruktur von  $[\text{HPPh}_3][\text{nido-B}_{11}\text{H}_{14}]$ , in dem der PC-Abstand mit  $177.22(15) \text{ pm}$  und auch die Bindungswinkel (C-P-C-Winkel) mit  $110.29(9)^\circ$  bis  $112.5(2)^\circ$  in einem gleichen Bereich liegen. Auch in dem von Bricklebank et al.<sup>[174]</sup> beschriebenen Triphenylphosphoniumbromid sind die Abstände des zentralen Phosphoratoms zu den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylringe mit  $178.5(8) \text{ pm}$  bis  $180.0(1) \text{ pm}$  sehr ähnlich. Der Winkel zwischen zwei Phenylringen ist in dieser einfachen Verbindung jedoch mit  $109.5(4)^\circ$  perfekt tetraedrisch, weshalb vermutet werden kann, dass dessen geringfügige Aufweitung bei sterisch anspruchsvolleren Gegenionen wie dem  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  oder dem  $[\text{nido-B}_{11}\text{H}_{14}]^-$  auf Packungseffekten beruht.



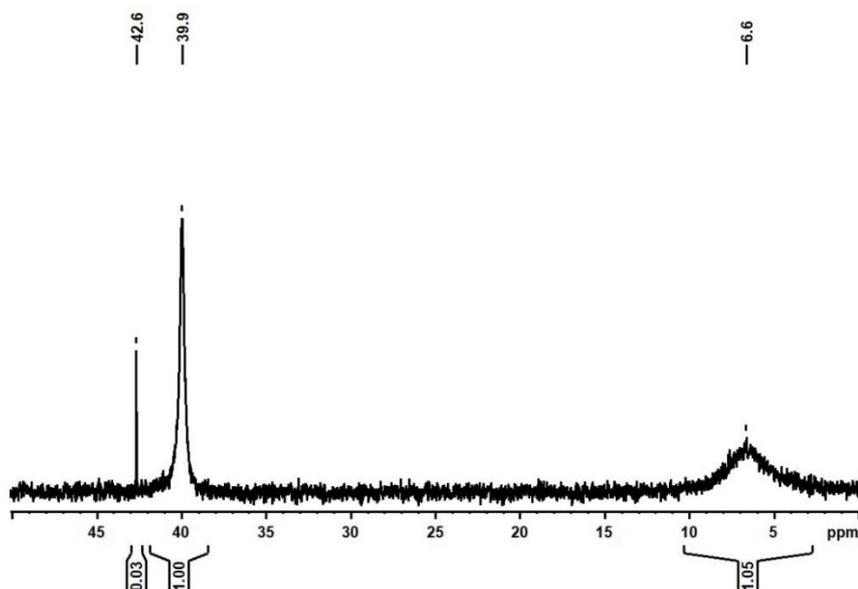
**Abbildung 108** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

Das Reaktionsprodukt wurde anschließend spektroskopisch untersucht. Das erhaltene  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 109** gezeigt. Dieses weist neben den Protonensignalen des Triphenylphosphans bei 7.50 ppm und 7.34 ppm auch die des Triphenylphosphanoxids bei 7.64 ppm und 7.56 ppm auf. Das Integralverhältnis dieser Signale ist annähernd 1:5, was bedeutet, dass, trotz geringerer elektrischer Spannung, in diesem Versuch das Triphenylphosphanoxid als Hauptprodukt entstanden ist. Neben diesen Signalen im aromatischen Bereich des Spektrums ist bei 4.13 ppm ein sehr breites Singulett von Wasser zu erkennen, was den Schluss nahelegt, dass noch azide Protonen der freien Säure des *closo*-Dodekaborates im Produktgemisch vorliegen. Diese haben offenbar zur Protonierung des freien Triphenylphosphans geführt, wodurch Einkristalle des Triphenylphosphoniumsalzes erhalten werden konnten. Folglich hat die Reaktionszeit von drei Stunden nicht ausgereicht, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen.



**Abbildung 109**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des ersten Versuchsansatzes zur Synthese von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .

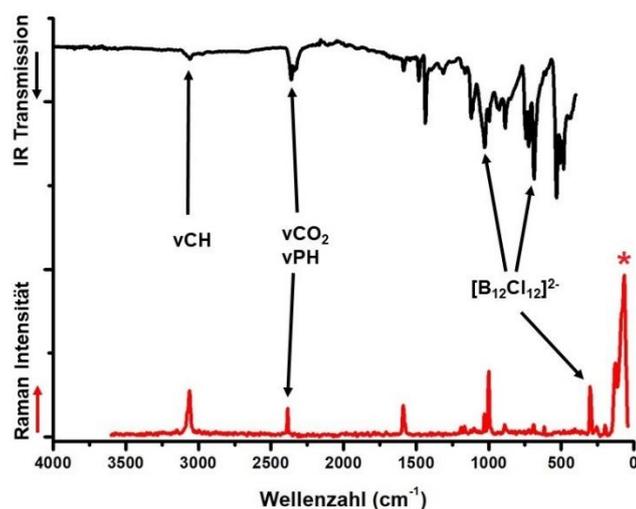
Das ebenfalls aufgenommene  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 110** abgebildet. Es zeigt drei Signale, von denen das bei 39.9 ppm dem Triphenylphosphanoxid und das bei 6.6 ppm dem Triphenylphosphoniumkation zugeordnet werden kann.<sup>[113,135]</sup> Das dritte Signal ist sehr scharf und hat eine chemische Verschiebung von 42.6 ppm. Gemäß Pignolet et al.<sup>[154]</sup> könnte dieses Signal auf ein  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation schließen lassen. Dies würde aber voraussetzen, dass in Lösung keine Gleichgewichtsreaktion der kationischen Goldverbindung mit dem freien Liganden stattfinden kann (vergleiche **Schema 32**), da sich andernfalls eine Verbreiterung dieses Signals ergeben müsste.<sup>[155–159]</sup> Möglicherweise verhindert die im Produktgemisch anwesende Säure und die damit verbundene Protonierung des freien Triphenylphosphans eine solche Reaktion. Das Integralverhältnis der Signale von ca. 0.03:1:1 ( $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+ : \text{OPPh}_3 : [\text{HPPH}_3]^+$ ) zeigt, dass die Hauptkomponenten des Reaktionsproduktes Triphenylphosphanoxid und Triphenylphosphoniumkationen sind, und nur ein sehr kleiner Anteil des Gold(I)-kations entstanden ist.



**Abbildung 110**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des ersten Versuchsansatzes zur Synthese von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .

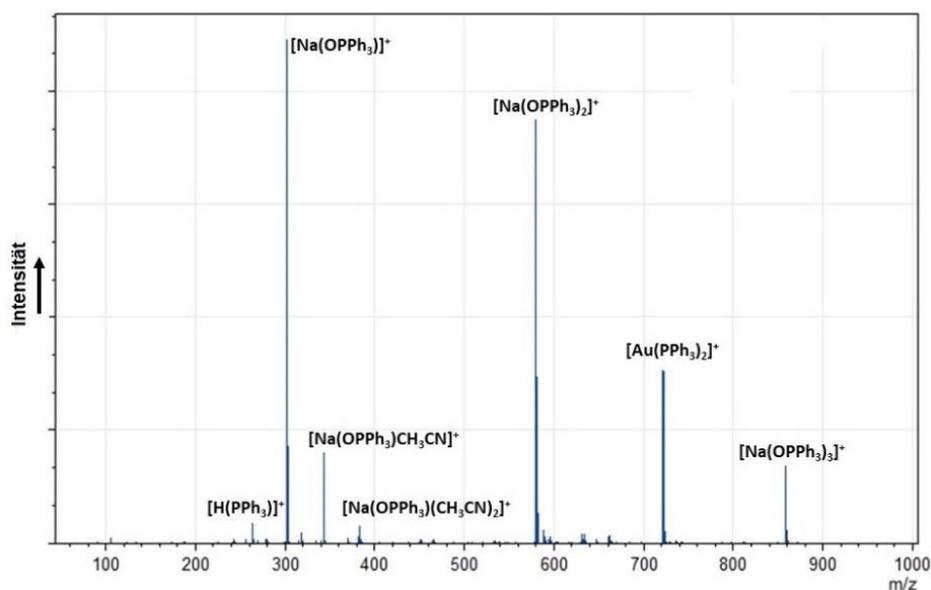
Das von dem Reaktionsprodukt aufgenommene  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum zeigt nur ein leicht asymmetrisches Signal des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions bei  $-12.6$  ppm.<sup>[8,11,141]</sup> Es ist damit dem des analogen Kupfer(I)-salzes (vergleiche **Abbildung 44**) gleich und wird daher nicht abgebildet.

Die Schwingungsspektren des Reaktionsproduktes sind in **Abbildung 111** dargestellt. Sowohl das IR- als auch das Ramanspektrum weisen Banden der CH-Valenzschwingungen der aromatischen Phenylringe bei ca.  $3060\text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>[120,121]</sup> Darüber hinaus sind bei ca.  $2370\text{ cm}^{-1}$  Schwingungsbanden zu beobachten, die im Falle des IR-Spektrums vermutlich überwiegend auf die asymmetrische Valenzschwingung von atmosphärischem Kohlenstoffdioxid zurückzuführen ist.<sup>[138]</sup> Diese überlagert augenscheinlich die im Ramanspektrum zu erkennende PH-Streckschwingung des Triphenylphosphoniumkations.<sup>[175]</sup> Dem  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anion können im IR-Spektrum die sehr intensive, asymmetrische Bande bei  $1024\text{ cm}^{-1}$  sowie die ebenfalls intensive Bande bei  $535\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden.<sup>[8,9]</sup> Im Ramanspektrum, in dem zwei Schwingungsbanden des Anions zu erwarten wären (bei ca.  $300\text{ cm}^{-1}$  und  $130\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[8,122]</sup>, lässt sich nur die Bande bei  $300\text{ cm}^{-1}$  eindeutig beobachten, da aufgrund des gerätebedingten Artefakts im Bereich von  $70\text{ cm}^{-1}$  keine Zuordnung mehr möglich ist. Das Ramanspektrum zeigt außerdem erneut eine intensive Bande bei  $1004\text{ cm}^{-1}$ , die für monosubstituierte Aromaten spricht.<sup>[120,121]</sup>



**Abbildung 111** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) des ersten Versuchsansatzes zur Synthese von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

Das Reaktionsprodukt wurde zudem mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Das erhaltene Spektrum (**Abbildung 112**) zeigt die Signale des Triphenylphosphoniumkations ( $m/z = 263$ ) sowie der Natrium- und Acetonitriladdukte des Triphenylphosphanoxids ( $m/z = 301$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ),  $342$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ),  $383$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ),  $579$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ),  $857$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ )). Des Weiteren ist bei  $m/z = 721$  eindeutig das Signal des  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kations zu beobachten. Im Vergleich mit dem zugehörigen  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal fällt auf, dass die Signalintensität im Massenspektrum deutlich größer ist. Da anhand der Signalintensität der Massenspektrometrie nur bedingt die Gehalte der einzelnen Verbindungen einer Probe bestimmt werden können, muss davon ausgegangen werden, dass ein Gold(I)-kation das Flugzeitmassenspektrometer (engl.: time of flight, kurz: TOF) leichter passieren und so besser vom Detektor erkannt werden kann.

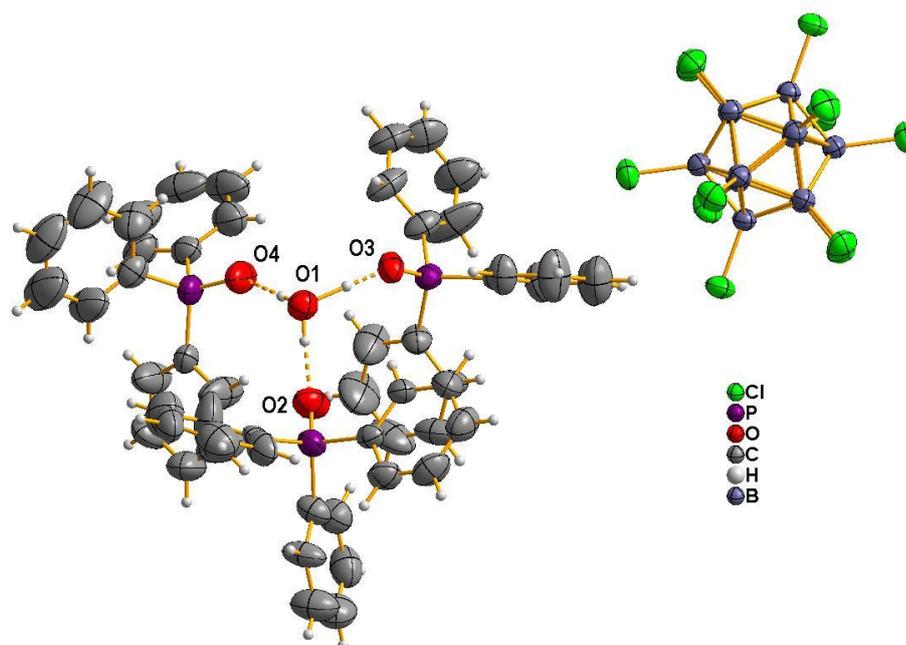


**Abbildung 112** ESI-Massenspektrum (positiv Modus) des ersten Versuchsansatzes zur Synthese von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .

Da in dem ersten Versuchsansatz die Reaktionszeit von drei Stunden offenbar nicht ausgereicht hatte, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen, und nur eine sehr geringe Menge des Gold(I)-salzes des Dodekachloro-*closo*-dodekaborates synthetisiert werden konnte, wurde ein zweiter Versuchsansatz durchgeführt. In diesem wurde während der Elektrolyse eine geringfügig höhere elektrische Spannung von 4.0 V angelegt. Darüber hinaus wurde die Reaktionszeit auf ca. 21 Stunden verlängert und die Reaktion erst beendet, als keine Gasentwicklung mehr an der Kathode zu beobachten war. Da auch in diesem Versuchsansatz kein Feststoff gebildet worden war, wurde das Reaktionsgefäß anschließend zur Erhaltung von Einkristallen für zwei Tage offen belassen. Jedoch führte auch hier das isotherme Verdampfen des Lösungsmittels nicht zur Kristallisation, sondern zum Ausfallen eines farblosen, amorphen Feststoffes. Daher wurde das übrige Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der dabei erhaltene Rückstand gewaschen. Wie zuvor wurde ein kleiner Teil dieses Feststoffes in einen Doppelschlenkkolben mit integrierter Glasfritte überführt und Acetonitril als Lösungsmittel aufkondensiert. Durch dessen langsames Entfernen via Diffusion wurden schließlich farblose Einkristalle erhalten, die mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden konnten. **Abbildung 113** zeigt einen Ausschnitt aus der erhaltenen Kristallstruktur.

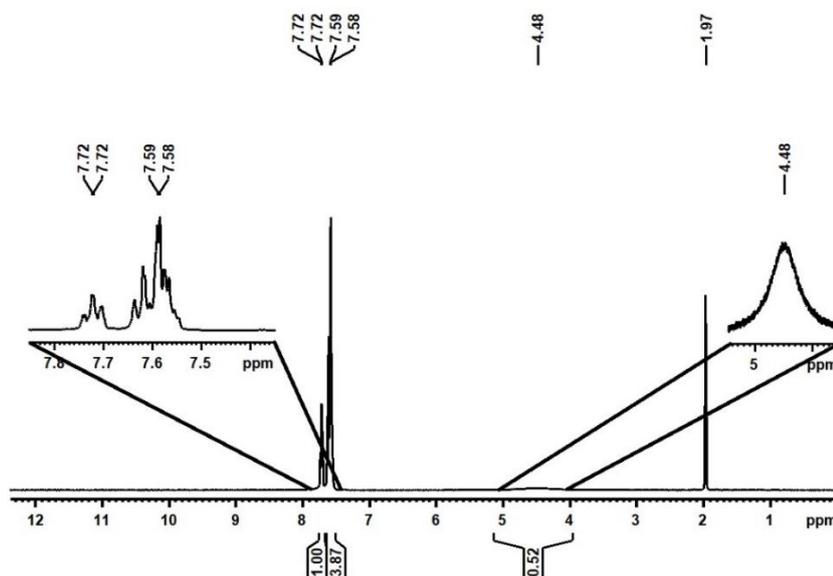
Wie sich zeigte, handelte es sich bei dem Reaktionsprodukt abermals nicht um das gewünschte  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Stattdessen wurden Einkristalle eines Gemisches aus dem Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid und der freien Säure des Anions erhalten. Die

stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung, die in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert, lautet  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Die Elementarzelle besitzt ein Volumen von  $2886.27(15) \text{ \AA}^3$  und die Kantenlängen betragen  $a = 1275.54(4) \text{ pm}$ ,  $b = 1481.34(4) \text{ pm}$  und  $c = 1571.23(5) \text{ pm}$ . Die zugehörigen Winkel haben die Werte  $\alpha = 79.624(3)^\circ$ ,  $\beta = 81.823(3)^\circ$  und  $\gamma = 85.471(2)^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]^+$  Kation und ein  $[\text{B}_6\text{Cl}_6]^-$  Fragment (in **Abbildung 113** zum  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  vervollständigt), wobei drei der insgesamt neun Phenylringe des Kations mit Besetzungswahrscheinlichkeiten von ca. 80 % zu 20 % bzw. 70 % zu 30 % fehlgeordnet sind (in **Abbildung 113** nicht dargestellt). Die Abstände zwischen dem Sauerstoffatom des zentralen  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  Kations und denen der über Wasserstoffwechselwirkungen verbrückten Triphenylphosphanoxidmoleküle liegen zwischen  $244.15(1) \text{ pm}$  (O1-H...O3) und  $250.99(1) \text{ pm}$  (O1-H...O4). Die Triphenylphosphanoxidmoleküle sind in einem Winkel von  $107.574(2)^\circ$  (O4...H-O1-H...O3) bis  $108.909(2)^\circ$  (O3...H-O1-H...O2) um das zentrale Teilchen positioniert. Nach aktuellem Stand des Wissens sind bislang lediglich drei Kristallstrukturen von Verbindungen mit diesem Kation literaturbekannt.<sup>[176,177]</sup> So beschrieben beispielsweise Kozhomuratova et al.<sup>[177]</sup> die Struktur von  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ , in dem die Abstände der Sauerstoffatome mit  $246.1(4) \text{ pm}$  bis  $251.8(5) \text{ pm}$  in einem ähnlichen Bereich liegen.



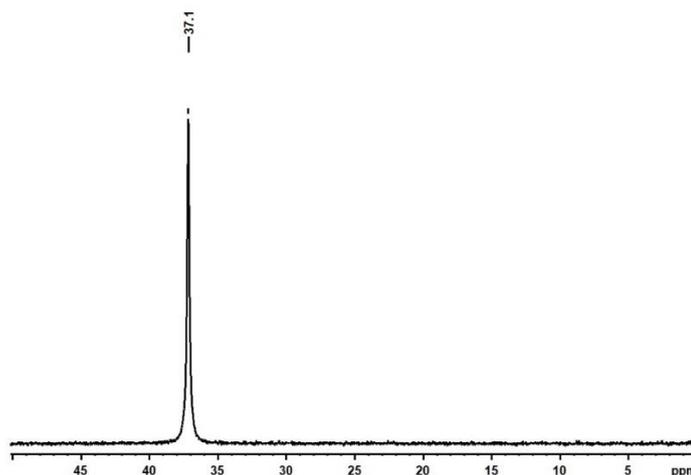
**Abbildung 113** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnung von drei Phenylringen des  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]^+$  Kations sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Zur vollständigen Charakterisierung des Reaktionsproduktes wurde im Anschluss eine spektroskopische Untersuchung durchgeführt. Das erhaltene  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 114** gezeigt. Dieses weist im aromatischen Bereich ausschließlich die Protonensignale des Triphenylphosphanoxids bei 7.72 ppm und 7.58 ppm auf. Darüber hinaus ist bei 4.48 ppm ein breites Singulett zu beobachten, welches wie im Reaktionsprodukt des ersten Versuchsansatzes aciden Protonen bzw. dem  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  Kationen zugeordnet werden kann. Dieses NMR Spektrum zeigt jedoch keinen Hinweis auf das Vorhandensein eines Produktgemisches, da es keine Signale des Triphenylphosphans oder des Triphenylphosphoniums aufweist, welche im Vergleich zu denen des Triphenylphosphanoxids leicht hochfeldverschoben zu erwarten wären.



**Abbildung 114**  $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .

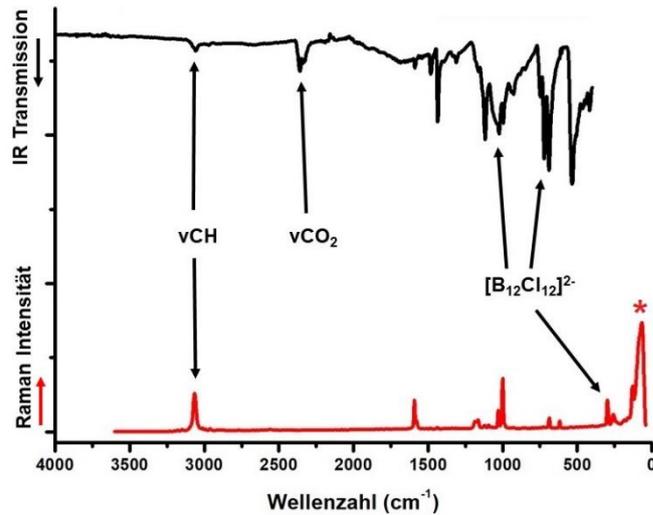
Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum des Reaktionsproduktes des zweiten Versuchsansatzes ist in **Abbildung 115** abgebildet. Es zeigt lediglich ein Signal bei 37.1 ppm, welches dem Triphenylphosphanoxid zuzuordnen ist.<sup>[135]</sup> Auch in diesem Spektrum ist kein Hinweis auf eine weitere Phosphanverbindung zu erkennen. Es ist daher davon auszugehen, dass die Verlängerung der Reaktionszeit nicht zur vermehrten Bildung eines Gold(I)-kations geführt hat, sondern dass das eingesetzte Triphenylphosphan vollständig zum entsprechenden Oxid umgesetzt wurde. Eine Erklärung, warum nicht wie im ersten Versuchsansatz wenigstens geringe Anteile des  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation nachzuweisen sind, kann nicht gegeben werden.



**Abbildung 115**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 298K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .

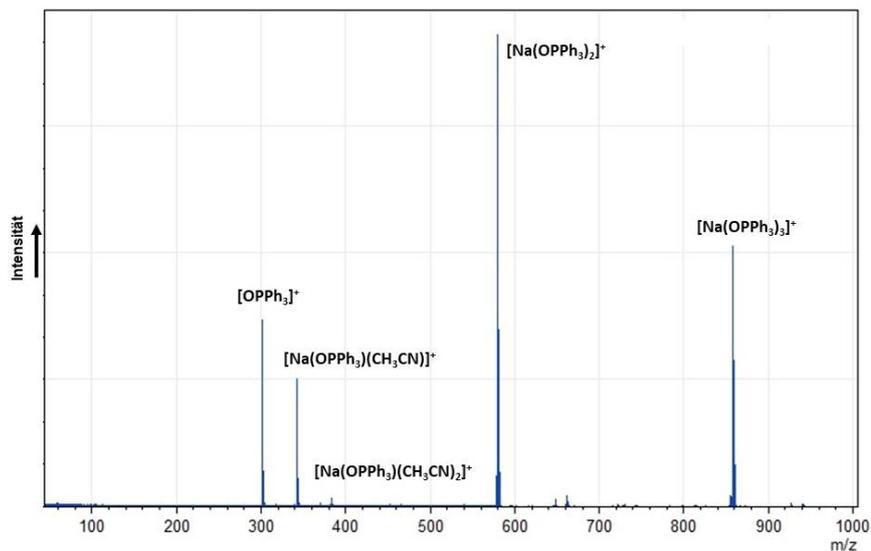
Das von dem Reaktionsprodukt aufgenommene  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum zeigt nur ein leicht asymmetrisches Signal des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions bei  $-12.6$  ppm.<sup>[8,11,141]</sup> Es ist damit dem des analogen Kupfer(I)-salzes (vergleiche **Abbildung 44**) gleich und wird daher nicht gezeigt.

Die Schwingungsspektren des Reaktionsproduktes sind in **Abbildung 116** dargestellt. Wie in den vorherigen Spektren weisen auch hier sowohl das IR- als auch das Ramanspektrum bei ca.  $3060\text{ cm}^{-1}$  die CH-Valenzschwingungen der aromatischen Phenylringe auf. Auch zu beobachten sind die Schwingungsbanden des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions bei  $1024\text{ cm}^{-1}$  und  $534\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum bzw. bei  $300\text{ cm}^{-1}$  im Ramanspektrum.<sup>[8,9]</sup> Darüber hinaus ist im Ramanspektrum bei  $1004\text{ cm}^{-1}$  die Schwingungsbande der monosubstituierten Phenyle zu erkennen.<sup>[120,121]</sup> Auffällig im Vergleich mit dem vorherigen Ramanspektrum ist jedoch, dass hier keine PH-Streckschwingungsbande eines Triphenylphosphoniumkations zu beobachten ist, welche im oben diskutierten bei ca.  $2370\text{ cm}^{-1}$  deutlich zu erkennen war. Stattdessen zeigt das IR-Spektrum in diesem Wellenzahlenbereich ausschließlich die asymmetrische Valenzschwingungsbande des atmosphärischen Kohlenstoffdioxids.<sup>[138]</sup>



**Abbildung 116** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

Das ebenfalls vom Reaktionsprodukt im positiven Modus aufgenommene ESI-Massenspektrum (**Abbildung 117**) bestätigt nochmals die Annahme, dass die elektrochemische Synthese eines  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  Salzes nicht erfolgreich war. Ein Signal, das für dessen Kation bei  $m/z = 721$  zu erwarten wäre, ist nicht zu erkennen. Stattdessen lassen sich alle Signale des Spektrums den Natrium- und Acetonitriladdukten des Triphenylphosphanoxids zuordnen ( $m/z = 301$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ),  $342$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ),  $383$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ),  $579$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ) und  $857$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ )).



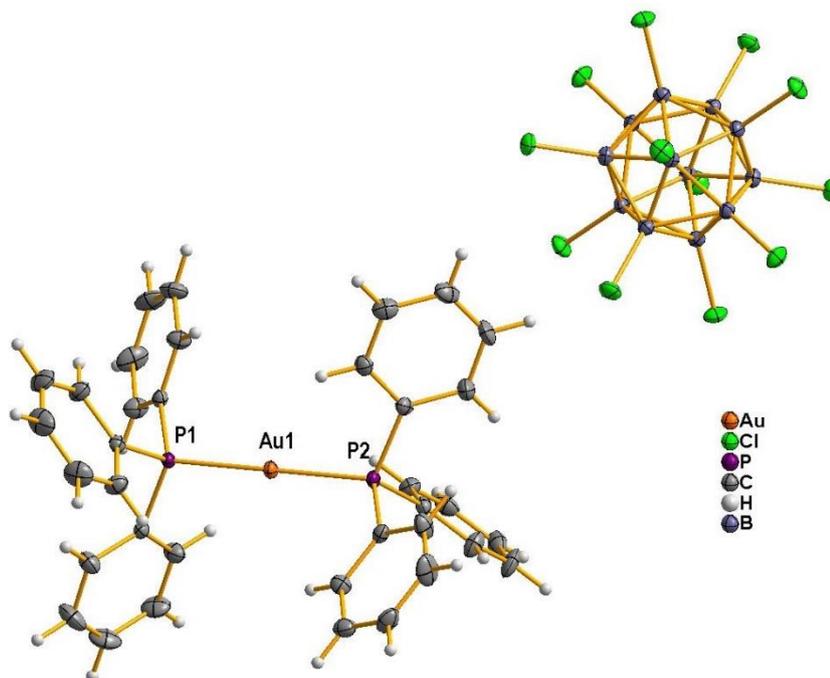
**Abbildung 117** ESI-MS Spektrum (positiv Modus) von  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .

In einem dritten Versuchsansatz wurde für die Elektrolyse schließlich wieder eine elektrische Spannung von  $16.3\text{ V}$  angelegt. Dabei war eine deutlich stärkere

Gasentwicklung an der Kathode zu beobachten, als es zuvor der Fall gewesen war. Nach wie vor war allerdings keine Feststoffbildung an der Anode zu erkennen, jedoch zeigte sich nach ca. 30 Minuten Reaktionszeit eine leichte Gelbfärbung der Reaktionslösung im Bereich der Elektroden. Als die Reaktion nach sechs Stunden beendet worden war, war die Bildung einiger Spuren eines orange-braunen Feststoffes zu beobachten. Aufgrund der geringen Menge konnte dieser jedoch nicht isoliert werden, weshalb das Reaktionsgefäß über Nacht offen belassen wurde. Das isotherme Verdampfen des Lösungsmittels führte jedoch auch in diesem Versuchsansatz nicht zum weiteren Ausfallen eines Reaktionsproduktes oder gar zur Bildung von Einkristallen. Daher wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der dabei erhaltene beige-braune Rückstand gewaschen. Zur Erhaltung von Einkristallen wurden wenige Milligramm des Reaktionsproduktes erneut in Acetonitril gelöst und für mehrere Tage in einem offenen Gefäß belassen. Auf diese Weise wurden leicht gelbliche Einkristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. **Abbildung 118** zeigt einen Ausschnitt aus der erhaltenen Kristallstruktur.

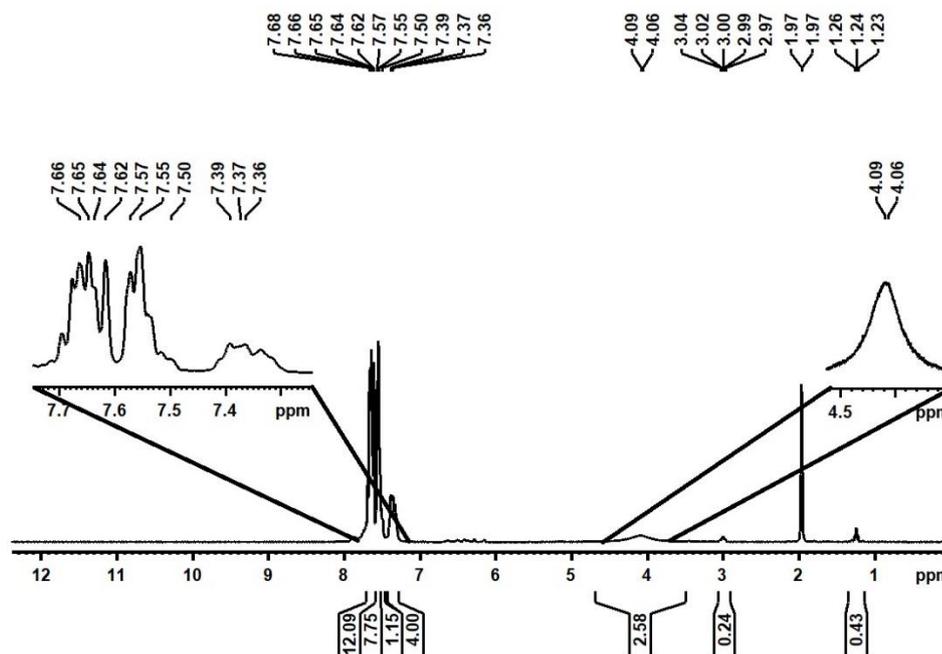
Das Gold(I)-salz  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{3}$  und besitzt ein Zellvolumen von nur  $1918.6(2) \text{ \AA}^3$ . Die Kantenlängen der Elementarzelle betragen  $a = b = 1406.58(7) \text{ pm}$  und  $c = 1119.77(7) \text{ pm}$ . Entsprechend dem trigonalen Kristallsystem besitzen die Winkel die Werte  $\alpha = \beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 120^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet sowohl ein  $[\text{Au}(\text{PPh})_2]$  - als auch ein  $[\text{B}_2\text{Cl}_2]$  Fragment (in **Abbildung 118** zum jeweiligen Molekülion vervollständigt). Die Abstände des zentralen Goldatoms zu den Phosphoratomen der Triphenylphosphanliganden sind  $231.23(13) \text{ pm}$  (Au1-P1) bzw.  $232.00(13) \text{ pm}$  (Au1-P2) und sind damit deutlich kürzer als die Summe aus van der Waals-Radius des Phosphors und Ionenradius des Gold(I) ( $317 \text{ pm}$ ).<sup>[90,91]</sup> Der Bindungswinkel zwischen den beiden Triphenylphosphanliganden (P-Au-P-Winkel) beträgt genau  $180^\circ$ . In der Literatur sind bereits einige Verbindungen mit dem  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation bekannt.<sup>[178,179,180]</sup> Beispielsweise beschrieben Fackler et al.<sup>[179]</sup> die Kristallstrukturen von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$  und  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{NO}_3]$ . Die Abstände des Goldatoms zu den Phosphoratomen liegen mit  $231.4(2) \text{ pm}$  und  $230.9(2) \text{ pm}$  für das Hexafluorophosphatsalz bzw. mit  $231.2(4) \text{ pm}$  und  $231.1(2) \text{ pm}$  für das Nitratsalz im gleichen Bereich. Im Unterschied zu der hier erhaltenen Kristallstruktur beträgt der Winkel zwischen den Phosphanliganden jedoch in keiner der beiden Verbindungen genau  $180^\circ$ , sondern weicht mit  $177.4(1)^\circ$  ( $[\text{PF}_6]^-$  Salz) bzw.  $171.1(2)^\circ$  ( $[\text{NO}_3]^-$  Salz) leicht von

der perfekten Linearität ab. Auch das von Wang<sup>[178]</sup> beschriebene  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$  besitzt mit 232.1(3) pm und 232.2(3) pm ähnliche Gold-Phosphorabstände, aber der Winkel zwischen den Phosphanliganden ist noch stärker gestaucht und beträgt 167.3(1)°. Ein Grund hierfür könnten die schwächer koordinierenden Eigenschaften des *closo*-Dodekaborates sein. Möglicherweise üben die klassischen schwach koordinierenden Anionen  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{NO}_3]^-$  und  $[\text{BF}_4]^-$  einen Einfluss auf den kationischen Gold(I)-komplex aus, wodurch es zur entsprechenden Abweichung von der perfekten Linearität kommt.



**Abbildung 118** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

Das Reaktionsprodukt wurde anschließend spektroskopisch untersucht. Das erhaltene  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 119** abgebildet. Es zeigt im aromatischen Bereich die Protonensignale des Triphenylphosphans bei 7.50 ppm und 7.37 ppm, welche im Vergleich mit zuvor erhaltenen Spektren verbreitert sind, und die des Triphenylphosphanoxids bei 7.66 ppm und 7.55 ppm. Das Integralverhältnis dieser Signale beträgt ca. 1:5 ( $\text{PPh}_3$  :  $\text{OPPh}_3$ ), was bedeutet, dass das eigentliche Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid abermals die Hauptkomponente des Reaktionsproduktes darstellt. Darüber hinaus ist auch bei diesem Versuchsansatz ein breites Signal bei ca. 4.07 ppm zu beobachten, welches dem  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  Kation der freien Säure des *closo*-Dodekaborates zuzuordnen ist. Folglich muss davon ausgegangen werden, dass trotz der deutlich höheren elektrischen Spannung, die während der hier durchgeführten Elektrolyse angelegt worden war, kein vollständiger Umsatz erzielt werden konnte.



**Abbildung 119**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des dritten Syntheseversuchs von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .

Das ebenfalls vom Reaktionsprodukt des dritten Versuchsansatzes aufgenommene, protonenentkoppelte  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 120 A** gezeigt. Im Vergleich zu oben bereits diskutierten  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren weist das hier erhaltene eine Vielzahl von Signalen auf. So sind bei 42.6 ppm, 36.4 ppm, 33.8 ppm und 17.5 ppm sehr scharfe und bei 32.1 ppm und 27.5 ppm recht breite Signale zu beobachten. Der Vergleich mit dem nicht protonenentkoppelten Spektrum (**Abbildung 120 B**) zeigt, dass die sehr intensitätsschwachen, scharfen Signale bei 33.8 ppm und 17.5 ppm nicht mehr zu erkennen sind. Offenbar führt bei diesen Verbindungen die Kopplung des Phosphoratoms zu Wasserstoffatomen dazu, dass die jeweiligen Signale stark verbreitert werden und sie daher im Untergrundrauschen „verschwinden“. Es wird angenommen, dass das intensitätsstärkste Signal bei 32.1 ppm dem Hauptprodukt Triphenylphosphanoxid zuzuordnen ist.<sup>[135]</sup> Darüber hinaus erzeugt das  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation vermutlich das Signal bei 42.6 ppm, welches durch die Kopplung zu Wasserstoffatomen im nicht protonenentkoppelten Spektrum lediglich unwesentlich verbreitert wird.<sup>[154]</sup> Das Integralverhältnis dieser beiden Signale beträgt umgerechnet ca. 1:10 ( $\text{PPh}_3$  :  $\text{OPPh}_3$ ), was nicht dem der entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR Signale entspricht. Die übrigen Signale können keiner Verbindung zugeordnet werden. Es wäre denkbar, dass sich aufgrund der hohen elektrischen Spannung während der Elektrolyse verschiedenste Phosphanverbindungen gebildet haben, welche offenbar durch Aufreinigung des Reaktionsproduktes nicht abgetrennt werden konnten. Möglicherweise erzeugen diese

verschiedenen Phosphanverbindungen  $^1\text{H}$ -NMR Signale in einem ähnlichen Bereich der chemischen Verschiebung wie das Triphenylphosphan, wodurch es zu einer Überlagerung kommen könnte. Dies wäre zum einen eine Erklärung für das vom  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum verschiedene Integralverhältnis und zum anderen der Grund für die Verbreiterung der Multipletts im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum sein.

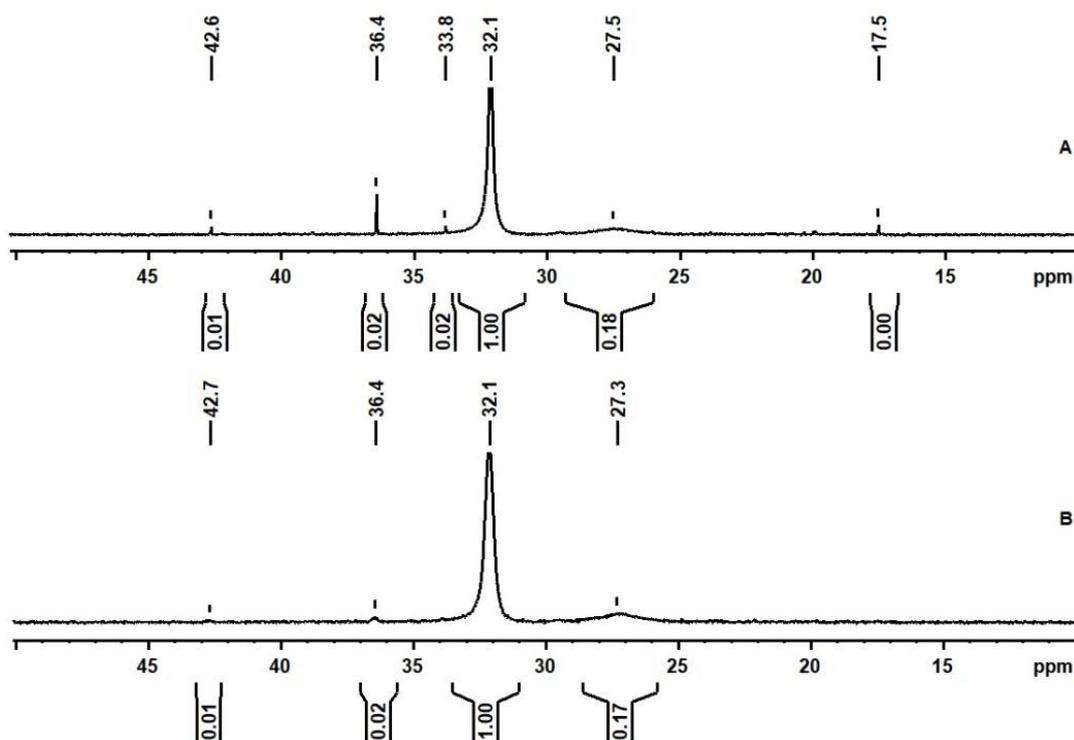
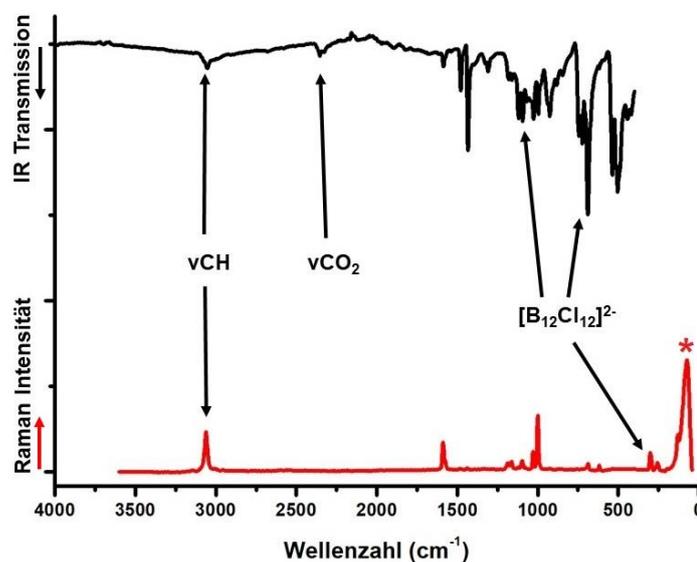


Abbildung 120  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (A) und  $^{31}\text{P}$ -NMR (B) Spektren (161.98 MHz, 298K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des dritten Syntheseverfahrens von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .

Das von dem Reaktionsprodukt aufgenommene  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum zeigt nur ein leicht asymmetrisches Signal des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions bei  $-12.6$  ppm.<sup>[8,11,141]</sup> Es ist damit dem des analogen Kupfer(I)-salzes (vergleiche **Abbildung 44**) gleich und wird daher nicht gezeigt.

Die Schwingungsspektren des Reaktionsproduktes sind in **Abbildung 121** gezeigt. Wie in den vorherigen Spektren weisen auch hier sowohl das IR- als auch das Ramanspektrum bei ca.  $3060\text{ cm}^{-1}$  die CH-Valenzschwingungen der aromatischen Phenylringe auf. Darüber hinaus ist im IR-Spektrum die asymmetrische Valenzschwingung des Kohlenstoffdioxids bei  $2343\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.<sup>[138]</sup> Auch im IR-Spektrum zu beobachten sind die Schwingungsbanden des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions bei  $1028\text{ cm}^{-1}$  und  $540\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[8,9]</sup> wobei letztere im Vergleich zu den vorigen Versuchsansätzen deutlich intensitätsstärker ist. Eine mögliche Ursache könnte die Überlagerung mit der oben beschriebenen Gold-Phosphor-Schwingung sein, die laut quantenchemischer Berechnungen im gleichen

Wellenzahlenbereich zu beobachten ist. Im Ramanspektrum kann die Bande bei  $303\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls dem Anion zugeordnet werden.<sup>[8,9]</sup> Darüber hinaus ist im Ramanspektrum bei  $1001\text{ cm}^{-1}$  die Schwingungsbande der monosubstituierten Phenyle zu erkennen<sup>[120,121]</sup>



**Abbildung 121** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) des dritte Versuchsansatzes zur Synthese von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

Das im positiven Modus aufgenommene ESI-Massenspektrum (**Abbildung 122**) des Reaktionsproduktes des dritten Versuchsansatzes zeigt ebenfalls die Signale des Triphenylphosphanoxids und dessen Natriumaddukten ( $m/z = 278$  ( $[\text{OPPh}_3]^+$ ),  $301$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ),  $579$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ) und  $857$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ )). Darüber hinaus zeigt dieses Spektrum sehr intensiv das Signal des  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kations bei  $m/z = 721$ . Wie im Massenspektrum des ersten Versuchsansatzes bereits beobachtet wurde, ist das Intensitätenverhältnis der Signale im Massenspektrum offenbar nicht gleichbedeutend mit dem tatsächlichen Gehalt der Verbindung im Reaktionsprodukt.

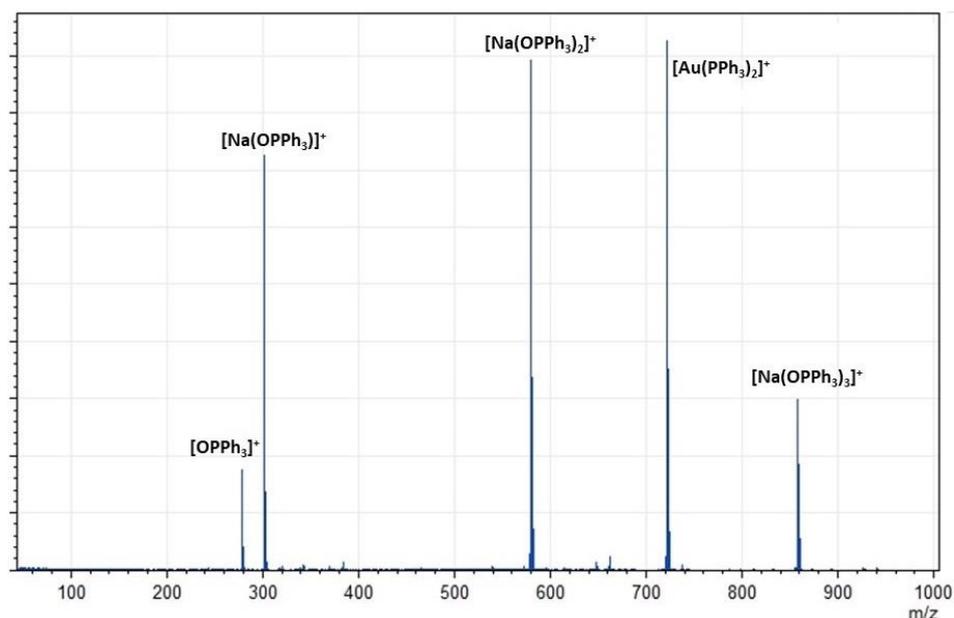
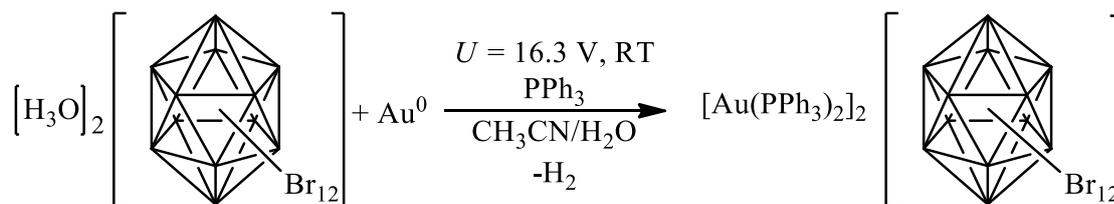


Abbildung 122 ESI-MS Spektrum (positiv Modus) des dritten Versuchsansatzes zur Synthese von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .

#### 4.1.3.5 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$

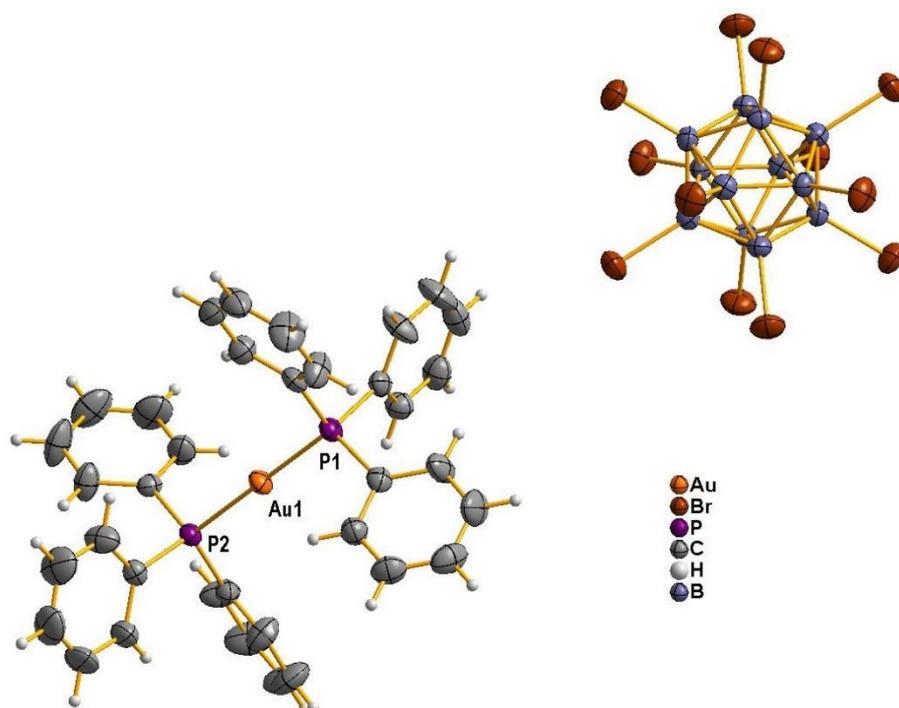


Schema 36

Die Synthese des Gold(I)-salzes des Dodekabromo-*closo*-dodekaborates wurde analog zu der des dritten Versuchsansatzes des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Salzes durchgeführt. Beim Anlegen einer Spannung von 16.3 V war im Gegensatz dazu jedoch, neben einer Gasentwicklung an der Kathode, auch die unmittelbare Bildung eines leicht gelblichen, voluminösen Feststoffes an der Anode zu beobachten. Nachdem die Elektrolyse über Nacht fortgeführt und schließlich nach ca. 20 Stunden beendet worden war, konnte zusätzlich eine Gelbfärbung der Reaktionslösung im oberen Drittel des Gefäßes beobachtet werden. Der ausgefallene Feststoff wurde schließlich abfiltriert und gewaschen. Die Reaktionslösung wurde zeitgleich am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der dabei erhaltene Rückstand wurde, nachdem auch dieser wie üblich aufgereinigt worden war, für eine spätere Charakterisierung aufbewahrt. Zur Erhaltung von Einkristallen für eine Röntgenstrukturuntersuchung wurden wenige Milligramm des während der Elektrolyse ausgefallenen Reaktionsproduktes erneut in Acetonitril gelöst und für mehrere Tage in

einem offenen Gefäß belassen. Auf diese Weise konnten leicht gelbliche Einkristalle erhalten werden, die mittels Röntgendiffraktometrie untersucht wurden. **Abbildung 123** zeigt einen Ausschnitt aus der dabei erhaltenen Kristallstruktur.

Das Gold(I)-salz  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  kristallisiert wie das analoge Salz des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions in der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{3}$  (vergleiche **4.1.3.4**). Das Volumen der Elementarzelle ist mit  $2056.1(4) \text{ \AA}^3$  nur geringfügig größer als das der vergleichbaren  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Verbindung. Dementsprechend sind auch die Kantenlängen mit  $a = b = 1443.00(14) \text{ pm}$  und  $c = 1140.21(10) \text{ pm}$  in einem ähnlichen Bereich. Entsprechend dem trigonalen Kristallsystem besitzen die Winkel auch hier die Werte  $\alpha = \beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 120^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet ebenfalls analog ein  $[\text{Au}(\text{PPh})_2]$  sowie ein  $[\text{B}_2\text{Br}_2]$  Fragment (in **Abbildung 123** zum jeweiligen Molekülion vervollständigt). Die Abstände des zentralen Goldatoms zu den beiden Phosphoratomen der Triphenylphosphanliganden sind mit  $232.74(12) \text{ pm}$  (Au1-P2) und  $233.10(12) \text{ pm}$  (Au1-P1) unwesentlich länger als in der zuvor beschriebenen Verbindung ( $231.23(13) \text{ pm}$  und  $232.00(13) \text{ pm}$ ) und damit noch immer deutlich kürzer als die Summe aus dem van der Waals-Radius des Phosphors und dem Ionenradius des Gold(I) ( $317 \text{ pm}$ ).<sup>[90,91]</sup> Der Winkel entlang der P-Au-P Bindung beträgt auch hier genau  $180^\circ$ , was die perfekte Linearität des kationischen Goldkomplexes wiedergibt. Wie oben bereits erwähnt, sind in der Literatur Verbindungen dieses Kations mit „klassischen“ schwach koordinierenden Anionen ( $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{NO}_3]^-$  und  $[\text{BF}_4]^-$ ) bekannt, bei denen jedoch eine leichte Stauchung des P-Au-P-Winkels zu beobachten ist.<sup>[178,179]</sup>



**Abbildung 123** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Au}(\text{PPH}_3)_2][\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

Das übrige Reaktionsprodukt wurde anschließend spektroskopisch untersucht. Das erhaltene  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 124** gezeigt. Dieses weist die Protonensignale des Triphenylphosphans bei 7.43 ppm, 7.37 ppm und 7.29 ppm in einem annähernden Verhältnis von 1:2:2 auf. Darüber hinaus sind, wenn auch sehr intensitätsschwach, die Signale des Triphenylphosphanoxids bei 7.66 ppm und 7.55 ppm zu erkennen. Das Integralverhältnis dieser Signale beträgt etwa 5:0.3, was zeigt, dass lediglich eine vernachlässigbare Menge des Nebenproduktes Triphenylphosphanoxid im ausgefallenen Feststoff enthalten ist. Im Vergleich zu vorher im Rahmen der Synthese von Gold(I)-salzen diskutierten  $^1\text{H}$ -NMR Spektren ist anzumerken, dass in dem hier vorliegenden Spektrum neben den Signalen des Acetonitrils (1.99 ppm und deuteriert 1.97 ppm) ein scharfes Wassersignal bei 2.14 ppm zu beobachten ist. Es ist daher anzunehmen, dass in dem ausgefallenen Feststoff keine oder nur sehr geringe Rückstände der freien Säure des *closo*-Dodekaborates enthalten sind.

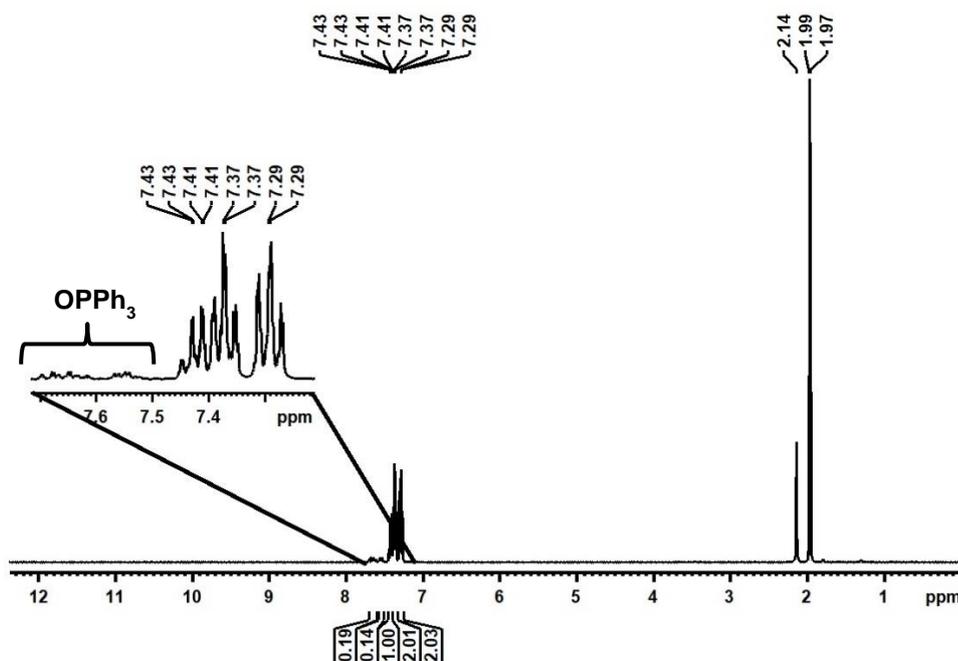
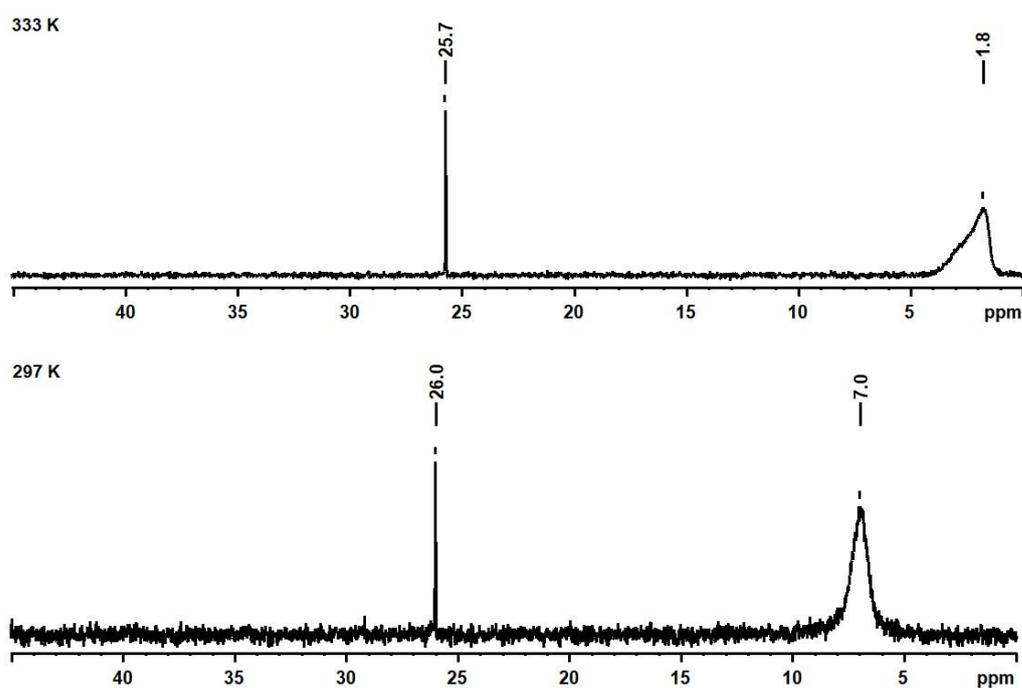


Abbildung 124  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 297 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ .

In Anbetracht des definiert erscheinenden  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums war das Ergebnis der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung des Reaktionsproduktes unerwartet. Das bei Raumtemperatur erhaltene, protonenkoppelte Spektrum (**Abbildung 125 unten**) zeigt zwei Signale bei den chemischen Verschiebungen 26.0 ppm und 7.0 ppm mit einem Integralverhältnis von 1:21. Während das Signal im Hochfeld mit einer Halbwertsbreite von ca. 140 Hz sehr breit ist und auf eine schnelle Austauschreaktion in Lösung hindeutet, ist das Signal im Tieffeld mit einer Halbwertsbreite von ca. 5 Hz sehr scharf. Um den Einfluss der Löslichkeit der einzelnen Komponenten des Reaktionsproduktes zu überprüfen, wurde ein weiteres  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum bei erhöhter Temperatur (333 K) (**Abbildung 125 oben**) aufgenommen. Im Vergleich dieser beiden Spektren zeigt sich, dass die Temperaturerhöhung auf das Signal im Tieffeld einen nur geringen Einfluss ausübt. Die chemische Verschiebung des Signals ist um nur 0.3 ppm ins Hochfeld verschoben, und die Halbwertsbreite des Signals von ca. 3 Hz ist ebenfalls nahezu unverändert. Im Gegensatz dazu ist das Signal im Hochfeld stark sowie asymmetrisch verbreitet (Halbwertsbreite ca. 230 Hz) und deutlich ins Hochfeld verschoben, wodurch dessen Maximum nun eine chemische Verschiebung von 1.8 ppm aufweist. Aufgrund der chemischen Verschiebung könnte dieses Signal dem Triphenylphosphoniumkation zugeordnet werden.<sup>[113]</sup> Jedoch müsste es sich hierbei um die Hauptkomponente des Reaktionsproduktes handeln. Das Signal bei ca. 26.0 ppm ist ebenfalls nicht so einfach zuzuordnen. Gemäß der stöchiometrischen Zusammensetzung des untersuchten

Einkristalls würde ein  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation im Reaktionsprodukt erwartet werden, welches laut Pignolet et al.<sup>[154]</sup> ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 42.6 ppm erzeugen sollte. Darüber hinaus sollte dieses Kation in Lösung mit dem freien Triphenylphosphan reagieren (vergleiche **Schema 32**) und auf diese Weise höher koordinierte Goldverbindungen generieren, die eine Verbreiterung und Tieffeldverschiebung des entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -NMR Signals bewirken würden.<sup>[155–159]</sup> Es wäre daher denkbar, dass dieses Signal dem Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid zuzuordnen ist, dessen  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal genau in diesem Bereich der chemischen Verschiebung auftritt und dessen  $^1\text{H}$ -NMR Signale im oben beschriebenen Spektrum ebenfalls zu beobachten waren.<sup>[135]</sup> In diesem Fall könnte vermutet werden, dass die Goldtriphenylphosphanverbindung die Resonanz bei 7.0 ppm erzeugt, wobei allerdings unklar wäre, warum eine so deutliche Hochfeldverschiebung dessen Signals zu beobachten sein sollte.



**Abbildung 125**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (161.98 MHz, 297 K (unten) bzw. 333 K (oben),  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ .

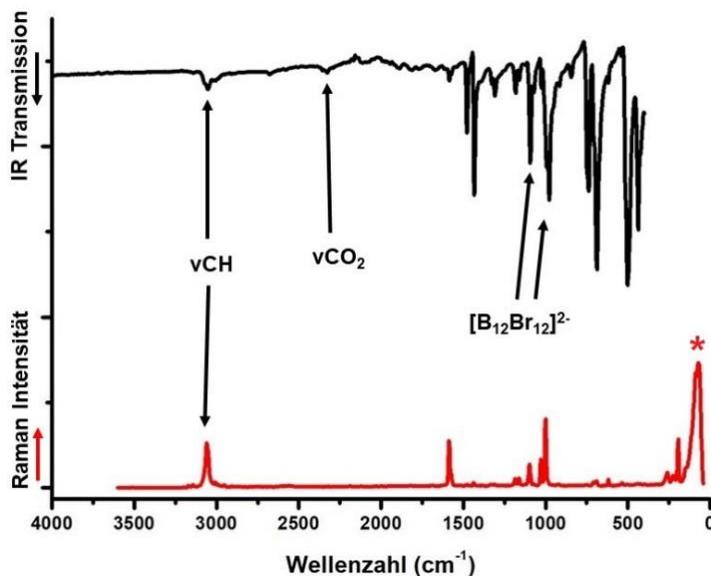
Das vom Reaktionsprodukt aufgenommene  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum zeigt ausschließlich das Signal des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Anions bei  $-12.7$  ppm.<sup>[11,141]</sup> Das Spektrum entspricht damit dem des zuvor beschriebenen Kupfer(I)-salzes und wird daher nicht gezeigt (vergleiche **Abbildung 44**).

Die Schwingungsspektren des Reaktionsproduktes sind in **Abbildung 126** dargestellt. Im Bereich von ca.  $3058\text{ cm}^{-1}$  ist sowohl im IR- als auch im Ramanspektrum die CH-

Valenzschwingung der aromatischen Phenylringe zu beobachten.<sup>[120,121]</sup> Darüber hinaus ist im IR-Spektrum sehr intensitätsschwach bei  $2330\text{ cm}^{-1}$  die asymmetrische Valenzschwingung des atmosphärischen Kohlenstoffdioxids zu beobachten.<sup>[138]</sup> Gemäß Knoth et al.<sup>[9]</sup> erzeugt das Dodekabromo-*closo*-dodekaborat zwei intensive IR-Schwingungsbanden bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $980\text{ cm}^{-1}$ . Das vorliegende Spektrum zeigt bei  $995\text{ cm}^{-1}$  und  $979\text{ cm}^{-1}$  zwei intensive Banden, die vermutlich dem Anion zuzuordnen sind. Eine Identifikation der ramanaktiven Schwingungen des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  ist aufgrund fehlender Literaturdaten leider nicht möglich. Allerdings weist eine starke Schwingungsbande bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  erneut auf monosubstituierte Phenyle hin.<sup>[120,121]</sup> Auffällig in diesen Schwingungsspektren ist jedoch, dass weder im IR- noch im Ramanspektrum die PH-Valenzschwingungsbande des Triphenylphosphoniumkations zu beobachten ist, welche bei ca.  $2502\text{ cm}^{-1}$  bis  $2276\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten wäre.<sup>[175]</sup> Da die chemische Verschiebung des intensivitätsstärksten  $^{31}\text{P}$ -NMR Signals auf das Phosphoniumsalz als die Hauptkomponente des Reaktionsproduktes hindeutete, müsste diese Schwingungsbande deutlich zu erkennen sein. Im IR-Spektrum könnte eine Überlagerung dieser Bande mit der des Kohlenstoffdioxids vorliegen, wodurch sie nicht identifiziert werden könnte. Jedoch würde eine solche Überlagerung zur Intensivierung der entsprechenden Bande führen, die im vorliegenden Spektrum nicht zu beobachten ist. Das Ramanspektrum zeigt in diesem Wellenzahlenbereich gar keine Schwingungsbande. Dies würde die oben aufgestellte Vermutung bekräftigen, dass das entsprechende NMR Signal bei  $7.0\text{ ppm}$  dem Goldtriphenylphosphankation und nicht dem Triphenylphosphoniumkation zuzuordnen ist.

Es könnte aber auch vermutet werden, dass sich die Zusammensetzung des Feststoffes von der der gelösten Probe unterscheidet. Möglicherweise führt die Zugabe des Lösungsmittels Acetonitril zu einer verstärkten Bildung des Triphenylphosphoniumkations. Es scheint dabei unwahrscheinlich, dass das Acetonitril selbst die Protonierung des Triphenylphosphans bewirkt, da es beispielsweise in einer DMSO-Lösung einen pKs Wert von 31.3 aufweist und somit als Base eingestuft werden kann.<sup>[181]</sup> Daher müsste in dem Feststoff die freie Säure des *closo*-Dodekaborates in größeren als in den oben angenommenen Mengen enthalten sein, welche in gelöster Form in der Lage wäre, den Liganden zu protonieren. In dem Fall könnte es sich bei dem Reaktionsprodukt überwiegend um das Gold(I)-salz handeln, welches in Lösung durch Reaktion mit der Säure zum entsprechenden Triphenylphosphoniumsalz und einem  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  oder

möglicherweise sogar einem  $[\text{Au}(\text{CH}_3\text{CN})_n]^+$  Salz umgesetzt werden würde, was wiederum Begründung für die Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR Signals sein könnte.



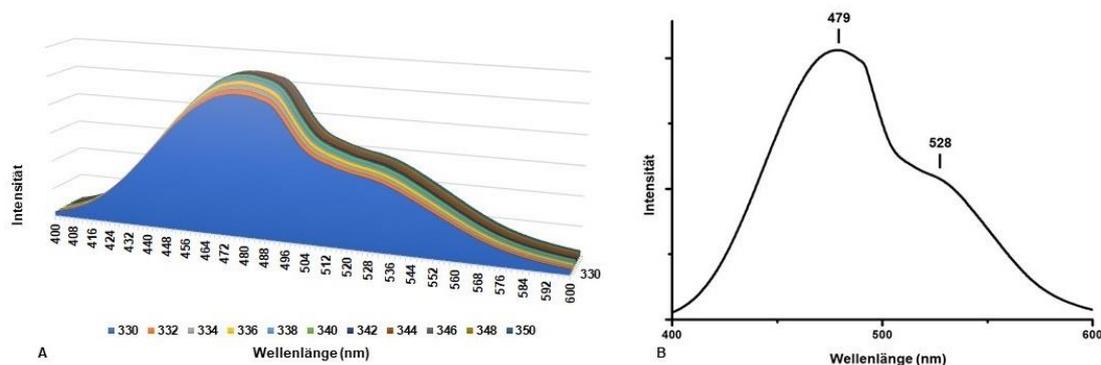
**Abbildung 126** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]_2$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

In der Literatur ist bekannt, dass Gold(I)-komplexe lumineszent sind.<sup>[160,171,182–189]</sup> Wie oben bereits erwähnt (vergleiche **Schema 32**), existieren neben den üblichen zweifach koordinierten ( $\text{AuL}_2$ ) Verbindungen auch drei- ( $\text{AuL}_3$ ) und vierfach ( $\text{AuL}_4$ ) koordinierte Gold(I)-komplexe.<sup>[160,182]</sup> Während letztere in der Regel keine Gold-basierten lumineszenten Eigenschaften zeigen, unterscheiden sich  $\text{AuL}_2$  und  $\text{AuL}_3$  in der Art ihrer Lumineszenz.<sup>[182,183]</sup> Zweifach koordinierte Gold(I)-verbindungen lumineszieren nur, wenn eine Gold-Gold Wechselwirkung stattfindet, also der Abstand zweier Goldatome kleiner als die Summe ihrer van der Waals-Radien von  $340\text{ pm}$  ist.<sup>[188]</sup> Im angeregten Zustand entstehen dadurch sogenannte Ligand zu Metall-Metall Charge Transfer Komplexe (engl.: ligand to metal-metal charge transfer, kurz: LMMCT), in denen ein Übergang vom  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  Molekülorbital ermöglicht wird.<sup>[183,188]</sup>  $\text{AuL}_3$  Verbindungen hingegen lumineszieren sowohl mit als auch ohne diese Gold-Gold Wechselwirkungen.<sup>[171,182,184,186,187,189,190]</sup> Neueren Forschungen zufolge soll es bei der Anregung der trigonal planaren Verbindungen zu einer Jahn-Teller Verzerrung kommen, wodurch der angeregte Zustand eher einer T-Form entspricht.<sup>[182]</sup> Bei Lichtanregung würde demnach ein Elektron vom entarteten  $e'$  ( $5d_{xy}$ ,  $5d_{x^2-y^2}$ ) Orbital (HOMO) in das  $a_2''$  ( $6p_z$ ) Orbital (LUMO) übergehen und so zu einem instabilen Komplex führen. Als Folge würde die Entartung des  $e'$  Molekülorbitals aufgehoben, indem ein Teil dessen energetisch angehoben ( $5d_{x^2-y^2}$ ) und der andere Teil ( $5d_{xy}$ ) energetisch abgesenkt wird.

Wenn nun die Geometrie von trigonal planar zu T-förmig wechselt, dann wird der Energieunterschied zwischen dem energetisch höher liegenden Teil des  $e'$  Molekülorbitals ( $5d_{x^2-y^2}$ ) und dem  $a_2''$  Orbital ( $6p_z$ ) verkleinert. Dadurch kommt es beim Zurückfallen des Elektrons zu einer großen Stokes Verschiebung, also zu einem großen Unterschied zwischen absorbiertes und emittiertes Strahlung.<sup>[182]</sup>

Auch Gold(I)-triphenylphosphankomplexe sind als lumineszent bekannt.<sup>[190]</sup> Fackler et al.<sup>[190]</sup> untersuchten unter anderem die Gold(I)-verbindungen  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$  und  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3][\text{BPh}_4]$ . Dabei fanden sie heraus, dass Einkristalle des Hexafluorophosphatsalzes lediglich eine sehr geringe Lumineszenz aufweisen, die sie auf  $\pi^* \rightarrow \pi$  Übergänge der Phenylringe zurückführten. Wurden die Einkristalle jedoch mit einem Spatel zerkleinert, wurde eine gelb-grüne Lumineszenz beobachtet. Diese Beobachtung erklärten die Autoren mit einer Erhöhung des Anteils von nicht zentrosymmetrischen Gold(I)-verbindungen wie  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})][\text{PF}_6]$  und  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3][\text{PF}_6]$ .<sup>[190]</sup> Für die oben genannten festen Verbindungen wurden bei einer Anregungswellenlänge von 330 nm Emissionsmaxima von 481 nm bis 511 nm bestimmt.<sup>[190]</sup>

Zur weiteren Charakterisierung des während der Elektrolyse ausgefallenen Reaktionsproduktes wurden ebenfalls Fluoreszenzspektren aufgenommen. Um das Absorptionsmaximum zu bestimmen, wurde zunächst eine dreidimensionale Messung durchgeführt (**Abbildung 127 A**), in der Anregungswellenlängen von 330 nm bis 350 nm verwendet wurden. Die Aufnahme der Emission erfolgte dabei in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 600 nm. Anschließend wurde mit der Wellenlänge (345 nm), bei der die höchste Emissionsintensität beobachtet werden konnte, eine zweidimensionale Messung durchgeführt. Wie in **Abbildung 127 B** zu erkennen ist, ergaben sich bei dieser Messung zwei lokale Maxima bei 479 nm bzw. ca. 528 nm. Ersteres stimmt gut mit dem von Fackler et al.<sup>[190]</sup> bestimmten Wert von 481 nm für das  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3][\text{BPh}_4]$  überein. Demnach könnte in dem hier untersuchten Feststoff ein entsprechendes Gold(I)-salz des *closo*-Dodekaborates vorliegen. Das zweite Maximum jedoch, das als Schulter des Hauptsignals zu erkennen ist, gibt Hinweis auf eine zweite lumineszente Verbindung, die dem Emissionsmaximum von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$  von 511 nm sehr nahekommt. Dies lässt die Vermutung zu, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt um eine Mischung von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_n]^+$  Verbindungen (mit  $n = 2, 3$ ) handelt.



**Abbildung 127** A: 3D Fluoreszenzspektrum von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  mit Anregungswellenlängen von 330 bis 350 nm im Emissionsbereich von 400 bis 600 nm, B: Fluoreszenzspektrum von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ . Aufgenommen von 400 bis 600 nm mit einer Anregungswellenlänge von 345 nm.

Das vom Reaktionsprodukt im positiven Modus aufgenommene ESI-Massenspektrum ist in **Abbildung 128** gezeigt. Dieses weist lediglich zwei Signale auf, die bekannten Verbindungen zuzuordnen sind. So ist bei  $m/z = 263$  ein äußerst intensitätsschwaches Signal des Triphenylphosphoniumkations und bei  $m/z = 721$  ein sehr intensives Signal des  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kations zu beobachten. Darüber hinaus ist bei  $m/z = 587$  ein sehr schwaches Signal zu erkennen, das keiner Verbindung zugeordnet werden kann. Auffällig ist, dass im Massenspektrum keine Signale des Triphenylphosphanoxids oder von dessen Natriumaddukten zu beobachten ist, während im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum, wenn auch in sehr schwacher Intensität, die entsprechenden Protonensignale erkannt werden konnten. Auch weitere Goldtriphenylphosphanverbindungen, wie beispielsweise das  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$ , welchem oben die Lumineszenz zugeschrieben wurde, sind nicht zu beobachten. Es ist zu vermuten, dass die Elektrosprayionisation wie zuvor beim analogen Silber(I)-kation die Abspaltung von Triphenylphosphanliganden bewirkt, was eine Erklärung für das fehlende Signal einer dreifach koordinierten Gold(I)-verbindung liefern könnte. Zwar ist anhand der Signal-Intensitäten eines Massenspektrum nicht unbedingt auf den tatsächlichen Gehalt einer Verbindung in der untersuchten Probe zu schließen, jedoch ist im hier vorliegenden Spektrum sehr auffällig, dass das Signal des Triphenylphosphoniums äußerst intensitätsschwach ist.

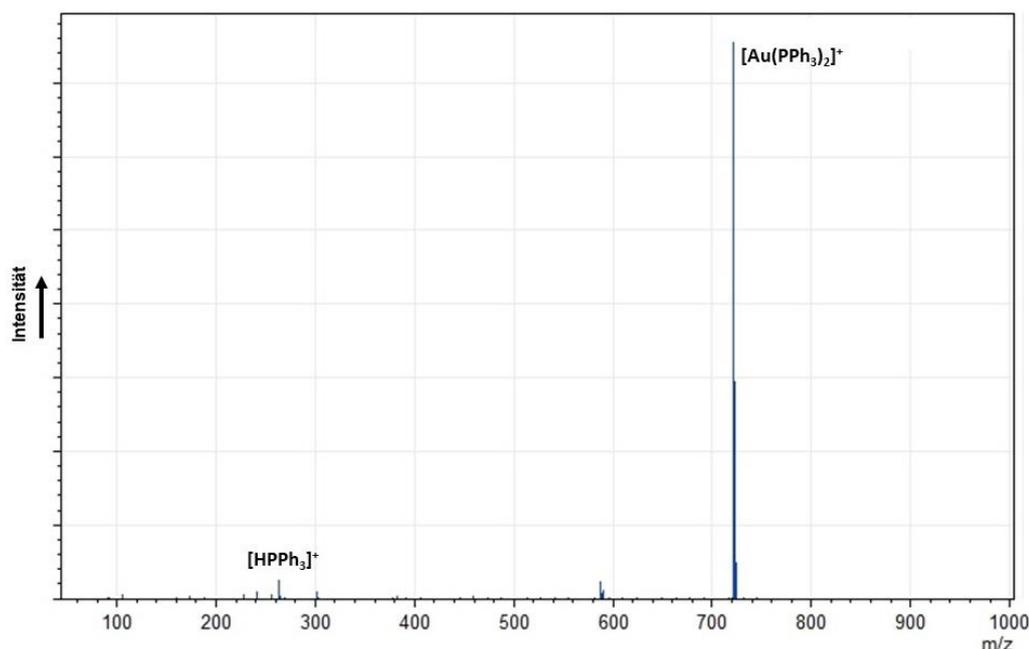


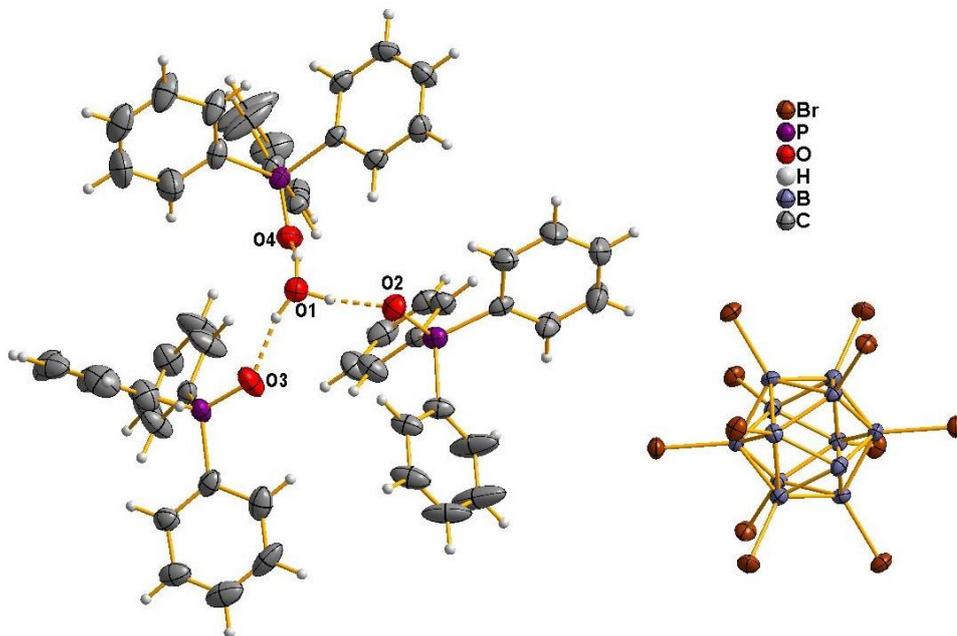
Abbildung 128 ESI-MS Spektrum (positiv Modus) von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ .

Der Rückstand, der nach Entfernung des Lösungsmittels der Reaktionslösung erhalten wurde, wurde ebenfalls analysiert. Es wurde eine geringe Menge des gelblichen Rückstandes zur Erhaltung von Einkristallen in Acetonitril gelöst und für mehrere Tage in einem offenen Gefäß belassen. Auf diese Weise konnten auch hier Einkristalle erhalten werden, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Rückstandes, dessen stöchiometrische Zusammensetzung  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  lautet, ist in **Abbildung 129** gezeigt.

Die Verbindung kristallisiert wie das analoge Salz des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und besitzt mit  $2886.59(10) \text{ \AA}^3$  ein nahezu identisches Zellvolumen. Dementsprechend sind auch die Kantenlängen der Elementarzelle mit  $a = 1266.38(2) \text{ pm}$ ,  $b = 1480.64(3) \text{ pm}$  und  $c = 1582.58(3) \text{ pm}$  sehr ähnlich. Die zugehörigen Winkel haben die Werte  $\alpha = 79.885(2)^\circ$ ,  $\beta = 81.742(2)^\circ$  und  $\gamma = 85.465(2)^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]^+$  Kation sowie ein  $[\text{B}_6\text{Br}_6]^-$  Fragment (in **Abbildung 129** zum  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  vervollständigt). Im Gegensatz zur Kristallstruktur des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Salzes ist hier keine Fehlordnung zu beobachten.

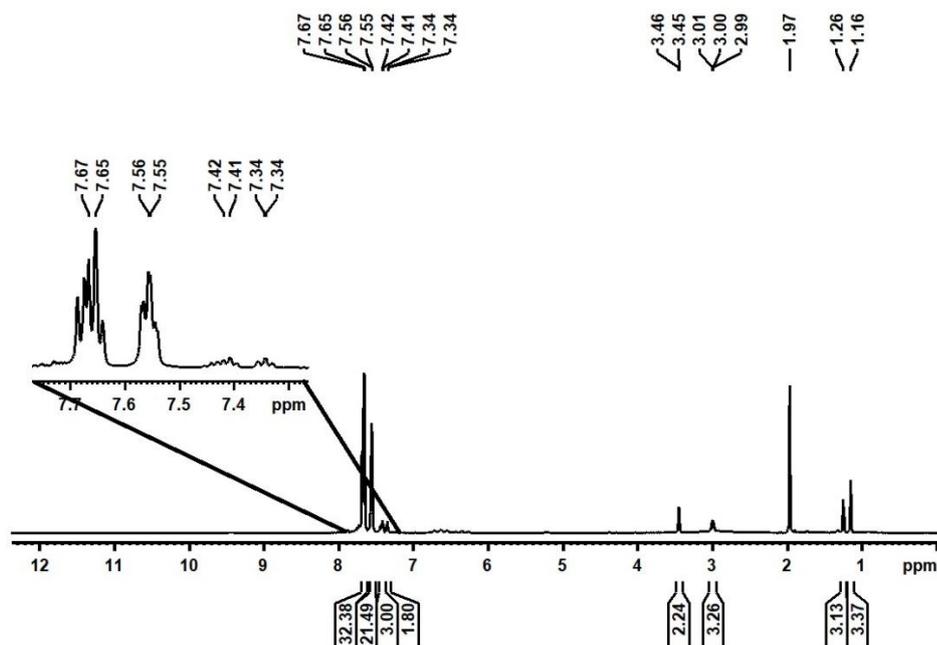
Die Abstände des Sauerstoffatoms des zentralen  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  Kations zu denen der über Wasserstoffbrücken koordinierten Triphenylphosphanoxidmoleküle liegen zwischen  $246.9(4) \text{ pm}$  ( $\text{O1-H}\cdots\text{O2}$ ) und  $251.3(4) \text{ pm}$  ( $\text{O1-H}\cdots\text{O3}$ ) und sind damit ebenfalls in einem gleichen Bereich. Die Triphenylphosphanoxidmoleküle sind in einem Winkel von  $106.08(13)^\circ$  ( $\text{O3}\cdots\text{H-O1-H}\cdots\text{O2}$ ) bis  $112.23(14)^\circ$  ( $\text{O4}\cdots\text{H-O1-H}\cdots\text{O3}$ ) um das zentrale

Kation positioniert, was im Vergleich zum  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Analogon leicht asymmetrischer ist.



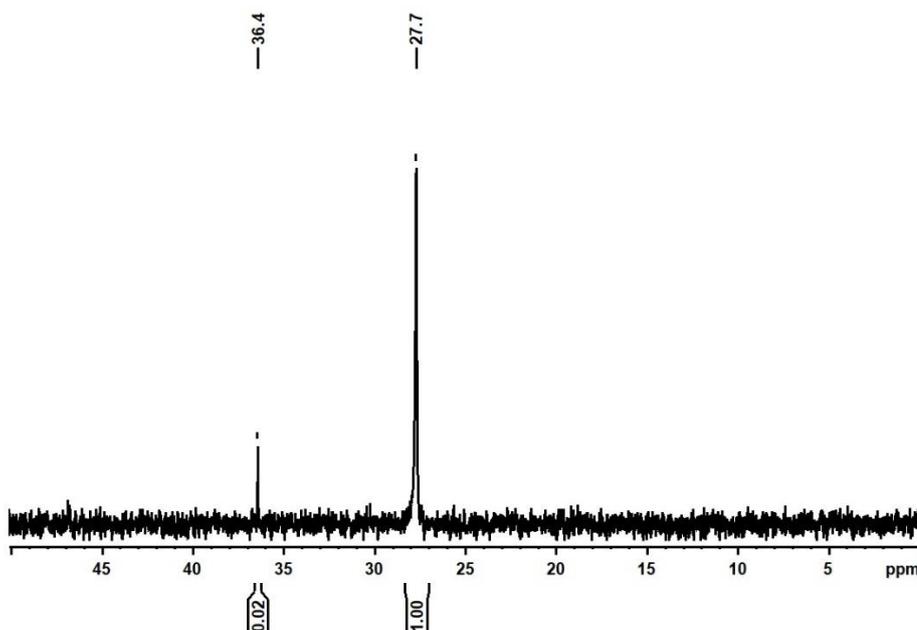
**Abbildung 129** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

Der Rückstand wurde anschließend spektroskopisch untersucht. Das aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 130** abgebildet. Es zeigt im aromatischen Bereich sehr deutlich die Protonensignale des Triphenylphosphanoxids bei 7.67 ppm und 7.55 ppm. Auch zu erkennen sind die intensitätsschwächeren Signale des Triphenylphosphans bei 7.42 ppm und 7.34 ppm. Das Integralverhältnis dieser Signale beträgt ca. 10:1, was bedeutet, dass das Triphenylphosphanoxid die Hauptkomponente darstellt. Im höheren Feld des Spektrum sind neben den Signalen der Lösungsmittel Diethylether (3.46 ppm und 1.16 ppm)<sup>[92]</sup> und Acetonitril (1.97)<sup>[92]</sup> zwei weitere Signale zu erkennen. Das Multipllett bei 3.00 ppm sowie das Triplett bei 1.26 ppm sind offenbar einem während der Elektrolyse entstandenen Nebenprodukt zuzuordnen, welches jedoch nicht identifiziert werden kann.



**Abbildung 130**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (600.26 MHz, 298K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des Rückstandes aus der Reaktionslösung beim Syntheseversuch von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ .

Das vom Rückstand aufgenommene  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (**Abbildung 131**) zeigt zwei Signale bei den chemischen Verschiebungen 36.4 ppm und 27.7 ppm. Das Integralverhältnis dieser Signale beträgt 0.02:1, was bedeutet, dass die Verbindung, die das Signal bei 27.7 ppm erzeugt, die Hauptkomponente des Rückstandes darstellt, und es daher dem Triphenylphosphanoxid zugeordnet werden kann.<sup>[135]</sup> Das Signal bei 36.4 ppm, das bereits in einigen im Rahmen der Synthese der Gold(I)-salz zuvor diskutierten  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren zu beobachten war (vergleiche **Abbildung 101** und **Abbildung 120**), ist auf keine bekannte Verbindung zurückzuführen. Möglicherweise handelt es sich dabei um oxidierte und/oder polymerisierte Phosphanverbindungen, die nicht näher bestimmt werden können.



**Abbildung 131**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (242.99 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des Rückstandes aus der Reaktionslösung beim Syntheseversuch von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ .

Wie das  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum des während der Elektrolyse ausgefallenen Reaktionsproduktes zeigt auch das vom Rückstand aus der Reaktionslösung aufgenommene ausschließlich das Signal des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Anions bei  $-12.7$  ppm.<sup>[11,141]</sup> Das Spektrum entspricht damit dem des zuvor beschriebenen Kupfer(I)-salzes und wird daher nicht gezeigt (vergleiche **Abbildung 44**).

Die Schwingungsspektren, die vom Rückstand aufgenommen wurden, gleichen ebenfalls dem des ausgefallenen Reaktionsproduktes. Auch hier sind die typischen Schwingungsbanden des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Anions sowie des Triphenylphosphans bzw. des -oxids zu beobachten (vergleiche **Abbildung 126**). Aus diesem Grund wird auf eine erneute Diskussion sowie auf das Abbilden der Spektren verzichtet.

Das ESI-Massenspektrum, das vom Rückstand aus der Reaktionslösung aufgenommen wurde, unterscheidet sich jedoch grundlegend von dem des Reaktionsproduktes und wird daher in **Abbildung 132** gezeigt. Es weist sehr intensitätsstarke Signale von Triphenylphosphanoxids ( $m/z = 278$ ) sowie von dessen Natrium- und Acetonitriladdukten ( $m/z = 301$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ),  $342$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ),  $383$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ),  $579$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ) und  $857$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ )) auf. Darüber hinaus ist ein sehr schwaches Signal bei  $m/z = 721$  zu beobachten, welches dem  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation zugeordnet werden kann. Es muss also davon ausgegangen werden, dass ein kleiner Teil des eigentlichen Reaktionsproduktes in Lösung verblieb und daher nicht durch Filtration abgetrennt werden konnte. Dies ist im Einklang mit dem

zugehörigen  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum, in dem ebenfalls sehr intensitätsschwache Protonensignale des Triphenylphosphans zu beobachten waren.

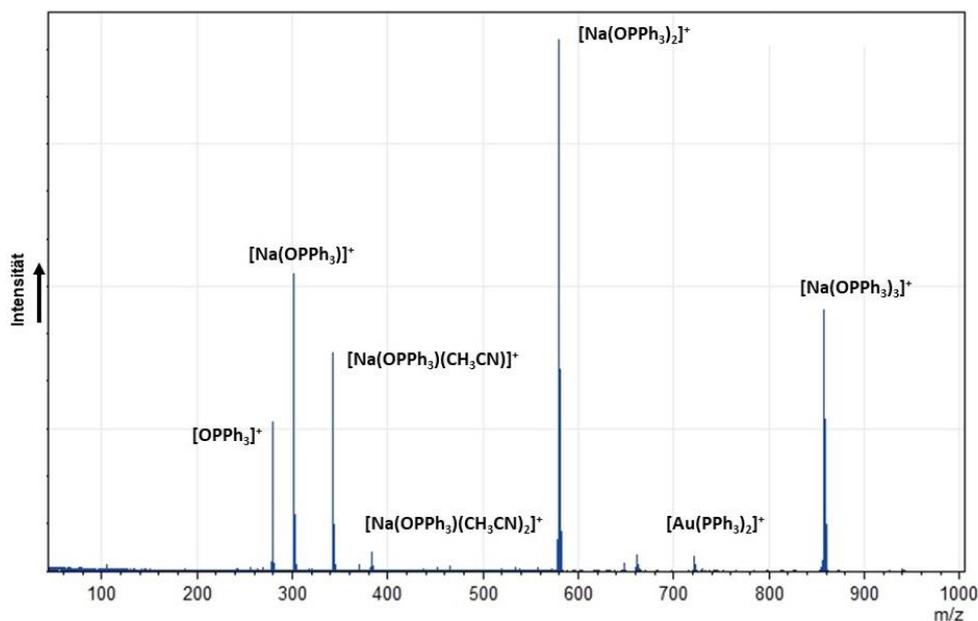
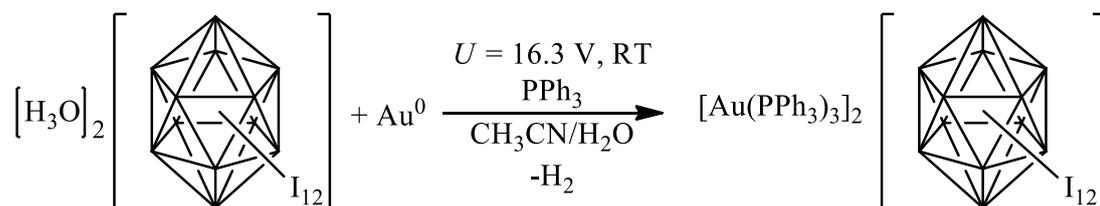


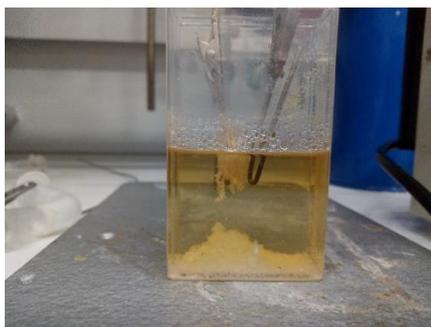
Abbildung 132 ESI-MS Spektrum (positiv Modus) vom Rückstand des Syntheseversuchs von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ .

#### 4.1.3.6 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$



Schema 37

Die Synthese des Gold(I)-salzes des Dodekaiodo-*closo*-dodekaborates wurde analog zu den oben beschriebenen durchgeführt. Bei Anlegen einer elektrischen Spannung von 16.3 V war auch hier neben einer starken Gasentwicklung an der Kathode die unmittelbare Bildung eines farblosen, im Vergleich zu dem ausgefallenen Reaktionsprodukt bei der Synthese des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Analogons deutlich voluminöseren Feststoffes (Abbildung 133) zu beobachten. Nachdem die Reaktion über Nacht fortgeführt und schließlich nach 18 Stunden beendet worden war, konnte darüber hinaus eine Intensivierung der Gelbfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Der Feststoff wurde anschließend abfiltriert und gewaschen. Zeitgleich wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt, und der dabei erhaltene gelbe Rückstand für eine spätere Charakterisierung verwahrt.

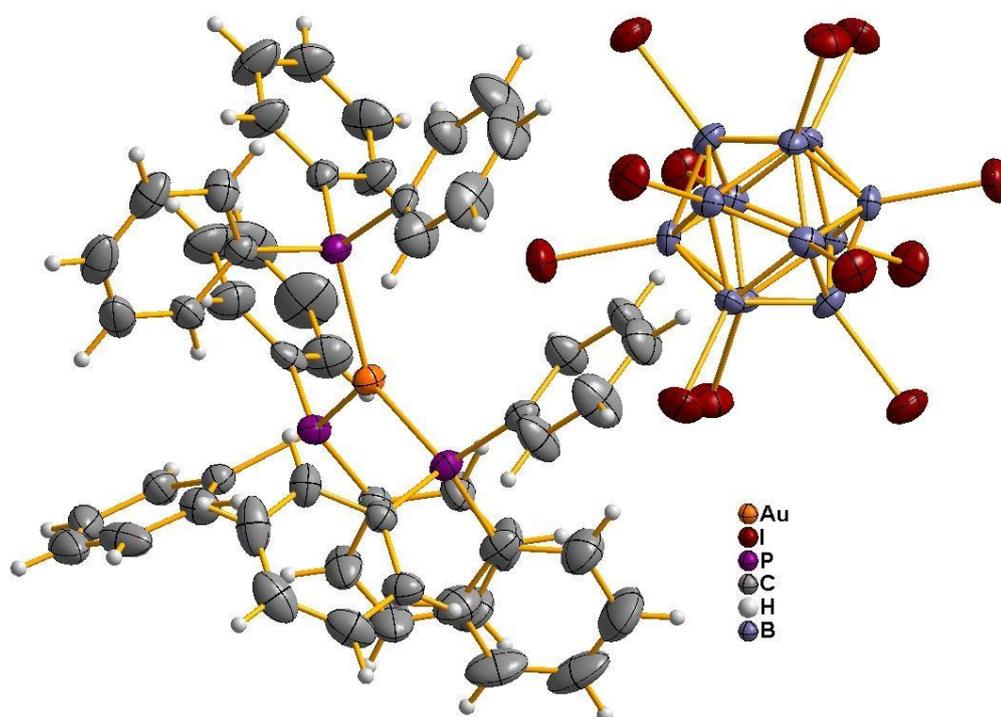


**Abbildung 133** Ausgefallenes Reaktionsprodukt nach der Beendigung der Synthese von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ .

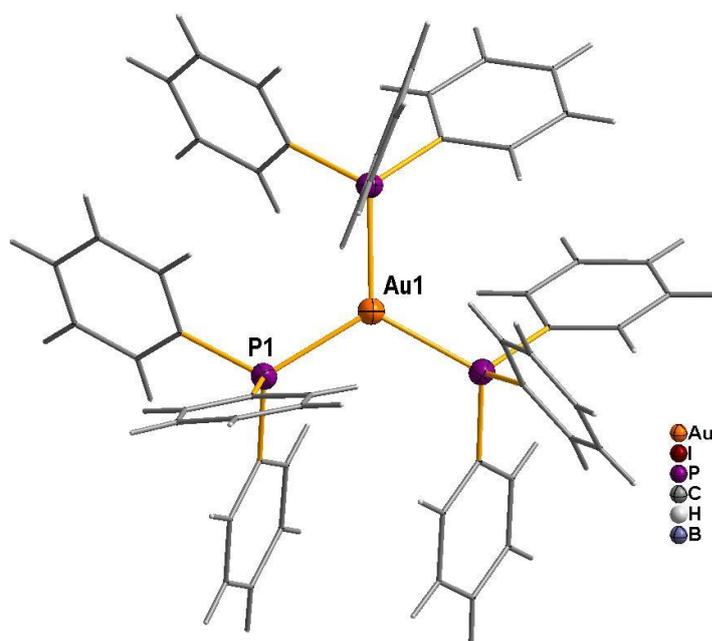
Zur Erhaltung von Einkristallen für eine Röntgenstrukturuntersuchung wurden wenige Milligramm des aufgereinigten Reaktionsproduktes in Acetonitril gelöst und für mehrere Tage in einem offenen Gefäß belassen. Durch isothermes Verdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle erhalten werden, die mittels Kristallstrukturanalyse untersucht wurden. **Abbildung 134** zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

Die Verbindung  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  und besitzt ein Zellvolumen von  $8586.5(8) \text{ \AA}^3$ . Die Kantenlängen der Elementarzelle haben die Werte  $a = b = 1906.79(8) \text{ pm}$  und  $c = 2726.96(14) \text{ pm}$ . Die Winkel betragen  $\alpha = \beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 120^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet sowohl ein  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ - als auch ein  $[\text{B}_2\text{I}_2]$  Fragment (in **Abbildung 134** zum jeweiligen Molekülion vervollständigt). Die Koordinationsumgebung des zentralen Goldatoms im durch Symmetrie erzeugten kationischen Komplex ist nahezu perfekt trigonal planar (**Abbildung 135**). Der Abstand des Goldatoms zum Phosphoratom eines Triphenylphosphanliganden beträgt  $236.71(12) \text{ pm}$  (Au1-P1) und ist damit deutlich kürzer als die Summe aus dem van der Waals-Radius des Phosphors und dem Ionenradius des Gold(I) ( $317 \text{ pm}$ )<sup>[90,91]</sup>. Im Vergleich mit den oben diskutierten Kristallstrukturen der  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Salze fällt jedoch auf, dass dieser Abstand im Mittel ca.  $3 \text{ pm}$  länger ist, was vermutlich auf den sterischen Anspruch der Liganden zurückgeführt werden kann. Die Winkel, die zwei Phosphanliganden einschließen, liegen zwischen  $119.911(4)^\circ$  (P1-P1<sup>2</sup>) und  $119.914(4)^\circ$  (P1<sup>1</sup>-P1<sup>2</sup>) und weichen damit nur sehr geringfügig von dem idealen  $120^\circ$ -Winkel der trigonal planaren Struktur ab. Das Goldatom hat einen Abstand von nur  $7.04(15) \text{ pm}$  von der Ebene, die durch die drei koordinierten Phosphoratome aufgespannt wird. In der Literatur sind einige Kristallstrukturen von Verbindungen mit dem  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$  Kation bekannt.<sup>[191,192,193]</sup> Beispielsweise beschrieb Jones<sup>[191]</sup> die Struktur von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3][\text{BPh}_4]$ , in der er Gold-Phosphor Abstände von  $236.5(3) \text{ pm}$  bis  $240.3(3) \text{ pm}$

bestimmen konnte. Die P-Au-P-Bindungswinkel dieser Verbindung lagen zwischen  $115.2(2)^\circ$  und  $125.4(2)^\circ$ , wodurch sie eine geringere Symmetrie als die hier untersuchte aufweist. Auch in dem von Hamel et al.<sup>[193]</sup> beschriebenen  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten mit Gold-Phosphor Abständen von 236.66(6) pm bis 239.11(6) und P-Au-P-Bindungswinkeln von  $114.82(2)^\circ$  bis  $122.30(2)^\circ$  ähnliche Werte bestimmt werden, obgleich in dieser Verbindung das Anion mit dem zentralen Goldatom wechselwirkt (Au-Cl: 279.62(6) pm). Augenscheinlich übt die Wahl des Gegenions einen nur sehr geringen Einfluss auf die Geometrie des kationischen Komplexes aus.



**Abbildung 134** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3][\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.



**Abbildung 135** Koordinationsumgebung des Gold(I)-kations in  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit im Stäbchenmodell visualisiert.

Das vom ausgefallenen Reaktionsprodukt aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ist in **Abbildung 136** dargestellt. Neben den Signalen der Lösungsmittel Diethylether (3.45 ppm und 1.15 ppm)<sup>[92]</sup>, Wasser (2.61 ppm)<sup>[92]</sup> und Acetonitril (deutert 1.97 ppm)<sup>[92]</sup>, weist das Spektrum lediglich zwei breite Multipletts im aromatischen Bereich bei 7.67 ppm und 7.53 ppm auf. Im Vergleich mit den zuvor bei den elektrochemischen Synthesen von Triphenylphosphanaddukten erhaltenen  $^1\text{H-NMR}$  Spektren (vergleiche beispielsweise **Abbildung 124**) könnte angenommen werden, dass diese Signale dem Triphenylphosphanoxid zuzuordnen wären, da die Protonensignale des Liganden Triphenylphosphan stets leicht hochfeldverschoben zu beobachten waren. Allerdings ergab die röntgenographische Untersuchung der erhaltenen Einkristalle, dass das Gold(I)-kation dreifach anstatt wie zuvor zweifach von Triphenylphosphan koordiniert ist. Dies hat eine Verringerung der Elektronendichte am Zentralatom zur Folge, was zu einer Entschirmung der Protonen der Liganden führen und wiederum eine leichte Tieffeldverschiebung der entsprechenden  $^1\text{H-NMR}$  Signale bewirken könnte. Darüber hinaus scheint es unwahrscheinlich, dass es sich bei dem ausgefallenen Feststoff ausschließlich um das Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid handelt, da im Rahmen der Kristallstrukturanalyse ausschließlich Einkristalle der Gold(I)-verbindung gefunden wurden.

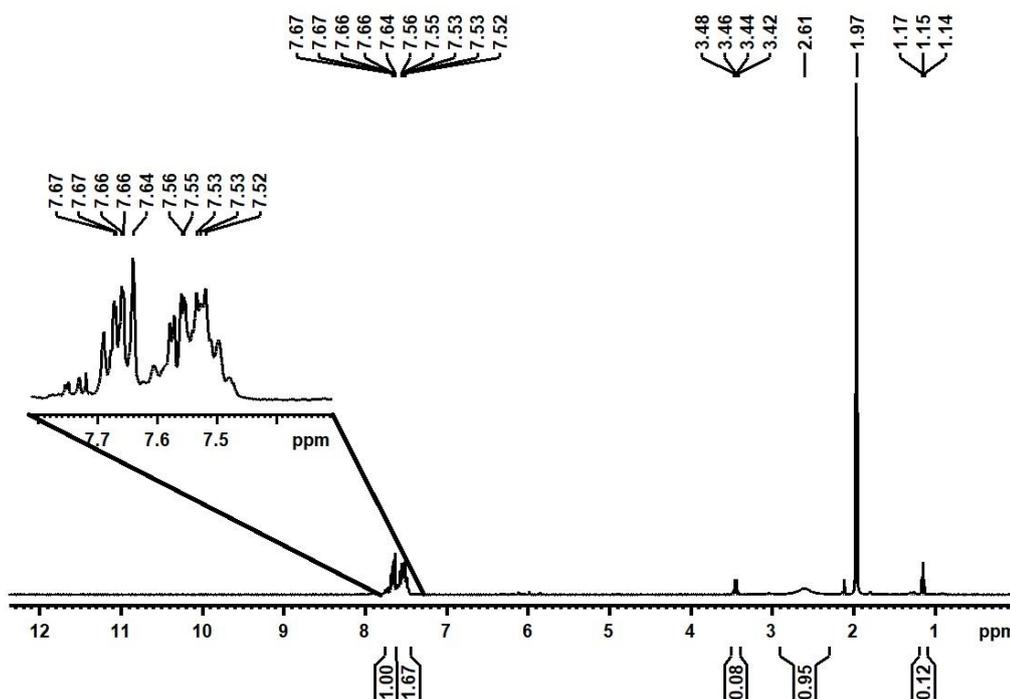


Abbildung 136  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ .

Das vom Reaktionsprodukt aufgenommene, protonenkoppelte  $^{31}\text{P-NMR}$  Spektrum ist in **Abbildung 137** abgebildet. Es zeigt unter anderem das breite Signal des Triphenylphosphoniumkations bei 2.3 ppm, was nochmals belegt, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt nicht ausschließlich um das Triphenylphosphanoxid handeln kann.<sup>[113]</sup> Darüber hinaus sind im Spektrum drei weitere Signale bei den chemischen Verschiebungen 36.5 ppm, 29.2 ppm und 28.7 ppm zu beobachten. Das sehr scharfe Signal im Tieffeld, das bereits in vorherigen Spektren bei ca. 36.5 ppm zu erkennen war (vergleiche beispielsweise **Abbildung 131**), ist vermutlich abermals auf eine oxidierte und/oder polymerisierte Phosphanverbindung zurückzuführen, die nicht näher bestimmt werden kann. Die Signale bei 29.2 ppm und 28.7 ppm, die stark überlappen und ein ungefähres Integralverhältnis von 0.08:1 aufweisen, können ebenfalls nicht eindeutig zugeordnet werden. Die jeweilige chemische Verschiebung spricht sowohl für ein  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_n]^+$  Kation (mit  $n = 1 - 3$ ) als auch für Triphenylphosphanoxid.<sup>[135,154]</sup> Es wäre denkbar, dass wie beim Gold(I)-salz des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Anions zuvor, in Lösung durch Protonierung des Liganden Triphenylphosphoniumkationen gebildet werden, wodurch die Signalintensität des Goldtriphenylphosphankations sinken würde. Dementsprechend könnte es sich bei dem intensitätsschwächeren Signal bei 29.2 ppm um die Goldverbindung handeln.

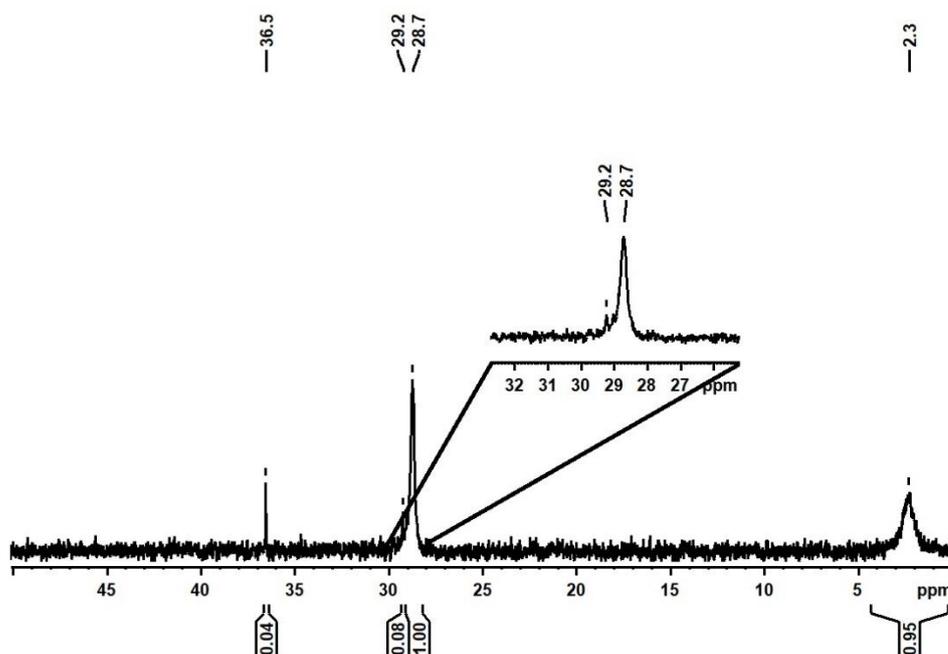
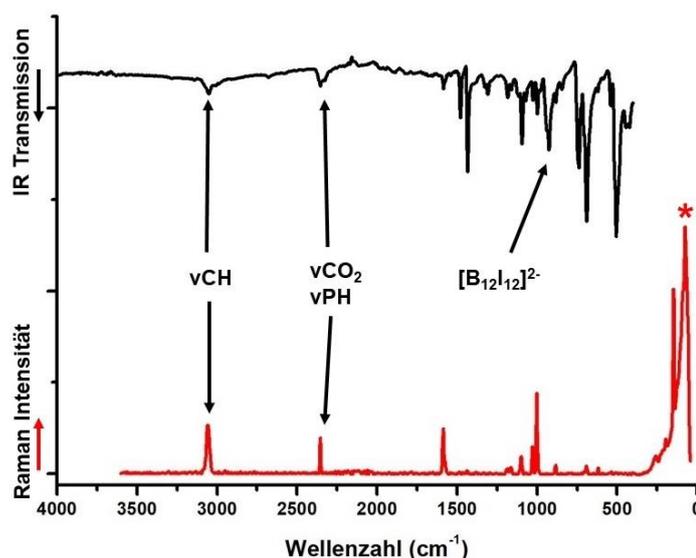


Abbildung 137  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 298K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ .

Das ebenfalls aufgenommene  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum zeigt ausschließlich das Signal des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anions bei  $-16.0$  ppm.<sup>[11]</sup> Es entspricht damit annähernd dem des analogen Kupfer(I)-salzes (vergleiche **Abbildung 57**) und wird daher nicht erneut dargestellt.

Die Schwingungsspektren des Reaktionsproduktes sind in **Abbildung 138** abgebildet. Wie bei den zuvor beschriebenen Versuchen ist auch hier sowohl im IR- als auch im Ramanspektrum die CH-Valenzschwingungsbande der aromatischen Phenylringe bei ca.  $3050\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.<sup>[120,121]</sup> Dem  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anion, das gemäß Knoth et al.<sup>[9]</sup> IR-Schwingungsbanden bei  $940\text{ cm}^{-1}$  und  $925\text{ cm}^{-1}$  erzeugt, kann die asymmetrische, breite Doppelbande bei  $928\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Darüber hinaus weist auch das hier erhaltene Ramanspektrum eine intensive Schwingungsbande bei  $1001\text{ cm}^{-1}$  auf, die auf monosubstituierte Phenyle zurückzuführen ist.<sup>[120,121]</sup> Im IR-Spektrum ist des Weiteren bei  $2344\text{ cm}^{-1}$  die asymmetrische Valenzschwingung des atmosphärischen Kohlenstoffdioxids zu beobachten, die vermutlich die im Ramanspektrum bei  $2356\text{ cm}^{-1}$  zu erkennende PH-Streckschwingung überlagert.<sup>[138,175]</sup> Letztere zeigt an, dass im Falle des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Salzes offenbar auch im Feststoff Triphenylphosphoniumkationen vorliegen, während diese bei dem  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Analogon nicht zu beobachten waren. Demzufolge muss die oben im Rahmen der Diskussion des  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrums aufgestellte Vermutung, dass das  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$  Kation in Lösung Triphenylphosphanmoleküle abspaltet, welche wiederum durch Protonierung das Triphenylphosphoniumkation bilden,

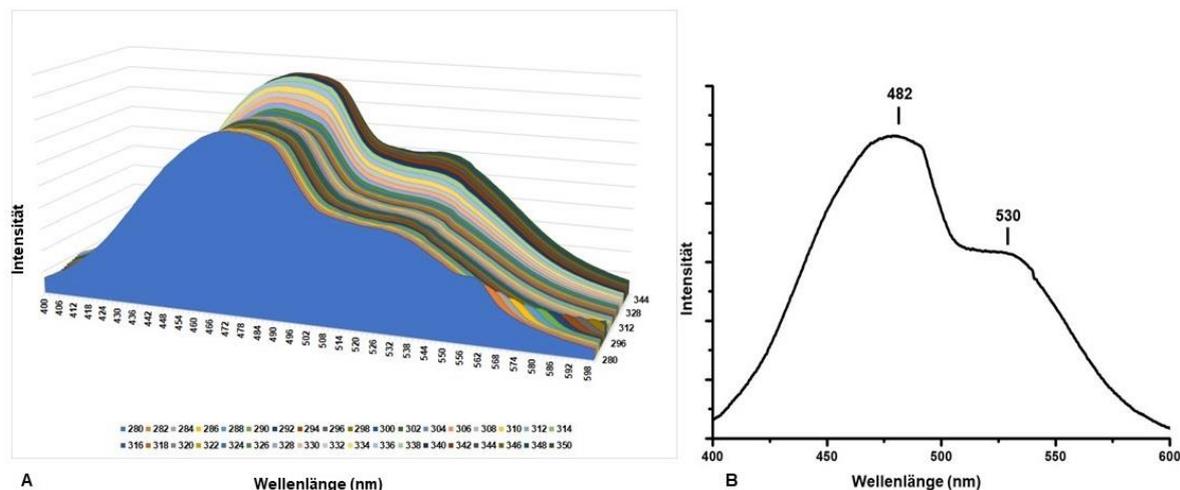
teilweise revidiert werden. Zwar ist bekannt, dass Goldtriphenylphosphankomplexe in Lösung einer Gleichgewichtsreaktion unterliegen (vergleiche **Schema 32**)<sup>[155–159]</sup> und auf diese Weise unterschiedlich koordinierte Verbindungen erzeugen, jedoch kann hier nicht davon ausgegangen werden, dass die Bildung von Phosphoniumionen allein auf diesem Gleichgewicht und der anschließenden Protonierung beruht.



**Abbildung 138** IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von [Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>]. Das Ramanspektrum zeigt bei ca. 70 cm<sup>-1</sup> ein gerätebedingtes Artefakt (\*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.

Das Reaktionsprodukt wurde zur weiteren Charakterisierung mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Wie zuvor beim Salz des [B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> Anions wurde zur Ermittlung des Absorptionsmaximums zunächst eine dreidimensionale Messung mit Anregungswellenlängen von 280 nm bis 350 nm durchgeführt (**Abbildung 139 A**). Die Detektion der Emission erfolgte dabei in einem Bereich von 400 nm bis 600 nm. Analog zum vorherigen Versuch wurde die maximale Emissionsintensität bei einer Wellenlänge von 345 nm erzielt, weshalb anschließend bei eben dieser eine zweidimensionale Messung durchgeführt wurde (**Abbildung 139 B**). Auch hier zeigt das erhaltene Fluoreszenzspektrum zwei lokale Maxima bei 482 nm und 530 nm. Diese Werte stimmen mit den zuvor erhaltenen nahezu überein. Offenbar handelt es sich bei diesem Reaktionsprodukt ebenfalls um ein Gemisch aus zwei fluoreszierenden Verbindungen, wobei das intensitätsstärkere Signal vermutlich dem [Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>] zuzuordnen ist. Wie Fackler et al.<sup>[190]</sup> berichteten, weisen Goldverbindungen mit kleinerer Ligandenanzahl eine schwächere Lumineszenz auf, weshalb vermutet werden kann, dass

es sich bei dem Maximum bei 530 nm um ein  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  oder  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  Salz handelt.



**Abbildung 139** A: 3D Fluoreszenzspektrum von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  mit Anregungswellenlängen von 280 bis 350 nm im Emissionsbereich von 400 bis 600 nm, B: Fluoreszenzspektrum von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . Aufgenommen von 400 bis 600 nm mit einer Anregungswellenlänge von 345 nm.

Das ESI-Massenspektrum, das im positiven Modus vom Reaktionsprodukt aufgenommen wurde, ist in **Abbildung 140** gezeigt. Dieses weist mit schwacher Intensität die Signale des Triphenylphosphanoxids ( $m/z = 278$ ) sowie die von dessen Natriumaddukten ( $m/z = 301$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ),  $579$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ )) auf. Darüber hinaus ist ein sehr intensives Signal des  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kations bei  $m/z = 721$  zu erkennen. Wie im Massenspektrum des Gold(I)-salzes des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Anions gibt es auch in diesem keinen Hinweis auf eine weitere Gold(I)-triphenylphosphanverbindung. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass während der Elektrosprayionisation die Bildung von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kationen begünstigt ist, und daher keine anderen kationischen Gold(I)-komplexe den Detektor erreichen. Außerdem ist auch kein Signal des Triphenylphosphoniumkations zu beobachten, welches im Reaktionsprodukt gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie in nicht unerheblichen Mengen vorliegen sollte. Selbst im Ramanspektrum konnte in diesem Fall dessen PH-Streckschwingung beobachtet werden. Es kann daher nur vermutet werden, dass die Verbindungen nicht gleichzeitig das Massenspektrometer passieren und dass das Triphenylphosphoniumkation möglicherweise in einem anderen Messdurchlauf zu beobachten wäre.

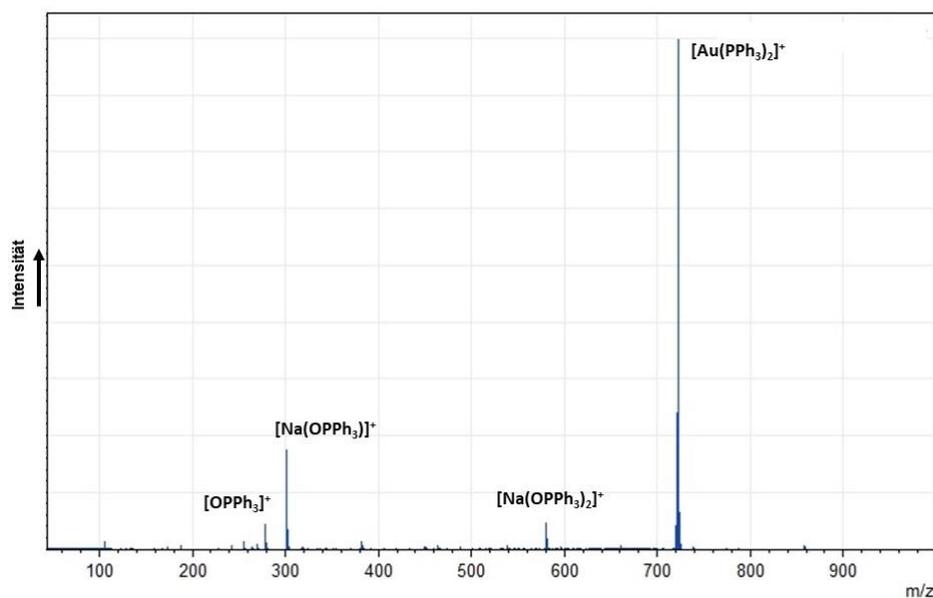
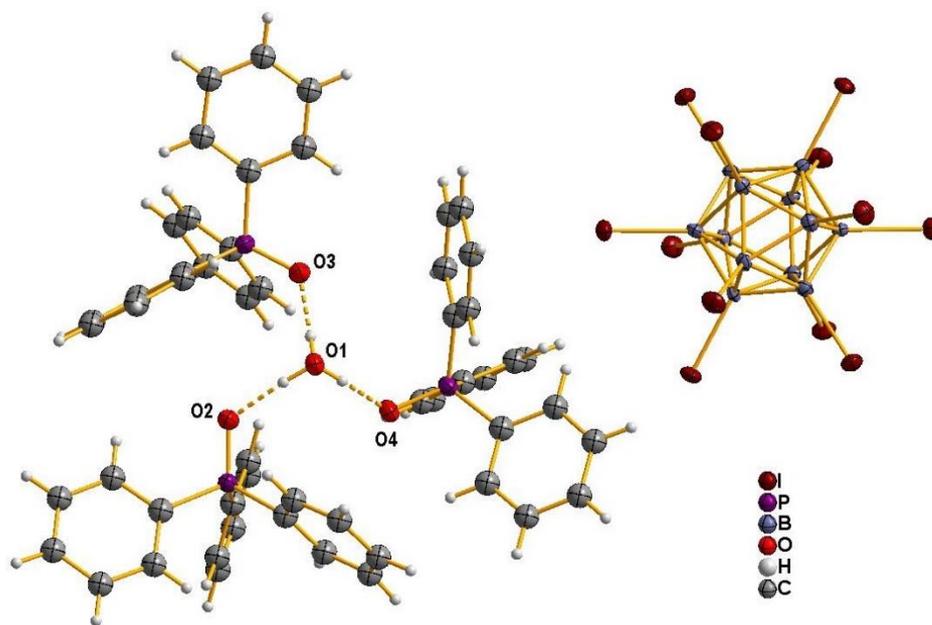


Abbildung 140 ESI-MS Spektrum (positiv Modus) von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ .

Der gelbe Rückstand, der durch Entfernung des Lösungsmittels der Reaktionslösung erhalten wurde, wurde anschließend ebenfalls untersucht. Zur Erhaltung von Einkristallen wurde wie zuvor bei dem während der Reaktion ausgefallenen Reaktionsprodukt ein kleiner Teil des gelben Feststoffes in Acetonitril gelöst und für mehrere Tage in einem offenen Gefäß belassen. Das isotherme Verdampfen des Lösungsmittels führte auch hier zur Bildung von Einkristallen, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. **Abbildung 141** zeigt einen Ausschnitt aus der dabei erhaltenen Kristallstruktur. Die Verbindung  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* und besitzt im Vergleich zu den oben beschriebenen, analogen Salzen der *closo*-Dodekaborate ein enorm großes Zellvolumen von  $11769.6(4) \text{ \AA}^3$ . Die Kantenlängen der Elementarzelle sind  $a = 1974.84(4) \text{ pm}$ ,  $b = 3386.77(4) \text{ pm}$  und  $c = 1933.78(3) \text{ pm}$ . Der  $\beta$ -Winkel hat einen Wert von  $114.496(2)^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]^+$  Kationen und ein  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anion, was genau einer Formeleinheit entspricht. Die Abstände des Sauerstoffatoms des zentralen  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  Kations zu denen der über die Wasserstoffatome koordinierten Triphenylphosphanoxidmoleküle liegen zwischen  $247.616(4) \text{ pm}$  ( $\text{O1-H}\cdots\text{O4}$ ) und  $251.514(3) \text{ pm}$  ( $\text{O1-H}\cdots\text{O3}$ ) und sind damit im gleichen Bereich wie die in den zuvor beschriebenen Verbindungen. Die Winkel, in denen die Triphenylphosphanoxidmoleküle um das zentrale Ion herum positioniert sind ( $\text{O}\cdots\text{H-O-H}\cdots\text{O}$ -Winkel), sind im Vergleich jedoch mit Werten zwischen  $101.2978(13)^\circ$  ( $\text{O2}\cdots\text{H-O1-H}\cdots\text{O4}$ ) und  $102.1593(16)^\circ$  ( $\text{O2}\cdots\text{H-O1-H}\cdots\text{O3}$ ) deutlich gestaucht. Eine mögliche Ursache für die Unterschiede dieser Kristallstruktur könnten Packungseffekte

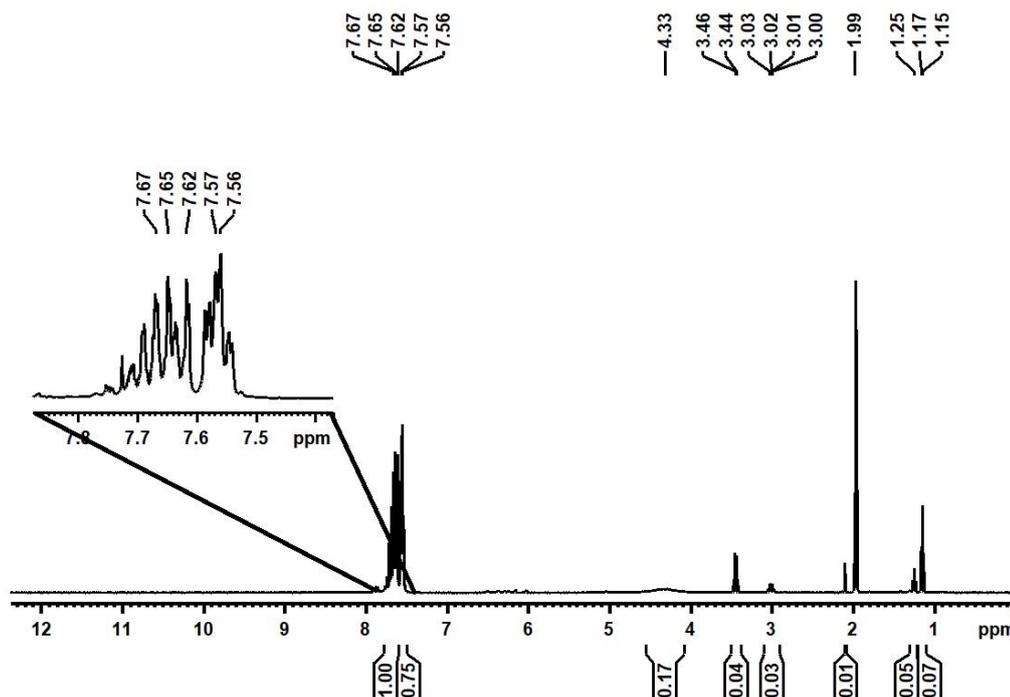
sein, da das verwendete Anion aufgrund der Iodsubstituenten einen höheren sterischen Anspruch besitzt.



**Abbildung 141** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  vom ersten Versuchsansatz zur Synthese von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

Der gelbe Rückstand wurde anschließend spektroskopisch untersucht. Ein aufgenommenes  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in **Abbildung 142** gezeigt. In dessen aromatischem Bereich sind bei 7.65 ppm und 7.56 ppm zwei breite Multipletts zu erkennen, die vermutlich dem Triphenylphosphanoxid zuzuordnen sind. Im Vergleich zum entsprechenden Spektrum des zuvor untersuchten Reaktionsproduktes, das während der Elektrolyse aufgefallen war, zeigt sich jedoch, dass die Signale in diesem Bereich annähernd gleiche chemische Verschiebungen aufweisen. Da im Falle des Reaktionsproduktes nicht davon ausgegangen werden konnte, dass es sich bei diesen Protonensignalen um die des Triphenylphosphanoxids handelte, kann auch hier nicht mit Sicherheit bestimmt werden, ob diese nicht vielleicht Triphenylphosphan zugeschrieben werden könnten, das an ein Gold(I)-kation koordiniert ist. Aufgrund der stöchiometrischen Zusammensetzung der untersuchten Einkristalle erscheint dies zwar unwahrscheinlich, jedoch könnte eine Mischung dieser beiden Verbindungen im untersuchten Rückstand vorliegen, wodurch deren Protonensignale nicht voneinander differenziert werden könnten. Des Weiteren zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum die Signale der Lösungsmittel Diethylether (3.45 ppm und 1.15 ppm)<sup>[92]</sup>, Acetonitril (1.99 ppm und deuteriert 1.97 ppm)<sup>[92]</sup> sowie Wasser (4.33 ppm), wobei letzteres aufgrund der

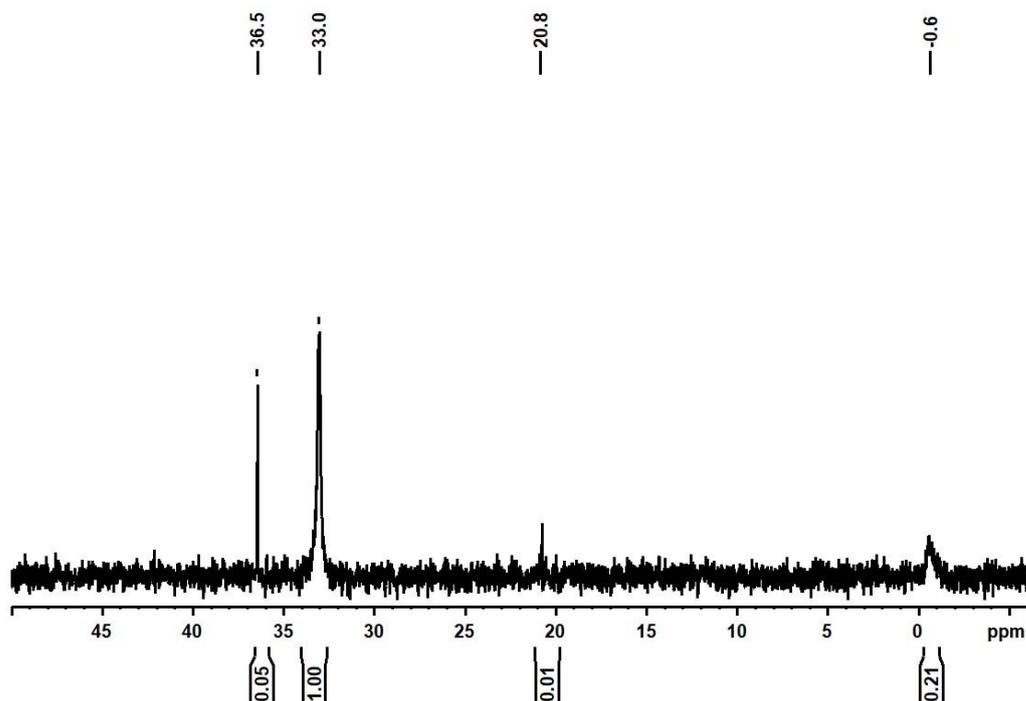
Verbreiterung des Singulett sowie dessen Verschiebung ins Tieffeld die Anwesenheit azider Protonen nachweist. Darüber hinaus sind bei 3.01 ppm ein Multipllett und bei 1.25 ppm ein Triplet zu erkennen, welche bereits im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Rückstandes bei der Synthese des analogen  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Salzes zu beobachten waren und keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten. Daher muss auch hier davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Verbindung, die diese zwei Signale erzeugt, um ein weiteres Nebenprodukt handeln muss, das nicht identifiziert werden kann.



**Abbildung 142**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des Rückstandes aus der Reaktionslösung der Synthese von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ .

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum, das ebenfalls vom gelben Rückstand aufgenommen wurde, ist in **Abbildung 143** dargestellt. Es zeigt vier Signale bei den chemischen Verschiebungen 36.5 ppm, 33.0 ppm, 20.8 ppm und -0.6 ppm. Das breite Signal bei 33.0 ppm ist vermutlich dem Triphenylphosphanoxid zuzuordnen, welches augenscheinlich die Hauptkomponente des Feststoffes darstellt.<sup>[135]</sup> Das ebenfalls breite Signal bei -0.6 ppm wird wahrscheinlich vom freien Triphenylphosphan erzeugt, das in Lösung in einer schnellen Austauschreaktion mit dem Triphenylphosphoniumkation reagiert und so ein Signal bei einer mittleren chemischen Verschiebung ergibt.<sup>[113]</sup> Die scharfen Signale bei 36.5 ppm und 20.8 ppm können keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden, wobei ersteres bereits in einigen vorherigen  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren zu beobachten war (vergleiche beispielsweise **Abbildung 137**). Es handelt sich dabei

vermutlich um oxidierte und/oder polymerisierte Phosphanverbindungen, die nicht näher bestimmt werden können.



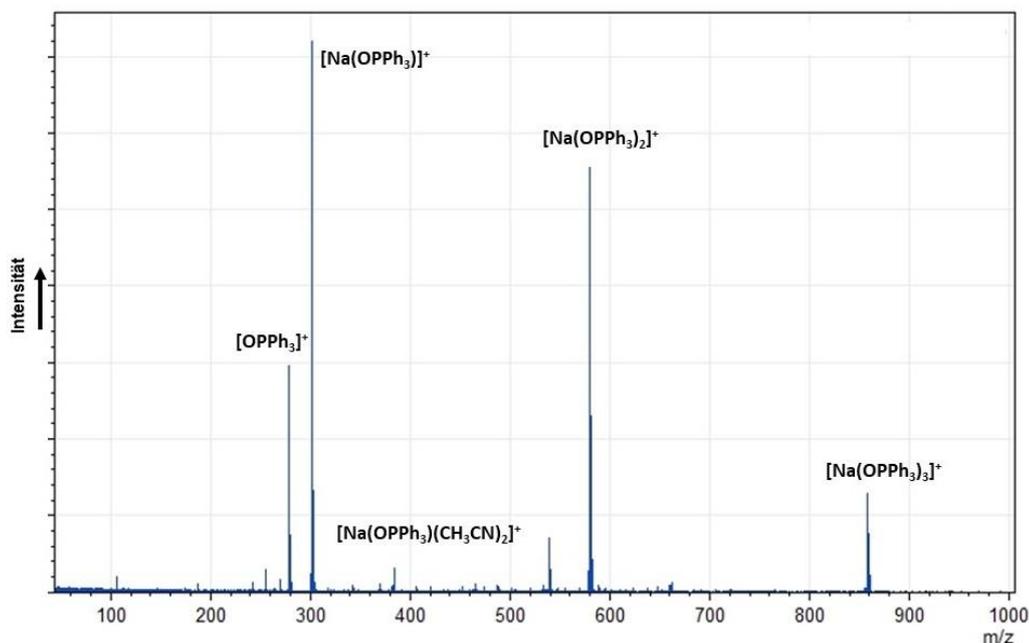
**Abbildung 143**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 298K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des Rückstandes aus der Reaktionslösung bei der Synthese von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ .

Wie das  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum des während der Elektrolyse ausgefallenen Reaktionsproduktes zeigt auch das vom Rückstand aus der Reaktionslösung ausschließlich das Signal des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anions bei  $-16.0$  ppm.<sup>[11]</sup> Es entspricht damit annähernd dem des analogen Kupfer(I)-salzes (vergleiche **Abbildung 57**) und wird daher nicht erneut dargestellt.

Die Schwingungsspektren, die vom Rückstand aufgenommen wurden, gleichen ebenfalls dem des ausgefallenen Reaktionsproduktes. Auch hier sind die typischen Schwingungsbanden des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anions sowie des Triphenylphosphans zu beobachten (vergleiche **Abbildung 138**). Aus diesem Grund wird auf eine erneute Diskussion sowie auf das Abbilden der Spektren verzichtet.

Das Massenspektrum des gelben Rückstandes, das im positiven Modus aufgenommen wurde, ist in **Abbildung 144** gezeigt. Es weist mit einer hohen Intensität die Signale des Triphenylphosphanoxids ( $m/z = 278$ ) sowie dessen Natrium- und Acetonitriladdukte (301 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ), 383 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ), 579 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ), 857 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ ) auf. Darüber hinaus ist bei  $m/z = 538$  ein Signal zu beobachten, das keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden kann. Möglicherweise handelt es sich

hier um eines der Nebenprodukte, welches die  $^{31}\text{P}$ -NMR Signale erzeugt, die ebenfalls keiner Verbindung zugeschrieben werden können.



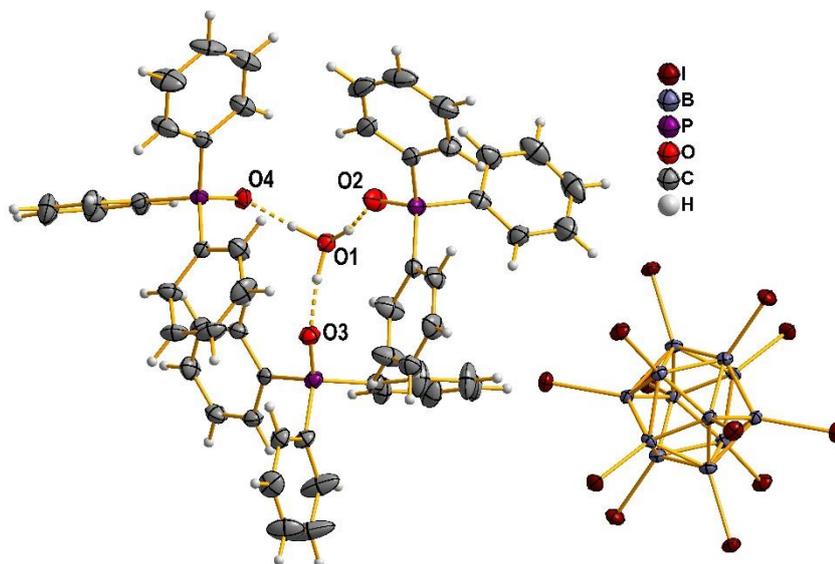
**Abbildung 144** ESI-Massenspektrum (positiv Modus) des Rückstandes aus der Reaktionslösung bei der Synthese von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ .

In einem zweiten Ansatz wurde die oben beschriebene Synthese wiederholt. Im Unterschied zu bisherigen Synthesen der  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Salze wurde in diesem Versuch jedoch nicht das Natriumsalz des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  zur Erzeugung der freien Säure eingesetzt, sondern das analoge Kaliumsalz. Dieses wies eine deutlich schlechtere Wasserlöslichkeit auf, sodass mit Aceton Rückstände von der Ionentauschersäule gewaschen werden mussten. Das organische Lösungsmittel wurde wiederum im Anschluss mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt, wodurch eine dunkelbraune, trübe, wässrige Lösung entstand. Beim Zugabe dieser Säure zu der acetonitrilischen Lösung des Liganden Triphenylphosphan war im Gegensatz zu vorherigen Versuchsdurchführungen das Ausfallen eines farblosen Feststoffes zu beobachten, wobei vermutet werden kann, dass es sich hierbei um das Triphenylphosphoniumsalz des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anions handelte. Nach Anlegen einer elektrischen Spannung von 16.3 V löste sich dieser Feststoff langsam auf, während an der Anode ein neuer, leicht beigefarbener Feststoff gebildet wurde. Die Reaktion wurde über Nacht fortgeführt und schließlich nach ca. 15 Stunden beendet. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und aufgereinigt, bevor ein kleiner Teil davon zur Erhaltung von Einkristallen erneut in Acetonitril gelöst und für mehrere Tage in einem offenen Gefäß belassen wurde. Auf diese Weise wurden leicht gelbliche Einkristalle

erhalten, die mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden konnten. In **Abbildung 145** ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur abgebildet.

Wie sich zeigte, handelte es sich bei dem ausgefallenen Feststoff um ein Gemisch aus der freien Säure des *closo*-Dodekaborates und dem Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid, welches, wie der oben beschriebene Rückstand aus der Reaktionslösung, in der stöchiometrischen Zusammensetzung  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  kristallisierte, allerdings in einer polymorphen Kristallstruktur.

Die Verbindung kristallisiert in diesem Versuch in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und besitzt ein Zellvolumen von  $3010.49(15) \text{ \AA}^3$ . Die Kantenlängen der Elementarzelle betragen  $a = 1276.31(4) \text{ pm}$ ,  $b = 1507.21(4) \text{ pm}$  und  $c = 1611.96(4) \text{ pm}$ . Die zugehörigen Winkel besitzen die Werte  $\alpha = 79.304(2)^\circ$ ,  $\beta = 81.788(2)^\circ$  und  $\gamma = 85.183(2)^\circ$ . Die Zellparameter ähneln damit denen der analogen Salze der  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ - und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Anionen, wobei das Volumen der Elementarzelle, vermutlich aufgrund des sterisch anspruchsvolleren  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anions, etwas größer ist. Auch die Abstände zwischen dem Sauerstoffatom des zentralen  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  Kations und denen der Triphenylphosphanoxidmoleküle liegen mit  $245.8(4) \text{ pm}$  ( $\text{O1-H}\cdots\text{O4}$ ) bis  $249.2(4) \text{ pm}$  ( $\text{O1-H}\cdots\text{O3}$ ) im gleichen Bereich. Die Winkel, in denen die Triphenylphosphanoxidmoleküle das zentrale Ion umgeben, sind mit  $107.23(13)^\circ$  ( $\text{O2}\cdots\text{H-O1-H}\cdots\text{O4}$ ) bis  $113.23(13)^\circ$  ( $\text{O3}\cdots\text{H-O1-H}\cdots\text{O2}$ ) ebenfalls ähnlich.



**Abbildung 145** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  von dem zweiten Versuchsansatz zur Synthese von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

Sowohl eine spektroskopische als auch eine massenspektrometrische Untersuchung des Reaktionsproduktes des zweiten Versuchsansatzes lieferten Ergebnisse, die denen der

Untersuchung des Rückstandes aus der Reaktionslösung des ersten Versuchsansatzes sehr ähnlich waren. Aus diesem Grund wird auf deren genaue Beschreibung an dieser Stelle verzichtet (Daten siehe **6.2.2.4.6**). Es gab in keinem der erhaltenen Spektren einen Hinweis auf das Vorhandensein eines Gold(I)-kations. Es kann nur vermutet werden, dass das eingesetzte Edukt  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ , welches untypischerweise eine dunkelbraune Farbe aufwies, so stark verunreinigt war, dass eventuelle Nebenreaktionen die Oxidation von Gold verhinderten.

#### 4.1.3.7 Übersicht der erhaltenen Kristallstrukturen der Gold(I)-phosphan- und Oxoniumtriphenylphosphanoxidadduktsalze der *closo*-Dodekaborate

Zur Übersicht über die synthetisierten Gold(I)-triphenylphosphanaddukte sind in **Tabelle 9** die erhaltenen Kristallstrukturen zusammengefasst:

**Tabelle 9** Übersicht der erhaltenen Kristallstrukturen der Gold(I)-triphenylphosphanadduktsalze der *closo*-Dodekaborate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (mit X = Cl, Br, I).

<i>closo</i> - Dodekaborat	Summenformel	Kristallsystem / Raumgruppe	Zellparameter
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	trigonal / $P\bar{3}$	$a = 1406.58(7)$ pm $b = 1406.58(7)$ pm $c = 1119.77(7)$ pm $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $V = 1918.6(2)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 1918.6(2)$ Å <sup>3</sup>
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$	trigonal / $P\bar{3}$	$a = 1443.00(14)$ pm $b = 1443.00(14)$ pm $c = 1140.21(10)$ pm $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $V = 2056.1(4)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 2056.1$ Å <sup>3</sup>
$[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$	trigonal / $R\bar{3}$	$a = 1906.79(8)$ pm $b = 1906.79(8)$ pm $c = 2726.96(14)$ pm $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $V = 8586.5(8)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 2862.16$ Å <sup>3</sup>

Der Vergleich der erhaltenen Kristallstrukturen der synthetisierten Gold(I)-salze zeigt, dass die Verbindungen alle in einer trigonalen Raumgruppe kristallisieren. Ebenfalls gleich ist, dass sich das jeweilige *closo*-Dodekaboratanion mit seinem Inversionszentrum auf einer speziellen Lage befindet, und dass die Gold(I)-kationen, unabhängig von der Koordinationszahl des Zentralatoms, eine dreizählige Achse aufweisen. Im Falle des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Salzes, in dem drei Phosphanliganden an das Gold(I) koordiniert sind, liegt im Unterschied zu Kristallstrukturen der beiden anderen Salze eine rhomboedrische Zentrierung vor, während die Salze mit dem  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation eine primitive Elementarzelle besitzen. Letztere wiederum ähneln einander sehr. Das Volumen der Elementarzelle und damit auch das einer Formeleinheit sind bei dem  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Salz aufgrund des sterisch anspruchsvolleren Anions nur geringfügig größer als bei dem analogen  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Salz. Das Volumen einer Formeleinheit des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Salzes ist hingegen deutlich größer, was zum einen auf das dreifach koordinierte Gold(I)-kation und zum anderen auf das größere Anion zurückzuführen ist.

Im Rahmen der Versuche zur elektrochemischen Synthese von Gold(I)-salzen wurden darüber hinaus Kristallstrukturen der Oxoniumtriphenylphosphanoxidadduktsalze der *closo*-Dodekaborate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (mit X = Cl, Br, I) erhalten. In **Tabelle 10** sind diese Kristallstrukturen zur Übersicht zusammengefasst:

**Tabelle 10** Übersicht über die erhaltenen Kristallstrukturen der Oxonium-triphenylphosphanoxid-adduktsalze der *closo*-Dodekaborate  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (mit X = Cl, Br, I).

<i>closo</i> - Dodekaborat	Summenformel	Kristallsystem / Raumgruppe	Zellparameter
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$	$[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	triklin / $P\bar{1}$	$a = 1275.64(4)$ pm $b = 1481.34(4)$ pm $c = 1571.23(5)$ pm $\alpha = 79.624(3)^\circ$ $\beta = 81.823(3)^\circ$ $\gamma = 85.471(2)^\circ$ $V = 2886.27(15) \text{ \AA}^3$ $V/Z = 2886.27 \text{ \AA}^3$

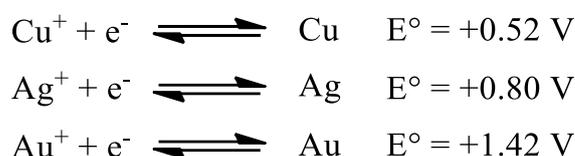
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$	$[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$	triklin / $P\bar{1}$	$a = 1266.38(2)$ pm $b = 1480.64(3)$ pm $c = 1582.58(3)$ pm $\alpha = 79.885(2)^\circ$ $\beta = 81.742(2)^\circ$ $\gamma = 85.465(2)^\circ$ $V = 2886.59(10)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 2886.56$ Å <sup>3</sup>
$[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$	$[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$	monoklin / $Cc$	$a = 1974.84(4)$ pm $b = 3386.77(4)$ pm $c = 1933.78(3)$ pm $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 114.496(2)^\circ$ $V = 11769.6(4)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 2942.4$ Å <sup>3</sup>
$[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$	$[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$	triklin / $P\bar{1}$	$a = 1276.31(4)$ pm $b = 1507.21(4)$ pm $c = 1611.96(4)$ pm $\alpha = 79.304(2)^\circ$ $\beta = 81.788(2)^\circ$ $\gamma = 85.183(2)^\circ$ $V = 3010.49(15)$ Å <sup>3</sup> $V/Z = 3010.49$ Å <sup>3</sup>

Bei dem Vergleich der Kristallstrukturen der jeweiligen Oxonium-triphenylphosphanoxidadduktsalze fällt auf, dass diese eine geringere Symmetrie aufweisen, als die der entsprechenden Gold(I)-salze. Mit Ausnahme des Polymorphs des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Salzes, das in einer monoklinen Raumgruppe kristallisiert, sind alle Verbindungen in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert. Die Zellparameter sind dabei in einem gleichen Bereich, wobei das Volumen pro Formeleinheit erwartungsgemäß in der Reihe  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  zunimmt. Dabei ist zu erwähnen, dass sich die Volumina der  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Salze nur äußerst wenig unterscheiden, obgleich letzteres ein sterisch anspruchsvolleres Anion beinhaltet. Im Gegensatz dazu ist beim Vergleich der

beiden Polymorphe des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Salzes ein deutlicherer Unterschied der Volumina pro Formeleinheit zu beobachten, was vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen ist.

#### 4.1.4 Versuche zur „ligandenfreien“ elektrochemischen Synthese von *closo*-Dodekaboratsalzen der Gruppe 11 Metalle

Neben den kationischen Metallphosphankomplexen sollte zusätzlich versucht werden, eine elektrochemische Synthese der *closo*-Dodekaboratsalze der Gruppe 11 Metalle ohne die Zugabe eines Liganden durchzuführen. Anhand der in **Gleichung 21** aufgeführten Standardpotentiale der entsprechenden Redoxpaare gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) ist zu erkennen, dass es sich bei den eingesetzten Metallen um Edelmetalle handelt, die folglich leichter zu reduzieren sind als Wasserstoff.

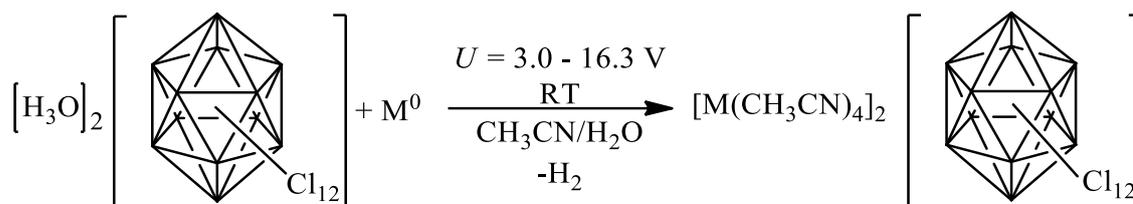


**Gleichung 21**<sup>[49,194]</sup>

Es ist demnach davon auszugehen, dass ohne den stabilisierenden Einfluss eines Liganden wie Triphenylphosphan, der möglicherweise sogar das Ausfallen des Metallsalzes aus der Reaktionslösung bewirkt, nur eine anfängliche Reaktion zu beobachten sein dürfte. Im weiteren Verlauf sollte es lediglich zu einer elektrolytischen Abscheidung der jeweiligen Metalle an der Platinkathode kommen.

Die tabellierten Standardelektrodenpotentiale der elektrochemischen Spannungsreihe sind jedoch stets für wässrige Lösungen angegeben. Aus diesem Grund sind eine direkte Vergleichbarkeit und Übertragung auf das verwendete Acetonitril/Wasser Gemisch nicht möglich. Beispielsweise weist das Redoxpaar Ag/Ag<sup>+</sup> in reinem Acetonitril ein Elektrodenpotential von ca. +0.50 V auf, wohingegen das H/H<sup>+</sup> Paar eines von ca. +0.25 V besitzt.<sup>[49]</sup> Die Differenz der beiden Potentiale ist somit deutlich geringer als im reinen wässrigen Medium.

Um zu überprüfen, ob die elektrochemische Synthese der Kupfer(I)-, Silber(I)- und Gold(I)-salze der *closo*-Dodekaborate auch ohne die Zugabe eines koordinierenden Liganden möglich ist, wurden jeweils Versuchsansätze mit der freien Säure des [B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> Anions durchgeführt (**Schema 38**, mit M = Cu, Ag, Au):



Schema 38

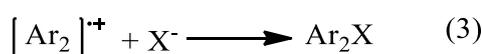
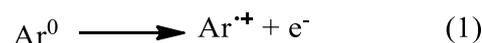
In dem hier verwendeten Acetonitril/Wasser Gemisch konnten grundsätzlich alle drei Salze erfolgreich dargestellt werden. Wie erwartet, wurden jedoch keine reinen Produkte erhalten und die Abscheidung der elementaren Metalle an der Kathode war während der Elektrolyse stets zu beobachten. Im Falle der Kupfer(I)- und Silber(I)-salze waren im Reaktionsprodukt noch Anteile der freien Säure enthalten, was anhand von aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren nachgewiesen werden konnte und auf eine unvollständige Umsetzung schließen ließ. Das Gold(I)-salz, bei dessen Synthese eine deutlich höhere elektrische Spannung angelegt wurde (16.3 V), war aufgrund diverser Nebenreaktionen mit weiteren Oxidationsprodukten verunreinigt, welche nicht näher bestimmt werden konnten. Mithilfe von NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden konnten allerdings in allen drei Synthesversuchen sowohl das *closo*-Dodekaboratanion ( $^{11}\text{B}$ -NMR) als auch die jeweiligen Metallkationen (ESI-MS) nachgewiesen werden (experimentelle Details s. **6.2.2.5**).

Bei dem Kupfer(I)-salz konnten anhand einer röntgenographischen Vorabmessung sogar Konnektivitäten der Atome des  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  bestimmt werden, welches sich allerdings bei längerem Lichtkontakt sowie beim Abkühlen auf 150 K zersetzte. Allgemein wiesen die „ligandenfreien“ Metallsalze des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions eine sehr geringe Luft- bzw. Lichtstabilität auf, was jeweils durch Farbänderungen zu beobachten war (Kupfer: farblos nach grün, Silber: farblos nach schwarz, Gold: gelblich nach tief gelb oder violett). Versuche, Einkristalle der Silber(I)- und Gold(I)-verbindungen für eine Strukturuntersuchung zu erhalten, schlugen fehl, da bei langsamer Entfernung des Lösungsmittels stets das elementare Metall oder aber ein amorpher Feststoff ausfiel.

## 4.2 Elektrochemische Darstellung von Salzen aromatischer Radikalkationen

Elektrokristallisationen und Elektrosynthesen sind sehr elegante, alternative Methoden für die Darstellung neuer und, wenn diese unter inerten Bedingungen durchgeführt werden, auch reaktiver Verbindungen und Salze.<sup>[61]</sup> Aufgrund der individuell regulierbaren Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise der Stromstärke oder der elektrischen Spannung, ist es möglich, die Kristallisationsbedingungen so zu kontrollieren, dass gezielt Einkristalle generiert werden können.<sup>[61,195]</sup> Zur Etablierung dieser Synthesemethode und auch der allgemeinen elektrochemischen Synthesen unter inerten Bedingungen im Arbeitskreis, wurden Versuche unternommen, die von Fritz et al.<sup>[81-84]</sup> und Enkelmann et al.<sup>[85-87]</sup> beschriebenen Salze aromatischer Radikalkationen darzustellen.

In der Literatur ist es bekannt, dass stabile Salze aromatischer Radikalkationen durch anodische Oxidation synthetisiert werden können.<sup>[81-84,86,87]</sup> Diese kristallisieren direkt an der Anode, wenn eine Lösung einer aromatischen Verbindung (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, CH<sub>2</sub>ClCHCl<sub>2</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl) in Anwesenheit eines geeigneten Hilfselektrolyten (bspw. [NBu<sub>4</sub>]X mit X = [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [ClO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> oder [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>) unter galvanostatischen Bedingungen elektrolysiert wird.<sup>[87]</sup> Der elektrochemische Prozess kann dabei in drei Hauptreaktionen aufgeteilt werden (**Schema 39**, mit Ar = aromatische Verbindung):<sup>[87]</sup>

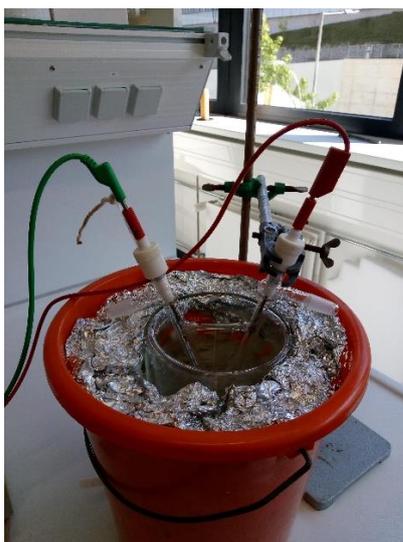


Schema 39

Dabei ist die Dimerisierung (**Schema 39 (2)**) die Schlüsselreaktion, in der das kurzlebige, intermediär gebildete, monomere Radikalkation stabilisiert wird. Die Gleichgewichtskonstante *K* dieser Reaktion bestimmt dabei nicht nur die Stabilität, sondern auch die Zusammensetzung der Kristalle sowie die Kinetik ihres Wachstums.<sup>[87]</sup>

Zu Beginn der Syntheseversuche wurden in Zusammenarbeit mit Rüdiger Maria Exner im Rahmen seiner Masterarbeit mehrere Versuchsansätze zur Darstellung des von Fritz et al.<sup>[82,83]</sup> beschriebenen Hexafluorophosphatsalzes des Bis(naphthalin)-radikalkations

([Naph]<sub>2</sub>[PF<sub>6</sub>]) durchgeführt. Aufgrund der hohen Löslichkeit dieses Salzes im verwendeten Lösungsmittel Dichlormethan, sollten die Reaktionen, wie in der Literatur beschrieben, bei tiefen Temperaturen (ca. -45 °C) durchgeführt werden.<sup>[82,83]</sup> Hierzu fanden die in **Abbildung 27** gezeigten elektrochemischen Zellen in V- bzw. in H-Form mit Platinelektroden Anwendung. Die Kühlung der jeweiligen Reaktionsansätze erfolgte durch einen Temperierbecher, der mit einem Kryostaten verbunden und zur Isolation in einem mit Schaumstoff ausgekleideten Eimer eingebracht war (**Abbildung 146**).



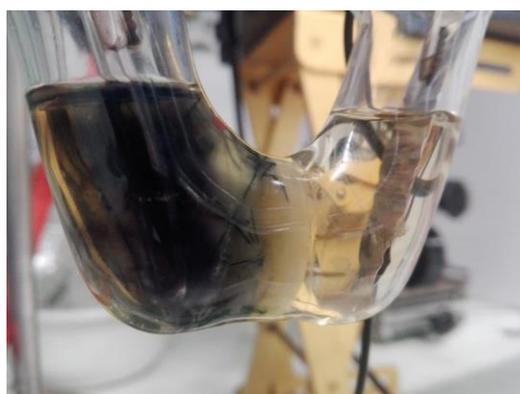
**Abbildung 146** Reaktionsansatz einer Elektrokristallisation bei tiefer Temperatur.

Mit dem anfänglich zur Verfügung stehenden Kryostaten war es allerdings nicht möglich, diese tiefen Temperaturen zu erreichen, wodurch kein entsprechendes Salz in kristalliner Form erhalten werden konnte. Gemäß Enkelmann et al.<sup>[87]</sup> sollte das Hexafluorophosphatsalz des Bis(fluoranthen)-radikalkations ([Fa]<sub>2</sub>[PF<sub>6</sub>]) bereits bei -30 °C kristallisieren, weshalb eine Reihe von Versuchen der Synthese dieser Verbindung folgten. Mit Ausnahme der angelegten Stromstärke ( $I_{\text{angel.}}$ ) wurden dabei alle Parameter variiert (s. **Tabelle 13** im Experimentellen Teil). Auch wenn anhand von Farbänderungen die Bildung des Radikalkations stets beobachtet werden konnte, war es dennoch nicht möglich, Einkristalle für eine Strukturuntersuchung zu erhalten. Stattdessen wurden schwarz-braune bis rot-violette, polykristalline Feststoffe erhalten, die sich bei Luftkontakt entfärbten (**Abbildung 147**).



**Abbildung 147** Polykristallines Reaktionsprodukt bei den Syntheseversuchen des  $[\text{Fa}]_2[\text{PF}_6]$ .

Gemäß Enkelmann et al.<sup>[87]</sup> sollte das Pyrensalz des Hexafluorophosphatanions („ $[\text{Pyr}]_2[\text{PF}_6]$ “) eine deutlich höhere Stabilität aufweisen und während der Elektrolyse bereits bei Temperaturen von  $0\text{ }^\circ\text{C}$  Einkristalle bilden. Im Gegensatz zum Fluoranthensalz sollte diese Verbindung allerdings bereits bei kleinsten Veränderungen der Elektrokristallisationsbedingungen unterschiedliche Strukturen ausbilden. Es wurden auch hier mehrere Versuchsansätze durchgeführt, bis während der Elektrolyse die Bildung von schwarzen Nadeln beobachtet werden konnte.

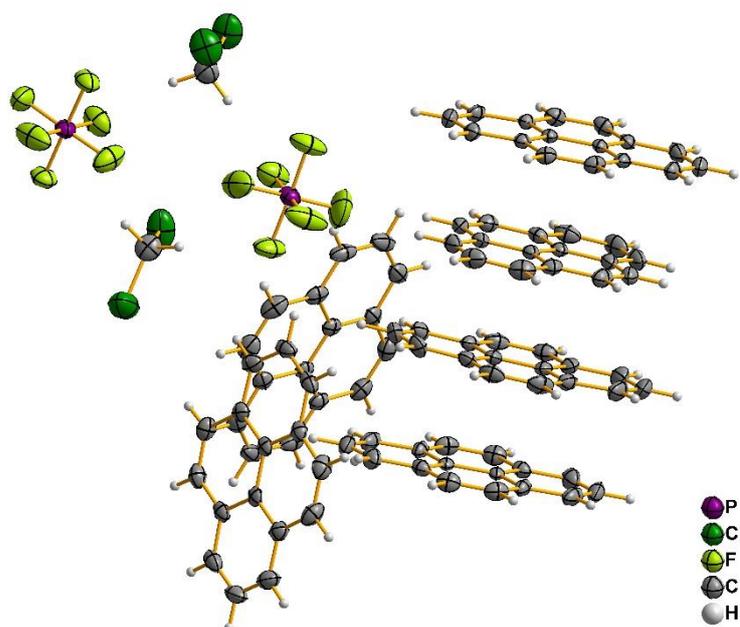


**Abbildung 148** Elektrokristallisation des Hexafluorophosphatsalzes des Pyrenradikalkations.

Ein Teil dieser kristallinen Nadeln konnte im Stickstoffgegenstrom isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Die dabei erhaltene Kristallstruktur (**Abbildung 149**) wurde von Enkelmann et al.<sup>[87]</sup> in der Literatur zwar bereits erwähnt, jedoch nicht näher beschrieben.<sup>[196]</sup> Das Pyrensalz, dessen stöchiometrische Zusammensetzung  $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lautet, kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Elementarzelle hat ein Volumen von  $3474.2(4)\text{ \AA}^3$  und Kantenlängen von  $a = 1436.52(9)\text{ pm}$ ,  $b = 1671.47(7)\text{ pm}$  und  $c = 1688.91(10)\text{ pm}$ . Die zugehörigen Winkel haben die Werte  $\alpha = 76.704(4)^\circ$ ,  $\beta = 66.555(6)^\circ$  und  $\gamma = 69.943(5)^\circ$ . Die asymmetrische Einheit beinhaltet fünf Pyren- und zwei Dichlormethanmoleküle sowie zwei  $[\text{PF}_6]^-$  Anionen und ein  $[\text{C}_8\text{H}_5]$  Fragment, wobei letzteres mit Besetzungswahrscheinlichkeiten von 70 % bzw. 30 % fehlgeordnet ist. Des Weiteren ist eines der freien

Lösungsmittelmoleküle ebenfalls mit Wahrscheinlichkeiten von 55 % zu 45 % fehlgeordnet.

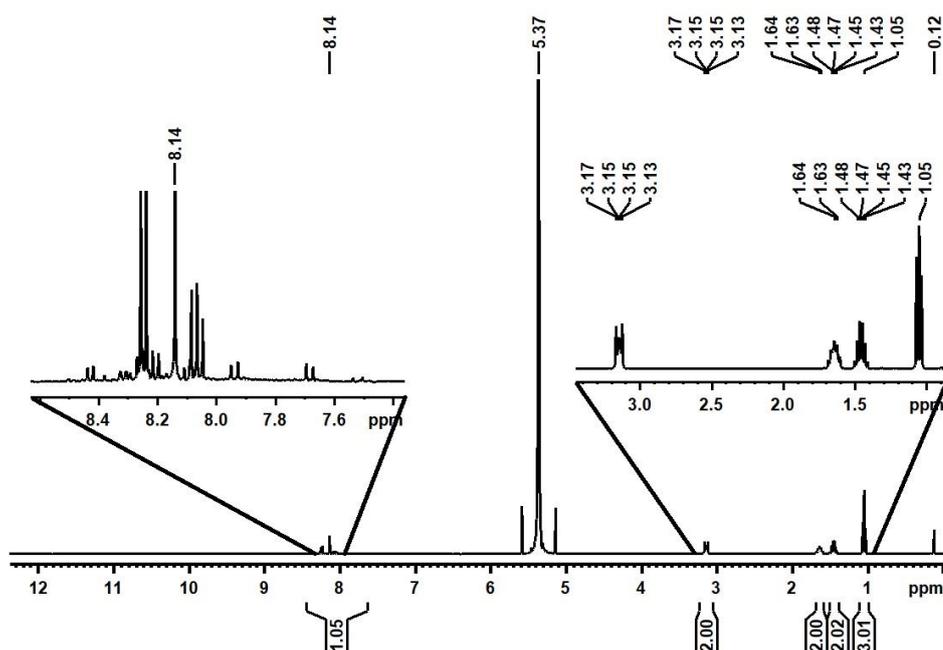
Vier der insgesamt sechs Pyrenmoleküle sind aufgrund von  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen in einer stapelförmigen Struktur (engl.:  $\pi$ -stacks) angeordnet, und bilden damit als Kombination von zwei dimeren  $[\text{Pyr}_2]^+$  Radikalkationen ein  $[\text{Pyr}_4]^{2+}$  Dikation. Die aromatischen Ringe sind dabei leicht gegeneinander versetzt ( $120.7(3)^\circ$  bis  $141.6(11)^\circ$ ). Die Abstände der nahezu parallel ausgerichteten, planaren Moleküle liegen zwischen 321.25(16) pm und 344.5(6) pm, was annähernd mit den von Enkelmann et al.<sup>[87]</sup> beschriebenen Werten für das  $[\text{Pyr}_7][\text{AsF}_6]_4 \cdot 4\text{Pyr} \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  von 326 pm bis 351 pm übereinstimmt. Die zwei übrigen Pyrenmoleküle sind in Winkeln von  $85.8(3)^\circ$  bzw.  $95.8(2)^\circ$  zu dem zentralen Stapel positioniert und bilden in der Elementarzelle damit eine abschirmende Grenze zwischen zwei kationischen Pyrenstapeln. Gleiches gilt auch für die  $[\text{PF}_6]^-$  Gegenionen, die sich in der Elementarzelle ebenfalls zwischen zwei Stapeln und leicht versetzt zwischen den beiden „Grenzmolekülen“ befinden.



**Abbildung 149** Ausschnitt aus der Kristallstruktur des  $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnungen eines Pyrenmoleküls sowie eines Lösungsmittelmoleküls sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Nachdem die Strukturuntersuchung der Einkristalle abgeschlossen war, wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Dabei wurde ein schwarzer, polykristalliner Feststoff erhalten, der NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Das erhaltene  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (**Abbildung 150**) zeigt neben den Resonanzen des Pyrens<sup>[197]</sup> zwischen

8.45 ppm und 7.67 ppm auch die Signale des Tetra-*n*-butylammoniumkations<sup>[198]</sup> bei 3.15 ppm, 1.64 ppm, 1.46 ppm und 1.05 ppm. Anhand des Integralverhältnisses dieser Signale von ca. 1:9 ist zu erkennen, dass das als Hilfselektrolyt eingesetzte  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  die Hauptkomponente dieses Reaktionsproduktes ist. In der Annahme, dass das als Edukt verwendete Pyren vollständig zum  $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt wurde, so würde dessen stöchiometrischer Anteil lediglich 1 % betragen. Die darüber hinaus gemessenen  $^{19}\text{F}$ -NMR und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren (nicht abgebildet, Daten unter **6.2.2.6.2**) weisen die typischen Resonanzen des  $[\text{PF}_6]^-$  Anions auf.



**Abbildung 150**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von dem polykristallinen Reaktionsprodukt der Synthese von  $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Das Reaktionsprodukt wurde des Weiteren mittels Elementaranalyse untersucht, deren Ergebnisse zusammen mit den für das  $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und das  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  berechneten Atomgehalten in **Tabelle 11** aufgeführt sind. Wie anhand der Daten zu erkennen ist, stimmt der Massenanteil von Kohlenstoffatomen sehr gut mit dem für das Pyrensalz berechneten Wert überein. Der Wasserstoff- und Stickstoffanteil des Reaktionsproduktes wurde jedoch deutlich zu hoch bestimmt. Wie anhand des oben diskutierten  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums zu erkennen ist, bestand das polykristalline Reaktionsprodukt zu einem Großteil aus dem als Hilfselektrolyten eingesetzten  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ . Dessen berechneten Atomgehalte weichen jedoch recht stark von den gemessenen Werten ab. Es ist daher anzunehmen, dass neben dem Pyrensalz und dem Hilfselektrolyten auch molekulares Pyren im Feststoffgemisch vorliegt. Es wäre zum einen denkbar, dass kein vollständiger Umsatz erzielt werden konnte, und zum anderen

könnte der zur Probenvorbereitung kurzfristige Verbleib des Reaktionsproduktes an sauerstoffhaltiger Atmosphäre bereits zu dessen Zersetzung geführt haben.

**Tabelle 11** Ergebnisse der Elementaranalyse von  $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Vergleich mit theoretisch berechneten Atomgehalten.

Atom	Berechnet für $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [%]	Berechnet für $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ [%]	Gemessen (Mittelwert aus drei Bestimmungen) [%]
H	3.86	9.37	6.88
C	70.34	49.60	69.47
N	0	3.61	1.72

Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese des  $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden mehrere Versuche unternommen, diese Synthesemethode auf Salze des *closo*-Dodekaboratanions  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  zu übertragen. Diese scheiterten jedoch aufgrund der hohen Löslichkeit der Verbindung im verwendeten Lösungsmittel Dichlormethan, wodurch ausschließlich polykristalline Produkte analog zu denen des  $[\text{Fa}]_2[\text{PF}_6]$  (vergleiche **Abbildung 147**) erhalten wurden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Einsatzmöglichkeiten von Silber(I)-salzen schwach koordinierender Anionen scheinen nahezu unbegrenzt. Sie finden Verwendung als Katalysatoren oder Cokatalysatoren bei der Synthese neuer organischer Verbindungen, sie können als Einelektronenoxidationsmittel dienen, die Halogenidabstraktion bei einer Metathesereaktion bewirken oder sogar die Koordination von Chlor-Kohlenstoff Solvenzien ermöglichen. Sie sind darüber hinaus neben den Alkalimetallsalzen die wichtigsten Startmaterialien für Folgereaktionen. Das Reaktionsverhalten neuer Silber(I)-salze ist jedoch nicht immer vorhersehbar. So kann beispielsweise bei deren Einsatz als Einelektronenoxidationsmittel die Koordination von Lösungsmittelmolekülen das Oxidationspotential des Silber(I)-kations stark herabsetzen. Darüber hinaus können diverse Nebenreaktionen wie das Binden des Silber(I) an Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome koordinierter Liganden oder aber unerwünschte Halogenidabstraktionen erfolgen. Aus diesem Grund war es eines der Ziele dieser Arbeit, im Rahmen eigener Arbeiten im Vorfeld begonnene Untersuchungen zum Reaktions- und Koordinationsverhalten des  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ , dessen Synthese kürzlich von Wehmschulte et al. beschrieben wurde, fortzusetzen beziehungsweise zum Abschluss zu bringen. Bei diesen vorherigen Arbeiten war bereits erkannt worden, dass, aufgrund starker Wechselwirkungen zwischen dem kationischen Silber(I) und den Chloratomen des Anions, mit den meisten Lösungsmitteln (z. B. Dichlormethan) und Liganden (z. B. Pyren) polymere Strukturen ausgebildet werden, die bereits von Wehmschulte et al. mit Acetonitril als koordinierten Liganden beobachtet worden waren. Das Lösungsmittel Benzol stellte hingegen eine Ausnahme von dieser Regel dar, denn in diesem Fall wurde eine monomere Struktur erhalten, in der das Silber(I)-kation von zwei Benzolmolekülen  $\eta^2$  koordiniert wurde. Dennoch war das Kation an ein Chloratom des *closo*-Dodekaborates gebunden und ausschließlich Triphenylphosphan, welches als Ligand starke  $\sigma$ -Donor Eigenschaften aufweist, führte zu einer Trennung des kationischen Komplexes vom Anion.

Als Fortführung dieser Untersuchungen sollte daher geprüft werden, ob der sterische Anspruch oder die Elektronendichte eines aromatischen Liganden Einfluss auf die Struktur des Silber(I)-salzes ausüben. Hierzu sollte das  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  mit den

aromatischen Verbindungen Acenaphthen und dem elektronenreicheren Mesitylen versetzt werden. Es zeigte sich, dass in beiden Fällen abermals polymere Strukturen erhalten wurden, wobei das Acenaphthen  $\eta^2$  und das Mesitylen  $\eta^1$  an das Silber(I) koordinierten, und das Kation durch Ausbildung von Ag-Cl Kontakten zwei Anionen verbrückte. Daraus konnte geschlussfolgert werden, dass der sterische Anspruch eines Liganden die Struktur stärker beeinflusst als dessen  $\pi$ -Donor Eigenschaften. Des Weiteren sollte die Koordination eines  $\sigma$ -Donorliganden versucht werden, der im Gegensatz zum Triphenylphosphan nicht die Möglichkeit einer  $\pi$ -Rückbindung bietet. Hierfür wurde das  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  mit Pyridin umgesetzt, wobei Einkristalle erhalten wurden, deren Struktur einen homoleptischen  $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4]^+$  Komplex beinhaltete. Demzufolge sind auch schwächere  $\sigma$ -Donor Liganden dazu in der Lage, eine Separierung des kationischen Komplexes vom Anion zu bewirken.

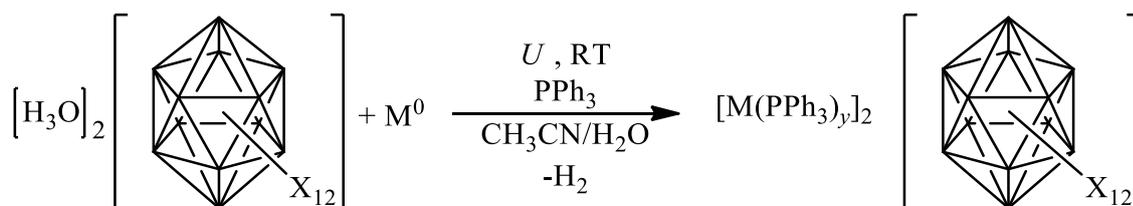
In den vorangegangenen Untersuchungen war es trotz der polymeren Struktur des  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  bereits gelungen, mit diesem eine Halogenidabstraktion durchzuführen und auf diese Weise ein Salz des  $[\text{Au}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$  Kations zu erhalten. Der Versuch, eine solche Reaktion bei Verwendung eines organischen Halogenides zu wiederholen, war jedoch stets fehlgeschlagen. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit das  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  bei tiefer Temperatur mit Benzoylchlorid umgesetzt, wobei die Bildung eines  $[\text{PhCO}]^+$  Kations anhand dessen Carbonylstreckschwingung bei  $2210\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden konnte. Im IR-Spektrum des erhaltenen Reaktionsproduktes war zudem die CO-Schwingung des als Edukt eingesetzten Benzoylchlorids zu beobachten, weshalb vermutet wurde, dass bei tiefer Temperatur die Reaktionszeit zu kurz war, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen.

Da das  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  aufgrund seiner polymeren Struktur für viele Anwendungsbereiche eher ungeeignete Eigenschaften aufweist, sollte darüber hinaus das Silber(I)-salz des fluorierten Analogons  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  synthetisiert werden. Dies erfolgte in Anlehnung an die von Peryshkov im Rahmen seiner Dissertation für das  $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$  beschriebene Synthesevorschrift durch Umsetzen von  $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  mit Silbernitrat bei wasserfreien Bedingungen. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt konnte schließlich mit Hilfe von spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Verfahren als  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  identifiziert werden, jedoch war es aufgrund dessen Solvophilie nicht möglich, Einkristalle für eine Strukturuntersuchung zu erhalten. Im Hinblick auf zukünftige Arbeiten könnten an dieser Stelle weitere Kristallisationsversuche in verschiedensten Lösungsmitteln und mit

diversen Liganden unternommen werden, um eine Vergleichbarkeit oder mögliche Unterschiede der Strukturen der beiden Silber(I)-salze herauszustellen. Aufgrund der hohen Löslichkeit dieser Verbindung in verschiedenen Solvenzien wäre es außerdem hochinteressant, dessen Oxidationspotential in einer Einelektronenoxidationsreaktion zu testen.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit sollten elektrochemische Synthesemethoden in Verbindung mit schwach koordinierenden *closo*-Dodekaboraten im Arbeitskreis etabliert werden. In diesem Bereich der Forschung sind nur sehr wenige Berichte wie beispielsweise die anodische Oxidation des  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  Anions zum Wasserstoffverbrückten  $[B_{24}H_{23}]^{3-}$  Trianion oder dessen Monofunktionalisierung mit Mercapto-, Thiocyanat- oder Selenocyanatgruppen bekannt.

Zur Überprüfung des apparativen Equipments wurde zunächst die von Tuck et al. beschriebene Synthese von Triphenylphosphanaddukten der Gruppe 11 Metallhalogenide am Beispiel des Tris(triphenylphosphan)-kupfer(I)-bromids reproduziert. Hierzu wurde in einem Polypropylengefäß ein Überschuss des Liganden Triphenylphosphan in Acetonitril gelöst und eine wässrige Bromwasserstofflösung hinzugegeben. Anschließend wurden eine Kupferanode sowie eine Platinkathode in die Lösung getaucht und eine elektrische Spannung angelegt. Nachdem die erfolgreiche Bildung des gewünschten Reaktionsproduktes mittels Kristallstrukturuntersuchung belegt werden konnte, wurde dieses Verfahren auf die Reihe der *closo*-Dodekaborate  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  (mit X = H, F, Cl, Br, I) für die Metalle Kupfer, Silber und Gold übertragen. Um vergleichbare Reaktionsbedingungen zu schaffen, wurden die als Edukte verwendeten Alkalimetallsalze der *closo*-Dodekaborate zunächst mittels saurem Ionentauscher in die jeweilige freie Säure  $[H_3O]_2[B_{12}X_{12}]$  (mit X = H, F, Cl, Br, I) überführt, die wiederum einer acetonitrilischen Lösung des Liganden Triphenylphosphan hinzugefügt wurde. Die anschließenden Elektrolysen erfolgten gemäß **Schema 40** (mit M = Cu, Ag, Au; X = H, F, Cl, Br, I; y = 2 – 4).



Schema 40

Im Falle der Verwendung einer Kupferanode konnten alle Verbindungen der *closo*-Dodekaborat Reihe kristallin erhalten werden. Während die Salze der  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  -,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  - und  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anionen bereits im Laufe der Elektrolyse Einkristalle bildeten, so wurden diese bei  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  durch isothermes Verdampfen des Lösungsmittels erhalten. Die jeweilige röntgenographische Untersuchung dieser Einkristalle ergab Strukturen, die keinem erkennbarem Trend folgten. Das Salz des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions kristallisierte mit einem  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$  Kation. Dahingegen besaßen die Kristalle der Salze des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Anions sowie des bromierten Analogons selbst bei geringerer Ligandenkonzentration die stöchiometrischen Zusammensetzungen  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  bzw.  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ . Die farblosen Nadeln, die sich im Falle des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Salzes während der Elektrolyse bildeten, beinhalteten ebenfalls ein  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  Kation. Wie sich zeigte, besaßen diese jedoch eine geringe Luftstabilität, weshalb binnen kürzester Zeit eine grüne Verfärbung zu erkennen war. In der Annahme ein Oxidationsprodukt in Form eines Kupfer(II)-salzes charakterisieren zu können, wurden diese grünen Nadeln ebenfalls röntgenographisch untersucht. Wie sich herausstellte, handelte es sich allerdings nur um eine oberflächliche Verfärbung, sodass die Kristallstrukturuntersuchung ein weiteres Kupfer(I)-salz der stöchiometrischen Zusammensetzung  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  ergab. Spätere NMR-spektroskopische Messungen legten schließlich nahe, dass es sich bei dem erhaltenen Reaktionsprodukt um ein Gemisch dieser beiden Kupfer(I)-verbindungen handelte. Die Kristalle, die durch Verdampfen des Lösungsmittels bei der Synthese des  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Salzes erhalten wurden, besaßen eine mindere Qualität, weshalb bei der Röntgendiffraktometrie ein unzureichender Datensatz erhalten und in diesem Fall ausschließlich die Konnektivität der Atome mit denen der übrigen Salze verglichen werden konnte. Im Gegensatz zu den übrigen Kupfer(I)-salzen war das Zentralatom in dieser Verbindung vierfach von Triphenylphosphan koordiniert. Darüber hinaus waren pro Formeleinheit zwei freie Triphenylphosphanmoleküle enthalten. Die spektroskopischen Untersuchungen der jeweiligen Reaktionsprodukte bestätigten im Allgemeinen die Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchungen, wobei die  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren der  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  -,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  - und  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Verbindungen zusätzlich Anteile des Nebenproduktes Triphenylphosphanoxid wiedergaben. Es wurde in diesem Zusammenhang vermutet, dass dessen Bildung auf die Lagerung der Reaktionsprodukte an sauerstoffhaltiger Atmosphäre zurückzuführen war, da beispielsweise das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Dodekabromo-*closo*-dodekaboratsalzes,

welches direkt im Anschluss an die Elektrolyse aufgenommen worden war, keine Signale dieses Nebenproduktes aufwies.

Die Synthese der korrespondierenden Silber(I)-salze erfolgte schließlich analog durch Verwendung eines Silberdrahtes als Anode. Im Gegensatz zu den vorher dargestellten Kupfer(I)-salzen wurden nicht nur die *closo*-Dodekaborate der Form  $[B_{12}X_{12}]^{2-}$  (mit X = H, F, Cl, Br, I) als Gegenionen eingesetzt, sondern es wurde darüber hinaus eine Elektrolyse durchgeführt, in der die freie Säure des fluorierten Monoanions  $[Me_3NB_{12}F_{11}]^-$  als Edukt Verwendung fand. Auch im Falle der Silber(I)-salze konnten alle Reaktionsprodukte schließlich kristallin erhalten und eine röntgenographische Untersuchung durchgeführt werden. Die Kristallisation erfolgte bei den Dianionensalzen jedoch nicht bereits während der Elektrolyse, da die jeweiligen Reaktionsprodukte, mit Ausnahme des  $[B_{12}F_{12}]^{2-}$  Salzes, stets als amorphe und teilweise sehr voluminöse Feststoffe ausfielen. Die untersuchten Einkristalle wurden stattdessen durch isothermes Verdampfen des Acetonitrils einer jeweilig hergestellten, gesättigten Lösung der Reaktionsprodukte erhalten. Beim Vergleich der erhaltenen Kristallstrukturen zeigte sich, dass die Salze der  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  und  $[B_{12}I_{12}]^{2-}$  Anionen eine hohe Ähnlichkeit aufwiesen. Beide Verbindungen kristallisierten in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und besaßen damit eine sehr geringe Symmetrie, obwohl beide das annähernd perfekt tetraedrische  $[Ag(PPh_3)_4]^+$  Kation beinhalteten. Sowohl das Volumen der Elementarzelle als auch das einer Formeleinheit waren aufgrund des erhöhten sterischen Anspruches des Anions und zwei zusätzlich enthaltenen Lösungsmittelmolekülen bei dem Salz des  $[B_{12}I_{12}]^{2-}$  erwartungsgemäß größer. Ebenfalls als sehr ähnlich erwiesen sich die Kristallstrukturen der  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$  - und  $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$  Salze. In beiden Verbindungen stellte ein  $[Ag(PPh_3)_3(CH_3CN)]^+$  das jeweilige Gegenion dar und pro Formeleinheit waren zwei freie Lösungsmittelmoleküle mit in das Kristallsystem eingebaut. Auch kristallisierten beide in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und besaßen damit eine im Vergleich höhere Symmetrie. Das Silber(I)-salz des  $[B_{12}F_{12}]^{2-}$  Anions nahm in der Reihe der Dianionensalze eine Sonderstellung ein. Die Verbindung kristallisierte mit dem perfekt tetraedrischen  $[Ag(PPh_3)_4]^+$  Kation und zwei zusätzlichen freien Triphenylphosphanmolekülen pro Formeleinheit in der hochsymmetrischen, kubischen Raumgruppe  $Pa\bar{3}$ . Eine weitere Besonderheit dieser Kristallstruktur war, dass die dreizähligen Drehachsen des kationischen Komplexes und des freien Triphenylphosphanmoleküls mit der fünfzähligen Drehachse des  $[B_{12}F_{12}]^{2-}$  Anions zusammenfielen, wodurch letzteres nicht ohne Fehlordnung zu beschreiben war.

Das Silber(I)-salz des Monoanions  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$  kristallisierte im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen bereits in der elektrochemischen Zelle. Die dabei erhaltenen Einkristalle wurden zwar ebenfalls mittels Röntgendiffraktometrie untersucht, jedoch war die dabei erhaltene Kristallstruktur aufgrund einer Symmetriefehlordnung nicht lösbar. Darüber hinaus konnte mit Hilfe von NMR Spektroskopie und Massenspektrometrie festgestellt werden, dass neben dem  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  auch hohe Anteile eines  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  Salzes im Reaktionsprodukt enthalten waren. Da das eingesetzte Edukt kein  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  enthielt, musste geschlussfolgert werden, dass dieses durch Substitution der Ammoniogruppe während der Elektrolyse entstanden war. Dabei konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden, aus welcher Quelle die neu gebundenen Fluoridionen stammten.

Im Vergleich mit den elektrochemischen Synthesen der Kupfer(I)- und Silber(I)-salze der *closo*-Dodekaborate gestaltete sich die Darstellung der analogen Gold(I)-salze als deutlich schwieriger. Grundsätzlich waren hier wesentlich höhere elektrische Spannungen vonnöten, um eine Oxidation des elementaren Goldes zu bewirken und dadurch ein entsprechendes Metallsalz zu generieren. Dies hatte gleichzeitig zur Folge, dass diverse Nebenreaktionen auftraten, wodurch die erhaltenen Reaktionsprodukte oftmals durch verschiedenste Nebenprodukte verunreinigt waren. Vor allem die Bildung von Triphenylphosphanoxid, welches teilweise sogar das Hauptprodukt darstellte, war bei jedem Versuchsansatz zu beobachten. Gemäß massenspektrometrischer Analyse konnten jedoch prinzipiell alle Gold(I)-salze der Reihe  $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$  (mit  $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) dargestellt werden. Die Gold(I)-salze der  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  -,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  - und  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anionen konnten zudem kristallin erhalten und röntgenographisch untersucht werden. Der Vergleich der dabei erhaltenen Kristallstrukturen zeigte, dass alle Verbindungen in einer trigonalen Raumgruppe kristallisierten. Darüber hinaus befand sich das jeweilige *closo*-Dodekaborat mit seinem Inversionszentrum auf einer speziellen Lage. Während bei den Salzen der  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  - und  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Anionen ein perfekt lineares  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  Kation das jeweilige Gegenion darstellte, so kristallisierte das Salz des iodierten Analogons mit einem trigonal planarem  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$  Kation. Unabhängig von der Koordinationszahl des Zentralatoms wiesen die kationischen Komplexe jedoch eine dreizählige Drehachse auf.

Zusätzlich zu den Gold(I)-triphenylphosphanaddukt-salzen dieser Anionen wurden außerdem Einkristalle der stöchiometrischen Zusammensetzung  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2 [\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) erhalten und mittels Kristallstrukturanalyse untersucht. Bei

dieser Verbindung handelte es sich um ein Gemisch aus der als Edukt eingesetzten freien Säure des *closo*-Dodekaborates und dem als Nebenprodukt entstandenen Triphenylphosphanoxid. Nach aktuellem Stand des Wissen waren bis *dato* lediglich drei Kristallstrukturen mit diesem Kation literaturbekannt. Im Falle des chlorierten Anions wurde diese Verbindung als einziges Reaktionsprodukt bei einem fehlgeschlagenen Versuch der Synthese des Gold(I)-salzes erhalten, in dem eine geringere elektrische Spannung angelegt worden war. Bei den bromierten und iodierten Analoga, bei denen das Gold(I)-salz während der Elektrolyse als amorpher Feststoff ausfiel, wurde dieses Nebenprodukt nach Filtration aus den Reaktionslösungen erhalten.

In einem weiteren Versuch der Synthese eines Gold(I)-salzes des  $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$  Anions wurden außerdem Einkristalle eines Triphenylphosphoniumsalzes ( $[HPPh_3]_2[B_{12}Cl_{12}]$ ) erhalten, welches augenscheinlich durch die Protonierung des Liganden entstanden war. Die Gold(I)-salze der  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  - und  $[B_{12}F_{12}]^{2-}$  Anionen konnten nicht kristallin erhalten werden. Während bei ersterem bei langsamer Entfernung des Lösungsmittels stets die Bildung von elementarem Gold zu beobachten war, so handelte es sich bei letzterem um einen orange-braun gefärbten Feststoff mit klebriger Konsistenz, der aufgrund einer ausgeprägten Solvophilie keine Einkristalle bildete. Mit der Intention bessere Kristallisationseigenschaften zu erzielen, wurde daher mit dem fluorierten Anion ein weiterer Versuchsansatz durchgeführt, in dem das im Vergleich zum Triphenylphosphan sterisch weniger anspruchsvolle 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan (PTA) als Ligand hinzugegeben wurde. Zwar konnte massenspektrometrisch die Bildung eines  $[Au(PTA)_2]^+$  Kations nachgewiesen werden, jedoch wurden auch von dieser Verbindung keine Einkristalle für eine Strukturuntersuchung erhalten.

Die Charakterisierung der jeweiligen Reaktionsprodukte mittels  $^{31}P$ -NMR Spektroskopie war nicht zweifelsfrei möglich, da kationische Gold(I)-triphenylphosphankomplexe in Lösung mit freien Ligandenmolekülen in einer Gleichgewichtsreaktion höher koordinierte Gold(I)-verbindungen bilden. Aus diesem Grund ist der Bereich der chemischen Verschiebung, in dem ein entsprechendes  $^{31}P$ -NMR Signal erzeugt wird, sehr variabel und überschneidet sich mit dem des Nebenproduktes Triphenylphosphanoxid. Für zukünftige Arbeiten wäre es daher sehr interessant, NMR-spektroskopische Untersuchungen an Einkristallen durchzuführen, um eine genaue Zuordnung der entsprechenden Signale gewährleisten zu können. Dazu müssten die Synthesen allerdings in einem größeren Maßstab durchgeführt werden.

Zusätzlich zu den Phosphanadduktsalzen der Gruppe 11 Metalle wurde auch eine „ligandenfreie“ elektrochemische Synthese dieser Salze am Beispiel des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions versucht. Die dabei erhaltenen Reaktionsprodukte wiesen aufgrund des fehlenden stabilisierenden Effektes eines Liganden eine hohe Zersetzungsempfindlichkeit auf, sodass keine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt, beziehungsweise keine Einkristalle erhalten werden konnten.

Für das Arbeiten unter inerten Bedingungen wurden spezielle elektrochemische Zellen in V- und in H-Form konzipiert und am Beispiel der von Fritz et al. und Enkelmann et al. beschriebenen Synthese von aromatischen Radikalkationensalzen getestet. Erste Versuche der Elektrokristallisation eines Naphthalin- oder eines Fluoranthrenhexafluorophosphatsalzes scheiterten an der hohen Löslichkeit der jeweiligen Reaktionsprodukte im verwendeten Lösungsmittel Dichlormethan. Mit Pyren (kurz: Pyr) als aromatische Ausgangsverbindung gelang jedoch schließlich die Synthese schwarzer, nadelförmiger Einkristalle, die mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden konnten. Die dabei erhaltene Kristallstruktur, die von Enkelmann et al. in der Literatur zwar erwähnt, jedoch nicht genauer beschrieben wurde, gab für die kristallisierte Verbindung eine stöchiometrische Zusammensetzung von  $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  an. Dabei bildeten zwei  $[\text{Pyr}_2]^+$  Radikalkationen einen Stapel (engl.:  $\pi$ -stacks) aus insgesamt vier Pyrenmolekülen. Die zwei zusätzlich pro Formeleinheit enthaltenen Pyrenmoleküle waren in einem annähernd rechten Winkel zu diesem zentralen Stapel positioniert. Anschließende Versuche, dieses elektrochemische Verfahren auf das *closo*-Dodekaborat  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$  zu übertragen, scheiterten ebenfalls an einer zu hohen Löslichkeit. Möglicherweise hätte hier die Wahl eines *closo*-Dodekaboratdianions ( $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ , mit X = F, Cl, Br, I) aufgrund einer höheren Gitterenergie zu besseren Kristallisationseigenschaften geführt.

Der Bereich der elektrochemischen Synthesen ist sehr vielfältig und bietet dementsprechend auch in Verbindung mit *closo*-Dodekaboraten ein breites Anwendungsfeld. Neben den in dieser Arbeit vorgestellten Salzsynthesen durch Verwendung von Opferanoden oder oxidierbaren, aromatischen Verbindungen wären auch Modifikationen der Anionen selbst auf elektrochemischen Wege möglich. Beispielsweise wäre es hochinteressant, zu überprüfen, ob neben den bereits oben erwähnten Monofunktionalisierungen auch höher durch Pseudohalogene substituierte  $\text{B}_{12}$ -Cluster (wie das  $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ ) zugänglich wären. Auch wäre die oxidative

Abspaltung von Halogenradikalen eines perhalogenierten *closo*-Dodekaborates denkbar, wodurch sich viele weitere Möglichkeiten der Funktionalisierung eröffnen könnten.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeines

#### 6.1.1 Arbeitstechniken

Die Arbeiten mit luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden an einer Glasschlenklinie oder in einer Glove-Box ( $O_2 < 5$  ppm,  $H_2O < 1$  ppm), jeweils unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Reaktionsgefäße kamen hierfür Doppelschlenkkolben mit J. Young-Hähnen und Glasfritte sowie elektrochemische Zellen in V- oder H-Form mit J. Young-Hähnen und Glasfritte zum Einsatz. Zur Einbringung der Elektroden wurden bei Letzteren die Hähne durchbohrt ( $\varnothing = 2.8$  mm) und mit einem heißen Edelstahlstab ( $\varnothing = 3.0$  mm) durchstoßen, an dessen Enden eine Miniaturkrokodilklemme angelötet bzw. eine Bananenstecker Hülse befestigt wurde. Aufnahmen der NMR Spektren erfolgten in, ebenfalls mit J. Young-Hähnen ausgestatteten, 5 mm-NMR-Röhrchen. Die Arbeiten mit Silbersalzen erfolgten aufgrund der Lichtempfindlichkeit dieser Substanzen möglichst unter Lichtausschluss. Hierzu wurden Reaktionskolben und Aufbewahrungsgefäße stets in Aluminiumfolie gehüllt und eine direkte Lichteinstrahlung von Lampen oder Sonnenlicht vermieden. Elektrochemische Reaktionen unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre wurden in offenen Polypropylengefäßen (TicTac® Dose) durchgeführt. Die jeweiligen Elektroden wurden mit Hilfe von fixierten Krokodilklemmen in die Reaktionslösung getaucht. Als jeweilige Gegenelektrode kamen Bleche aus Platin zum Einsatz. Die Arbeitselektrode stellte im Falle der Synthese der aromatischen Radikalkationensalze ebenfalls ein Platinblech dar. In diesem Fall wurden die Elektroden vor Verwendung mit Schleifpapier behandelt und durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure unter wechselnder Polarität gereinigt. Für die Darstellung der Triphenylphosphanaddukte der Gruppe 11 Metallsalze wurden die jeweiligen Metalle Kupfer, Silber und Gold (als Draht bzw. Blech) als Opferanoden verwendet.

#### 6.1.2 Verwendete Chemikalien

Die Lösungsmittel Acetonitril (AWD Scientific), Benzol (Fluka), Pyridin (Acros),  $CD_3CN$  (VWR),  $DMSO-d_6$  (Fisher Scientific), Diethylether (technisch) und *n*-Hexan

(technisch) sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet.  $\text{SO}_2$  (Schick, 99.8 %) wurde über  $\text{CaH}_2$  (Merck, 90 – 95 %) aufbewahrt und vor Verwendung destilliert. Dichlormethan (Fisher Scientific) und  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Roth) wurden mit  $\text{CaH}_2$  getrocknet, über 4 Å Molsieb (Roth) unter  $\text{N}_2$  aufbewahrt und vor Benutzung frisch destilliert. Die für die Synthesen verwendeten Reagenzien KOH (Fisher Scientific), NaOH (Fisher Scientific), HBr (Alfa Aesar, 48 %),  $\text{H}_3\text{NOSO}_3$  (Acros),  $\text{CH}_3\text{I}$  (Acros),  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  (Fisher Scientific), HCl (VWR), Naphthalin (BASF), Pyren (Aldrich), Acenaphthen (Alfa Aesar), Fluoranthen (Alfa Aesar), Mesitylen (Alfa Aesar) und Triphenylphosphan (Acros) sind ebenfalls kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Benzoylchlorid (Riedel de Haën) wurde zur Trocknung mit  $\text{PCl}_5$  (Aldrich, 95%) versetzt und fraktioniert destilliert. Das für Synthesen der schwach koordinierenden Anionen eingesetzte  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  war zuvor durch Umsetzung von  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  und Iod ( $\text{I}_2$ ) in Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme) hergestellt worden und lag in der Arbeitsgruppe bereits vor.<sup>[8]</sup> Das für die Synthese des entsprechenden Silber(I)-salzes verwendete  $[\text{NEt}_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  war im Vorfeld gemäß Literatur dargestellt worden und lag ebenfalls bereits vor.<sup>[15]</sup> Die *closo*-Dodekaboratdianionen  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  und  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  waren zuvor durch Halogenierung des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  hergestellt worden und waren vorrätig.<sup>[9]</sup>

### 6.1.3 Verwendete Geräte

#### 6.1.3.1 Elektrochemische Synthesen

Die Arbeiten unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgten unter potentiostatischen Bedingungen, wofür ein einfaches Labornetzgerät der Firma Komer-ci (QJ1502C) verwendet wurde. Die Synthesen unter inerten Bedingungen erfolgten mithilfe des Potentio- und Galvanostaten PGSTAT 101 der Firma Autolab. Die elektrische Spannung bzw. die Stromstärke wurde mithilfe eines handelsüblichen Digitalmultimeters (PeakTech 3430 USB DMM) kontrolliert.

#### 6.1.3.2 Schwingungsspektroskopie

Die IR-Spektren der hydrolyseempfindlichen Feststoffe wurden in einer Glove-Box ( $\text{N}_2$ -Atmosphäre) unter Verwendung einer Diamant ATR-Einheit (Attenuated Total Reflection) mit Hilfe eines BRUKER Alpha P FT-IR-Spektrometers in einem

Wellenzahlenbereich von 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Schwingungen der übrigen Feststoffe wurden ebenfalls unter Verwendung einer Diamant ATR-Einheit an einem BRUKER Vertex 70 im gleichen Wellenzahlenbereich bestimmt.

Ramanspektren wurden an einem BRUKER MultiRAM FT-Raman Spektrometer gemessen. Alle Aufnahmen erfolgten in einem Wellenzahlenbereich von 50 bis 3600  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.1.3.3 Kernspinresonanzspektroskopie

Kernspinresonanz-Messungen (NMR) wurden an einem BRUKER Avance 400 Spektrometer oder aber an einem BRUKER Avance III 600 Spektrometer durchgeführt. Diese verwendeten die folgenden Probenköpfe: 5 mm Breitband-Invers-Messkopf mit automatischer Frequenzabstimmung, 5 mm QNP-Messkopf ( $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{31}\text{P}/^{19}\text{F}/^{11}\text{B}$ ), 5 mm Breitband Inversmesskopf. **Tabelle 12** zeigt die Resonanzfrequenzen der vermessenen Kerne der beiden Geräte.

**Tabelle 12** Resonanzfrequenzen und Standards der mit dem BRUKER Avance 400 und dem BRUKER Avance III 600 Spektrometer vermessenen Kerne

Kern	Messfrequenz [MHz]		Standard
	Bruker Avance 400	Bruker Avance III 600	
$^1\text{H}$	400.13	600.26	$(\text{CH}_3)_3\text{SH}$
$^{11}\text{B}$	128.39	192.55	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
$^{13}\text{C}$	100.63	150.90	$(\text{CH}_3)_3\text{SH}$
$^{19}\text{F}$	376.50	---	$\text{CFCl}_3$
$^{31}\text{P}$	161.98	242.94	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (85%)

### 6.1.3.4 Massenspektrometrie

Massenspektrometrische (ESI-MS) Untersuchungen erfolgten an einem Bruker Daltonics microTOF mit Flüssigkeitschromatograph Agilent 1100 Series (LC). Hierzu wurden die Feststoffproben in Acetonitril gelöst.

### 6.1.3.5 Einkristalldiffraktometrie

Röntgenografische Untersuchungen an Einkristallen wurden an einem Oxford Diffraction Gemini E Ultra Diffraktometer mit einem EOS CCD Flächendetektor und einem Vier-Kreis-Kappa Goniometer mit MoK $\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) durchgeführt. Die Datenreduktion, Skalierung und empirische Absorptionskorrektur erfolgten mit Hilfe des Programms CrysAlis Pro.<sup>[199]</sup> Die Einkristalle wurden in einem perfluorierten Öl bei Raumtemperatur ausgewählt und auf einen CryoLoop montiert. Alle Strukturen wurden mittels direkter Methoden (SHELXS) gelöst.<sup>[200]</sup> Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  (SHELXL).<sup>[200]</sup> Strukturauflösung und -verfeinerung wurden mit dem Programm Olex2 durchgeführt.<sup>[201]</sup> Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Thermische Ellipsoide für Nichtwasserstoffatome zeigen einen Wahrscheinlichkeitsbereich von 50 % und Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond 3.2.<sup>[202]</sup>

### 6.1.3.6 Thermische Analysen

DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie) und TGA (Thermogravimetrische Analyse) Untersuchungen wurden an einem Jupiter STA 449 F5 der Firma Netzsch durchgeführt. Mit einer Scan Rate von 4 K/min wurde in einem Temperaturbereich von 298 bis 898 K gemessen.

### 6.1.3.7 Quantenchemische Berechnungen

Quantenchemische Berechnungen von Strukturparametern, Gasphasenreaktionsenthalpien (bei 0 K), freien Reaktionsenthalpien (bei 298 K) sowie Schwingungsfrequenzen wurden mit Hilfe des Programmpaketes Gaussian 16<sup>[203]</sup> mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Die verwendeten Funktionale (PBE0<sup>[204]</sup> und B3LYP<sup>[205]</sup>) sowie die Basissätze (def2-TZVPP und SDD)<sup>[206]</sup> waren in dem Programmpaket enthalten. Alle berechneten Strukturen sind Minima auf der Energiehyperfläche, was die Abwesenheit von imaginären Frequenzen beweist. Die Visualisierung der berechneten Strukturen erfolgte mit dem Programm CHEMCRAFT 1.6.<sup>[207]</sup>

### **6.1.3.8 Fluoreszenzspektroskopie**

Fluoreszenzspektren wurden mit Hilfe eines Jasco FP-8300 Spectrofluorometers mit einer Auflösung von 2 nm aufgenommen.

## 6.2 Synthesen

### 6.2.1 Nasschemische Synthesen

#### 6.2.1.1 Synthese von Silber(I)-salzen des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]$ (X = F, Cl)

##### 6.2.1.1.1 Synthese von $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{12}]$ <sup>[79,89]</sup>

Aus Methanol umkristallisiertes  $[\text{NEt}_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  (5.02 g, 7 mmol) wurde in 215 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  (mit 30 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) suspendiert und auf eine saure Ionenaustauschersäule (Amberlyst 15,  $\varnothing = 1$  cm,  $h = 20$  cm) gegeben. Hierbei war eine deutliche Ablagerung des Feststoffes auf dem Austauschharz zu beobachten, die sich durch weitere Zugabe von Lösungsmittel jedoch wieder auflöste. Nach Entfernung des Acetonitrils mittels Rotationsverdampfers wurde eine gelbliche, wässrige Suspension erhalten. Zur Überprüfung des Reaktionsverlaufes wurde ein NMR Spektrum von der wässrigen Lösung aufgenommen (siehe unten). Nach Überführen in einen 1L-Rundkolben und Auffüllen mit VE-Wasser auf 500 mL wurde die Reaktionsmischung mit Aktivkohle versetzt und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zwei Mal über Celite filtriert, wodurch eine grünlich-bräunliche Lösung erhalten wurde. Diese wurde unter Rühren mit 2 mL  $\text{HNO}_3$  (konz.) angesäuert, mit VE-Wasser auf ca. 1 L aufgefüllt und mit  $\text{AgNO}_3$  (4.83 g, 28 mmol, 4 Äq) versetzt. Hierbei bildete sich umgehend ein farbloser Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen auf 100 °C wieder löste. Nachdem die Reaktionslösung zunächst langsam auf Raumtemperatur und schließlich für zwei Tage auf 4 °C abgekühlt worden war, wurde der dabei ausgefallene, graue Niederschlag mit Hilfe einer Glasfritte abfiltriert. Das farblose, klare Filtrat wurde am Rotationsverdampfer auf ca. 100 mL eingengt, nochmals zum Sieden erhitzt und über Nacht auf 4 °C abgekühlt. Jedoch erfolgte keine erneute Niederschlagsbildung. Aufgrund der starken Färbung des zuvor abfiltrierten Feststoffes (vermutlich Aktivkohle und/oder elementares Silber), wurde dieser in ca. 10 mL Acetonitril gelöst und durch einen Papierfilter filtriert. Im Filterpapier verblieb dabei ein schwarzer Feststoff, während das Filtrat vollständig farblos und klar war. Das Lösungsmittel wurde anschließend am Vakuum entfernt, wodurch  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  als farbloser Feststoff erhalten wurde (4.23 g, 6 mmol, 87 %) (gemäß  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum 0.5 Acetonitrilmoleküle pro Cluster-molekül enthalten). Zur Verringerung des Lösungsmittelgehaltes wurde der Feststoff im Anschluss nochmals für zwei Tage bei 80 °C am Vakuum getrocknet.

$[H_3O][Me_3NB_{12}Cl_{11}]_{(aq)}$ :  $^1H$ -NMR (400.13 MHz, 298 K,  $CD_3CN$ ):  $\delta = 3.84$  (m,  $H^+$ ), 3.34 (s, 9 H, N( $CH_3$ ));  $^{11}B$ -NMR (128.38 MHz, 298 K,  $CD_3CN$ ):  $\delta = -9.68$  (1B, BN), -10.95 (5 B, BCl), -14.04 (5 B, BCl), -15.74 (1B, BCl).

$Ag[Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ :  $^1H$ -NMR (400.13 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 3.31$  (d, 9 H, N( $CH_3$ ));  $^{11}B$ -NMR (128.38 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = -9.66$  (1B, BN), -10.84 (5 B, BCl), -14.01 (5 B, BCl), -15.86 (1B, BCl); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 2961$  (vw), 1487 (m), 1465 (m), 1415 (w), 1022 (vs), 948 (s), 820 (m), 713 (vw), 610 (w), 585 (vs), 544 (s) 490 (m), 458 (w)  $cm^{-1}$ .

#### 6.2.1.1.2 Synthese von $[Ag(\eta^2\text{-Acenaphthen})][Me_3NB_{12}Cl_{12}]$

$Ag[Me_3NB_{12}Cl_{11}]$  (50 mg, 0.07 mmol) und Acenaphthen (31 mg, 0.2 mmol, 2.9 Äq) wurden in einem Doppelschlenkkolben mit integrierter Glasfritte vorgelegt.  $CH_2Cl_2$  (ca. 3 mL) wurde anschließend als Lösungsmittel hinzugefügt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei 60 °C für drei Stunden mit Ultraschall behandelt. Dann wurde durch die integrierte Glasfritte filtriert, wobei ein klares, grünes Filtrat erhalten wurde. Zur Kristallisation wurde daraufhin das Lösungsmittel langsam entzogen indem die gegenüberliegende Seite des Reaktionskolbens in einem Wasserbad gekühlt wurde.  $[Ag(\eta^2\text{-Acenaphthen})][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$  wurde als grüne Kristalle erhalten, die röntgenographisch untersucht wurden.

#### 6.2.1.1.3 Synthese von $[Ag(\eta^1\text{-Mesitylen})][Me_3NB_{12}Cl_{12}]$

$Ag[Me_3NB_{12}Cl_{11}]$  (50 mg, 0.07 mmol) und Mesitylen (14  $\mu g$ , 16  $\mu L$ , 1.7 mmol, 2.0 Äq) wurden in einem Doppelschlenkkolben mit integrierter Glasfritte vorgelegt.  $CH_2Cl_2$  (ca. 3 mL) wurde als Lösungsmittel hinzugefügt. Nachdem die Reaktionsmischung für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde sie filtriert. Dabei wurde ein klares, farbloses Filtrat erhalten. Zur Erhaltung von Einkristallen wurde das Lösungsmittel langsam entzogen, indem die gegenüberliegende Kolbenseite mit Hilfe eines Wasserbades gekühlt wurde.  $[Ag(\eta^1\text{-Mesitylen})][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$  wurde als farblose Kristalle erhalten, die sowohl röntgenographisch als auch NMR-spektroskopisch untersucht wurden.

$^1H$ -NMR (400.13 MHz, 298 K,  $CD_3CN$ ):  $\delta = 6.83$  (m, 3H, Mesitylen), 5.47 (s,  $CH_2Cl_2$ ), 3.39 (s, 9H,  $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ ), 2.27 (m, 9H, Mesitylen), 2.14 (s,  $H_2O$ ), 1.97 (qi,  $CHD_2CN$ );

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -9.6$  (s, 1B, BN),  $-10.8$  (s, 5B, BCl),  $-14.0$  (s, 5B, BCl),  $-15.8$  (s, 1B, BCl).

#### 6.2.1.1.4 Synthese von $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$

In einem Doppelschlenkkolben mit integrierter Glasfritte wurde  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  (50 mg, 0.07 mmol) in ca. 1.5 mL Pyridin gelöst. Nachdem die Lösung in flüssigem Stickstoff eingefroren und der Reaktionskolben mit Hilfe einer Schlenklinie evakuiert worden war, wurde in die gegenüberliegende Kolbenseite Diethylether (ca. 2 mL) kondensiert. Durch langsame Diffusion des Diethylethers in die Reaktionslösung bildete sich  $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  als braune Kristalle.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.59$  (m, 6H, *ortho*-H, Pyridin), 7.83 (tt, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, *para*-H, Pyridin), 7.42 (m, 6H, *meta*-H, Pyridin), 3.45 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 1H;  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 3.39 (s, 9H,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ ), 2.19 (s, br., 2H), 2.11 (s, 0.2H), 1.99 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ), 1.15 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 1.2H,  $\text{Et}_2\text{O}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -9.6$  (s, 1B, BN),  $-10.8$  (s, 5B, BCl),  $-14.0$  (s, 5B, BCl),  $-15.8$  (s, 1B, BCl); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 1592$  (m), 1486 (m), 1465 (m), 1440 (s), 1213 (w), 1152 (w), 1019 (vs), 949 (s), 821 (m), 747 (m), 696 (vs), 612 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.2.1.1.5 Synthese von $[\text{PhCO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$

Zuvor bei erhöhter Temperatur (80 °C) am Vakuum getrocknetes  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  (213 mg, 0.31 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre (Glovebox) in einen Doppelschlenkkolben mit integrierter Glasfritte vorgelegt. Der Reaktionskolben wurde dann in ein Kältebad aus Isopropanol und flüssigem Stickstoff (ca. -70 °C) getaucht. Anschließend wurde im Stickstoffgegenstrom mit Hilfe einer Spritze Benzoylchlorid (36  $\mu\text{L}$ , 43.6 mg, 0.31 mmol, 1 Äq) zugegeben, welches im Vorfeld zur Trocknung mit Phosphorpentachlorid versetzt und fraktionierend destilliert worden war. Nachdem die Reaktionsmischung in flüssigem Stickstoff eingefroren worden war, wurde der Reaktionskolben an der Schlenklinie evakuiert und flüssiges  $\text{SO}_2$  (ca. 3 mL) als Lösungsmittel aufkondensiert. Die Reaktionsmischung wurde dann für ca. drei Stunden bei -70 °C gerührt und dann auf ca. -50 °C erwärmt, wobei die Bildung einer farblosen Suspension zu beobachten war. Diese verblieb über Nacht in einem Gefrierschrank (ca. -27 °C), wobei eine Gelbfärbung der Suspension zu erkennen war. Der

Reaktionskolben wurde dann erneut in ein Kältebad eingebracht (ca.  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und für drei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung über die integrierte Glasfritte filtriert, wobei ein klares, orangefarbenes Filtrat erhalten wurde. Dessen Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt. Der dabei erhaltene, leicht gelbliche Rückstand wurde daraufhin dreimal mit ca. 3 mL frischen  $\text{SO}_2$  gewaschen. Das anschließende, vollständige Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum führte schließlich zur Bildung eines intensiv rot gefärbten, breiartigen Feststoffes, der spektroskopisch untersucht wurde.  $[\text{PhCO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$  wurde als roter, breiartiger Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 189.59 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.17$  (m, 3H), 8.10 (m, 11H), 7.75 (m, 2H), 7.66 (m, 6H), 7.57 (m, 5H), 7.52 (m, 12H), 5.46 (s, br., 30H), 5.35 (t,  $^1J_{\text{HD}} = 1.1\text{ Hz}$ ,  $\text{CHDCl}_2$ ), 3.42 (s, 9H,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ ), 2.01 (s, br., 254H);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.38 Hz, 189.59 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -9.6$  (s, 1B, BN),  $-10.9$  (s, 5B, BCl),  $-14.0$  (s, 5B, BCl),  $-15.6$  (s, 1B, BCl);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.62 MHz, 189.59 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 134.0$  (*ortho*-C, PhOCl), 131.8 (*ipso*-C, PhOCl), 130.4 (*para*-C, PhOCl), 128.9 (*meta*-C, PhOCl), 57.7, 53.8 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3377$  (vw), 3097 (vw), 3067 (vw), 2960 (vw), 2210 (s,  $\nu(\text{CO})$ ,  $[\text{PhCO}]^+$ ), 1768 (vs), 1725 (vs), 1621 (m), 1594 (s), 1578 (s), 1521 (m), 1486 (vs), 1446 (vs), 1450 (vs), 1409 (m), 1382 (w), 1341 (m), 1317 (m), 1281 (m), 1205 (vs), 1174 (vs), 1017 (vs), 997 (vs), 948 (vs), 867 (vs), 817 (s), 775 (s), 748 (m), 714 (m), 671 (vs), 648 (vs), 614 (m), 577 (m), 543 (vs), 489 (s), 457 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.2.1.1.6 Synthese von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^{[101]}$

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (12.9 g, 58.78 mmol) wurde in einem 250 mL-Rundkolben vorgelegt und in ca. 50 mL VE-Wasser suspendiert. Unter starkem Rühren wurde dann portionsweise  $\text{H}_3\text{NOSO}_3$  (13.6 g, 120.27 mmol, 2.0 Äq) und weitere 10 mL VE-Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann unter Rückfluss für drei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde Triethylamin (17.0 mL, 12.4 g, 122.64 mmol, 2.1 Äq) langsam zugegeben und anschließend für drei Stunden gerührt. Anschließend wurde die Suspension für zwei Tage bei ca.  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  verwahrt, bevor das ausgefallene, farblose Rohprodukt mit Hilfe einer Glasfritte abfiltriert wurde. Dieses wurde dann über Nacht bei  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  an der Luft getrocknet. Der farblose Feststoff (10.8 g), der aus einem Gemisch aus  $[\text{HNEt}_3][\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$  und  $[\text{HNEt}_3]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  bestand (geprüft mit  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR), wurde anschließend in 27 mL Acetonitril suspendiert, für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Das Lösungsmittel des klaren,

farblosen Filtrats wurde am Vakuum entfernt. Der dabei erhaltene farblose Rückstand wurde für drei Stunden bei 70 °C am Vakuum getrocknet.  $[\text{HNEt}_3][\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$  (4.6 g, 17.87 mmol, 30 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten. Dieser wurde im Anschluss in einem 1L-Teflonbecherglas mit KOH (1.3 g, 23.69 mmol, 1.3 Äq) versetzt und in ca. 750 mL VE-Wasser suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren zum Sieden erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft war.  $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$  (3.4 g, 17.38 mmol, 97 % bezogen auf  $[\text{HNEt}_3][\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ ) wurden als farbloser Feststoff erhalten.

*Rohprodukt:*  $^1\text{H}$ -NMR (600.26 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 6.74$  (t, 5H), 4.72 (m, 3H,  $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ ), 3.21 (m, 35H,  $[\text{HNEt}_3]^+$ ), 2.19 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.99 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ), 1.30 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 56H,  $[\text{HNEt}_3]^+$ ), 1.44 – 0.65 (m,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (192.59 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -7.2$  (s, 1B, BN), -15.3 (s, 31B,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ), -15.8 (s, 12B, BH), -17.6 (s, 0.3B), -18.9 (s, 1B, BH).

$[\text{HNEt}_3][\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ :  $^1\text{H}$ -NMR (600.26 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 6.68$  (t, 1H), 4.73 (s, br., 3H,  $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ ), 3.19 (m, 6H,  $[\text{HNEt}_3]^+$ ), 2.23 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.99 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ), 1.29 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 10H,  $[\text{HNEt}_3]^+$ ), 1.68 – 0.59 (m,  $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (192.59 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -7.1$  (s, 1B, BN), -15.8 (s, 10B, BH), -18.9 (s, 1B, BH).

$\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ :  $^1\text{H}$ -NMR (600.26 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 4.36$  (s, br., 3H,  $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ), 1.68 – 0.55 (m, 11B,  $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (192.59 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -7.1$  (s, 1B, BN), -15.8 (s, 10B, BH), -18.9 (s, 1B, BH).

#### 6.2.1.1.7 Synthese von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ <sup>[30,208]</sup>

In einem Kunststoff-Reaktor wurde  $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$  (0.50 g, 2.54 mmol) in Acetonitril (60 mL) suspendiert. Anschließend wurde über einen 4 mm Teflonschlauch für 70 Minuten ein Stickstoff-Fluor Gemisch ( $\text{N}_2:\text{F}_2 = 70:17.5$  mL/min,  $\text{F}_2$ : 1.18 L, 48.24 mmol, 19.0 Äq) eingeleitet. In einer nachgeschalteten Waschflasche mit KI-Lösung färbte sich die Flüssigkeit kurz nach Reaktionsbeginn zunächst gelb und wurde im Laufe der Zeit immer dunkler, bis am Ende eine braune Lösung zurückblieb. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die gesamte Reaktionsapparatur für 30 Minuten mit  $\text{N}_2$  gespült. Die gelbe Suspension im Kunststoff-Reaktor wurde anschließend mit einer gesättigten  $\text{Na}[\text{HCO}_3]$ -Lösung neutralisiert. Dann wurde die Suspension durch einen

Papierfilter filtriert, wobei ein gelbes Filtrat erhalten wurde. Dieses wurde in eine Kristallisierschale überführt, wobei das Lösungsmittel isotherm verdampfte. Es verblieb ein gelber Feststoff (0.73 g) als Rohprodukt. Dieses wurde in einer 1 M KOH-Lösung (25 mL) gelöst und mit Ethylacetat (25 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde daraufhin verworfen und die verbliebene wässrige Phase mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dann wurde mit Ethylacetat (4 × 7.5 mL) extrahiert, wobei die organische Phase nach jedem Extraktionsschritt heller wurde. Das Lösungsmittel wurde dann am Rotationsverdampfer entfernt.  $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  (180 mg, 0.46 mmol, 18%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 5.47$  (s, 1H), 3.67 (m, 27H), 2.15 (s, br.,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ), 1.83 (m, 39H), 0.99 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 7H);  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -27.4$  (1B, BN), -17.1 (10B, BF);  $^{19}\text{F-NMR}$  (376.50 MHz, 300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -152.2$  ( $[\text{BF}_4]^-$ ), -266.2 (5F, BF), -269.3 (5F, BF); ESI-MS (Negativ Modus):  $m/z = 152, 356$  ( $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ).

#### 6.2.1.1.8 Synthese von $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ <sup>[102]</sup>

$\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  (5.95 g, 15.05 mmol) wurde in einem 500 mL-Rundkolben vorgelegt. Zuvor gemörsertes und für vier Stunden bei 80 °C am Vakuum getrocknetes KOH (12.64 g, 225.77 mmol, 15 Äq) wurden hinzugefügt. Anschließend wurde Acetonitril (100 mL) als Lösungsmittel zugegeben und die dabei entstandene Suspension für ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde Methyljodid (5.5 mL, 12.54 g, 88.34 mmol, 6 Äq) mittels Spritze langsam zugetropft. Im Anschluss wurde die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges MeI wurden daraufhin abdestilliert (Vakuum, ca. 60 °C), und der dabei erhaltene gelbe Feststoff wurde für mehrere Stunden (über Nacht) am Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurden VE-Wasser (200 mL) und verdünnte Salzsäure (3.5 M, 70 mL) zugegeben, wodurch eine gelbe Suspension entstand. Diese wurde für ca. 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und schließlich über Celite filtriert. Das klare, zitronengelbe Filtrat wurde in einen 500 mL-Rundkolben überführt und mit Triethylamin (1.5 mL, 1.10 g, 10.82 mmol) versetzt, wobei eine sofortige Trübung zu erkennen war. Die Suspension wurde für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt, bevor der ausgefallene, gelbliche Feststoff abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet wurde.  $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  (3.50 g, 7.0 mmol, 47%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.17$  (m, 15H,  $[\text{NEt}_3\text{H}]^+$  &  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ), 2.21 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ), 1.27 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $[\text{NEt}_3\text{H}]^+$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -14.1$  (1B),  $-17.0$  (10B),  $28.8$  (1B);  $^{19}\text{F-NMR}$  (376.50 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -260.6$  (m, 1F),  $-264.2$  (m, 10F); ESI-MS (Negativ Modus):  $m/z = 398$  ( $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ),  $417$  ( $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}(\text{H}_2\text{O})]^-$ ).

#### 6.2.1.1.9 Synthese von $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$

$[\text{NEt}_3\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  (3.50 g, 7.0 mmol) und KOH (500 mg, 8.9 mmol, 1.3 Äq) wurden in einem 1L-Teflonbecherglas in ca. 700 mL VE-Wasser suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde zum Sieden (Ölbad: 120 °C) erhitzt und so lange bei dieser Temperatur belassen, bis das Wasser vollständig verdampft war.  $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  (2.95 g, 6.8 mmol, 97 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.18$  (s, 9H,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ), 2.16 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -14.1$  (1B,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ),  $-15.4$  (0.3B,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ),  $-17.0$  (10B,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ),  $28.8$  (1B,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ );  $^{19}\text{F-NMR}$  (376.50 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -260.6$  (m, 1F),  $-264.2$  (m, 10F).

#### 6.2.1.1.10 Synthese von $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$

$\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  (101 mg, 0.23 mmol) und  $\text{AgNO}_3$  (56 mg, 0.32 mmol, 1.4 Äq) wurden in einem Doppelschlenkkolben mit integrierter Glasfritte vorgelegt und für 24 Stunden am Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurde zuvor getrocknetes Acetonitril (ca. 3 mL) als Lösungsmittel aufkondensiert. Die Reaktionsmischung wurde dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, bevor sie durch die integrierte Glasfritte filtriert wurde. Das Lösungsmittel des leicht gelblichen, klaren Filtrats wurde dann am Hochvakuum entfernt. Der dabei erhaltene gelbliche Feststoff wurde für mehrere Tage am Hochvakuum getrocknet. Dabei war eine Entfärbung des Reaktionsproduktes zu beobachten.  $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  (104 mg, 0.21 mmol, 91 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.18$  (s, 9H,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ), 2.17 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.99 (s, 8H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -14.1$  (1B,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ),  $-17.0$  (10B,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ),  $28.7$  (1B,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ );  $^{19}\text{F-NMR}$  (376.50 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -260.5$  (m, 1F),  $-264.2$  (m, 10F); ESI-MS

(Negativ Modus):  $m/z = 399$  ( $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ),  $415$  ( $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}(\text{H}_2\text{O})]^-$ ); ESI-MS (Positiv Modus):  $m/z = 108$  ( $\text{Ag}^+$ ),  $148$  ( $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ),  $176$  ( $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}_2)]^+$ ),  $242$ ,  $381$ ,  $740$ .

### 6.2.1.2 Synthese von *closo*-Dodekaboraten $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$

#### 6.2.1.2.1 Synthese von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ <sup>[10,103]</sup>

In einem 1L-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr wurde zuvor gemörsertes  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (10.62 g, 48 mmol) und KF (23.74 g, 409 mmol, 8.5 Äq) in 500 mL Acetonitril und 12 mL VE-Wasser suspendiert. Unter Eisbadkühlung und Rühren wurde dann 30 Minuten lang mit  $\text{N}_2$ -Gas gespült. Anschließend wurde für 5 Stunden und 17 Minuten ein  $\text{N}_2/\text{F}_2$  - Gasgemisch (85 mL/min,  $\text{N}_2 : \text{F}_2 = 82 : 18$ ) eingeleitet. Die Suspension wurde dann über eine Glasfritte filtriert, der Filterkuchen mit 250 mL Acetonitril gewaschen und das Lösungsmittelgemisch des Filtrates am Rotationsverdampfer entfernt. Der hierbei verbliebene gelbe Rückstand wurde am folgenden Tag mit frischem KF (23.05 g, 397 mmol) vermischt und erneut in einem Acetonitril - VE-Wasser - Gemisch (98 : 2) suspendiert. Nach einer 30-minütigen Spülung mit reinem  $\text{N}_2$  wurde unter Eisbadkühlung und Rühren für 6 Stunden und 15 Minuten ein  $\text{N}_2/\text{F}_2$  - Gasgemisch (85 mL/min,  $\text{N}_2 : \text{F}_2 = 82 : 18$ ) eingeleitet. Die anschließende Aufarbeitung erfolgte analog zum Vortag. Am dritten Tag wurde der erhaltene gelbe Feststoff mit frischem KF (25.00 g, 430 mmol) versetzt und in Acetonitril - VE-Wasser (98 : 2) suspendiert. Nach analoger Vorgehensweise wurde für weitere 2 Stunden ein  $\text{N}_2/\text{F}_2$  - Gasgemisch (85 mL/min,  $\text{N}_2 : \text{F}_2 = 82 : 18$ ) eingeleitet. Nachdem via NMR Spektroskopie auf eine vollständige Umsetzung geprüft worden war, wurde der Reaktionsmischung 200 mL VE-Wasser und festes  $\text{NaHCO}_3$  (ca. 80 g) zur Neutralisation hinzugefügt. Die Mischung wurde dann in einen 1L-Scheidetrichter überführt und die organische Phase von der wässrigen abgetrennt. Anschließend wurde die wässrige Phase viermal mit je 50 mL Acetonitril extrahiert und die organischen Phasen vereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein gelber Feststoff (8.25 g) erhalten, der in wässriger KOH-Lösung (1 M, 50 mL) suspendiert wurde. Der Mischung wurden 30 mL Ethylacetat hinzugefügt, und dann wurde sie in einen Scheidetrichter überführt. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde die wässrige Phase insgesamt fünfmal mit je 15 mL Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer

entfernt. Der dabei erhaltene leicht gelbliche Feststoff (5.81 g) wurde in ca. 20 mL eines Acetonitril - VE-Wasser - Gemisches (95 : 5) gelöst und mithilfe einer Aluminiumoxid-Säule ( $\varnothing = 2$  cm,  $h = 25$  cm) filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein farbloser bis leicht gelblicher Feststoff erhalten (5.20 g, 12 mmol, 25 %).

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -18.0$  ( $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ );  $^{19}\text{F}$ -NMR (376.50 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -152.61$  ( $[\text{BF}_4]^-$ ),  $-269.75$ ,  $-269.92$  ( $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ ); ESI-MS (negativ-Modus):  $m/z = 179$  ( $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ ),  $381$  ( $[\text{Na}[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^-]$ ),  $397$  ( $[\text{K}[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^-]$ ).

#### 6.2.1.2.2 Synthese von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ <sup>[8]</sup>

Ein Gemisch mit unbekanntem Anteil von  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  und  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (32.9 g, 175.0 mmol, bezogen auf  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ) wurde in einem Dreihalskolben in 330 mL VE-Wasser gelöst. Mit Hilfe eines Glasrohres wurde dann für 18.5 Stunden bei Raumtemperatur Chlorgas in die Reaktionsmischung eingeleitet. Dann wurde die Lösung auf 100 °C erhitzt für ca. 14.5 weitere Stunden Chlorgas eingeleitet. Der Reaktionsfortschritt wurde in regelmäßigen Abständen mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektroskopie überprüft. Als keine Änderung der NMR Spektren mehr zu beobachten war, wurde der Lösung unter starkem Rühren Triethylamin (25 mL, 0.175 mol) langsam zugetropft, woraufhin sofort ein farbloser Niederschlag ausfiel. Dieser wurde mit Hilfe einer Glasfritte abfiltriert und mit warmem VE-Wasser (ca. 35 °C) gewaschen.  $[\text{HNEt}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (66.4 g, 87.0 mmol) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Der Feststoff wurde anschließend mit KOH (11.8 g, 192.0 mmol, 2.2 Äq) versetzt und in ca. 500 mL VE-Wasser suspendiert. Die Mischung wurde in einem 1L-Teflonbecherglas zum Sieden erhitzt und so lange bei dieser Temperatur belassen, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft war.  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (46.0 g, 073 mmol) wurden als farbloser Feststoff erhalten.

*Reaktionslösung am Ende der Chlorierung:*  $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 298 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 4.70$  (s, DHO);  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.38 MHz, 298 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -12.7$  ( $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ).

$[\text{HNEt}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ :  $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.28$  (t,  $[\text{HNEt}_3]^+$ ), 1.96 (m,  $\text{CD}_2\text{HCN}$ ), 2.24 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 3.15 (q,  $[\text{HNEt}_3]^+$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -12.7$  ( $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ).

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ :  $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.97$  (s,  $\text{CD}_2\text{HCN}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -12.6$  ( $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ).

## 6.2.2 Elektrochemische Synthesen

### 6.2.2.1 Synthese von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{Br}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die Synthese von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{Br}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde angelehnt an die Literaturvorschrift von Tuck et al.<sup>[80]</sup> zur Darstellung von  $\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_3$  durchgeführt.

In einem Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) wurde Triphenylphosphan (498 mg, 1.9 mmol) in 50 mL Acetonitril gelöst. Anschließend wurde mittels Spritze Bromwasserstoffsäure (48 %, 2 mL, 17.8 mmol) hinzugegeben. Ein Kupferstab wurde als Anode und ein Platindraht als Kathode in die Reaktionslösung getaucht. Diese Elektroden wurden über Krokodilklemmen und daran befestigten Bananenstecker-Kabeln mit einem Potentiostaten verbunden. Bei Anlegen einer elektrischen Spannung von 4.5 V konnte mit Hilfe eines in Reihe geschalteten Digitalmultimeters eine Stromstärke von 24 mA ermittelt werden. Nachdem ein Abnehmen der Stromstärke nicht mehr beobachtet werden konnte, wurde die Elektrolyse beendet. Durch isothermes Verdampfen des Lösungsmittels wurde  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3]\text{Br}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (286 mg, 0.3 mmol, 16 %) als farblose Kristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.

### 6.2.2.2 Synthese von Cu(I)-triphenylphosphanadduktsalzen der *closo*-Dodekaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ (mit X = H, F, Cl, Br, I)

#### 6.2.2.2.1 Synthese von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 2\text{PPh}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (260 mg, 1.20 mmol) wurde in ca. 5 mL VE-Wasser gelöst und auf eine Säule gegeben, die mit einem sauren Ionentauscher (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 25$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) befüllt war. Bis zum Erreichen eines neutralen pH-Werts wurde mit VE-Wasser nachgespült. Das dabei erhaltene Eluat (ca. 100 mL) wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt, sodass lediglich die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  als stark viskose Flüssigkeit verblieb. Diese wurde wiederum in 5 mL VE-Wasser aufgenommen und einer Lösung von Triphenylphosphan (2.53 g, 9.60 mmol, 8.0 Äq) in 50 mL Acetonitril hinzugefügt. Die Elektroden (Kupferblech als Anode, Platindraht als Kathode) wurden in die Lösung getaucht, mit einem Potentiostaten verbunden und eine elektrische Spannung von 3.5 V angelegt. Während der Elektrolyse waren eine Gasentwicklung sowie die Bildung farbloser Kristalle zu beobachten. Bei Erreichen einer konstanten Stromstärke und Versiegen der Gasentwicklung wurde die Reaktion beendet. Das Produkt wurde abfiltriert, mit VE-Wasser, Diethylether und Hexan (je 3 x ca. 25 mL) gewaschen und an

der Luft getrocknet.  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  wurde als farblose Kristalle (758 mg, 0.40 mmol, 39 %) erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Außerdem erfolgte eine Charakterisierung mittels NMR-, IR- und Ramanspektroskopie sowie eine thermische Analyse (TGA/DSC).

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.41$  (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.33 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.25 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 2.20 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.99 (s, 0.4H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.37 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -15.3$  (d,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR (161.96 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -2.4$  (s, br.,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3375$  (b,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 3053 (w), 2912 (w), 2450 (s), 2248 (w), 1604 (w), 1581 (w), 1475 (s), 1431 (s), 1305 (w), 1161 (w), 1155 (w), 1089 (s,  $\delta(\text{BB})$ ), 1053 (m), 1024 (w), 955 (w), 916 (w), 842 (w), 744 (s,  $\delta(\text{CC})$ ), 690 (s,  $\delta(\text{CC})$ ), 516 (s), 489 (s), 416 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (20 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3056$  (s), 2991 (vw), 2917 (w), 2497 (w), 2433 (w), 2258 (w), 1585 (s), 1164 (w), 1157 (w), 1093 (m), 1027 (m), 1000 (vs), 937 (vw), 754 (vw), 742 (w), 682 (w), 617 (w), 252 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.2.2.2.2 Synthese von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$  (115 mg, 0.25 mmol) wurde in ca. 5 mL VE-Wasser gelöst und in eine Ionenaustauschersäule (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) gegeben. Mit einer Tropfgeschwindigkeit von ca. 1 Tropfen pro Sekunde wurde solange mit VE-Wasser nachgespült, bis das Eluat einen neutralen pH-Wert aufwies. Die Flüssigkeit (ca. 25 mL) wurde dann am Rotationsverdampfer eingeeengt, sodass die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$  als leicht gelblicher Feststoff verblieb. Dieser wurde in ca. 4 mL VE-Wasser aufgenommen. Parallel dazu wurde Triphenylphosphan (528 mg, 2.00 mmol, 7.7 Äq) in 40 mL Acetonitril gelöst und zusammen mit der wässrigen  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ -Lösung in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Die Elektroden (Kupferblech als Anode, Platindraht als Kathode) wurden in die Lösung getaucht und mit einem Potentiostaten verbunden. Es wurde eine elektrische Spannung von 3.0 V angelegt und für zwei Stunden konstant gehalten. Während der Reaktion konnte lediglich eine starke Gasentwicklung, nicht aber eine Feststoffbildung beobachtet werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der verbliebene Rückstand mit wenig Wasser sowie mit *n*-Hexan und Diethylether (je 3 x 25 mL) gewaschen.  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$  (156 mg, 0.05 mmol, 10 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten, der mittels NMR-, IR- und Ramanspektroskopie untersucht wurde.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.62$  (m,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.51 (m,  $\text{OPPh}_3$ ) 7.44 (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.34 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.26 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 1.96 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.37 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -18.0$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.96 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 27.9$  (s,  $\text{OPPh}_3$ ), -2.0 (s,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3065$  (vw), 2360 (m), 2339 (w), 1478 (w), 1435 (m), 1223 (s), 1165 (w), 1120 (w), 1092 (w), 1069 (vw), 1022 (vw), 1001 (w), 748 (m), 725 (s), 690 (s), 539 (m), 516 (s), 499 (s, br.)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (20 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3058$  (s), 2935 (w), 2264 (w), 1585 (s), 1431 (vw), 1182 (m), 1157 (m), 1093 (m), 1027 (m), 1000 (vs), 916 (vw), 754 (vw), 684 (w), 617 (w), 426 (w), 387 (w), 252 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.2.2.2.3 Synthese von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (408 mg, 0.6 mmol) wurde in ca. 10 mL VE-Wasser gelöst und in eine Ionentauschersäule (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) gegeben. Analog zu vorherigen Versuchen wurde eine wässrige  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ -Lösung erzeugt und zusammen mit einer acetonitrilischen Lösung von Triphenylphosphan (ca. 40 mL, 700 mg, 2.5 mmol, 4.2 Äq) in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Die Elektroden (Kupferblech als Anode, Platindraht als Kathode) wurden in die Lösung getaucht und mit einem Potentiostaten verbunden. Es wurde eine elektrische Spannung von 4.0 V angelegt, wobei eine sofortige Gasentwicklung an der Kathode sowie die Bildung eines amorphen Feststoffes auf Seiten der Anode beobachtet werden konnte. Durch Erhöhung der elektrischen Spannung auf 4.5 V bildeten sich schließlich farblose Einkristalle, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Die Reaktion wurde nach ca. drei Stunden beendet und  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (403 mg, 0.21 mmol, 42 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten, der mittels NMR-, IR- und Ramanspektroskopie untersucht wurde.

$^1\text{H-NMR}$  (600.26 MHz, 293 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 7.47$  (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.36 (m, 4H,  $\text{PPh}_3$ ), 3.33 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.08 (s, 2H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (192.59 MHz, 293 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = -12.6$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (242.99 MHz, 293 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = -4.4$  (s,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3031$  (w), 2983 (vw), 2443 (b), 2248 (vw), 1477 (m), 1431 (s), 1294 (w), 1089 (s), 1022 (s), 993 (m), 738 (s), 690 (s), 520 (m), 513 (s), 487 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (20 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3054$  (s), 2929 (vw), 2260 (w), 1585 (s), 1176 (w), 1159 (w), 1093 (m), 1027 (m), 1000 (vs), 684 (w), 617 (w), 298 (m), 246 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.2.2.2.4 Synthese von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$

##### 1. Ansatz

In einem ersten Ansatz wurde  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  (313 mg, 0.3 mmol) analog zu vorherigen Versuchen zunächst mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  überführt und dann als wässrige Lösung (ca. 5 mL) in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Triphenylphosphan (298 mg, 1.1 mmol, 3.8 Äq) und Acetonitril (40 mL) als Lösungsmittel wurden hinzugefügt. Dann wurden die Elektroden (Kupferblech als Anode, Platindraht als Kathode) in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 4.0 V angelegt. Dabei konnte lediglich eine starke Gasentwicklung an der Kathodenoberfläche, nicht aber die Bildung eines Feststoffes beobachtet werden. Nachdem die Gasentwicklung versiegt hatte, (ca. zwei Stunden), wurde die Reaktion beendet. Das Reaktionsgefäß wurde anschließend über Nacht offen an der Luft belassen, wobei sich durch isothermes Verdampfen des Lösungsmittels große, farblose Kristalle bildeten. Diese wurden abfiltriert, mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen (je ca. 25 mL) und röntgenographisch untersucht.  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2 [\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$  (151 mg, 0.05 mmol, 16 %) wurde als farblose Kristalle erhalten, die mittels NMR-, IR- und Ramanspektroskopie untersucht wurde.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 293 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 7.46$  (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.37 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.25 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 3.36 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.37 MHz, 293 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = -12.5$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR (161.98 MHz, 293 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 25.5$  (s,  $\text{OPPh}_3$ ), -4.5 (s,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3031$  (vw), 2351 (w), 2312 (w), 1473 (m), 1431 (m), 1290 (vw), 1089 (m), 987 (m), 977 (s), 738 (s), 689 (s), 514 (s), 486 (s), 413 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (20 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3058$  (s), 2929 (m), 2252 (w), 1587 (s), 1176 (w), 1159 (w), 1093 (m), 1027 (m), 1000 (vs), 918 (w), 684 (w), 617 (w), 252 (w), 194 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

##### 2. Ansatz

Dieser Versuch wurde zur Untersuchung des Einflusses der Ligandenkonzentration durchgeführt: In einem zweiten Ansatz wurde  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  (317 mg, 0.27 mmol) analog zu vorherigen Versuchen zunächst mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  überführt und dann als wässrige Lösung (ca. 5 mL) in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Triphenylphosphan (533 mg, 2.00 mmol, 7.4 Äq) und Acetonitril (40 mL) als Lösungsmittel wurden hinzugefügt. Dann wurden die Elektroden (Kupferblech als

Anode, Platindraht als Kathode) in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 4.0 V angelegt. Analog zum vorherigen Ansatz konnte ausschließlich eine Gasentwicklung beobachtet werden. Nach zwei Stunden wurde die Reaktion beendet. Das Reaktionsgefäß wurde über Nacht offen an der Luft belassen, wobei sich abermals farblose Kristalle bildeten. Diese wurden isoliert und mittels kristallographischer Vormessung untersucht. Es zeigte sich, dass die dabei erhaltenen Zellparameter mit denen des vorherigen Reaktionsproduktes übereinstimmten.  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$  (484 mg, 0.15 mmol, 57 %) wurde als farblose Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.43$  (m, 3H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.33 (m, 6H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.25 (m, 6H,  $\text{PPh}_3$ ), 2.19 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.99 (s, 4H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.37 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -15.3$  (d,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.96 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -2.4$  (s,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3375$  (m), 3053 (w), 2912 (w), 2450, 2248 (v(CN)), 1604, 1581, 1475, 1431, 1305, 1161, 1155, 1089, 1053, 1024, 955, 916, 842, 744, 690, 516, 489, 416  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (20 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3056$  (s), 2991 (vw), 2917 (w), 2497 (w), 2433 (w), 2258 (w), 1585 (s), 1164 (w), 1157 (w), 1093 (m), 1027 (m), 1000 (vs), 937 (vw), 754 (vw), 742 (w), 682 (w), 617 (w), 252 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.2.2.2.5 Synthese von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (mit $y = 1, 2$ )

$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  (428 mg, 0.25 mmol) wurde analog zu vorherigen Versuchen zunächst mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  überführt und dann als wässrige Lösung (ca. 5 mL) in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Triphenylphosphan (530 mg, 2.00 mmol, 8.0 Äq) und Acetonitril (40 mL) als Lösungsmittel wurden hinzugefügt. Dann wurden die Elektroden (Kupferblech als Anode, Platindraht als Kathode) in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 3.0 V angelegt. Neben einer starken Gasentwicklung an der Kathodenoberfläche konnte die Bildung farbloser Kristallnadeln an der Anodenoberfläche sowie das Ausfallen eines zunächst farblosen, amorphen Feststoffes beobachtet werden. Die Reaktion wurde nach ca. drei Stunden beendet. Die farblosen Kristalle an der Anodenoberfläche wurden isoliert und röntgenographisch untersucht. Der übrige Feststoff wurde abfiltriert und mit *n*-Hexan sowie Diethylether gewaschen (je ca. 25 mL). Wie sich zeigte, bestand das Reaktionsprodukt aus drei verschiedenen farbigen Feststoffen (farblose Kristalle, braune Kristalle und grüner

Feststoff), die manuell voneinander getrennt und einzeln spektroskopisch untersucht wurden.  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (453 mg) wurde in einem Gemisch mit oxidativen Zersetzungsprodukten erhalten.

*Farbloser Feststoff:*  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 293 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 7.59$  (m, 0.2H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.45 (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.39 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.26 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ) 3.32 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.07 (s, 1H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.37 MHz, 293 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = -15.5$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.96 MHz, 293 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 25.5$  (s,  $\text{OPPh}_3$ ), -4.8 (s,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3056$  (w), 2921 (vw), 1473 (m), 1431 (s), 1310 (w), 1234 (w), 1189 (vw), 1154 (w), 1123 (w), 1085 (s), 1030 (w), 995 (w), 925 (m), 850 (w), 742 (s), 694 (vs), 614 (w), 541 (m), 510 (s), 496 (s), 440 (m), 413 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (20 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3051$  (s), 1583 (s), 1176 (w), 1157 (w), 1091 (m), 1027 (m), 1000 (vs), 682 (w), 615 (w), 248 (m), 142 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

*Brauner Feststoff:*  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 293 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 7.59$  (m, 0.3H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.45 (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.35 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.23 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ) 3.36 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.07 (s, 1H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.37 MHz, 293 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = -15.5$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.96 MHz, 293 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 25.7$  (s,  $\text{OPPh}_3$ ), -4.8 (s,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3056$  (w), 2921 (vw), 1473 (m), 1431 (s), 1310 (w), 1234 (w), 1189 (vw), 1154 (w), 1123 (w), 1085 (s), 1030 (w), 995 (w), 925 (m), 850 (w), 742 (s), 694 (vs), 614 (w), 541 (m), 510 (s), 496 (s), 440 (m), 413 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

*Grüner Feststoff:*  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 293 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 7.59$  (m, 1.3H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.42 (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.34 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.24 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ) 3.44 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.06 (s, 1H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.37 MHz, 293 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = -15.5$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.96 MHz, 293 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 26.0$  (s,  $\text{OPPh}_3$ ), -4.8 (s,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3365$  (vs, br.), 3056 (vw), 1642 (s, br.), 1473 (m), 1431 (s), 1310 (w), 1234 (w), 1189 (vw), 1154 (w), 1123 (w), 1085 (s), 1030 (w), 995 (w), 925 (m), 850 (w), 742 (s), 694 (vs), 614 (w), 541 (m), 510 (s), 496 (s), 440 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.2.2.3 Synthese von Ag(I)-triphenylphosphanadduktsalzen der *closo*-Dodekaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ (mit X = H, F, Cl, Br, I) und $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$

#### 6.2.2.3.1 Synthese von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (220 mg, 1.0 mmol) wurde in ca. 10 mL VE-Wasser gelöst und in eine Ionentauschersäule (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) gegeben. Mit einer Tropfgeschwindigkeit von ca. 1 Tropfen pro Sekunde wurde solange mit VE-Wasser nachgespült, bis das Eluat einen neutralen pH-Wert aufwies. Die Flüssigkeit (ca. 50 mL) wurde dann am Rotationsverdampfer eingengt, sodass die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  als eine hoch viskose Flüssigkeit als Rückstand verblieb. Diese wurde in 2 mL VE-Wasser aufgenommen. Parallel dazu wurde Triphenylphosphan (2.0 g, 7.6 mmol, 7.6 Äq) in 40 mL Acetonitril gelöst und zusammen mit der wässrigen  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ -Lösung in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Die Elektroden (Silberdraht als Anode, Platindraht als Kathode) wurden in die Lösung getaucht und mit einem Potentiostaten verbunden. Bei Anlegen einer Spannung von 3.0 V war unmittelbar eine Gasentwicklung an der Kathode sowie das Ausfallen eines voluminösen farblosen Feststoffes an der Anode zu beobachten. Die Reaktion wurde nach drei Stunden beendet, da sowohl Feststoffbildung als auch Gasentwicklung versiegten. Der Feststoff wurde dann mit Hilfe einer Glasfritte abfiltriert und mit *n*-Hexan sowie Diethylether (je ca. 50 mL) gewaschen, um überschüssiges Triphenylphosphan sowie potentiell entstandenes Triphenylphosphanoxid abzutrennen.  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (735 mg, 0.3 mmol, 30 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten, der mittels NMR-, IR- und Ramanspektroskopie sowie Massenspektrometrie untersucht wurde. Zur Kristallisation wurde ein Teil des erhaltenen Produktes in ca. 40 mL Acetonitril gelöst und in einem offenen Gefäß belassen. Durch isothermes Verdampfen des Lösungsmittels wurden Einkristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.

$^1\text{H}$ -NMR (600.26 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.43$  (m,  $\text{PPh}_3$ ), 7.30 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.21 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 2.17 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.98 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.45 – 0.63 (m,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (192.59 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -15.3$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (192.59 MHz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -15.3$  (d,  $^1J_{\text{BH}} = 125$  Hz,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 Hz, 293 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.6$  (s,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3051$  (m), 2431 (s), 1478 (vs), 1432 (vs), 1308 (m), 1159 (m), 1159 (s), 1089 (vs), 1070 (s), 1049 (m), 1027 (m), 995 (m), 745 (vs), 693 (vs), 618 (m), 514 (vs), 493 (vs), 437 (s), 420 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3174$  (vw), 3147 (vw), 3054 (vs), 3008 (vw), 2985 (vw), 3955 (vw), 2496

(m), 2429 (m, breit), 1583 (s), 1436 (w), 1311 (vw), 1183 (m), 1161 (m), 1097 (m), 1031 (m), 1003 (vs), 925 (vw), 744 (m), 705 (w), 686 (w), 622 (w), 260 (m), 224 (m), 199 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv-Modus):  $m/z = 631$  ( $[^{107}\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$ );  $633$  ( $[^{109}\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ); ESI-MS (negativ-Modus):  $m/z = 71$  ( $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ),  $141$  ( $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ ),  $165$  ( $\{\text{Na}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}^-$ );  $250$  ( $\{\text{Ag}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}^-$ ),  $512$  ( $\{\text{AgPPh}_3[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}^-$ ).

### 6.2.2.3.2 Synthese von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$

$\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  (206 mg, 0.50 mmol) wurde in ca. 10 mL VE-Wasser gelöst und in eine Ionentauschersäule (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) gegeben. Mit einer Tropfgeschwindigkeit von ca. 1 Tropfen pro Sekunde wurde solange mit VE-Wasser nachgespült, bis das Eluat einen neutralen pH-Wert aufwies. Die Flüssigkeit (ca. 50 mL) wurde dann am Rotationsverdampfer eingengt, sodass die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  als eine hoch viskose Flüssigkeit als Rückstand verblieb. Diese wurde in ca. 4 mL VE-Wasser aufgenommen. Parallel dazu wurde Triphenylphosphan (1.0 g, 3.80 mmol, 7.6 Äq) in 40 mL Acetonitril gelöst und zusammen mit der wässrigen  $[\text{H}_3\text{O}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ -Lösung in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Die Elektroden (Silberdraht als Anode, Platindraht als Kathode) wurden in die Lösung getaucht und mit einem Potentiostaten verbunden. Bei Anlegen einer Spannung von 6.5 V konnte mit Hilfe eines in Reihe geschalteten Digitalmultimeters eine Stromstärke von 3 mA gemessen werden. Da zwar eine leichte Gasentwicklung an der Kathode jedoch keine Feststoffbildung an der Anode zu beobachten war, wurde die Reaktion über Nacht (ca. 15 Stunden) fortgeführt. In dieser Zeit bildeten sich vereinzelt, bläulich scheinende Kristalle in kubischer Form. Einige dieser Kristalle wurden für eine spätere röntgenographische Untersuchung isoliert, ehe das Lösungsmittel der Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer entfernt wurde. Der dadurch erhaltene farblose Feststoff wurde mittels NMR Spektroskopie untersucht. Da dieser gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum noch einen großen Anteil des Nebenproduktes Triphenylphosphanoxid beinhaltete (ca. 45 %), wurde er zunächst für 30 Minuten in ca. 20 mL *n*-Hexan gerührt, abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Anschließend wurde das Produkt für weitere 30 Minuten in ca. 20 mL Diethylether gerührt, abfiltriert und am Vakuum getrocknet. Der farblose Feststoff wurde erneut mittels NMR Spektroskopie untersucht, wobei eine Reduzierung des Anteils des Nebenproduktes festgestellt werden konnte (auf ca. 25 %). Darüber hinaus erfolgte eine Charakterisierung mit Hilfe von IR- und

Ramanspektroskopie.  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$  wurde als farbloser Feststoff in einem Gemisch (137 mg) mit Triphenylphosphanoxid als Nebenprodukt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.66$  (m, 9H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.54 (m, 6H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.45 (m, 12H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.28 (m, 48H,  $\text{PPh}_3$ ), 3.18 (s, 9H,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ), 2,21 (s, br.,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.99 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.37 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -14.1$  (s, 1B,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ), -17.0 (s, 10B,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ), -18.0 (s, 2B,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ ), -28.8 (s, 1B,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ );  $^{19}\text{F-NMR}$  (376.50 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -152.0$  (s, 0.02B,  $[\text{BF}_4]^-$ ), -260.6 (m, 1F,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ), -264.2 (m, 10F,  $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ), -269.5 (m, 2F,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 26.8$  (s, 1P,  $\text{OPPh}_3$ ), 3.9 (s, 4P,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3052$  (vw), 2432 (vw), 1479 (m), 1435 (s), 1224 (vs), 1121 (m), 1091 (m), 1027 (w), 998 (w), 961 (w), 834 (w), 745 (vs), 730 (vs), 693 (vs), 542 (s), 515 (s), 499 (s), 438 (m), 420 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3168$  (vw), 3142 (vw), 3061 (s), 1586 (s), 1186 (w), 1161 (m), 1096 (m), 1030 (m), 1002 (s), 686 (w), 619 (w), 452 (vw), 416 (w), 393 (w), 256 (m), 226 (w), 198 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv Modus):  $m/z = 301$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ), 580 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ), 632 ( $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ); ESI-MS (negativ Modus):  $m/z = 178$  ( $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ ), 379 ( $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ).

### 6.2.2.3.3 Synthese von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$  (115 mg, 0.25 mmol) wurde in ca. 5 mL VE-Wasser gelöst und in eine Ionentauschersäule (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) gegeben. Mit einer Tropfgeschwindigkeit von ca. 1 Tropfen pro Sekunde wurde solange mit VE-Wasser nachgespült, bis das Eluat einen neutralen pH-Wert aufwies. Die Flüssigkeit (ca. 25 mL) wurde dann am Rotationsverdampfer eingeeengt, sodass die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$  als leicht gelblicher Feststoff verblieb. Dieser wurde in ca. 4 mL VE-Wasser aufgenommen. Parallel dazu wurde Triphenylphosphan (530 mg, 2.00 mmol, 7.7 Äq) in 40 mL Acetonitril gelöst und zusammen mit der wässrigen  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ -Lösung in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Die Elektroden (Silberdraht als Anode, Platindraht als Kathode) wurden in die Lösung getaucht und mit einem Potentiostaten verbunden. Es wurde eine elektrische Spannung von 3.5 V angelegt und für zwei Stunden konstant gehalten. Dabei konnte eine sehr leichte Feststoffbildung an der Anode sowie eine starke Gasentwicklung an der Kathode beobachtet werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgefäß über Nacht offen belassen, wobei sich durch isothermes Verdampfen des Lösungsmittels Einkristalle an der Gefäßwand ausbildeten.

Diese wurden für eine spätere Strukturuntersuchung isoliert, ehe das Lösungsmittel des verbliebenen Reaktionsgemisches am Rotationsverdampfer entfernt wurde.  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$  (366 mg, 0.11 mmol, 46 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten, der mittels NMR-, IR- und Ramanspektroskopie sowie Massenspektrometrie untersucht wurde.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.65$  (m, 0.6H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.55 (m, 0.4H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.43 (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.35 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.27 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 2.15 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.96 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -18.0$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ );  $^{19}\text{F}$ -NMR (376.50 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -269.5$  (m,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 29.5$  (s, br.,  $\text{OPPh}_3$ ), 4.70 (s,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3070$  (vw), 2362 (w), 1479 (w), 1433 (m), 1223 (s), 1093 (m), 1024 (w), 995 (w), 746 (s), 723 (vs), 690 (vs), 501 (s), 492 (vs), 434 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3063$  (s), 1589 (m), 1101 (m), 1032 (m), 1005 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv Modus):  $m/z = 632$  ( $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ).

#### 6.2.2.3.4 Synthese von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

##### 1. Ansatz

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (317 mg, 0.50 mmol) wurde in ca. 10 mL VE-Wasser gelöst und in eine Ionentauschersäule (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) gegeben. Mit einer Tropfgeschwindigkeit von ca. 1 Tropfen pro Sekunde wurde solange mit VE-Wasser nachgespült, bis das Eluat einen neutralen pH-Wert aufwies. Die Flüssigkeit (ca. 50 mL) wurde dann am Rotationsverdampfer eingeeengt, sodass die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  als farbloser Feststoff verblieb. Dieser wurde in ca. 5 mL VE-Wasser aufgenommen. Parallel dazu wurde Triphenylphosphan (1.0 g, 3.80 mmol, 7.6 Äq) in 40 mL Acetonitril gelöst und zusammen mit der wässrigen  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ -Lösung in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Die Elektroden (Silberdraht als Anode, Platindraht als Kathode) wurden in die Lösung getaucht und mit einem Potentiostaten verbunden. Es wurde eine elektrische Spannung von 4.5 V angelegt und für drei Stunden konstant gehalten. Wie zuvor bei der Verwendung von  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  konnte eine sofortige Bildung eines farblosen Feststoffes an der Anode sowie eine starke Gasentwicklung an der Kathode beobachtet werden. Der Feststoff wurde mittels Glasfritte abfiltriert, mit *n*-Hexan und Diethylether (je ca. 75 mL) gewaschen und NMR-, IR- sowie ramanspektroskopisch untersucht. Außerdem wurden ESI-MS Spektren sowohl im

positiv- als auch im negativ-Modus gemessen.  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (809 mg, 0.27 mmol, 54 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten. Zur Erhaltung von Einkristallen wurden ca. 5 mg des Reaktionsproduktes in ca. 8 mL Acetonitril gelöst und für mehrere Tage in einem offenen Glasgefäß belassen. Durch isothermes Verdampfen des Lösungsmittels wurden Kristalle erhalten, die für eine Strukturuntersuchung geeignet waren.

$^1\text{H}$ -NMR (600.26 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.46$  (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.28 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.19 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 3.46 (q, 0.3H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 2.16 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.00 (s, 0.6H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ), 1.32 (m, 0.4H, *n*-Hexan), 1.16 (t, 0.4H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 0.90 (m, 0.4H, *n*-Hexan);  $^{11}\text{B}$ -NMR (192.59 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -12.6$  (s, 12B,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.3$  (s,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3051$  (vw), 1477 (m), 1433 (s), 1218 (s), 1124 (w), 1093 (m), 1028 (w), 995 (w), 964 (vw), 841 (vw), 744 (vs), 733 (s), 692 (vs), 540 (s), 515 (vs), 496 (vs), 440 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3059$  (s), 1587 (s), 1191 (vw), 1167 (w), 1101 (m), 1028 (m), 1003 (vs), 692 (vw), 615 (vw), 301 (m), 266 (w), 230 (vw), 214 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv-Modus):  $m/z = 632$  ( $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ); ESI-MS (negativ-Modus):  $m/z = 277$  ( $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ), 578 ( $\{\text{Na}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]\}^-$ ), 663 ( $\{\text{Ag}[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]\}^-$ ), 755, 925 ( $\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]\}^-$ ), 1016.

## 2. Ansatz

Dieser Versuch wurde zur Untersuchung des Einflusses der Ligandenkonzentration durchgeführt: Analog zum ersten Ansatz wurde  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (322 mg, 0.5 mmol) mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  überführt und nach Einengen am Rotationsverdampfer (auf ca. 5 mL) in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. In diesem wurde zuvor Triphenylphosphan (534 mg, 2.0 mmol, 4.0 Äq) in 40 mL Acetonitril gelöst. Anschließend wurden die Elektroden (Silberdraht als Anode, Platindraht als Kathode) in die Lösung getaucht und mit Hilfe eines Potentiostaten eine Spannung von 3.5 V angelegt. Wie zuvor war das sofortige Ausfallen eines farblosen Feststoffes an der Anode sowie eine Gasentwicklung an der Kathode zu beobachten. Die Reaktion wurde nach vier Stunden beendet, der farblose Feststoff abfiltriert, mit wenigen mL VE-Wasser sowie mit *n*-Hexan und Diethylether (je ca. 50 mL) gewaschen.  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (200 mg, 0.07 mmol, 14 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten, der mittels NMR-, IR-, und Ramanspektroskopie untersucht wurde.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.43$  (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.30 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.20 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 2.15 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.99 (s, 0.4H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -12.7$  (s, 12B,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.1$  (s,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3058$  (vw), 2364 (m,  $\nu\text{CO}_2$ ), 1479 (m), 1432 (s), 1305 (vw), 1157 (w), 1091 (m), 1026 (m), 1001 (w), 744 (vs), 733 (s), 694 (vs), 534 (s), 493 (vs, br.), 439 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3053$  (s), 1587 (s), 1191 (vw), 1167 (w), 1101 (m), 1028 (m), 1003 (vs), 698 (vw), 627 (vw), 303 (m), 268 (w), 230 (vw), 189 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv-Modus):  $m/z = 632$  ( $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ).

### 6.2.2.3.5 Synthese von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

#### 1. Ansatz

In einem ersten Ansatz wurde  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  (350 mg, 0.30 mmol) analog zu vorherigen Versuchen zunächst mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  überführt und dann als wässrige Lösung (ca. 5 mL) in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Triphenylphosphan (314 mg, 1.2 mmol, 4.0 Äq) und Acetonitril (40 mL) als Lösungsmittel wurden hinzugefügt. Dann wurden die Elektroden (Silberdraht als Anode, Platindraht als Kathode) in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 4.0 V angelegt. Dabei konnte eine initiale Stromstärke von 4 mA bestimmt werden. Darüber hinaus konnte im Laufe der Reaktion die Bildung von farblosen, nadelförmigen Kristallen an der Anodenoberfläche sowie das Ausfallen eines pulverförmigen Feststoffes beobachtet werden. Nach 2.5 Stunden wurde die Reaktion beendet. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig VE-Wasser sowie mit *n*-Hexan und Diethylether (je ca. 50 mL) gewaschen, an der Luft getrocknet und spektroskopisch untersucht. Einige der nadelförmigen Kristalle, die am Silberdraht verblieben waren, wurden isoliert und röntgenographisch untersucht. Es zeigte sich, dass es sich um einen polykristallinen Feststoff handelte, der nicht für eine Kristallstrukturuntersuchung geeignet war.  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (173 mg, 0.06 mmol, 2 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 298 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 7.51$  (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.43 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.33 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 3.34 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.51 (m,  $\text{DMSO-}d_6$ ), 2.09 (s, 2H, Aceton), 2.07 (s, 1.6H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz, 298 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = -12.5$  (s, 12B,

$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 6.7$  (s,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3074$  (vw), 1481 (m), 1431 (s), 1305 (vw), 1230 (m, br), 1122 (w), 1094 (m), 1028 (vw), 1001 (w), 831 (vw), 746 (vs), 694 (vs), 544 (m), 500 (vs) 440 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3063$  (s), 2943 (w), 2264 (vw), 1589 (s), 1200 (vw), 1167 (w), 1101 (m), 1009 (m), 1001 (vs), 716 (vw), 706 (vw), 625 (vw), 270 (w), 233 (vw), 193 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv Modus):  $m/z = 632$  ( $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ).

## 2. Ansatz

Dieser Versuch wurde zur Untersuchung des Einflusses der Ligandenkonzentration durchgeführt: In einem zweiten Ansatz wurde  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  (317 mg, 0.27 mmol) analog zu vorherigen Versuchen zunächst mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  überführt und dann als wässrige Lösung (ca. 5 mL) in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Triphenylphosphan (530 mg, 2.00 mmol, 7.4 Åq) und Acetonitril (40 mL) als Lösungsmittel wurden hinzugefügt. Dann wurden die Elektroden (Silberdraht als Anode, Platindraht als Kathode) in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 4.0 V angelegt. Analog zum vorherigen Ansatz konnte die unmittelbare Bildung eines farblosen Feststoffes an der Anode beobachtet werden. Nach 3 Stunden wurde die Reaktion beendet. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig VE-Wasser sowie mit *n*-Hexan und Diethylether (je ca. 50 mL) gewaschen, an der Luft getrocknet und spektroskopisch untersucht.  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (200 mg, 0.07 mmol, 25 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 298 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 7.52$  (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.44 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.36 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 3.31 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.51 (m,  $\text{DMSO}-d_6$ ), 2.09 (s, 0.3H, Aceton), 2.08 (s, 0.4H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -12.5$  (s, 12B,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 25.5$  (s, 0.01P,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.5 (s, 1P,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3055$  (vw), 2355 (w, br.), 1481 (m), 1436 (s), 1433 (vs), 1309 (vw), 1305 (w), 1155 (w, br.), 1092 (s), 1028 (s, br.), 997 (s, br.), 743 (vs), 692 (vs), 494 (vs), 435 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3058$  (s), 2937 (w), 1587 (s), 1178 (vw), 1157 (w), 1091 (m), 1028 (m), 1003 (vs), 1001 (vs), 680 (vw), 615 (vw), 264 (w), 193 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv Modus):  $m/z = 632$  ( $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ).

### 6.2.2.3.6 Synthese von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

#### 1. Ansatz

Analog zu vorherigen Versuchen wurde in einem ersten Ansatz  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  (425 mg, 0.25 mmol) mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  überführt. Dann wurde die wässrige Lösung nach Einengen am Rotationsverdampfer auf ca. 5 mL in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Triphenylphosphan (275 mg, 1.00 mmol, 4.0 Äq) und Acetonitril (40 mL) als Lösungsmittel wurden hinzugefügt. Die Elektroden (Silberdraht als Anode, Platindraht als Kathode) wurden anschließend in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 3.5 V angelegt. Dabei konnte eine initiale Stromstärke von 4 mA bestimmt werden. Diese sank jedoch innerhalb weniger Minuten auf einen Wert  $< 0.3$  mA, da sich an dem Silberdraht ein farbloser Feststoff abschied, der die Elektrodenoberfläche vollständig überzog, und damit zur Isolierung führte. Durch Antippen der Anode fiel der Feststoff herunter, sodass wieder eine Stromstärke von 4 mA erreicht werden konnte. Aus diesem Grund wurde in regelmäßigen Abständen (ca. alle 15 Minuten) für eine freie Elektrodenoberfläche gesorgt und die Reaktion für vier Stunden fortgeführt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig VE-Wasser sowie mit *n*-Hexan und Diethylether (je ca. 50 mL) gewaschen und an der Luft getrocknet.  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (409 mg, 0.08 mmol, 32 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten, der mittels NMR-, IR- und Ramanspektroskopie sowie Massenspektrometrie untersucht wurde.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 298 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 7.51$  (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.40 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.33 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 3.33 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.51 (m,  $\text{DMSO-}d_6$ ), 2.09 (s, 0.5H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz, 298 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = -15.6$  (s, 12B,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.98 MHz, 298 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 25.7$  (s, 0.04P,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.3 (s, 1P,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3058$  (vw), 1479 (m), 1435 (s), 1221 (m, br.), 1118 (w), 1092 (m), 1026 (w), 997 (w), 928 (w, br.), 846 (vw), 744 (vs), 690 (vs), 617 (vw), 540 (m), 497 (vs)  $437$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3058$  (s), 1587 (s), 1196 (vw), 1168 (w), 1093 (m), 1032 (m), 1003 (vs), 707 (vw), 696 (vw), 624 (vw), 272 (w, br.), 208 (vw), 187 (vw), 147 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv-Modus):  $m/z = 632$  ( $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ); ESI-MS (negativ-Modus):  $m/z = 771$  ( $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}\text{OH}]^{2-}$ ), 780 ( $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ ), 826.6 ( $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ ).

## 2. Ansatz

Dieser Versuch wurde zur Untersuchung des Einflusses der Ligandenkonzentration durchgeführt: Analog zum ersten Ansatz wurde  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  (428 mg, 0.25 mmol) mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  überführt und nach Einengen am Rotationsverdampfer (auf ca. 5 mL) in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. In diesem wurde zuvor Triphenylphosphan (530 mg, 2.0 mmol, 8.0 Äq) in 40 mL Acetonitril gelöst. Anschließend wurden die Elektroden (Silberdraht als Anode, Platindraht als Kathode) in die Lösung getaucht und mit Hilfe eines Potentiostaten eine Spannung von 4.0 V angelegt. Wie zuvor war das sofortige Ausfallen eines farblosen Feststoffes an der Anode sowie eine Gasentwicklung an der Kathode zu beobachten. Auch in diesem Versuchsansatz war das regelmäßige Befreien der Anode von anhaftendem Feststoff nötig, um einen durchgehenden Stromfluss zu gewährleisten. Die Reaktion wurde nach zwei Stunden beendet, der farblose Feststoff abfiltriert, mit wenigen mL VE-Wasser sowie mit *n*-Hexan und Diethylether (je ca. 50 mL) gewaschen.  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (61 mg, 0.01 mmol, 4 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten, der mittels NMR-, IR-, und Ramanspektroskopie untersucht wurde.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 298 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 7.60$  (m, 1H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.49 (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.40 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.29 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 3.34 (s, br.,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.51 (m,  $\text{DMSO-}d_6$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz, 298 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = -15.6$  (s, 12B,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.98 MHz, 298 K,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 29.2$  (s, 0.07P); 25.6 (s, 0.2P,  $\text{OPPh}_3$ ), 4.6 (s,  $\text{PPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 2365$  (m,  $\text{CO}_2$ ), 1473 (m), 1434 (m), 1094 (m), 1024 (w), 997 (w), 925 (m), 742 (s), 690 (vs), 534 (vw), 498 (vs, br.), 437 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3060$  (s), 1583 (s), 1196 (vw), 1165 (vw), 1101 (w), 1026 (m), 1003 (vs), 713 (vw), 692 (vw), 615 (vw), 253 (w), 213 (vw), 147 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv Modus):  $m/z = 632$  ( $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ).

### 6.2.2.4 Synthese von Au(I)-triphenylphosphanadduktsalzen der *closo*-Dodekaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ (mit X = H, F, Cl, Br, I)

#### 6.2.2.4.1 Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_y]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (mit $y = 0 - 3$ )

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (55 mg, 0.25 mmol) wurde zunächst mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  überführt. Dann wurde die wässrige Lösung nach Einengen am Rotationsverdampfer auf ca. 5 mL in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Triphenylphosphan (572 mg, 2.18 mmol, 8.7 Äq) und Acetonitril (40 mL) als Lösungsmittel wurden hinzugefügt. Die Elektroden (Goldblech als Anode, Platindraht als Kathode) wurden anschließend in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 16.3 V angelegt, wobei eine sehr leichte Gasentwicklung an der Kathode, aber keine Feststoffbildung an der Anode beobachtet werden konnte. Die initiale Stromstärke betrug 4.9 mA. Nachdem die Reaktion über Nacht fortgeführt worden war (ca. 18 Stunden), war die Stromstärke auf 2.8 mA gesunken. Zur Überprüfung des Umsatzes wurde der pH-Wert der Reaktionslösung gemessen, welcher mit einem Wert von ca. 4 noch immer im sauren Bereich lag. Aus diesem Grund wurde die Reaktion für weitere zwei Stunden fortgeführt, bis der pH-Wert den neutralen Bereich erreichte (pH 6). Nach Beendigung der Reaktion zeigte sich auf Seiten der Anode eine äußerst leichte Bildung eines farblosen Feststoffes, während die Kathode mit einem schwarzen Belag überzogen war. Das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches wurde daraufhin am Rotationsverdampfer entfernt, wodurch ein leicht gelblicher Feststoff (592 mg) erhalten wurde. Dieser wurde in eine Glasfritte überführt und mit *n*-Hexan und Diethylether (je ca. 100 mL) gewaschen. Zur Entfernung überschüssiger Säure wurden wenige Tropfen Wasser zugegeben, wodurch der Feststoff zu einem klebrigen Brei wurde. Dieser war nicht mehr von der Glasfritte abzutrennen, weshalb er mit wenigen Millilitern Acetonitril herausgelöst wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum, wurde ein leicht gelblicher Feststoff erhalten (66 mg), der mittels NMR-, IR- und Ramanspektroskopie sowie Massenspektrometrie untersucht wurde.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.63$  (m, br., 5H,  $\text{OPPh}_3$ ), 2.11 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.99 (s, 0.19H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 19.9$  (s, br., 1.3B,  $\text{B}(\text{OH})_3$ ), -15.3 (d,  $^1J_{\text{BH}} = 125$  Hz, 12B,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ), -16.9 (d,  $^1J_{\text{BH}} = 124$  Hz, 1.5B);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242.99 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 31.5$  (s. br.,  $\text{OPPh}_3$ ), 3.1 (s, br.,  $[\text{HPPH}_3]^+$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3199$  (w, br.), 3063 (w), 2476 (m, br.),

2362 (m), 1650 (w, br.), 1591 (w), 1480 (m), 1438 (vs), 1334 (vw), 1309 (w), 1160 (m), 1125 (vs), 1056 (s), 1031 (s), 997 (s), 937 (m), 882 (m), 743 (s), 722 (vs), 690 (vs), 538 (vs), 510 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3060$  (s), 2513 (m, br.), 2377 (w, br.), 1590 (s), 1186 (w) 1166 (w), 1107 (vw, br.), 1030 (m), 1001 (vs), 745 (m), 688 (m), 623 (m), 581 (vw), 259 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv-Modus):  $m/z = 278$  ( $[\text{OPPh}_3]^+$ ), 302 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ), 342 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ), 580 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ), 632 ( $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 721 ( $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 858 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ ).

#### 6.2.2.4.2 Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$  (118 mg, 0.27 mmol) wurde mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$  überführt. Dann wurde die gelbliche wässrige Lösung nach Einengen am Rotationsverdampfer auf ca. 5 mL in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Triphenylphosphan (524 mg, 2.00 mmol, 7.4 Äq) und Acetonitril (40 mL) als Lösungsmittel wurden hinzugefügt. Die Elektroden (Goldblech als Anode, Platindraht als Kathode) wurden anschließend in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 16.3 V angelegt. Dabei war eine Gasentwicklung an der Kathode zu beobachten. Da keine Feststoffbildung an der Anode zu erkennen war, wurde die Reaktion über Nacht fortgeführt (ca. 16 Stunden). In dieser Zeit verfärbte sich die Reaktionslösung orangebraun, blieb jedoch klar. Das Lösungsmittel wurde anschließend mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt, wobei ein dunkel brauner ölig-klebriger Rückstand verblieb. Dieser wurde in ca. 50 mL Acetonitril aufgenommen und dreimal mit je 25 mL *n*-Hexan extrahiert. Die Acetonitrilphase wurde dann am Rotationsverdampfer eingengt, der dabei verbliebene Rückstand wurde mit Diethylether (ca. 25 mL) gewaschen und über Nacht am Hochvakuum getrocknet. Der noch immer klebrige Feststoff wurde dann mittels NMR Spektroskopie untersucht. Da ein hoher Gehalt des Nebenproduktes Triphenylphosphanoxids festgestellt werden musste, wurde der Feststoff dreimal in je 25 mL Diethylether suspendiert und nach jeweils 15-minütigem Rühren durch Abdekantieren wieder von dem Lösungsmittel befreit. Die vereinigten Etherphasen wurden am Rotationsverdampfer eingengt. Der dabei erhaltene farblose bis leicht gelbliche Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht, wobei festgestellt wurde, dass es sich nahezu vollständig um das Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid handelte. Das braune Reaktionsprodukt wurde daraufhin nochmals in ca. 50 mL Acetonitril gelöst

und dreimal mit je 25 mL *n*-Hexan extrahiert, bevor es erneut über Nacht am Vakuum getrocknet und NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Das Reaktionsprodukt wurde anschließend für mehrere Tage am Hochvakuum getrocknet und mittels IR- und Ramanspektroskopie sowie Massenspektrometrie untersucht.  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$  wurde in einem Gemisch mit dem Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid als brauner, klebriger Feststoff (172 mg) erhalten.

*Reaktionsprodukt nach erster Aufreinigung:*  $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.66$  (m, 14.6H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.55 (m, 9.5H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.47 (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.36 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.29 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 2.99 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 2.21 (s, br.,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.99 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ), 1.24 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $\text{Et}_2\text{O}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -17.0$  (s, 2.5B,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{Cl}]^{2-}$ ),  $-18.0$  (s, 12B,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ );  $^{19}\text{F}$ -NMR (376.50 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 151.9$  (s, 0.9B,  $[\text{BF}_4]^-$ ),  $-264.8$  (m, 1.6B,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{Cl}]^{2-}$ ),  $-267.0$  (m, 1.3B,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{Cl}]^{2-}$ ),  $-269.5$  (m, 12B,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 36.4$  (s, 0.01P,  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 26.7 (s, 1P,  $\text{OPPh}_3$ ).

*Isoliertes Nebenprodukt:*  $^1\text{H}$ -NMR(400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.66$  (m, 1.5H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.55 (m, 1H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.41 (m, 0.08H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.33 (m, 0.06H,  $\text{PPh}_3$ ), 2.21 (s, br.,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ), 1.24 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $\text{Et}_2\text{O}$ );  $^{19}\text{F}$ -NMR (376.50 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 151.9$  (s,  $[\text{BF}_4]^-$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 26.1$  (s,  $\text{OPPh}_3$ ).

*Reaktionsprodukt nach zweiter Aufreinigung:*  $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.67$  (m, 10.4H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.55 (m, 6.8H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.49 (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.38 (m, 4H,  $\text{PPh}_3$ ), 3.04 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 2.18 (s, br.,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.99 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ), 1.24 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $\text{Et}_2\text{O}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -17.1$  (s, 3B,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{Cl}]^{2-}$ ),  $-18.0$  (s, 12B,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ );  $^{19}\text{F}$ -NMR (376.50 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -151.9$  (s,  $[\text{BF}_4]^-$ ),  $-264.8$  (m, 1.3B,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{Cl}]^{2-}$ ),  $-267.0$  (m, 0.8B,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{Cl}]^{2-}$ ),  $-269.5$  (m, 12B,  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 38.2$  (s, 0.2P,  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 36.3 (s, 0.02P), 27.2 (t,  $^1J_{\text{PH}} = 102$  Hz, 1P,  $\text{OPPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3295$  (vw), 3062 (vw), 1635 (w, br.), 1593 (w), 1486 (m), 1432 (s), 1394 (m), 1310 (w), 1226 (s), 1161 (s), 1119 (s), 1088 (s), 1070 (s), 1031 (m), 1001 (m), 798 (w), 756 (m), 722 (vs), 695 (vs), 539 (vs), 447 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3063$  (s), 1589 (m), 1188 (w), 1165 (w), 1100 (vw), 1027 (w), 1004 (vs), 692 (w), 623 (w), 432 (vw), 394 (vw), 256 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv Modus):  $m/z = 279$

([OPPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 301 ([Na(OPPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>), 580 ([Na(OPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 721 ([Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 858 ([Na(OPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

#### 6.2.2.4.3 Synthese von [Au(PTA)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>]

K<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>] (126 mg, 0.29 mmol) wurde mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in H<sup>+</sup> Form, h = 20 cm, Ø = 1 cm) in die freie Säure [H<sub>3</sub>O]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>] überführt. Dann wurde die gelbliche wässrige Lösung nach Einengen am Rotationsverdampfer auf ca. 5 mL in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. 1,3,5-Triaza-7-posphaadamantan (377 mg, 2.40 mmol, 8.3 Äq) und Acetonitril (40 mL) als Lösungsmittel wurden hinzugefügt. Die Elektroden (Goldblech als Anode, Platindraht als Kathode) wurden anschließend in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 16.3 V angelegt. Dabei war eine Gasentwicklung an der Kathode zu beobachten. Da keine Feststoffbildung an der Anode zu erkennen war, wurde die Reaktion über Nacht fortgeführt (ca. 21 Stunden). In dieser Zeit verfärbte sich die Reaktionslösung zitronengelb und die Bildung sehr geringer Mengen eines farblosen Feststoffes war zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde anschließend mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt, wobei gelber Rückstand verblieb. Dieser wurde mit ca. 150 mL VE-Wasser gewaschen, wodurch sich der Feststoff vollständig entfärbte und ein gelbes Filtrat entstand. Zur Erhaltung von Einkristallen wurden wenige Milligramm des farblosen Feststoffes in einem Doppelschlenkkolben in Acetonitril gelöst. Nach kurzem Rühren wurde die Lösung durch die integrierte Glasfritte filtriert und die der Lösung gegenüberliegende Seite des Kolbens mittels Wasserbades gekühlt. Auf diese Weise wurde das Lösungsmittel langsam entzogen. [Au(PTA)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>] wurde in einem Gemisch mit den Nebenprodukten PTA-oxid und [HPTA]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>] als farbloser Feststoff (85 mg) erhalten.

*Reaktionsprodukt:* <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>CN): δ = 4.68 (m, 2H, [HPTA]<sup>+</sup>), 4.19 (m, 1H, PTA=O), 4.07 (d, 2H, [HPTA]<sup>+</sup>), 3.79 (d, 1H, PTA=O), 3.10 (s, br., H<sub>2</sub>O), 1.99 (s, CH<sub>3</sub>CN), 1.97 (qi, CHD<sub>2</sub>CN); <sup>11</sup>B-NMR (128.38 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>CN): δ = -17.1 (s, 3B, [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>Cl]<sup>2-</sup>), -18.0 (s, 12B, [B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>); <sup>19</sup>F-NMR (376.50 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>CN): δ = 151.9 (s, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), -264.8 (m, 1.3B, [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>Cl]<sup>2-</sup>), -267.0 (m, 0.8B, [B<sub>12</sub>F<sub>11</sub>Cl]<sup>2-</sup>), -269.5 (m, 12B, [B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.98 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>CN): δ = -13.3 (s, 1P, PTA=O), -89.9 (s, 3P, [HPTA]<sup>+</sup>); ESI-MS (positiv Modus): m/z = 115 ([C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>PN<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 158 ([HPTA]<sup>+</sup>), 196 ([C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>PN<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup>), 511 ([Au(PTA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

PTA:  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.29$  (s,  $\text{CDCl}_3$ ), 4.61 (s, 1H, PTA), 4.72 (m, 0.03H), 4.06 (d, 1H,  $^1J_{\text{HH}} = 10$  Hz, PTA) 3.68 (q, 0.09H,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 2.64 (s. br.,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.22 (t, 0.15H,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz,  $\text{Et}_2\text{O}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -102.2$  (s).

PTA=O:  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta =$ , 4.20 (m, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 67$  Hz,  $^1J_{\text{HH}} = 13$  Hz), 3.79 (d,  $^1J_{\text{HH}} = 10$  Hz), 2.15 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ )  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -14.5$  (s).

#### 6.2.2.4.4 Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$

##### 1. Ansatz

In einem ersten Ansatz wurde  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (172 mg, 0.27 mmol) mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  überführt. Das Eluat wurde dann am Rotationsverdampfer auf ca. 5 mL eingengt und in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Triphenylphosphan (525 mg, 2.00 mmol, 7.4 Äq) und Acetonitril (40 mL) als Lösungsmittel wurden hinzugefügt. Die Elektroden (Goldblech als Anode, Platindraht als Kathode) wurden anschließend in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 3.5 V angelegt. Dabei war eine Gasentwicklung an der Kathode, aber keine Feststoffbildung an der Anode zu beobachten. Die Elektrolyse wurde nach drei Stunden beendet, und die noch immer klare Lösung wurde über Nacht in dem offenen Reaktionsgefäß belassen. Aufgrund des isothermen Verdampfens des Lösungsmittels bildete sich in dieser Zeit eine sehr geringe Menge eines farblosen, amorphen Feststoffes, der allerdings nicht zu isolieren war. Das Lösungsmittel wurde daraufhin am Rotationsverdampfer entfernt. Der daraus resultierende farblose Rückstand wurde in eine Glasfritte überführt und mit 60 mL *n*-Hexan sowie 100 mL Diethylether gewaschen. Der verbliebene Filterkuchen wurde in ca. 50 mL Acetonitril gelöst und zur Kristallisation für eine Woche in einem offenen Gefäß belassen. Dabei fiel das Reaktionsprodukt jedoch erneut amorph aus, weshalb es zum Herauslösen aus dem Gefäß erneut in 100 mL Acetonitril aufgenommen wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der erhaltene farblose Feststoff spektroskopisch untersucht. Zur Kristallisation wurde ein kleiner Teil des Reaktionsproduktes in einen Doppelschlenkkolben mit integrierter Glasfritte überführt und Acetonitril als Lösungsmittel aufkondensiert. Durch Kühlung der gegenüberliegenden Seite des Kolbens

wurde das Lösungsmittel via Diffusion langsam entzogen. Auf diese Weise wurden farblose Einkristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Wie sich zeigte, handelt es sich bei den Einkristallen jedoch nicht um das gewünschte Produkt, sondern um das Phosphoniumsalz des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions.  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  wurde in einem Gemisch (100 mg) mit  $[\text{HPPH}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  und Triphenylphosphanoxid als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.64$  (m, 12.7H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.56 (m, 8H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.50 (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.34 (m, br., 4H,  $\text{PPh}_3$ ), 4.13 (s, br. 2.5H,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 3.00 (m, 0.2H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ), 1.24 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 0.4H,  $\text{Et}_2\text{O}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -12.6$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 42.6$  (s, 0.03P,  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 39.9 (s, 1P,  $\text{OPPh}_3$ ), 6.6 (s, br., 1P,  $[\text{HPPH}_3]^+$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3057$  (w), 2978 (vw), 2351 (m), 1580 (m), 1483 (m), 1445 (s), 1316 (m), 1167 (m), 1118 (s), 1024 (vs), 996 (s), 938 (s), 886 (s), 743 (s), 726 (vs), 688 (vs), 608 (w), 535 (vs), 510 (vs), 486 (vs), 448 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3154$  (vw), 3065 (s), 2385 (m), 1591 (m), 1186 (w), 1169 (w), 1028 (m), 1004 (vs), 891 (w), 965 (w), 619 (w), 300 (s), 255 (w), 200 (m), 125 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv-Modus):  $m/z = 263$  ( $[\text{HPPH}_3]^+$ ), 301 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ), 342 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ), 383 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ), 579 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ), 722 ( $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 857 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ ).

## 2. Ansatz

In einem zweiten Ansatz wurde  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (173 mg, 0.27 mmol) mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  überführt. Das Eluat wurde dann am Rotationsverdampfer auf ca. 5 mL eingeeengt und in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Triphenylphosphan (534 mg, 2.04 mmol, 7.6 Äq) und Acetonitril (40 mL) als Lösungsmittel wurden hinzugefügt. Die Elektroden (Goldblech als Anode, Platindraht als Kathode) wurden anschließend in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 4.0 V angelegt, wobei eine initiale Stromstärke von 3.7 mA bestimmt werden konnte. Wie im vorherigen Ansatz war dabei eine deutliche Gasentwicklung an der Kathode, aber keine Feststoffbildung an der Anode zu beobachten. Mit der Intention die Produktausbeute zu erhöhen wurde die Reaktionsdauer auf ca. 21 Stunden verlängert. Die Elektrolyse wurde schließlich beendet, als keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Nachdem das Reaktionsgefäß zwei Tage offen belassen worden war und keine

Einkristallbildung beobachtet werden konnte, wurde das übrige Lösungsmittel des Reaktionsgemisches am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene farblose Rückstand wurde mit *n*-Hexan (ca. 25 mL) und Diethylether (ca. 50 mL) gewaschen und spektroskopisch untersucht. Zur Erhaltung von Einkristallen wurde ein kleiner Teil des Reaktionsproduktes in Acetonitril gelöst und das Lösungsmittel durch Diffusion langsam wieder entzogen. Bei dem Reaktionsprodukt handelte es sich ausschließlich um ein Gemisch aus dem Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid und der freien Säure des  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  Anions, welches als farbloser Feststoff der Zusammensetzung  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (375 mg, 0.17 mmol, 63 %) erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.72$  (m, 1H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.58 (m, 4H,  $\text{OPPh}_3$ ), 4.48 (s, br. 0.5H,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -12.6$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 37.1$  (s, 1P,  $\text{OPPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3058$  (w), 2972 (vw), 2351 (m), 1588 (m), 1485 (m), 1437 (s), 1313 (m), 1165 (w), 1121 (s), 1024 (vs, br.), 997 (s), 935 (s), 887 (w), 850 (w), 749 (s), 726 (vs), 692 (vs), 608 (w), 534 (vs), 471 (s), 444 (s), 413 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3181$  (vw), 3151 (vw), 3065 (s), 2996 (vw), 2965 (vw), 1591 (s), 1176 (m, br.), 1127 (w), 1100 (w), 1024 (m), 1004 (vs), 729 (vw), 691 (m), 619 (m), 300 (s), 258 (m), 187 (w), 128 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv-Modus):  $m/z = 301$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ), 342 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ), 383 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ), 579 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ), 857 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ ).

### 3. Ansatz

In einem dritten Ansatz wurde  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (181 mg, 0.29 mmol) mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  überführt. Das Eluat wurde dann am Rotationsverdampfer auf ca. 5 mL eingengt und in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Triphenylphosphan (529 mg, 2.02 mmol, 7.0 Äq) und Acetonitril (40 mL) als Lösungsmittel wurden hinzugefügt. Die Elektroden (Goldblech als Anode, Platindraht als Kathode) wurden anschließend in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 16.3 V angelegt, wobei eine initiale Stromstärke von 40.0 mA bestimmt werden konnte. Im Vergleich zu den vorherigen Ansätzen war eine deutlich stärkere Gasentwicklung an der Kathode, aber nach wie vor keine Feststoffbildung an der Anode zu beobachten. Nach 25 Minuten stieg die Stromstärke leicht auf 44.0 mA an und eine Gelbfärbung der Reaktionslösung im oberen Drittel des Gefäßes war zu erkennen. Nach

einer Stunde wurde die Reaktion kurzzeitig unterbrochen um den pH-Wert der Lösung zu überprüfen. Dieser befand sich mit einem Wert von eins noch immer im stark sauren Bereich, weshalb die Reaktion fortgeführt wurde. Dabei konnte die sehr leichte Bildung eines orange-braunen Feststoffes beobachtet werden. Nach sechs Stunden wurde die Reaktion schließlich beendet. Das Reaktionsgefäß wurde für die eventuelle Bildung von Einkristallen über Nacht offen belassen. Jedoch konnte weder eine Kristallisation noch eine weitere Niederschlagsbildung beobachtet werden. Daher wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene, beige-braune Rückstand wurde mit *n*-Hexan (ca. 50 mL) und Diethylether (ca. 100 mL) gewaschen und spektroskopisch untersucht. Zur Erhaltung von Einkristallen wurden wenige Milligramm des Reaktionsproduktes in ca. 10 mL Acetonitril gelöst und für mehrere Tage in einem offenen Gefäß belassen.  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  wurde in einem Gemisch (435 mg) mit dem Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid erhalten.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.66$  (m, 12H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.55 (m, 7.8H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.50 (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.37 (m, 4H,  $\text{PPh}_3$ ), 4.07 (s, br. 2.5H,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 3.00 (m, 0.2H), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ), 1.24 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz);  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -12.6$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 42.6$  (s, 0.01P,  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 36.4 (s, 0.02P), 33.8 (s, 0.02P), 32.1 (s, 1P,  $\text{OPPh}_3$ ), 27.5 (s, br., 0.2P), 17.5 (s, 0.003P); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3051$  (m), 2343 (m), 1588 (m), 1478 (m), 1433 (s), 1309 (m), 1186 (w), 1162 (w), 1120 (s), 1097 (s), 1069 (m), 1028 (s), 883 (w), 846 (w), 743 (s), 725 (s), 692 (vs), 608 (w), 540 (vs), 506 (vs), 447 (s), 420 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3175$  (vw), 3150 (vw), 3065 (s), 3013 (vw), 2958 (vw), 1588 (s), 1488 (vw), 1440 (vw), 1189 (m), 1162 (m), 1120 (vw), 1100 (m), 1028 (s), 1001 (vs), 688 (w), 623 (w), 303 (m), 259 (m), 197 (vw), 128 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv-Modus):  $m/z = 278$  ( $[\text{OPPh}_3]^+$ ), 301 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ), 579 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ), 722 ( $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 857 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ ).

**6.2.2.4.5 Synthese von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$** 

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  (317 mg, 0.27 mmol) wurde mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  überführt. Das Eluat wurde dann am Rotationsverdampfer auf ca. 5 mL eingengt und in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Triphenylphosphan (530 mg, 2.02 mmol, 7.5 Äq) und Acetonitril (40 mL) als Lösungsmittel wurden hinzugefügt. Die Elektroden (Goldblech als Anode, Platindraht als Kathode) wurden anschließend in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 16.3 V angelegt, wobei eine initiale Stromstärke von 38.6 mA gemessen werden konnte. Es war unmittelbar sowohl eine Gasentwicklung an der Kathode als auch die Bildung eines leicht gelblichen, voluminösen Feststoffes an der Anode zu beobachten. Die Elektrolyse wurde über Nacht fortgeführt und schließlich nach 20 Stunden beendet. In der Zeit war die Stromstärke auf 12.6 mA gesunken, und die ursprünglich farblose Lösung hatte sich im oberen Drittel des Gefäßes gelb verfärbt. Das Reaktionsgefäß wurde einen Tag offen stehen gelassen, bevor der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit *n*-Hexan und Diethylether (je ca. 100 mL) gewaschen wurde. Das gelbe Filtrat wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der dabei erhaltene gelbe Rückstand wurde ebenfalls mit *n*-Hexan (ca. 25 mL) und Diethylether (ca. 100 mL) gewaschen. Beide Reaktionsprodukte wurden daraufhin getrennt voneinander mittels NMR-, IR- und Ramanspektroskopie sowie Massenspektrometrie untersucht. Zur Erhaltung von Einkristallen zur Kristallstrukturuntersuchung wurde jeweils wenige Milligramm der Feststoffe in ca. 10 mL Acetonitril gelöst und für mehrere Tage in einem offenen Gefäß belassen. Durch isothermes Verdampfen des Lösungsmittels wurden jeweils Einkristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  wurde in einem Gemisch (141 mg) mit dem Triphenylphosphoniumsalz als leicht gelblicher Feststoff erhalten, welcher während der Elektrolyse ausgefallen war. Der gelbe Rückstand aus dem Filtrat erwies sich als Gemisch aus dem Nebenprodukt Triphenylphosphanoxid und der freien Säure des  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  Anions, welches in der stöchiometrischen Zusammensetzung  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$  (362 mg) erhalten wurde.

$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ :  $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 297 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.66$  (m, 0.2H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.55 (m, 0.1H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.43 (m, 1H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.37 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.29 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 2.14 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.99 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.38 MHz, 297 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -12.7$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR (161.98 MHz, 297 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta =$

26.0 (s, 1P,  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 7.0 (s, br., 21P,  $[\text{HPPh}_3]^+$ );  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 333 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.67$  (m, 0.4H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.55 (m, 0.3H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.39 (m, br., 5H,  $\text{PPh}_3$ ), 2.02 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.99 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz, 333 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -12.7$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.98 MHz, 333 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 25.7$  (s, 1P,  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 1.8 (s, br., 21P,  $[\text{HPPh}_3]^+$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3054$  (w), 2330 (vw), 1581 (vw), 1478 (m), 1434 (s), 1327 (w), 1310 (m), 1183 (m), 1159 (w), 1093 (s), 1025 (m), 995 (s), 979 (s), 922 (m), 846 (m), 739 (s), 689 (vs), 619 (w), 502 (vs), 438 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3167$  (vw), 3140 (w), 3058 (s), 3006 (vw), 2989 (vw), 2952 (vw), 1591 (vs), 1437 (w), 1337 (vw), 1310 (vw), 1186 (m), 1159 (m), 1100 (m), 1032 (s), 1004 (vs), 922 (vw), 709 (w), 695 (w), 619 (w), 540 (vw), 262 (m), 224 (m), 194 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv-Modus):  $m/z = 263$   $[\text{HPPh}_3]^+$ , 587, 722 ( $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ).

*Rückstand aus der Reaktionslösung:*  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.67$  (m, 32H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.55 (m, 22H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.42 (m, 3H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.34 (m, 2H,  $\text{PPh}_3$ ), 3.46 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 3.01 (m, 3H), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ), 1.26 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz), 1.16 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{Et}_2\text{O}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -12.7$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 36.4$  (s, 0.02P), 27.7 (s, 1P,  $\text{OPPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3061$  (w), 2967 (vw) 2350 (m), 1591 (w), 1482 (m), 1433 (s), 1396 (w), 1330 (w), 1309 (m), 1230 (w), 1162 (m), 1117 (s), 1069 (m), 1025 (m), 997 (s), 980 (s), 928 (m), 850 (w), 750 (m), 726 (s), 692 (vs), 537 (vs), 502 (s), 444 (s), 417 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3185$  (vw), 3147 (vw), 3065 (vs), 3013 (vw), 2992 (vw), 2965 (vw), 1595 (s), 1488 (vw), 1444 (vw), 1186 (m), 1162 (m), 1124 (w), 1100 (w), 1031 (s), 1001 (vs), 725 (vw), 688 (m), 619 (m), 303 (vw), 255 (m), 193 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv-Modus):  $m/z = 278$  ( $[\text{OPPh}_3]^+$ ), 301 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ), 342 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ), 383 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ), 579 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ), 721 ( $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 857 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ ).

#### 6.2.2.4.6 Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$

##### 1. Ansatz

$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  (903 mg, 0.53 mmol) wurde mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  überführt. Das Eluat wurde dann am Rotationsverdampfer auf ca. 5 mL eingengt und in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Triphenylphosphan (535 mg, 2.04 mmol, 3.8 Äq) und Acetonitril (40 mL) als Lösungsmittel wurden hinzugefügt. Die Elektroden (Goldblech als Anode, Platindraht als Kathode) wurden anschließend in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 16.3 V angelegt. Dabei war neben einer Gasentwicklung an der Kathode auch die sofortige Bildung eines farblosen, voluminösen Feststoffes an der Anode zu beobachten. Die Reaktion wurde nach 18 Stunden beendet, der farblose Feststoff abfiltriert und mit *n*-Hexan und Diethylether (je ca. 100 mL) gewaschen. Das gelbliche Filtrat wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der dabei erhaltene gelbe Rückstand wurde ebenfalls mit *n*-Hexan (100 mL) und Diethylether (250 mL) gewaschen. Beide Feststoffe wurden getrennt voneinander mittels NMR-, IR- und Ramanspektroskopie sowie Massenspektrometrie untersucht. Zur Erhaltung von Einkristallen wurden wenige Milligramm der Reaktionsprodukte in ca. 10 mL Acetonitril gelöst und für mehrere Tage in einem offenen Gefäß belassen. Durch isothermes Verdampfen des Lösungsmittels wurden jeweils Einkristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  wurde in einem Gemisch (450 mg) mit Triphenylphosphanoxid und der freien Säure des Anions als farbloser Feststoff erhalten.  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  (512 mg, 0.15 mmol, 30 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ :  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 297 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.67$  (m, 1H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.53 (m, 2H,  $\text{OPPh}_3$ ), 3.45 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 0.08H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 2.61 (s, br., 1H,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ), 1.15 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 0.1H,  $\text{Et}_2\text{O}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz, 297 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -16.0$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.98 MHz, 297 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 36.5$  (s, 0.04P), 29.2 (s, 0.08P,  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ), 28.7 (s, 1P,  $\text{OPPh}_3$ ), 2.3 (s, br., 21P,  $[\text{HPPH}_3]^+$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3051$  (w), 2344 (w), 1581 (w), 1478 (m), 1432 (s), 1325 (w), 1306 (m), 1184 (m), 1157 (w), 1096 (s), 1073 (vw), 1023 (w), 1001 (m), 928 (s), 868 (w), 837 (w), 741 (vs), 695 (vs), 623 (w), 539 (m), 508 (vs), 440 (m), 424 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3055$  (s), 2356 (m), 1855(m), 1196 (w), 1165 (w), 1100 (m), 1031 (m) 1591 (vs), 1437 (w), 1337 (vw), 1310 (vw), 1186 (m), 1159(m), 1100 (m), 1032 (s), 1001 (vs), 886 (w), 688 (w), 615 (w), 264 (w), 195 (w), 146 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS

(positiv-Modus):  $m/z = 278$  ( $[\text{OPPh}_3]^+$ ),  $301$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ),  $579$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ),  $722$  ( $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ).

$[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ :  $^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 297 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.65$  (m, 1H,  $\text{OPPh}_3$ ),  $7.56$  (m, 0.8H,  $\text{OPPh}_3$ ),  $4.32$  (s, br., 0.2H,  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $3.45$  (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 0.04H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ),  $3.01$  (m, 0.03H),  $2.10$  (s, 0.01H),  $1.99$  (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $1.97$  (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ ),  $1.25$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 0.05H),  $1.15$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 0.07H,  $\text{Et}_2\text{O}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz, 297 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -16.0$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (161.98 MHz, 297 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 36.5$  (s, 0.05P),  $33.0$  (s, 0.08P,  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ),  $20.8$  (s, 0.01P),  $-0.6$  (s, br., 0.2P); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3055$  (w),  $2975$  (vw),  $2360$  (m),  $1589$  (w),  $1482$  (m),  $1440$  (s),  $1398$  (w),  $1333$  (vw),  $1310$  (m),  $1230$  (m),  $1161$  (m),  $1119$  (s),  $1066$  (s),  $1028$  (s),  $924$  (s),  $886$  (m),  $852$  (m),  $749$  (s),  $726$  (vs),  $692$  (vs),  $611$  (w),  $535$  (vs),  $504$  (vs),  $447$  (s),  $417$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3061$  (s),  $2354$  (m),  $1591$  (s),  $1440$  (w),  $1189$  (m),  $1169$  (m),  $1127$  (w),  $1096$  (w),  $1032$  (m),  $1004$  (vs),  $932$  (vw),  $884$  (w),  $733$  (vw),  $692$  (m),  $623$  (m),  $255$  (m),  $197$  (w),  $149$  (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv-Modus):  $m/z = 278$  ( $[\text{OPPh}_3]^+$ ),  $301$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ),  $383$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ),  $538$ ,  $579$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ),  $857$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ ).

## 2. Ansatz

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  (959 mg, 0.54 mmol) wurde in ca. 50 mL VE-Wasser suspendiert und mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$  überführt. Da sich ein Rückstand auf dem Austauschharz absetzte, der nicht durch die Zugabe weiteren Wassers aufgelöst werden konnte, wurde dieser mit wenigen Millilitern Aceton herausgelöst. Das Eluat wurde dann am Rotationsverdampfer auf ca. 5 mL eingengt, wobei eine dunkelbraune, trübe Lösung entstand, die in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) überführt wurde. Triphenylphosphan (540 mg, 2.06 mmol, 3.8 Äq) und Acetonitril (40 mL) als Lösungsmittel wurden hinzugefügt, wobei das Ausfallen eines farblosen Feststoffes beobachtet werden konnte. Die Elektroden (Goldblech als Anode, Platindraht als Kathode) wurden anschließend in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 16.3 V angelegt. Dabei war das leichte Auflösen des farblosen Feststoffes sowie die Bildung eines neuen, beigefarbenen Feststoffes an der Anode zu beobachten. Die Reaktion wurde nach 15 Stunden beendet, der Feststoff abfiltriert und mit *n*-Hexan und Diethylether (je ca. 50 mL) gewaschen. Das Reaktionsprodukt wurde mittels NMR-, IR- und Ramanspektroskopie sowie Massenspektrometrie untersucht. Zur Erhaltung von

Einkristallen wurden wenige Milligramm des Feststoffes in ca. 10 mL Acetonitril gelöst und für mehrere Tage in einem offenen Gefäß belassen. Durch isothermes Verdampfen des Lösungsmittels wurden Einkristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Es wurde ausschließlich ein Gemisch (631 mg) aus der freien Säure des  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$  Anions und Triphenylphosphanoxid als beigefarbener Feststoff erhalten. Aus einer Lösung erhaltene Einkristalle besaßen die stöchiometrische Zusammensetzung  $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ .

$^1\text{H}$ -NMR (600.26 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.73$  (m, 1H,  $\text{OPPh}_3$ ), 7.61 (m, 4H,  $\text{OPPh}_3$ ), 3.90 (s, br., 0.5H,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.99 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.97 ( $\text{CHD}_2\text{CN}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (192.59 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -16.0$  (s,  $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242.99 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 37.1$  (s, br.,  $\text{OPPh}_3$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3057$  (w), 2348 (w), 1587 (m), 1483 (m), 1431 (vs), 1326 (w), 1309 (m), 1163 (m), 1121 (s), 1094 (s), 1063 (s), 1028 (s), 997 (s), 938 (s), 931 (vs), 847 (m), 757 (s), 722 (vs), 688 (vs), 538 (vs), 503 (vs), 444 (s), 417 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 3060$  (s), 1594 (s), 1184 (m), 1160 (m), 1125 (w), 1097 (w), 1028 (s), 1000 (vs), 687 (m), 618 (m), 261 (m), 143 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv Modus):  $m/z = 301$  ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)]^+$ ), 383 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ), 579 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_2]^+$ ), 661, 857 ( $[\text{Na}(\text{OPPh}_3)_3]^+$ ).

### 6.2.2.5 „Ligandenfreie“ Synthese von Gruppe 11 Metallsalzen des $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ Anions

#### 6.2.2.5.1 Synthese von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (325 mg, 0.51 mmol) wurde mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  überführt. Das Eluat wurde dann am Rotationsverdampfer auf ca. 5 mL eingengt und in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Acetonitril (40 mL) wurde als Lösungsmittel hinzugefügt. Die Elektroden (Kupferblech als Anode, Platindraht als Kathode) wurden anschließend in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 3.0 V angelegt. Die Reaktion wurde nach ca. drei Stunden beendet. Das Lösungsmittel des noch immer klaren und farblosen Reaktionsgemisches wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt, wobei ein voluminöser, farbloser Rückstand verbleibt. Dieser wiederum färbte sich an der Luft sehr schnell grün, was als Hinweis auf Kupfer gedeutet werden kann. Zur Erhaltung von Einkristallen für einer röntgenographische Untersuchung wurde ein kleiner Teil des Reaktionsproduktes in

Acetonitril (10 mL) gelöst und für mehrere Tage in einem offenen Gefäß belassen.  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (Ausbeute nicht bestimmt) wurde als farbloser Feststoff erhalten, der NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

$^1\text{H}$ -NMR (600.26 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.16$  (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.99 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (192.59 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -12.0$  (s, 1B,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{OH})]^{2-}$ ),  $-12.7$  (s, 12B,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ).

#### 6.2.2.5.2 Synthese von $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (163 mg, 0.26 mmol) wurde mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  überführt. Das Eluat wurde dann am Rotationsverdampfer auf ca. 5 mL eingengt und in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Acetonitril (40 mL) wurde als Lösungsmittel hinzugefügt. Die Elektroden (Silberdraht als Anode, Platindraht als Kathode) wurden anschließend in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 3.5 V angelegt. Dabei war zunächst eine leichte Gasentwicklung an der Kathode zu beobachten, jedoch keine Feststoffbildung an der Anode. Nach ca. 15 Minuten ließ die Gasentwicklung langsam nach und es bildete sich ein schwarzer Feststoff an der Kathodenoberfläche. Die Reaktion wurde nach 1.5 Stunden beendet und zur eventuellen Bildung von Einkristallen via isothermes Verdampfen des Lösungsmittels über Nacht offen belassen. Anschließend wurde der ausgefallene, schwarze Feststoff abfiltriert, wobei ein farbloses und klares Filtrat erhalten wurde. Zur Untersuchung des schwarzen Feststoffes wurde zunächst geprüft, ob es sich dabei um Silber(I)-oxid handelt, indem dieser zunächst mit konzentrierter Salzsäure und anschließend mit Ammoniak behandelt wurde. Da ein erneutes Ansäuern des dabei erhaltenen Filtrates mit konzentrierter HCl nicht zum Ausfallen von Silber(I)-chlorid führte, handelte es sich bei dem schwarzen Feststoff nicht um Silber(I)-oxid. Das anschließende Versetzen des Feststoffes mit konzentrierter Salpetersäure führte schließlich zu dessen vollständigen Auflösen, woraus geschlussfolgert werden konnte, dass es sich um elementares Silber handelte. Das klare Filtrat, das beim Abfiltrieren des schwarzen Feststoffes erhalten worden war, wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Dabei wurde ein zunächst farbloser Rückstand erhalten, der bereits nach kurzer Zeit eine gräuliche Farbe annahm.  $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  wurde in einem Gemisch (100 mg) mit der eingesetzten, freien Säure des *closo*-Dodekaborates als grauer

Feststoff erhalten, der mittels NMR-, IR- und Ramanspektroskopie sowie Massenspektrometrie untersucht wurde.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 5.44$  (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.99 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.97 (qi,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.38 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -12.7$  (s, 12B,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3585$  (w), 3057(w), 2360 (m), 1478 (s), 1433 (vs), 1306 (m), 1181 (w), 1160 (m), 1091 (s), 1026 (vs), 997 (vs), 893 (w), 847 (w), 743 (vs), 692 (vs), 533 (vs), 497 (vs), 434 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman (10 mW, 100 Scans):  $\tilde{\nu} = 2936$  (m), 1073 (vw), 303 (vs), 221 (w), 132 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv Modus):  $m/z = 107$  und 109 ( $\text{Ag}^+$ ), 148 und 150 ( $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ), 301, 381, 538.

### 6.2.2.5.3 Versuch der Synthese von $[\text{Au}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  (186 mg, 0.29 mmol) wurde mittels sauren Ionentauschers (Amberlyst 15 in  $\text{H}^+$  Form,  $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1$  cm) in die freie Säure  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  überführt. Das Eluat wurde dann am Rotationsverdampfer auf ca. 5 mL eingengt und in ein Polypropylengefäß (Tic Tac® Dose) gegeben. Acetonitril (40 mL) wurde als Lösungsmittel hinzugefügt. Die Elektroden (Goldblech als Anode, Platindraht als Kathode) wurden anschließend in die Lösung getaucht und mittels Potentiostaten eine elektrische Spannung von 16.3 V angelegt. Dabei war zunächst eine starke Gasentwicklung an der Kathode zu beobachten. Diese verringerte sich im Laufe der ersten Minuten, versiegte jedoch nicht vollständig. Darüber hinaus war die Bildung eines gelblichen Feststoffes zu beobachten, der von der Anode ausgehend auf den Gefäßboden sank. Die Elektrolyse wurde nach zwei Stunden beendet und der gelbe Feststoff abfiltriert und spektroskopisch untersucht. Alle Versuche, Einkristalle für eine Strukturuntersuchung zu erhalten, schlugen fehl.  $[\text{Au}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$  wurde in einem Gemisch (154 mg) mit Oxidationsprodukten des Lösungsmittels Acetonitril sowie mit der freien Säure des *closo*-Dodekaborates und Borsäure als gelber Feststoff erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (600.26 MHz, 298 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 4.38$  (s, 0.02H), 4.18 (s, 0.01H), 4.04 (s, 0.09H), 3.01 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 0.6H), 2.67 (m, 0.05H), 2.56 (s, 0.19H), 2.30 (m, 0.02H), 2.05 (s, 0.2H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 2.03 (s, 0.06H), 1.96 (s, 2.17H), 1.23 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 1H);  $^{11}\text{B-NMR}$  (192.59 Hz, 298 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 19.5$  (s, 0.5B,  $\text{B}(\text{OH})_3$ ), -12.9 (s, 12B,  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ), -18.1 (s, 0.06B); IR (Diamant ATR):  $\tilde{\nu} = 3242$  (w), 3054 (w), 2974 (vw), 2356 (m), 1695 (w), 1589 (w), 1478 (m), 1432 (s), 1329 (vw), 1306 (w), 1192 (vw), 1157 (vw), 1119 (m), 1028 (vs), 1001 (s), 932 (s), 852 (m), 745 (m), 722 (s), 695 (vs), 531 (vs), 504 (vs), 443

(s), 413 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; ESI-MS (positiv Modus):  $m/z = 242, 279$  ( $[\text{Au}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ), 301 ( $[\text{Au}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{HCOO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ ), 381, 557, 579.

## 6.2.2.6 Synthese von Salzen aromatischer Radikalkationen

### 6.2.2.6.1 Versuch der Synthese von $[\text{Fa}]_2[\text{PF}_6]$

Zuvor am Vakuum getrocknetes Fluoranthren (Fa) wurde zusammen mit  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  wahlweise in einer Elektrolysezelle in V- oder H-Form vorgelegt. Getrocknetes Dichlormethan (ca. 4 – 10 ml) wurde als Lösungsmittel aufkondensiert. Die Elektrolysezelle wurde in einen Temperierbecher eingebracht, der wiederum mit einem Kryostaten verbunden war. Anschließend wurden die Platinelektroden mit einem Galvanostaten verbunden und ein konstanter elektrischer Strom angelegt. Die jeweiligen Konzentrationen der Reagenzien sowie die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchsansätze sind in **Tabelle 13** aufgeführt.  $[\text{Fa}]_2[\text{PF}_6]$  wurde stets als schwarzbrauner bis rot-violetter polykristalliner Feststoff erhalten.

**Tabelle 13** Übersicht über die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Syntheseversuche zum  $[\text{Fa}]_2[\text{PF}_6]$ .

Zelle	Konzentration Fa [mM]	Konzentration $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ [mM]	$I_{\text{angel.}}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$U_{\text{gem.}}$ [V]	Dauer [Std.]	Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]
V	10	20	200	5 – 6	3	-20
H	10	20	200	13	96	-27
H	20	60	200	10	10	-27
H	20	60	200	10 – 13	96	-30
V	20	60	200	5 – 10	72	-40
H	40	65	200	13	216	-50

### 6.2.2.6.2 Synthese von $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Zuvor am Vakuum getrocknetes Pyren (Pyr) wurde zusammen mit  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  in einer Elektrolysezelle in V-Form vorgelegt. Getrocknetes Dichlormethan (ca. 10 ml) wurde als Lösungsmittel aufkondensiert. Die Elektrolysezelle wurde in einen Temperierbecher eingebracht und auf ca. 0 °C gekühlt. Anschließend wurden die Platinelektroden mit einem Galvanostaten verbunden und ein konstanter elektrischer Strom angelegt. Die jeweiligen Konzentrationen der Reagenzien sowie die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchsansätze sind in **Tabelle 14** aufgeführt.  $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde schwarzer polykristalliner Feststoff im Gemisch mit molekularem Pyren und  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  oder als schwarze Nadeln erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, 293 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.45 - 7.67$  (m, 1H, Pyren), 5.37 (s,  $\text{CHDCl}_2$ ), 3.15 (m, 2H,  $[\text{NBu}_4]^+$ ), 1.64 (m, 2H,  $[\text{NBu}_4]^+$ ), 1.46 (sx,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $[\text{NBu}_4]^+$ ), 1.05 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $[\text{NBu}_4]^+$ ), 0.13 (s, 0.6H, Schliff fett);  $^{19}\text{F-NMR}$  (376.46 MHz, 293 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -72.5$  (d,  $^1J_{\text{PF}} = 718.0$  Hz, 6F,  $[\text{PF}_6^-]$ ),  $-83.8$  (d,  $^1J_{\text{PF}} = 972.4$  Hz, 1.7F),  $-151.8$  (m, 0.8F);  $^{31}\text{P-NMR}$  (161.98 MHz, 298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 144.5$  (sx,  $^1J_{\text{PF}} = 718.0$  Hz,  $[\text{PF}_6^-]$ ); Elementaranalyse von dem Gemisch aus  $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , molekularem Pyren und  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ : 69.47 % C, 6.88 % H, 1.72 % N.

**Tabelle 14** Übersicht über die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Syntheserversuche zum  $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot \text{Pyr}_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ .

Konzentration Pyr [mM]	Konzentration $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ [mM]	$I_{\text{angel.}}$ [ $\mu\text{A}$ ]	Dauer [Std.]	Temperatur [°C]	Produkt
20	40	250	2	0	polykristallin
30	60	250	2	0	polykristallin
34	61	200	2	0	Einkristalle

## 7 Anhang

### 7.1 IR-Spektren

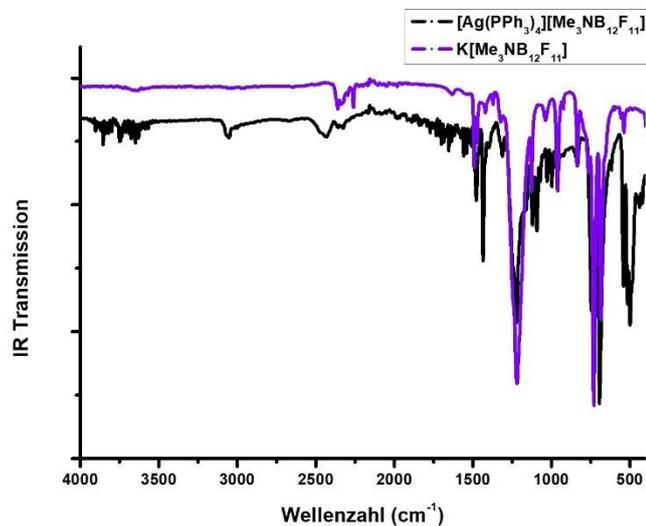


Abbildung 151 IR-Spektren (Diamant ATR) von [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>F<sub>11</sub>] und K[Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>F<sub>11</sub>].

### 7.2 TGA/DSC

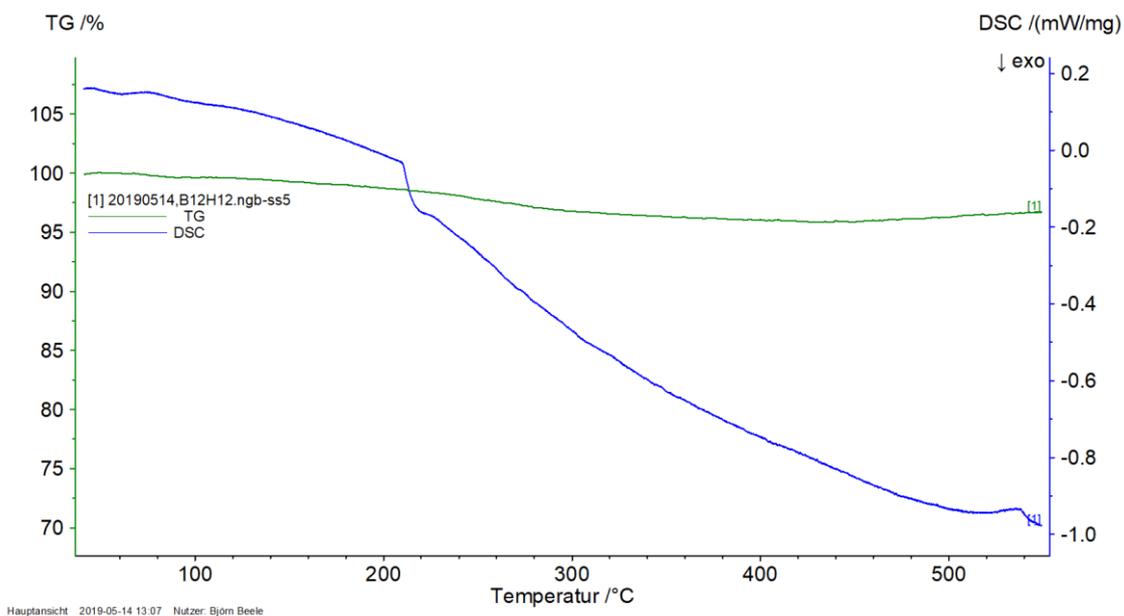


Abbildung 152 TGA-Kurve (grün) und DSC-Kurve (blau) (Scan Rate 4 K/min) von K<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>].

### 7.3 Massenspektren

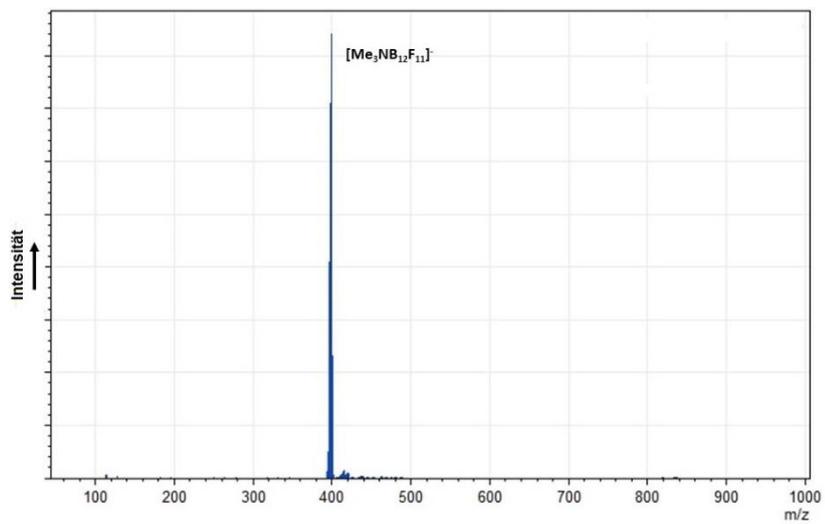


Abbildung 153 ESI-Massenspektrum (negativ Modus) von  $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .

## 7.4 Kristallstrukturdaten

### 7.4.1 [Ag( $\eta^2$ -Acenaphthen)][Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>]

**Tabelle 15** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Ag( $\eta^2$ -Acenaphthen)][Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>].

Probenkürzel	BW23
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> AgB <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> N
Molmasse	838.84
Temperatur (in K)	150(1)
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (in Å)	11.6524(6)
<i>b</i> (in Å)	18.2149(9)
<i>c</i> (in Å)	28.0167(16)
$\alpha$ (in °)	90
$\beta$ (in °)	90
$\gamma$ (in °)	90
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	5946.5(5)
<i>Z</i>	8
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.874
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	1.682
F(000)	3264.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.8 × 0.13 × 0.12
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	4.396 bis 52
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Gemessene Reflexe	26898
Unabhängige Reflexe	5826 [ $R_{\text{int}} = 0.0265$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0198$ ]
Daten/Beschränkungen/Parameter	5826/0/364
Anpassungsgüte $F^2$	1.063
Finaler <i>R</i> Wert [ $I \geq 2s(I)$ ]	$R_1 = 0.0240$ , $wR_2 = 0.0605$
Finaler <i>R</i> Wert [alle Daten]	$R_1 = 0.0290$ , $wR_2 = 0.0626$
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.75/-0.65

7.4.2 [Ag( $\eta^1$ -Mesitylen)][Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>]Tabelle 16 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Ag( $\eta^1$ -Mesitylen)][Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>].

Probenkürzel	BW37
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> AgB <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> N
Molmasse	806.84
Temperatur (in K)	150.00(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> (in Å)	9.2852(6)
<i>b</i> (in Å)	30.766(2)
<i>c</i> (in Å)	10.1831(7)
$\alpha$ (in °)	90
$\beta$ (in °)	93.975(6)
$\gamma$ (in °)	90
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	2902.0(3)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.847
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	1.719
F(000)	1576.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.14 × 0.13 × 0.09
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	5.134 bis 53.994
Indexbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -38 ≤ <i>k</i> ≤ 38, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Gemessene Reflexe	15345
Unabhängige Reflexe	6202 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0320, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0462]
Daten/Beschränkungen/Parameter	6202/0/340
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.106
Finaler <i>R</i> Wert [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0401, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0770
Finaler <i>R</i> Wert [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0517, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0803
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.51/-0.58

7.4.3 [Ag(Pyridin)<sub>4</sub>][Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>]Tabelle 17 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Ag(Pyridin)<sub>4</sub>][Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>].

Probenkürzel	bw25
Summenformel	C <sub>21.33</sub> H <sub>27.33</sub> AgB <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> N <sub>4.74</sub>
Molmasse	977.67
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> (in Å)	13.9243(3)
<i>b</i> (in Å)	11.3502(2)
<i>c</i> (in Å)	25.9610(5)
$\alpha$ (in °)	90.00
$\beta$ (in °)	93.2781(19)
$\gamma$ (in °)	90.00
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	4096.25(15)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.585
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	1.236
F(000)	1930.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.16 × 0.1 × 0.1
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	3.92 bis 52
Indexbereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Gemessene Reflexe	20109
Unabhängige Reflexe	7999 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0263, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0323]
Daten/Beschränkungen/Parameter	7999/36/580
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.071
Finaler <i>R</i> Wert [ <i>I</i> ≥ 2 <i>s</i> ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0491, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1326
Finaler <i>R</i> Wert [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0648, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1417
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	1.22/-0.54

7.4.4 [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]·2PPh<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>CNTabelle 18 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]·2PPh<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>CN.

Probenkürzel	acremt033
Summenformel	C <sub>152</sub> H <sub>144</sub> B <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> P <sub>8</sub>
Molmasse	2531.64
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> (in Å)	28.6012(11)
<i>b</i> (in Å)	12.7352(4)
<i>c</i> (in Å)	38.0186(15)
α (in °)	90
β (in °)	106.402(4)
γ (in °)	90
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	13284.4(9)
Z	4
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	12.656
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.471
F(000)	5295.6
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.21 × 0.12 × 0.11
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Bereich der Datenmessung (in °)	5.14 bis 52
Indexbereich	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 35, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -50 ≤ <i>l</i> ≤ 51
Gemessene Reflexe	37443
Unabhängige Reflexe	13054 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0251, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0381]
Daten/Beschränkungen/Parameter	13054/0/764
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.056
Finaler <i>R</i> Wert [ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0400, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0973
Finaler <i>R</i> Wert [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0517, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1046
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.78/-0.42

7.4.5 [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]**Tabelle 19** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>].

Probenkürzel	bw51
Summenformel	C <sub>80</sub> H <sub>72</sub> B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub>
Molmasse	1895.49
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> (in Å)	25.4199(18)
<i>b</i> (in Å)	15.8245(10)
<i>c</i> (in Å)	21.9072(13)
$\alpha$ (in °)	90
$\beta$ (in °)	94.429(5)
$\gamma$ (in °)	90
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	8786.0(10)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.433
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.968
F(000)	3848.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.47 × 0.19 × 0.15
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	4.904 bis 53.998
Indexbereich	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Gemessene Reflexe	23658
Unabhängige Reflexe	9420 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0232, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0245]
Daten/Beschränkungen/Parameter	9420/0/516
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.043
Finaler <i>R</i> Wert [ <i>I</i> ≥ 2 <i>s</i> ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0316, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0769
Finaler <i>R</i> Wert [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0399, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0805
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.68/-0.43

7.4.6 [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>]·6CH<sub>3</sub>CNTabelle 20 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>]·6CH<sub>3</sub>CN.

Probenkürzel	acremt039
Summenformel	C <sub>62</sub> H <sub>57</sub> B <sub>6</sub> Br <sub>6</sub> CuN <sub>4</sub> P <sub>3</sub>
Molmasse	1559.00
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (in Å)	10.1019(4)
<i>b</i> (in Å)	18.8350(8)
<i>c</i> (in Å)	18.8967(8)
$\alpha$ (in °)	67.278(4)
$\beta$ (in °)	77.447(3)
$\gamma$ (in °)	83.664(3)
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	3235.7(3)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	15.999
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	4.158
F(000)	1540.5
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.15 × 0.11 × 0.11
Strahlung	Mo K $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	4.7 bis 54
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Gemessene Reflexe	33025
Unabhängige Reflexe	13864 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0384, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0570]
Daten/Beschränkungen/Parameter	13864/0/743
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.040
Finaler <i>R</i> Wert [ <i>I</i> ≥ 2s ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0355, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0744
Finaler <i>R</i> Wert [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0537, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0830
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.78/-0.75

7.4.7 [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>]·2CH<sub>3</sub>CNTabelle 21 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN.

Probenkürzel	acremt044
Summenformel	C <sub>116</sub> H <sub>102.11</sub> B <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>11.9</sub> N <sub>4</sub> P <sub>6</sub>
Molmasse	3504.21
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> (in Å)	10.7471(3)
<i>b</i> (in Å)	16.8794(4)
<i>c</i> (in Å)	34.5816(10)
$\alpha$ (in °)	90
$\beta$ (in °)	96.562(2)
$\gamma$ (in °)	90
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	6232.2(3)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.867
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	3.412
F(000)	3329.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.15 × 0.14 × 0.1
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	4.716 bis 51.998
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -42 ≤ <i>l</i> ≤ 42
Gemessene Reflexe	39911
Unabhängige Reflexe	12242 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0508, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0597]
Daten/Beschränkungen/Parameter	12242/0/688
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.048
Finaler <i>R</i> Wert [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0375, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0632
Finaler <i>R</i> Wert [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0548, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0683
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.65/-0.72

7.4.8 [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>]·2CH<sub>3</sub>CNTabelle 22 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN.

Probenkürzel	exp_3712
Summenformel	C <sub>84</sub> H <sub>78</sub> B <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>12</sub> N <sub>6</sub> P <sub>4</sub>
Molmasse	3075.00
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (in Å)	11.1571(3)
<i>b</i> (in Å)	13.6514(4)
<i>c</i> (in Å)	17.2205(5)
$\alpha$ (in °)	74.462(3)
$\beta$ (in °)	85.307(2)
$\gamma$ (in °)	84.077(2)
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	2509.49(13)
Z	1
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	2.035
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	4.223
F(000)	1438.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.1 × 0.1 × 0.07
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
2 $\theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	4.608 bis 58.97
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	24862
Unabhängige Reflexe	11651 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0261, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0341]
Daten/Beschränkungen/Parameter	11651/0/544
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.054
Finaler <i>R</i> Wert [ <i>I</i> ≥ 2s ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0291, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0670
Finaler <i>R</i> Wert [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0384, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0721
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	1.11/-0.62

7.4.9 [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]Tabelle 23 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>].

Probenkürzel	bw49
Summenformel	C <sub>144</sub> H <sub>132</sub> Ag <sub>2</sub> B <sub>12</sub> P <sub>8</sub>
Molmasse	2455.71
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ (in Å)	13.2972(6)
$b$ (in Å)	14.4137(5)
$c$ (in Å)	18.8908(5)
$\alpha$ (in °)	110.409(3)
$\beta$ (in °)	99.200(3)
$\gamma$ (in °)	91.792(3)
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	3334.9(2)
$Z$	1
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.223
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.438
F(000)	1270.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.16 × 0.13 × 0.09
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	5.204 bis 53.996
Indexbereich	-16 ≤ $h$ ≤ 16, -17 ≤ $k$ ≤ 18, -23 ≤ $l$ ≤ 23
Gemessene Reflexe	34677
Unabhängige Reflexe	14255 [ $R_{\text{int}} = 0.0476$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0595$ ]
Daten/Beschränkungen/Parameter	14255/0/802
Anpassungsgüte $F^2$	1.067
Finaler $R$ Wert [ $I \geq 2s(I)$ ]	$R_1 = 0.0631$ , $wR_2 = 0.1498$
Finaler $R$ Wert [alle Daten]	$R_1 = 0.0898$ , $wR_2 = 0.1613$
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	1.30/-0.85

**7.4.10 [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>]·2PPh<sub>3</sub>****Tabelle 24** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>]·2PPh<sub>3</sub>.

Probenkürzel	bw53
Summenformel	C <sub>180</sub> H <sub>150</sub> Ag <sub>2</sub> B <sub>12</sub> F <sub>12</sub> P <sub>10</sub>
Molmasse	3196.09
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Kubisch
Raumgruppe	$Pa\bar{3}$
$a$ (in Å)	24.9424(3)
$b$ (in Å)	24.9424(3)
$c$ (in Å)	24.9424(3)
$\alpha$ (in °)	90
$\beta$ (in °)	90
$\gamma$ (in °)	90
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	15517.3(6)
$Z$	400.008
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.368
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.425
F(000)	6568.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.15 × 0.13 × 0.12
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	4.62 bis 51.98
Indexbereich	-18 ≤ $h$ ≤ 30, -23 ≤ $k$ ≤ 20, -10 ≤ $l$ ≤ 29
Gemessene Reflexe	15950
Unabhängige Reflexe	5093 [ $R_{\text{int}} = 0.0353$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0384$ ]
Daten/Beschränkungen/Parameter	5093/30/391
Anpassungsgüte $F^2$	1.048
Finaler $R$ Wert [ $I \geq 2s(I)$ ]	$R_1 = 0.0492$ , $wR_2 = 0.1290$
Finaler $R$ Wert [alle Daten]	$R_1 = 0.0691$ , $wR_2 = 0.1390$
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.67/-0.98

7.4.11 [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]·2CH<sub>3</sub>CNTabelle 25 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN.

Probenkürzel	bw52
Summenformel	C <sub>116</sub> H <sub>102</sub> Ag <sub>2</sub> B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> P <sub>6</sub>
Molmasse	2508.69
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (in Å)	10.5611(3)
<i>b</i> (in Å)	16.1733(6)
<i>c</i> (in Å)	34.7996(12)
α (in °)	90
β (in °)	95.707(3)
γ (in °)	90
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	5914.6(3)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.409
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.733
F(000)	2548.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.23 × 0.15 × 0.13
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)
2θ Bereich der Datenmessung (in °)	5.172 bis 53.998
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 44
Gemessene Reflexe	30846
Unabhängige Reflexe	12618 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0321, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0376]
Daten/Beschränkungen/Parameter	12618/18/706
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.237
Finaler <i>R</i> Wert [ <i>I</i> >= 2σ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0502, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0951
Finaler <i>R</i> Wert [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0564, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0970
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.96/-0.80

7.4.12 [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>]·2CH<sub>3</sub>CNTabelle 26 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN.

Probenkürzel	bw58
Summenformel	C <sub>58</sub> H <sub>51</sub> AgB <sub>6</sub> Br <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P <sub>3</sub>
Molmasse	1521.11
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (in Å)	10.5525(2)
<i>b</i> (in Å)	16.3444(4)
<i>c</i> (in Å)	34.6326(7)
$\alpha$ (in °)	90
$\beta$ (in °)	95.454(2)
$\gamma$ (in °)	90
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	5946.2(2)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.699
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	4.491
F(000)	2980.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.11 × 0.1 × 0.09
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	4.728 bis 53.996
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -44 ≤ <i>l</i> ≤ 40
Gemessene Reflexe	35455
Unabhängige Reflexe	12863 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0385, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0479]
Daten/Beschränkungen/Parameter	12863/12/697
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.030
Finaler <i>R</i> Wert [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0320, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0552
Finaler <i>R</i> Wert [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0493, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0587
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.48/-0.54

7.4.13 [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>]·2CH<sub>3</sub>CNTabelle 27 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN.

Probenkürzel	bw57
Summenformel	C <sub>148</sub> H <sub>126</sub> Ag <sub>2</sub> B <sub>12</sub> I <sub>12</sub> N <sub>2</sub> P <sub>8</sub>
Molmasse	4048.52
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ (in Å)	14.0010(6)
$b$ (in Å)	14.2095(5)
$c$ (in Å)	21.0292(8)
$\alpha$ (in °)	106.305(3)
$\beta$ (in °)	108.744(4)
$\gamma$ (in °)	91.447(3)
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	3771.7(3)
$Z$	1
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.782
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	2.849
F(000)	1938.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.18 × 0.04 × 0.04
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	5.792 bis 52
Indexbereich	-17 ≤ $h$ ≤ 16, -17 ≤ $k$ ≤ 17, -23 ≤ $l$ ≤ 25
Gemessene Reflexe	31786
Unabhängige Reflexe	14376 [ $R_{\text{int}} = 0.0362$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0544$ ]
Daten/Beschränkungen/Parameter	14376/0/830
Anpassungsgüte $F^2$	1.012
Finaler $R$ Wert [ $I \geq 2s(I)$ ]	$R_1 = 0.0361$ , $wR_2 = 0.0726$
Finaler $R$ Wert [alle Daten]	$R_1 = 0.0571$ , $wR_2 = 0.0782$
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	1.17/-0.87

7.4.14 [HPPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]Tabelle 28 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [HPPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>].

Probenkürzel	bw55
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>32</sub> B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> P <sub>2</sub>
Molmasse	1081.67
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
$a$ (in Å)	15.0147(12)
$b$ (in Å)	15.0147(12)
$c$ (in Å)	17.9690(14)
$\alpha$ (in °)	90
$\beta$ (in °)	90
$\gamma$ (in °)	120
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	3508.2(6)
$Z$	3
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.536
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.810
F(000)	1626.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.08 × 0.06 × 0.05
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	5.426 bis 58.798
Indexbereich	-17 ≤ $h$ ≤ 8, -19 ≤ $k$ ≤ 18, -15 ≤ $l$ ≤ 24
Gemessene Reflexe	3208
Unabhängige Reflexe	1779 [ $R_{\text{int}} = 0.0322$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0620$ ]
Daten/Beschränkungen/Parameter	1779/0/96
Anpassungsgüte $F^2$	1.023
Finaler $R$ Wert [ $I \geq 2s(I)$ ]	$R_1 = 0.0405$ , $wR_2 = 0.0714$
Finaler $R$ Wert [alle Daten]	$R_1 = 0.0589$ , $wR_2 = 0.0776$
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.60/-0.29

7.4.15[(H<sub>3</sub>O)(OPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]Tabelle 29 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [(H<sub>3</sub>O)(OPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>].

Probenkürzel	bw69_full
Summenformel	C <sub>108</sub> H <sub>96</sub> B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> O <sub>8</sub> P <sub>6</sub>
Molmasse	2262.78
Temperatur (in K)	293(2)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (in Å)	12.7554(4)
<i>b</i> (in Å)	14.8134(4)
<i>c</i> (in Å)	15.7123(5)
$\alpha$ (in °)	79.624(3)
$\beta$ (in °)	81.823(3)
$\gamma$ (in °)	85.471(2)
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	2886.27(15)
Z	1
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.302
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.424
F(000)	1162.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.17 × 0.12 × 0.1
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	5.102 bis 48
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	23320
Unabhängige Reflexe	9043 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0354, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0510]
Daten/Beschränkungen/Parameter	9043/126/682
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.046
Finaler <i>R</i> Wert [ <i>I</i> ≥ 2 <i>s</i> ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0555, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1296
Finaler <i>R</i> Wert [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0888, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1428
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.31/-0.28

**7.4.16 [Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]****Tabelle 30** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>].

Probenkürzel	bw70
Summenformel	C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> Au <sub>2</sub> B <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub> P <sub>4</sub>
Molmasse	1998.09
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}$
$a$ (in Å)	14.0658(7)
$b$ (in Å)	14.0658(7)
$c$ (in Å)	11.1977(7)
$\alpha$ (in °)	90
$\beta$ (in °)	90
$\gamma$ (in °)	120
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	1918.6(2)
$Z$	100.002
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.729
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	4.364
F(000)	974.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.1 × 0.1 × 0.07
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	4.942 bis 59.076
Indexbereich	-19 ≤ $h$ ≤ 17, -17 ≤ $k$ ≤ 19, -15 ≤ $l$ ≤ 14
Gemessene Reflexe	5837
Unabhängige Reflexe	2958 [ $R_{\text{int}} = 0.0237$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0329$ ]
Daten/Beschränkungen/Parameter	2958/0/154
Anpassungsgüte $F^2$	1.082
Finaler $R$ Wert [ $I \geq 2s(I)$ ]	$R_1 = 0.0248$ , $wR_2 = 0.0572$
Finaler $R$ Wert [alle Daten]	$R_1 = 0.0292$ , $wR_2 = 0.0592$
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.83/-0.59

7.4.17[(H<sub>3</sub>O)(OPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>]Tabelle 31 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [(H<sub>3</sub>O)(OPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>].

Probenkürzel	bw72b
Summenformel	C <sub>108</sub> H <sub>96</sub> B <sub>12</sub> Br <sub>12</sub> O <sub>8</sub> P <sub>6</sub>
Molmasse	2796.30
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ (in Å)	12.6638(2)
$b$ (in Å)	14.8064(3)
$c$ (in Å)	15.8258(3)
$\alpha$ (in °)	79.885(2)
$\beta$ (in °)	81.742(2)
$\gamma$ (in °)	85.465(2)
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	2886.59(10)
$Z$	1
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.609
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	4.299
F(000)	1378.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.16 × 0.13 × 0.09
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	5.12 bis 52
Indexbereich	-15 ≤ $h$ ≤ 15, -18 ≤ $k$ ≤ 18, -19 ≤ $l$ ≤ 19
Gemessene Reflexe	26966
Unabhängige Reflexe	11340 [ $R_{\text{int}} = 0.0331$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0516$ ]
Daten/Beschränkungen/Parameter	11340/0/665
Anpassungsgüte $F^2$	1.039
Finaler $R$ Wert [ $I \geq 2s(I)$ ]	$R_1 = 0.0348$ , $wR_2 = 0.0660$
Finaler $R$ Wert [alle Daten]	$R_1 = 0.0602$ , $wR_2 = 0.0719$
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.77/-0.70

**7.4.18[Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>]****Tabelle 32** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Br<sub>12</sub>].

Probenkürzel	bw72a
Summenformel	C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> Au <sub>2</sub> B <sub>12</sub> Br <sub>12</sub> P <sub>4</sub>
Molmasse	2531.65
Temperatur (in K)	293(2)
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}$
$a$ (in Å)	14.4300(14)
$b$ (in Å)	14.4300(14)
$c$ (in Å)	11.4021(10)
$\alpha$ (in °)	90
$\beta$ (in °)	90
$\gamma$ (in °)	120
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	2056.1(4)
$Z$	1
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	2.045
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	9.512
F(000)	1190.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.1 × 0.08 × 0.05
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	4.836 bis 51.938
Indexbereich	-13 ≤ $h$ ≤ 17, -17 ≤ $k$ ≤ 14, -11 ≤ $l$ ≤ 14
Gemessene Reflexe	6740
Unabhängige Reflexe	2634 [ $R_{\text{int}} = 0.0288$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0370$ ]
Daten/Beschränkungen/Parameter	2634/0/154
Anpassungsgüte $F^2$	0.972
Finaler $R$ Wert [ $I \geq 2s(I)$ ]	$R_1 = 0.0232$ , $wR_2 = 0.0385$
Finaler $R$ Wert [alle Daten]	$R_1 = 0.0324$ , $wR_2 = 0.0402$
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.51/-0.66

**7.4.19[(H<sub>3</sub>O)(OPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>] (1. Polymorph)****Tabelle 33** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [(H<sub>3</sub>O)(OPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>] (1. Polymorph).

Probenkürzel	bw73c
Summenformel	C <sub>108</sub> H <sub>96</sub> B <sub>12</sub> I <sub>12</sub> O <sub>8</sub> P <sub>6</sub>
Molmasse	3360.18
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>
<i>a</i> (in Å)	19.7484(4)
<i>b</i> (in Å)	33.8677(4)
<i>c</i> (in Å)	19.3378(3)
$\alpha$ (in °)	90
$\beta$ (in °)	114.496(2)
$\gamma$ (in °)	90
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	11769.6(4)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.896
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	3.292
F(000)	6376.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.1 × 0.08 × 0.08
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	4.796 bis 54
Indexbereich	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -43 ≤ <i>k</i> ≤ 41, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Gemessene Reflexe	32314
Unabhängige Reflexe	20496 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0290, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0511]
Daten/Beschränkungen/Parameter	20496/5/1334
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	0.984
Finaler <i>R</i> Wert [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0305, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0544
Finaler <i>R</i> Wert [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0410, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0572
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.64/-0.49
Flack Parameter	-0.039(12)

**7.4.20[(H<sub>3</sub>O)(OPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>] (2. Polymorph)****Tabelle 34** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [(H<sub>3</sub>O)(OPPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>] (2. Polymorph).

Probenkürzel	bw87a
Summenformel	C <sub>108</sub> H <sub>96</sub> B <sub>12</sub> I <sub>12</sub> O <sub>8</sub> P <sub>6</sub>
Molmasse	3360.18
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (in Å)	12.7631(4)
<i>b</i> (in Å)	15.0721(4)
<i>c</i> (in Å)	16.1196(4)
$\alpha$ (in °)	79.304(2)
$\beta$ (in °)	81.788(2)
$\gamma$ (in °)	85.183(2)
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	3010.49(15)
<i>Z</i>	1
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.853
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	3.217
F(000)	1594.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.1 × 0.08 × 0.07
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
2 $\theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	5.114 bis 59.224
Indexbereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	31272
Unabhängige Reflexe	14184 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0320, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0481]
Daten/Beschränkungen/Parameter	14184/3/670
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.036
Finaler <i>R</i> Wert [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0312, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0556
Finaler <i>R</i> Wert [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0476, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0613
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.83/-0.61

7.4.21 [Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>]Tabelle 35 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>I<sub>12</sub>].

Probenkürzel	bw73a_2
Summenformel	C <sub>108</sub> H <sub>90</sub> Au <sub>2</sub> B <sub>12</sub> I <sub>12</sub> P <sub>6</sub>
Molmasse	3620.07
Temperatur (in K)	293(2)
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
$a$ (in Å)	19.0679(8)
$b$ (in Å)	19.0679(8)
$c$ (in Å)	27.2696(14)
$\alpha$ (in °)	90
$\beta$ (in °)	90
$\gamma$ (in °)	120
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	8586.5(8)
$Z$	3
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	2.100
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	5.926
$F(000)$	5046.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.05 × 0.04 × 0.03
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	5.154 bis 51.994
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 23, -23 \leq k \leq 20, -21 \leq l \leq 33$
Gemessene Reflexe	6599
Unabhängige Reflexe	3766 [ $R_{\text{int}} = 0.0297, R_{\text{sigma}} = 0.0584$ ]
Daten/Beschränkungen/Parameter	3766/0/211
Anpassungsgüte $F^2$	0.982
Finaler $R$ Wert [ $I \geq 2s(I)$ ]	$R_1 = 0.0358, wR_2 = 0.0511$
Finaler $R$ Wert [alle Daten]	$R_1 = 0.0616, wR_2 = 0.0562$
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	0.64/-0.58

7.4.22 [Pyr<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2Pyr·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Tabelle 36 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Pyr<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2Pyr·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Probenkürzel	bw41
Summenformel	C <sub>90</sub> H <sub>59</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>12</sub> P <sub>2</sub>
Molmasse	1572.11
Temperatur (in K)	150.0(10)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (in Å)	14.3652(9)
<i>b</i> (in Å)	16.7147(7)
<i>c</i> (in Å)	16.8891(10)
$\alpha$ (in °)	76.704(4)
$\beta$ (in °)	66.555(6)
$\gamma$ (in °)	69.943(5)
Zellvolumen (in Å <sup>3</sup> )	3474.2(4)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte (in g/cm <sup>3</sup> )	1.503
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.301
F(000)	1610.0
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.18 × 0.08 × 0.06
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
2 $\Theta$ Bereich der Datenmessung (in °)	4.828 bis 54
Indexbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	35188
Unabhängige Reflexe	14959 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0320, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0486]
Daten/Beschränkungen/Parameter	14959/6/1065
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.054
Finaler <i>R</i> Wert [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0559, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1310
Finaler <i>R</i> Wert [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0912, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1457
Größtes Maximum und Minimum (in Å <sup>-3</sup> )	1.00/-0.83

## 8 Abkürzungsverzeichnis

bspw.	beispielsweise
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
Fa	Fluoranthren
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
Naph	Naphthalin
NMR	nuclear magnetic resonance
OPPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphanoxid
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphan
Ph	Phenyl
PTA	1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan
PTA=O	1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan-7-oxid
Pyr	Pyren
TBA	Tetra- <i>n</i> -butyl-ammonium
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TGA	Thermogravimetrische Analyse
z.B.	zum Beispiel

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Beispielhafte elektrochemische Zellen einer Elektrolyse (A) und eines galvanischen Elements (Daniell-Element, B).....	10
Abbildung 2 Schematische Darstellung von <i>outer-sphere</i> (links) und <i>inner-sphere</i> Prozessen (rechts) bei Redoxreaktionen in heterogener Phase. Modifiziert entnommen aus Referenz <sup>[50]</sup> .....	16
Abbildung 3 Schematische Darstellung der Veränderung des Fermi-Niveaus der metallischen Elektroden bei Veränderung des elektrischen Potentials und die daraus folgenden Prozesse. Modifiziert entnommen aus Referenz <sup>[50]</sup> . ....	19
Abbildung 4 Änderung der freien Enthalpie eines Faraday'schen Prozesses als Funktion der Reaktionskoordinate bei Gleichgewichtspotential. Modifiziert entnommen aus Referenz <sup>[50]</sup> .....	20
Abbildung 5 Änderung der freien Enthalpie eines Faraday'schen Prozesses als Funktion der Reaktionskoordinate bei Positivierung (A) bzw. Negativierung (B) des Elektrodenpotentials im Vergleich zum Gleichgewicht. Modifiziert entnommen aus Referenz <sup>[50]</sup> .....	20
Abbildung 6 Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle mit Drei-Elektroden Anordnung: WE = Arbeitselektrode, CE = Referenz- oder Gegenelektrode, AE = Hilfselektrode, V = Voltmeter, i = Amperemeter. Modifiziert entnommen aus Referenz <sup>[50]</sup> .....	24
Abbildung 7 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Ag( $\eta^2$ -Acenaphthen)][Me <sub>3</sub> NB <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> ]. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.....	32
Abbildung 8 Ausschnitt aus der polymeren Kristallstruktur von [Ag( $\eta^2$ -Acenaphthen)][Me <sub>3</sub> NB <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> ]. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.....	33
Abbildung 9 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Ag( $\eta^1$ -Mesitylen)][Me <sub>3</sub> NB <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub> ]. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.....	34

Abbildung 10	Ausschnitt aus der polymeren Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\eta^1\text{-Mesitylen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. ....	35
Abbildung 11	$^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Ag}(\eta^1\text{-Mesitylen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ . ....	36
Abbildung 12	$^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (128.38 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Ag}(\eta^1\text{-Mesitylen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ . ....	36
Abbildung 13	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnung des $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4]^+$ Kations ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. ....	38
Abbildung 14	Visualisierung der Fehlordnung im $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4]^+$ Kation. Farbcode: Violette Atome haben eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 100 %, blaue Atome von 74 % (bilden ein $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4]^+$ Kation) und rote Atome von 26 % (bilden ein $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_3]^+$ Kation) ....	39
Abbildung 15	$^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ . ....	40
Abbildung 16	$^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 189.59 K, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von „ $[\text{PhCO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ “ ....	44
Abbildung 17	$^1\text{H}$ , $^1\text{H}$ -COSY-NMR Spektrum (400.13 MHz, 189.59 K, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von „ $[\text{PhCO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ “ ....	44
Abbildung 18	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (100.61 MHz, 189.59 K, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von „ $[\text{PhCO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ “ ....	45
Abbildung 19	$^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR Spektrum (400.13 MHz/100.61 MHz, 189.59 K, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von „ $[\text{PhCO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ “ ....	46
Abbildung 20	IR-Spektrum (Diamant ATR) von „ $[\text{PhCO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ “ ....	47
Abbildung 21	$^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ . ....	50
Abbildung 22	$^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (128.38 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ . ....	51
Abbildung 23	$^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum (376.50 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ . ....	51

Abbildung 24 ESI-Massenspektrum (positiv Modus) von $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ . .....	52
Abbildung 25 ESI-Massenspektrum (negativ Modus) von $\text{Ag}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ . .....	53
Abbildung 26 Erste Variante einer elektrochemischen Zelle in V-Form zum Arbeiten unter inerten Bedingungen. ....	55
Abbildung 27 Verschiedene Varianten von elektrochemischen Zellen in V- und H- Form mit integrierter Glasfritte zum Arbeiten unter inerten Bedingungen.....	56
Abbildung 28 "Elektrochemische Zelle" zum Arbeiten an sauerstoffhaltiger Atmosphäre.....	56
Abbildung 29 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnungen des $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ Anions, des endständigen C Atoms des Acetonitrilliganden sowie eines Phenylringes des freien Triphenylphosphanmoleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt. ....	59
Abbildung 30 Koordinationsumgebung des Kupfer(I)-kations in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.....	61
Abbildung 31 $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 293 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) Spektrum von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . ....	62
Abbildung 32 $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (161.97 MHz, 293 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . ....	63
Abbildung 33 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (A) und $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (B) (128.37 MHz, 293 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . ....	64
Abbildung 34 IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (20 mW, 100 Scans) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70\text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt. ....	65
Abbildung 35 DSC Kurve (blau) und TGA Kurve (grün) (Scan Rate 4 K/min) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . ....	67
Abbildung 36 Konnektivität der Atome in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ . Die Fehlordnung des Kupferatoms (Besetzungswahrscheinlichkeit 33 %), die Fehlordnung der Fluoratome des $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ Anions sowie das fehlgeordnete freie	

Triphenylphosphanmolekül sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.....	68
Abbildung 37 $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 293 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ .....	69
Abbildung 38 $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (161.97 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ .....	70
Abbildung 39 $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (128.37 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) (A) und $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum (376.50 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) (B) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ .....	71
Abbildung 40 IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (20 mW, 100 Scans) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70\text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.....	72
Abbildung 41 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Die Fehlordnung eines Chloratoms des $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.....	73
Abbildung 42 $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (600.26 MHz, 293K, $\text{DMSO-}d_6$ ) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .....	75
Abbildung 43 $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (242.99 MHz, 293 K, $\text{DMSO-}d_6$ ) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .....	76
Abbildung 44 $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (192.59 MHz, 293 K, $\text{DMSO-}d_6$ ) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .....	77
Abbildung 45 IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (20 mW, 100 Scans) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70\text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.....	78
Abbildung 46 DSC Kurve (blau) und TGA Kurve (grün) (Scan Rate 4 K/min) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .....	80
Abbildung 47 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.....	81

Abbildung 48	$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (600.26 MHz, 293 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ .	83
Abbildung 49	$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (400.13 MHz, 293 K, $\text{DMSO-}d_6$ ) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ nach mehrmonatiger Lagerung.	83
Abbildung 50	$^{31}\text{P-NMR}$ Spektrum (161.98 MHz, 293 K, $\text{DMSO-}d_6$ ) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})][\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ nach mehrmonatiger Lagerung.	84
Abbildung 51	$^{11}\text{B-NMR}$ Spektrum (128.38 MHz, 293 K, $\text{DMSO-}d_6$ ) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ nach mehrmonatiger Lagerung.	85
Abbildung 52	IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (20 mW, 100 Scans) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70\text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.	86
Abbildung 53	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnung des $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ Anions ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt.	87
Abbildung 54	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.	89
Abbildung 55	$^1\text{H-NMR}$ Spektren (400.13 MHz, 293 K, $\text{DMSO-}d_6$ ) von den verschieden farbigen Reaktionsprodukten der Synthese des $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ( $y = 1, 2$ ): (A) farbloser Feststoff, (B) grau-brauner Feststoff und (C) grüner Feststoff.	91
Abbildung 56	$^{31}\text{P-NMR}$ Spektren (161.98 MHz, 293 K, $\text{DMSO-}d_6$ ) von den verschieden farbigen Reaktionsprodukten der Synthese des $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (mit $y = 1, 2$ ): (A) farbloser Feststoff, (B) grau-brauner Feststoff und (C) grüner Feststoff.	92
Abbildung 57	$^{11}\text{B-NMR}$ Spektrum (128.38 MHz, 293 K, $\text{DMSO-}d_6$ ) von dem farblosen Reaktionsprodukt bei der Synthese des $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (mit $y = 1, 2$ ).	93
Abbildung 58	IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (20 mW, 100 Scans) von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (mit $y = 1, 2$ ). Das	

Ramanspektrum zeigt bei ca. $70\text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt. ....	94
Abbildung 59 Darstellung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ : Reaktionsgefäß (A) zu Beginn der Reaktion, (B) nach Beendigung der Reaktion.....	98
Abbildung 60 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. ....	98
Abbildung 61 $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (600.26 MHz, 293 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . ....	99
Abbildung 62 $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 293 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . ....	100
Abbildung 63 IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70\text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.....	101
Abbildung 64 ESI-MS Spektrum (positiv Modus) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ .....	102
Abbildung 65 DSC Kurve (blau) und TGA Kurve (grün) (Scan Rate 4K/min) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . ....	103
Abbildung 66 $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .....	105
Abbildung 67 $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .....	106
Abbildung 68 $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (128.37 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .....	107
Abbildung 69 $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum (376.50 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ .....	107
Abbildung 70 IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70\text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.....	108
Abbildung 71 ESI-MS Spektrum (positiv Modus) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ . ....	109
Abbildung 72 ESI-MS Spektrum (negativ Modus) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ . ...	110
Abbildung 73 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %	

dargestellt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnungen der Fluoratome des $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ Anions sowie des freien Triphenylphosphanmoleküls sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. ....	111
Abbildung 74 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ im Stäbchenmodell, mit Blick entlang der $C_3$ - und $C_5$ -Drehachsen.....	112
Abbildung 75 $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ . ....	113
Abbildung 76 $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ . ....	114
Abbildung 77 IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70 \text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt. ....	115
Abbildung 78 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnung des freien Acetonitrilmoleküls ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. ....	116
Abbildung 79 $^1\text{H}$ -NMR Spektren (A: 600.26 MHz bzw. B: 400.13 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von A: $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (erster Reaktionsansatz) und B: $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ ( $y = 0 - 4$ ) (zweiter Reaktionsansatz).....	118
Abbildung 80 $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren (161.98 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von A: $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (erster Reaktionsansatz) und B: $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ ( $y = 0 - 4$ ) (zweiter Reaktionsansatz). ....	119
Abbildung 81 IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von A: $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (erstes Reaktionsprodukt) und B: $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ ( $y = 0 - 4$ ) (zweites Reaktionsprodukt). Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70 \text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.....	121
Abbildung 82 DSC Kurve (blau) und TGA Kurve (grün) (Scan Rate 4K/min) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . ....	123

Abbildung 83	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnung des freien Acetonitrilmoleküls ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.....	125
Abbildung 84	$^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, $\text{DMSO-}d_6$ ) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . .....	126
Abbildung 85	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 298 K, $\text{DMSO-}d_6$ ) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . .....	127
Abbildung 86	IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70 \text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.....	128
Abbildung 87	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. ....	129
Abbildung 88	$^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, $\text{DMSO-}d_6$ ) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (erstes Reaktionsprodukt). .....	131
Abbildung 89	$^{31}\text{P}$ -NMR Spektren (161.98 MHz, 298 K, $\text{DMSO-}d_6$ ) von A: $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_{4-y}(\text{CH}_3\text{CN})_y]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ ( $y = 0 - 4$ ) (erstes Reaktionsprodukt) und B: $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (zweites Reaktionsprodukt). .....	132
Abbildung 90	IR (Diamant ATR) und Ramanspektren von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70 \text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.....	133
Abbildung 91	ESI-MS Spektrum (negativ Modus) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (erstes Reaktionsprodukt). .....	134
Abbildung 92	$^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des Reaktionsproduktes des Syntheserversuchs von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_y]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ( $y = 0 - 3$ ). .....	139
Abbildung 93	$^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (242.99 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des Reaktionsproduktes des Syntheserversuches von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_y]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ( $y = 0 - 3$ ). .....	141

Abbildung 94 $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum (128.38 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von dem Reaktionsprodukt des Syntheseversuches von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_y]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ( $y = 0 - 3$ ).....	142
Abbildung 95 Quantenchemisch für die Gasphase (0 K) optimierte Strukturen von A: $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ (PBE0/def2-TZVPP), B: $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (PBE0/def2-TZVPP) und C: $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$ (B3LYP/SDD). ....	143
Abbildung 96 IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von dem Reaktionsprodukt des Syntheseversuches von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_y]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ( $y = 0 - 3$ ). Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70\text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.....	144
Abbildung 97 ESI-Massenspektrum (positiv Modus) von dem Reaktionsprodukt des Syntheseversuches von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_y]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ( $y = 0 - 3$ ).....	145
Abbildung 98 Reaktionslösung des Versuchs der Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ bei A: Reaktionsbeginn und B: nach Reaktionsende.....	146
Abbildung 99 $^1\text{H}$ -NMR Spektren (400.13 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von A: Reaktionsprodukt des Syntheseversuchs von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ und B: durch Aufreinigung isoliertes Nebenprodukt. ....	146
Abbildung 100 $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ .....	148
Abbildung 101 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (A) und $^{31}\text{P}$ -NMR (B) Spektren (298K, 161.98 Hz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ .....	149
Abbildung 102 IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70\text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.....	150
Abbildung 103 ESI-MS Spektrum (positiv Modus) von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ .....	151
Abbildung 104 $^1\text{H}$ -NMR Spektren (400.13 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von A: dem Reaktionsprodukt des Syntheseversuches von $[\text{Au}(\text{PTA})_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ , B: $\text{PTA}=\text{O}$ und C: PTA (aufgenommen in $\text{CDCl}_3$ ).....	153
Abbildung 105 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (161.98 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von A: dem Reaktionsprodukt des Syntheseversuches von $[\text{Au}(\text{PTA})_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ , B: $\text{PTA}=\text{O}$ und C: PTA (aufgenommen in $\text{CDCl}_3$ ).....	154
Abbildung 106 ESI-Massenspektrum (positiv Modus) des Reaktionsproduktes des Syntheseversuches von $[\text{Au}(\text{PTA})_2]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ .....	155

Abbildung 107 Für die Gasphase (0 K) optimierte Strukturen (PBE0/def2-TZVPP) von A: am Phosphoratom protoniertem PTA und B: an einem der Stickstoffatome protoniertem PTA. ....	156
Abbildung 108 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{PPh}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. ....	158
Abbildung 109 $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des ersten Versuchsansatzes zur Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . ....	159
Abbildung 110 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des ersten Versuchsansatzes zur Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . ....	160
Abbildung 111 IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) des ersten Versuchsansatzes zur Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70\text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt. ....	161
Abbildung 112 ESI-Massenspektrum (positiv Modus) des ersten Versuchsansatzes zur Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . ....	162
Abbildung 113 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnung von drei Phenylringen des $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]^+$ Kations sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. ....	163
Abbildung 114 $^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . ....	164
Abbildung 115 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 298K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . ....	165
Abbildung 116 IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70\text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt. ....	166
Abbildung 117 ESI-MS Spektrum (positiv Modus) von $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . ....	166
Abbildung 118 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. ....	168

Abbildung 119 $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz , 298K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des dritten Syntheseversuchs von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .....	169
Abbildung 120 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (A) und $^{31}\text{P}$ -NMR (B) Spektren (161.98 MHz, 298K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des dritten Syntheseversuchs von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .....	170
Abbildung 121 IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) des dritte Versuchsansatzes zur Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70\text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.....	171
Abbildung 122 ESI-MS Spektrum (positiv Modus) des dritten Versuchsansatzes zur Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . ....	172
Abbildung 123 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. ....	174
Abbildung 124 $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 297 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ .....	175
Abbildung 125 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (161.98 MHz, 297 K (unten) bzw. 333 K (oben), $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ .....	176
Abbildung 126 IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70\text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt. ....	178
Abbildung 127 A: 3D Fluoreszenzspektrum von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ mit Anregungswellenlängen von 330 bis 350 nm im Emissionsbereich von 400 bis 600 nm, B: Fluoreszenzspektrum von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ . Aufgenommen von 400 bis 600 nm mit einer Anregungswellenlänge von 345 nm.....	180
Abbildung 128 ESI-MS Spektrum (positiv Modus) von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ . ....	181
Abbildung 129 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. ....	182
Abbildung 130 $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (600.26 MHz, 298K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des Rückstandes aus der Reaktionslösung beim Syntheseversuch von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ ....	183

Abbildung 131 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (242.99 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des Rückstandes aus der Reaktionslösung beim Syntheseversuch von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ .	184
Abbildung 132 ESI-MS Spektrum (positiv Modus) vom Rückstand des Syntheseversuchs von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ .	185
Abbildung 133 Ausgefallenes Reaktionsprodukt nach der Beendigung der Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ .	186
Abbildung 134 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.	187
Abbildung 135 Koordinationsumgebung des Gold(I)-kations in $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit im Stäbchenmodell visualisiert.	188
Abbildung 136 $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ .	189
Abbildung 137 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 298K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ .	190
Abbildung 138 IR- (Diamant ATR) und Ramanspektren (10 mW, 100 Scans) von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . Das Ramanspektrum zeigt bei ca. $70\text{ cm}^{-1}$ ein gerätebedingtes Artefakt (*), welches keine tatsächliche Schwingungsbande darstellt.	191
Abbildung 139 A: 3D Fluoreszenzspektrum von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ mit Anregungswellenlängen von 280 bis 350 nm im Emissionsbereich von 400 bis 600 nm, B: Fluoreszenzspektrum von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . Aufgenommen von 400 bis 600 nm mit einer Anregungswellenlänge von 345 nm.	192
Abbildung 140 ESI-MS Spektrum (positiv Modus) von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ .	193
Abbildung 141 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ vom ersten Versuchsansatz zur Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.	194
Abbildung 142 $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des Rückstandes aus der Reaktionslösung der Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ .	195

Abbildung 143 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (161.98 MHz, 298K, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des Rückstandes aus der Reaktionslösung bei der Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . .....	196
Abbildung 144 ESI-Massenspektrum (positiv Modus) des Rückstandes aus der Reaktionslösung bei der Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . .....	197
Abbildung 145 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ von dem zweiten Versuchsansatz zur Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. ....	198
Abbildung 146 Reaktionsansatz einer Elektrokristallisation bei tiefer Temperatur. ....	207
Abbildung 147 Polykristallines Reaktionsprodukt bei den Syntheseversuchen des $[\text{Fa}]_2[\text{PF}_6]$ . .....	208
Abbildung 148 Elektrokristallisation des Hexafluorophosphatsalzes des Pyrenradikalkations. ....	208
Abbildung 149 Ausschnitt aus der Kristallstruktur des $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert. Die Fehlordnungen eines Pyrenmoleküls sowie eines Lösungsmittelmoleküls sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. ....	209
Abbildung 150 $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400.13 MHz, 298 K, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von dem polykristallinen Reaktionsprodukt der Synthese von $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . .....	210
Abbildung 151 IR-Spektren (Diamant ATR) von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ und $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ . .....	267
Abbildung 152 TGA-Kurve (grün) und DSC-Kurve (blau) (Scan Rate 4 K/min) von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . .....	267
Abbildung 153 ESI-Massenspektrum (negativ Modus) von $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]$ . ....	268

## 10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Geschätzte formale Potentiale von Silber(I)-oxidationsmitteln in verschiedenen Lösungsmitteln. Entnommen aus den Referenzen <sup>[20,23]</sup> .....	4
Tabelle 2	Spezifischer Widerstand $\rho$ einiger ausgewählter Substanzen und Lösungen bei der jeweilig angegebenen Temperatur. Entnommen aus Referenz <sup>[53]</sup> .....	12
Tabelle 3	Elektrochemisches Fenster von Tetra- <i>n</i> -butylammonium Hexafluorophosphat in verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Elektrodenmaterialien. Modifiziert entnommen aus Referenz <sup>[50]</sup> .....	15
Tabelle 4	Oxidationspotentiale von Ferrocen gegen die Standard Kalomelektrode (SCE) in Abhängigkeit von Konzentration und Lösungsmittel bei Verwendung von Platinelektroden. Modifiziert entnommen aus Referenz <sup>[58]</sup> .....	15
Tabelle 5	Ergebnisse der Elementaranalyse des erhaltenen $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ im Vergleich mit theoretischen Berechnungen der Atomgehalte.....	79
Tabelle 6	Übersicht über die erhaltenen Kristallstrukturen der Kupfer(I)-triphenylphosphanadduktsalze der $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ Anionen (mit X = H, F, Cl, Br, I).....	95
Tabelle 7	Ergebnisse der Elementaranalyse des erhaltenen $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ im Vergleich mit theoretischen Berechnungen der Atomgehalte.....	122
Tabelle 8	Übersicht der erhaltenen Kristallstrukturen der Silber(I)-triphenylphosphanadduktsalze der <i>closo</i> -Dodekaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ (mit X = H, F, Cl, Br, I).....	135
Tabelle 9	Übersicht der erhaltenen Kristallstrukturen der Gold(I)-triphenylphosphanadduktsalze der <i>closo</i> -Dodekaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ (mit X = Cl, Br, I).....	200
Tabelle 10	Übersicht über die erhaltenen Kristallstrukturen der Oxonium-triphenylphosphanoxid-adduktsalze der <i>closo</i> -Dodekaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ (mit X = Cl, Br, I).....	201

Tabelle 11 Ergebnisse der Elementaranalyse von $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ im Vergleich mit theoretisch berechneten Atomgehalten. ....	211
Tabelle 12 Resonanzfrequenzen und Standards der mit dem BRUKER Avance 400 und dem BRUKER Avance III 600 Spektrometer vermessenen Kerne.....	223
Tabelle 13 Übersicht über die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Synthesversuche zum $[\text{Fa}]_2[\text{PF}_6]$ . ....	265
Tabelle 14 Übersicht über die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Synthesversuche zum $[\text{Pyr}]_4[\text{PF}_6]_2 \cdot \text{Pyr}_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ .....	266
Tabelle 15 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Ag}(\eta^2\text{-Acenaphthen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ . ....	269
Tabelle 16 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Ag}(\eta^1\text{-Mesitylen})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ . ....	270
Tabelle 17 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ .....	271
Tabelle 18 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]] \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . ....	272
Tabelle 19 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ .....	273
Tabelle 20 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ . ....	274
Tabelle 21 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	275
Tabelle 22 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . ....	276
Tabelle 23 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . ....	277
Tabelle 24 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}] \cdot 2\text{PPh}_3$ . ....	278
Tabelle 25 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . ....	279
Tabelle 26 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	280
Tabelle 27 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	281

Tabelle 28 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{HPPh}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . .....	282
Tabelle 29 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . ..	283
Tabelle 30 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ . .....	284
Tabelle 31 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ . .....	285
Tabelle 32 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ . .....	286
Tabelle 33 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ (1. Polymorph).....	287
Tabelle 34 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(\text{H}_3\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ (2. Polymorph).....	288
Tabelle 35 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ . .....	289
Tabelle 36 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Pyr}_4][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{Pyr} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . .....	290

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] C. Knapp in *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (Ed.: K. P. J. Reedijk), Elsevier, Oxford, **2013**, 651.
- [2] M. R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 331.
- [3] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116.
- [4] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066.
- [5] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927.
- [6] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133.
- [7] T. Jelínek, J. Plešek, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 819.
- [8] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, *15*, 2687.
- [9] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 159.
- [10] D. V. Peryshkov, A. A. Popov, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18393.
- [11] I. Tiritiris, T. Schleid, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, *630*, 1555.
- [12] a) J. Derendorf, M. Kessler, C. Knapp, M. Rühle, C. Schulz, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8671; b) I. Tiritiris, *Dissertation 2003*, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart; c) D. V. Peryshkov, A. A. Popov, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13902; d) C. Knapp, C. Schulz, *Chem. Commun.* **2009**, 4991.
- [13] S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4694.
- [14] H. C. Miller, W. R. Hertler, E. L. Muetterties, W. H. Knoth, N. E. Miller, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1216.
- [15] C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, H. Scherer, C. P. Sindlinger, B. Wegener, *Chemistry* **2014**, *20*, 13783.
- [16] a) J. C. W. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570; b) S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5545; c) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623; d) G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728; e) M. Brookhart, E. Hauptman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4437; f) W. D. Harman, T. Hasegawa, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 453; g) M. G. Hill, W. M. Lamanna, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4687.

- [17] Z. Xie, T. Jelinek, R. Bau, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1907.
- [18] W. Beck, K. Suenkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405.
- [19] D. M. van Seggen, P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10995.
- [20] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [21] M. Hudlický, *Oxidations in organic chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, **1997**.
- [22] J. Iqbal, D. W. A. Sharp, J. M. Winfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 461.
- [23] L. Song, W. C. Trogler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 770.
- [24] N. C. Brown, G. B. Carpenter, N. G. Connelly, J. G. Crossley, A. Martín, A. G. Orpen, A. L. Rieger, P. H. Rieger, G. H. Worth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *32*, 3977.
- [25] N. G. Connelly, T. Einig, G. G. Herbosa, P. M. Hopkins, C. Mealli, A. G. Orpen, G. M. Rosair, F. Viguri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2025.
- [26] D. L. Reger, C. J. Coleman, P. J. McElligott, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, 73.
- [27] a) P. K. Baker, K. Broadley, N. G. Connelly, B. A. Kelly, M. D. Kitchen, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1710; b) B. D. Dombek, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **2002**, *15*, 2397.
- [28] a) A. Sykes, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8252; b) J. Feldman, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5955; c) F. W. B. Einstein, R. H. Jones, X. Zhang, D. Sutton, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1832; d) S. R. Drake, *Polyhedron* **1990**, *9*, 455.
- [29] G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2733.
- [30] S. V. Ivanov, J. A. Davis, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4489.
- [31] A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3543.
- [32] A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3491.
- [33] D. J. Liston, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6643.
- [34] D. J. Liston, C. A. Reed, C. W. Eigenbrot, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2739.
- [35] J.-M. Weibel, A. Blanc, P. Pale, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3149.
- [36] T. Honda, M. Ushiwata, H. Mizutani, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6251.

- [37] P. Schultheiss-Reimann, H. Kunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 62.
- [38] S. Jürs, B. Werschkun, J. Thiem, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 4451.
- [39] a) A. d. Meijere, F. Diederich (Eds.) *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) E.-I. Negishi (Ed.) *Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis*, Wiley-Interscience, New York, NY, **2002**; c) J. Tsuji, *Palladium reagents and catalysts. New perspectives for the 21st century*, Wiley, Chichester, **2004**.
- [40] a) K. Karabelas, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 5286; b) K. Karabelas, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4909; c) K. Karabelas, C. Westerlund, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 3896.
- [41] a) J. H. Gardner, L. Joseph, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 2551; b) E. A. Bickley, J. H. Gardner, *J. Org. Chem.* **1940**, 5, 126; c) J. K. Kochi, M. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1483.
- [42] a) U. Létinois-Halbes, P. Pale, S. Berger, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9185; b) C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422.
- [43] a) A. Hay, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 1275; b) P. Audin, A. Doutheau, L. Ruest, J. Goré, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1981**, Ser. II; c) J. A. Marshall, K. G. Pinney, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7180; d) P. Q. Huang, W. S. Zhou, *Tetrahedron: Asym.* **1991**, 2, 875; e) A. Claesson, C. Sahlberg, K. Luthman, K. Lempert, J. Møller, K. Folkers, N. Yanaihara, C. Yanaihara, *Acta Chem. Scand.* **1979**, 33b, 309.
- [44] a) C. Wei, Z. Li, C.-J. Li, *Org. Lett.* **2003**, 5, 4473; b) Z. Li, C. Wei, L. Chen, R. S. Varma, C.-J. Li, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2443.
- [45] a) H. Ona, M. Sakai, M. Suda, S. Masamune, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 45; b) J. M. Longmire, B. Wang, X. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 5435; c) S.-L. You, X.-L. Hou, L.-X. Dai, B.-X. Cao, J. Sun, *Chem. Commun.* **2000**, 1933; d) C. Loncaric, K. Manabe, S. Kobayashi, *Adv. Synt. Catal.* **2003**, 345, 1187; e) N. S. Josephsohn, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4018.
- [46] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, Wiley, Hoboken, NJ, **2001**.
- [47] a) S. Lee (Ed.) *Encyclopedia of chemical processing*, Taylor & Francis, New York, **2006**; b) L. B. Hunt, *Gold Bull.* **1973**, 6, 16; c) F.-R. Minz, R. Schliebs, *Chemie in unserer Zeit* **1978**, 12, 135; d) M. Bertau, A. Müller, P. Fröhlich, M. Katzberg, *Industrielle anorganische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2013**; e) H. Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.* **1849**, 69, 257; f) M. Schmeisser,

- P. Sartori, *Chem. Ing. Techn.* **1964**, 36, 9; g) M. Balandeh, C. Waldmann, D. Shirazi, A. Gomez, A. Rios, N. Allison, A. Khan, S. Sadeghi, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164, G99-G103.
- [48] M. Binnewies, M. Jäckel, *Allgemeine und anorganische Chemie*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, **2004**.
- [49] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [50] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry. Theory, Practice and Application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**.
- [51] F. C. Strong, *J. Chem. Educ.* **1961**, 38, 98.
- [52] W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.* **2012**, 89, 1208.
- [53] C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2010**.
- [54] a) E. J. Horn, B. R. Rosen, P. S. Baran, *ACS central science* **2016**, 2, 302; b) M. Yan, Y. Kawamata, P. S. Baran, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 13230; c) N. G. Tsierkezos, *J Solution Chem.* **2007**, 36, 289; d) W. E. Geiger, F. Barrière, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1030.
- [55] R. T. Boéré, J. Derendorf, C. Jenne, S. Kacprzak, M. Kessler, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, T. Vent-Schmidt, J. Warneke, S. Weber, *Chemistry* **2014**, 20, 4447.
- [56] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 7484.
- [57] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley, **2009**.
- [58] D. Bao, B. Millare, W. Xia, B. G. Steyer, A. A. Gerasimenko, A. Ferreira, A. Contreras, V. I. Vullev, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 1259.
- [59] A. Sommerfeld, *Naturwissenschaften* **1927**, 15, 825.
- [60] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823.
- [61] P. Cassoux, L. Valade, P. -L. Fabre, *Comp. Coord. Chem. II* **2003**, Vol. 1, 761.
- [62] R. Kaischew, *Chemie Ing. Techn.* **1967**, 39, 554.
- [63] J. W. Gibbs, *Collected Works* **1928**, Vol.1.
- [64] A. Milchev, *Electrocrystallization. Fundamentals of Nucleation and Growth*, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, **2002**.
- [65] M. Volmer, *Z. Elektrochem.* **1929**, 35, 555.

- [66] A. W. M. Volmer, *Z. Phys. Chem* **1926**, 119, 277.
- [67] R. Becker, W. Döring, *Ann. Phys.* **1935**, 416, 719.
- [68] a) R. Kaischew, I. Gutzow, *Electrochim. Acta* **1964**, 9, 1047; b) R. Kaischew, B. Mutaftschiew, *Electrochim. Acta* **1965**, 10, 643.
- [69] a) Y. D. Gamburg, *Russ. J. Electrochem.* **2016**, 52, 832; b) B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2008**, 46, 2647.
- [70] a) A. Bewick, M. Fleischmann, H. R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.* **1962**, 58, 2200; b) M. Fleischmann, H. R. Thirsk, *Electrochim. Acta* **1964**, 9, 757; c) M. Fleischmann, H. R. Thirsk, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Interscience, New York, **1963**.
- [71] P. Bertocco, C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, A. Klein, K. Stirnat, *Chemistry* **2016**, 22, 16032.
- [72] R. J. Wiersema, R. L. Middaugh, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2074.
- [73] O. Volkov, C. Hu, U. Kölle, P. Paetzold, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, 631, 1909.
- [74] A. M. Mebel, K. Najafian, O. P. Charkin, P. von Ragué Schleyer, *J. Molec. Struct.: THEOCHEM* **1999**, 461-462, 187.
- [75] B. Larsson, J. Crawford, R. Weinreich, *Advances in Neutron Capture Therapy*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, **1997**.
- [76] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, 67, 679.
- [77] V. A. Brattsev, J. H. Morris, United States Patent 6143264, **2000**.
- [78] T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1291.
- [79] M. Saleh, D. R. Powell, R. J. Wehmschulte, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10617.
- [80] M. Khan, C. Oldham, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 2714.
- [81] H. P. Fritz, H. Gebauer, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 702.
- [82] H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 305.
- [83] H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich, P. Ecker, R. Artes, U. Schubert, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 498.
- [84] H. P. Fritz, P. Ecker, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3643.
- [85] V. Enkelmann, B. S. Morra, C. Kröhnke, G. Wegner, J. Heinze, *Chem. Phys.* **1982**, 66, 303.
- [86] C. Kröhnke, V. Enkelmann, G. Wegner, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 941.
- [87] K. G. V. Enkelmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, 91, 950.

- [88] a) P. Bertocco, J. Derendorf, C. Jenne, C. Kirsch, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3459; b) M. Wegener, F. Huber, C. Bolli, C. Jenne, S. F. Kirsch, *Chemistry* **2015**, *21*, 1328.
- [89] C. Jenne, B. Wegener, *Z. anorg. allg. Chem.* **2018**, *644*, 1123.
- [90] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751.
- [91] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806.
- [92] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [93] NMR Spektrum von Mesitylen: Chemical Book, [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_108-67-8\\_1HNMR.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_108-67-8_1HNMR.htm), [abgerufen 28.06.2019].
- [94] a) K. Nilsson, Å. Oskarsson, *Acta Cryst. r A Found. Cryst.* **1981**, *37*, C227; b) K. Nilsson, Å. Oskarsson, P.-A. Lund, Q. Shen, J. Weidlein, V. P. Spiridonov, T. G. Strand, *Acta Chem. Scand.* **1982**, *36a*, 605; c) J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 1325.
- [95] G. A. Olah, P. W. Westerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3706.
- [96] F. Seel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1943**, *250*, 331.
- [97] NMR Spektrum von Benzoylchlorid: NMR-Datenbank, [https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) [abgerufen am 01.07.2019].
- [98] IR-Spektrum von Benzoylchlorid, NIST Chemistry WebBOOK, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C98884&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=2#IR-SPEC> [abgerufen am 01.07.2019] (Eds.).
- [99] J. Oomens, J. M. Bakker, B. G. Sartakov, G. Meijer, G. von Helden, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 576.
- [100] E. V. Bukovsky, D. V. Peryshkov, H. Wu, W. Zhou, W. S. Tang, W. M. Jones, V. Stavila, T. J. Udovic, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4369.
- [101] W. R. Hertler, M. S. Raasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3661.
- [102] E. Justus, A. Vöge, D. Gabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 5245.
- [103] D. V. Peryshkov, *Dissertation* **2011**, *Colorado State University*.
- [104] M. Malischewski, D. V. Peryshkov, E. V. Bukovsky, K. Seppelt, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12254.
- [105] M. Altaf, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2567.

- [106] E. L. Muetterties, J. H. Balthis, Y. T. Chia, W. H. Knoth, H. C. Miller, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 444.
- [107] E. A. Malinina, V. V. Drozdova, V. N. Mustyatsa, L. V. Goeva, I. N. Polyakova, N. A. Votnova, K. Y. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2006**, *51*, 1723.
- [108] a) C. A. Tolman, W. C. Seidel, D. H. Gerlach, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2669;  
b) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [109] J. C. Dyason, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, H. L. Klich, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 2003.
- [110] a) F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, *J. Chem. Soc.* **1960**, *0*, 5267-5269; b) P. Karagiannidis, P. Aslanidis, S. Papastefanou, D. Mentzafos, A. Hountas, A. Terzis, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2833; c) L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, A. H. White, P. C. Healy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 125.
- [111] G. A. Bowmaker, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, J. D. Kildea, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 1697.
- [112] K.R. Dixon (Ed.) *Multinuclear NMR (Ed.: J. Mason)*, Plenum Press, New York, **1987**.
- [113] G. A. Olah, C. W. McFarland, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1832.
- [114] S. O. Grim, A. W. Yankowsky, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1236.
- [115] J. Wiersema, R. L. Middaugh, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2074.
- [116] W. L. Smith, *J. Chem. Educ.* **1977**, *54*, 469.
- [117] B. M. Auer, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 224511.
- [118] IR-Spektrum von Wasser: NIST Chemistry WebBOOK, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC> [abgerufen: 29.04.2019].
- [119] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli in *The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules* (Ed.: D. Lin-Vien), Academic Press, San Diego, **2006**, 9.
- [120] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli in *The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules* (Ed.: D. Lin-Vien), Academic Press, San Diego, **2006**, 277.
- [121] D. Lin-Vien (Ed.) *The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*, Academic Press, San Diego, **2006**.

- [122] E.L. Muetterties, R. E. Merrifield, H. C. Miller, W. H. Knoth, Jr., J. R. Downing, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2506.
- [123] D. Sethio, D. Lawson, M. Latévi, H. Hagemann, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 22496.
- [124] E. L. Pace, L. J. Noe, *J. Phys. Chem.* **1968**, *49*, 5317.
- [125] H.-C. Liang, E. Kim, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2209.
- [126] a) P. C. Cross, J. Burnham, P. A. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1134; b) D. M. Carey, G. M. Korenowski, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2669.
- [127] P. Neelakantan, *Proc. Indian Acad. Sci. A* **1964**, *60*, 422.
- [128] J. L. White, R. J. Newhouse, J. Z. Zhang, T. J. Udovic, V. Stavila, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 25725.
- [129] H. -G. Sreny, W. Preetz, H. C. Marsmann, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 189.
- [130] Siedepunkt von Triphenylphosphan: IFA, [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/032270.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/032270.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0) [Zugriff: 29.04.2019].
- [131] N. Jiao, Y. Zhang, L. Liu, J. M. Shreeve, S. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 13341.
- [132] Z. Zhang, Y. Zhang, Z. Li, N. Jiao, L. Liu, S. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *8*, 981.
- [133] T. M. Klapötke, *Chemie der hochenergetischen Materialien*, De Gruyter, Berlin, **2009**.
- [134] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, G. Fischer, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2017**.
- [135] G. E. Maciel, R. V. James, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1650.
- [136] a) W. D. Phillips, H. C. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4496; b) T. Onak, H. Landesman, R. Williams, I. Shapiro, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1533.
- [137] V. N. Plakhotnyk, R. Schmutzler, L. Ernst, Y. V. Kovtun, A. V. Plakhotnyk, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *116*, 41.
- [138] K. J. Castle, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 459.
- [139] A. M. Leiva, L. Rivera, B. Loeb, *Polyhedron* **1991**, *10*, 347.
- [140] P. F. Barron, J. C. Dyason, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 261.

- [141] R. R. Gupta, R. T. Pardasani, H. Landolt, R. Börnstein, W. Martienssen (Ed.)  
*Numerical data and functional relationships in science and technology. New series*,  
Springer, Berlin, **2009**.
- [142] E. Vedejs, G. P. Meier, K. A. J. Snoble, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2823.
- [143] G. E. Maciel, R. V. James, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1650.
- [144] I. Bassanetti, L. Marchiò, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10786.
- [145] F. A. Cotton, R. L. Luck, *Acta Cryst. C* **1989**, *45*, 1222.
- [146] M. Altaf, H. Stoeckli-Evans, *Polyhedron* **2010**, *29*, 701.
- [147] S. W. Ng, *Acta Cryst. E* **2012**, *68*, m1536.
- [148] J. Wen, Y.-H. Jiang, M.-H. Wu, Q.-H. Jin, H.-L. Gong, *Z. Krist., N. Cryst. Struct.*  
**2011**, 226.
- [149] E. C. Alyea, J. Malito, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4294.
- [150] S. M. Socol, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3487.
- [151] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533; b) G. Klopman, *J. Am. Chem.*  
*Soc.* **1968**, *90*, 223.
- [152] J. R. de Laeter, J. K. Böhlke, P. de Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman,  
P. D. P. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 683.
- [153] A. P. Bruins, *J. Chrom. A* **1998**, *794*, 345.
- [154] B. D. Alexander, A. M. Mueting, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1313.
- [155] E. L. Muetterties, C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4114.
- [156] R. Colton, K. L. Harrison, Y. A. Mah, J. C. Traeger, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *231*,  
65.
- [157] C. B. Colburn, W. E. Hill, C. A. McAuliffe, R. V. Parish, *J. C. S. Chem. Comm.*  
**1979**, 218.
- [158] R. V. Parish, J. D. Rush, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *63*, 37.
- [159] A. Zhdanko, M. Ströbele, M. E. Maier, *Chemistry* **2012**, *18*, 14732.
- [160] M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 511.
- [161] L. N. F. Cariati, *Gazz. Chim. Ital.* **1965**, *95*, 201.
- [162] G. H. R. Janda, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34b*, 1078.
- [163] a) T. Maki, K. Ishihara, H. Yamamoto, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1431; b) A. A.  
Semioshkin, P. V. Petrovskii, I. B. Sivaev, E. G. Balandina, V. I. Bregadze, *Russ.*  
*Chem. Bull.* **1996**, *45*, 683; c) I. B. Sivaev, S. Sjöberg, V. I. Bregadze, D. Gabel,  
*Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3451.
- [164] N. S. D.E. Bethell, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 9.

- [165] O. Kühl, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy. A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [166] Y. S. Varshavskii, T. G. Cherkasova, M. R. Gal'ding, V. A. Gindin, I. S. Podkorytov, O. V. Sizova, S. N. Smirnov, A. B. Nikol'skii, *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, *83*, 567.
- [167] A. Kubo, C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 7156.
- [168] G. B. Deacon, J.H.S. Green, *Spect. Acta Part A: Molec. Spect.* **1968**, *24*, 845.
- [169] Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 75.
- [170] J. M. Forward, Z. Assefa, R. J. Staples, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 16.
- [171] Z. Assefa, J. M. Forward, T. A. Grant, R. J. Staples, B. E. Hanson, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 31.
- [172] a) J. Zhu, J.-X. Dai, Q.-F. Zhang, *Acta Cryst. E* **2007**, *63*, o363-o364; b) L. Zheng, T. Baker, C. B. Knobler, J. A. Walker, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3350; c) J. D. Walker, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1793; d) P. D. Robinson, C. C. Hinckley, M. Matusz, P. A. Kibala, *Acta Cryst. C* **1988**, *44*, 619; e) R. J. Majeste, D. Chriss, L. M. Trefonas, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 188; f) M. A. Khan, D. G. Tuck, *J. Cryst. Spect. Res.* **1986**, *16*, 895; g) M. Kersting, C. Friebel, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1988**, *563*, 70; h) P. C. Junk, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **2006**, *46*, 505; i) O. Hiemisch, D. Henschel, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, 622; j) C. Hasselgren, P. A. W. Dean, M. L. Scudder, D. C. Craig, I. G. Dance, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, *12*, 2019; k) A. Hagenbach, U. Abram, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 2303; l) L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, I. J. Scowen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *32*, 597; m) S. Chiang, Y.-Y. Wu, J.-D. Chen, T.-C. Keng, J.-C. Wang, *J. Chin. Chem. Soc.* **1998**, *45*, 761; n) J. M. Burke, M. A. Fox, A. E. Goeta, A. K. Hughes, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2000**, *22*, 2217; o) M. A. I. Bhuiyan, W. R. Hargrove, C. R. Metz, P. S. White, S. C. Sendlinger, *Trans. Met. Chem.* **2015**, *40*, 613.
- [173] T. D. McGrath, A. J. Welch, *Acta Cryst. C* **1997**, *53*, 229.
- [174] N. Bricklebank, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Acta Cryst. C* **1993**, *49*, 1017.
- [175] E. Steger, K. Stopperka, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3023.

- [176] a) K. M. Lo, S. W. Ng, *Acta Cryst. E* **2009**, *65*, 720; b) S. M. Närhi, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen, M. Ahlgren, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3742.
- [177] Z. S. Kozhomuratova, Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, I. V. Drebuschak, N. K. Moroz, D. Y. Naumov, A. I. Smolentsev, E. M. Uskov, V. E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *14*, 2055.
- [178] J.-C. Wang, *Acta Cryst. C* **1996**, *52*, 611.
- [179] R. J. Staples, C. King, M. N. I. Khan, R. E. P. Winpenny, J. P. Fackler Jr., *Acta Cryst. C* **1993**, *49*, 472.
- [180] a) R. J. Less, B. Guan, N. M. Muresan, M. McPartlin, E. Reisner, T. C. Wilson, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5919; b) F. Inagaki, C. Matsumoto, Y. Okada, N. Maruyama, C. Mukai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 818; c) M. Hofer, C. Nevado, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *9*, 1338; d) H. Braunschweig, K. Radacki, R. Shang, *Chemical science* **2015**, *6*, 2989; e) T.'y. V. Baukova, O.'g. G. Ellert, L. G. Kuz'mina, N.'y. V. Dvortsova, D. A. Lemenovskii, A. Z. Rubezhov, *Mendeleev Comm.* **1991**, *1*, 22; f) T. V. Baukova, D. N. Kratsov, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 465; g) S. A. Baer, A. Pöthig, S. M. Bawaked, H. Schmidbaur, F. Kraus, *Z. Naturforsch. B* **2013**, *68*, 1173; h) N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soboroff, P. S. O'Donnel, J. R. Doyle, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2379; i) S. Anderson, D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, F. G. A. Stone, *Organometallics* **1995**, *14*, 3516; j) S. Du, B. E. Hodson, P. Lei, T. D. McGrath, F. G. A. Stone, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6613.
- [181] W. S. Matthews, J. E. Bares, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Drucker, Z. Margolin, R. J. McCallum, G. J. McCollum, N. R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7006.
- [182] K. A. Barakat, T. R. Cundari, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14228.
- [183] V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 323.
- [184] T. M. McCleskey, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1733.
- [185] L. C. Porter, M. N. I. Khan, C. King, J. P. Fackler Jr., *Acta Cryst. C* **1989**, *45*, 947.
- [186] M.-C. Brandys, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4839.
- [187] V. W.-W. Yam, W.-K. Lee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, *14*, 2097.
- [188] C. King, J. C. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2145.
- [189] J. M. Forward, Z. Assefa, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9103.
- [190] C. King, M. N. I. Khan, R. J. Staples, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3236.
- [191] P. G. Jones, *Acta Cryst. B Struct. Sci.* **1980**, *36*, 3105.

- [192] a) P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1031; b) A. Hashimoto, N. Yoshinari, T. Konno, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 749; c) L. J. Guggenberger, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, 271; d) J. L. Davidson, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. H. McIntosh, *Organometallics* **1995**, *14*, 3497; e) F. Olbrich, R. J. Lagow, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 1929.
- [193] A. Hamel, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 877.
- [194] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2002**.
- [195] P. Batail, K. Boubekeur, M. Fourmigué, J.-C. P. Gabriel, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3005.
- [196] Kristallstruktur von [Pyr4][PF6]2·2Pyr·2CH2Cl2: Cambridge Structural Database, CCDC 1869903, 2018.
- [197] L. Rodenburg, M. Floor, A. Lefeber, J. Cornelisse, J. Lugtenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 1.
- [198] NMR Spektrum von Tetra-n-butylammonium Hexafluorophosphat: NMR-Datenbank, [https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) [abgerufen am 25.07.2019].
- [199] CrysAlisPro, Version 39.46, Rigaku Oxford Diffraction **2018**.
- [200] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112.
- [201] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J Appl Cryst.* **2009**, *42*, 339.
- [202] Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany.
- [203] 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, Williams, 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, J. A. Montgomery Jr., 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,  
*Gaussian 16 Rev. A. 03*, Wallingfort, CT, **2016**.
- [204] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [205] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [206] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [207] Chemcraft, *graphical software for visualization of quantum chemistry computations*. <https://www.chemcraftprog.com>.
- [208] E. V. Bukovsky, *Dissertation 2015*, Colorado State University.

## 12 Publikationsliste

### 12.1 Artikel

*Silversalts of the weakly coordinating Anion [Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>]<sup>-</sup>*, C. Jenne, B. Wegener, Z. Anorg. Allg. Chem. **2018**, 644, 1123.

*Synthesis and properties of the weakly coordinating anion [Me<sub>3</sub>NB<sub>12</sub>Cl<sub>11</sub>]<sup>-</sup>*, C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, H. Scherer, C. P. Sindlinger, B. Wegener, *Chemistry* **2014**, 20, 13783.

### 12.2 Kristallstrukturen

Kristallstruktur von [Pyr<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2Pyr·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Cambridge Structural Database, *CCDC 1869903*, **2018**.

Kristallstruktur von [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH]<sub>6</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>]: Cambridge Structural Database, *CCDC 1939462*, **2019**.

### 12.3 Tagungsbeitrag

*Synthese von Silber(I)-salzen schwach koordinierender closo-Dodekaborate*, Vortrag im Rahmen des Borchemiker-Treffens 2016 in Hirschberg-Großsachsen.