

Aktivierung dreiatomiger Moleküle mit
Silyliumionen und die Synthese von
 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$



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 Valentin van Lessen
geboren am 16.10.1988 in Emba

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20200110-090421-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20200110-090421-3>]

DOI: 10.25926/g83v-q711

[<https://doi.org/10.25926/g83v-q711>]

"So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muß sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen das Möglichste getan hat."

Johann Wolfgang von Goethe

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 2016 bis März 2019 unter Anleitung von Prof. Dr. Carsten Jenne am Institut für Anorganische Chemie an der Bergischen Universität Wuppertal angefertigt.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit gebe ich die eidesstattliche Erklärung ab, dass ich die von mir eingereichte Dissertation selbstständig und ohne Benutzung weiterer Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die vorliegende Arbeit wurde nicht in gleicher oder ähnlicher Form als wissenschaftliche Arbeit veröffentlicht. Teile der Arbeit wurden auf Tagungen bereits national und international präsentiert und sind Teil einer wissenschaftlichen Publikation.

Hamburg, den 12. November 2019

Valentin van Lessen

Danksagung

Ich danke allen, die mich bei dieser Arbeit in direkter und indirekter Weise unterstützt haben.

Vor allem danke ich Prof. Dr. Carsten Jenne für die spannenden Themen und die Betreuung während der Anfertigung der Arbeit sowie dafür, dass er immer als Ansprechpartner zur Verfügung stand und mir die Teilnahme an nationalen Tagungen und einer internationalen Konferenz ermöglicht hat.

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Fabian Mohr für die Begutachtung dieser Dissertation bedanken. Zudem möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit beider Arbeitskreise bei Seminaren und chemischen Problemstellungen danken.

PD. Dr. Eduard Bernhardt danke ich für die gute Zusammenarbeit und für die ausgesprochen hervorragende Unterstützung bei allen kristallografischen Fragen.

Bedanken möchte ich mich bei meiner Arbeitskollegin Bianca Wegener für die sehr netten Gespräche und lustigen Momente im Labor sowie außerhalb des Labors bedanken.

Marc Nierstenhöfer möchte ich ebenfalls für die lustige Zusammenarbeit und stetige Gesprächsbereitschaft bei wissenschaftlichen Fragestellungen und den quantenchemischen Beitrag dieser Arbeit bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Forschungspraktikanten Rüdiger Exner und Eike Menzel für die ausgezeichnete Arbeit und die damit erlangten Forschungsergebnisse bedanken.

Sarah Grossmann und Björn Beele möchte ich herzlichst für die Korrektur der Arbeit und für die freudige Zeit im Arbeitskreis danken.

Svenja Werner und Daria Schmidt für die angenehme, lustige Zeit während und außerhalb der Arbeitszeit danken. Zudem danke ich für die sehr gute ausgesprochene wissenschaftliche Zusammenarbeit und rege Diskussionsbereitschaft bei wissenschaftlichen Fragestellungen.

Weiterhin möchte ich mich für die zahlreichen Messungen bei Andreas Siebert (NMR), sowie Ilka Polanz (ESI-MS) und Simone Bettinger (ESI-MS) bedanken.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern der anorganischen Chemie sowie der Metallwerkstatt und dem Abfalllager der Universität Wuppertal. Mein Dank gilt Nils Vogeler, Andrea Bosnjak, Janis Derendorf, Marion Litz, Friedbert Lücker und Deniz Cam.

Zuletzt möchte ich meiner („Schwieger“-)Familie danken, die mich auf diesem langen Weg begleitet hat. Ich danke meiner Frau Janina, dass sie mich stets bei meinem Lebensweg, in allen guten und schlechten Zeiten, auch nach Wuppertal, begleitet hat. Ohne deine und eure Unterstützung wäre diese Arbeit nie möglich gewesen.

Kurzzusammenfassung

Dreiatomige Moleküle wie Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffdisulfid und Schwefeldioxid sind reaktionsträge und für die Umwelt besonders schädliche Verbindungen. Daher ist es von besonderem Interesse, diese Moleküle unter milden Bedingungen zu nutzbaren Verbindungen umzusetzen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten Kohlenstoffdisulfid und Kohlenstoffdioxid mittels wasserstoffverbrückten Silylkationen $[\text{R}_3\text{Si-H-SiR}_3]^+$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$) durch Insertion bei milden Reaktionsbedingungen aktiviert und mit Silanen bzw. einem zweiten Äquivalent des wasserstoffverbrückten Silylkations zu kaum untersuchten trisilylierten Sulfoniumionen $[(\text{R}_3\text{Si})_3\text{S}]^+$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$) umgesetzt werden. Es wurde ein neuer Reaktionsweg entdeckt, der anhand mehrerer Kristallstrukturen der Intermediat-Kationen $[\text{R}_3\text{SiS(H)Me}]^+$ $\text{R} = \text{Et}, \text{'Pr}$ bzw. $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{SMe}]^+$ $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{'Bu}$ und NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Zudem wurde gezeigt, dass das Kohlenstoffatom im CS_2 -Molekül auf dem Reaktionsweg zu trisilylierten Sulfoniumionen vollständig zu Methan reduziert wird. Die experimentell erhaltenen Ergebnisse wurden von quantenchemischen Berechnungen gestützt und erklären die beobachtete starke Verlängerung der Si-S-Bindungen der silylierten Sulfoniumionen. Darüber hinaus wurde ein mehrfacher Austausch der Alkylgruppen untereinander an Silylkationen beobachtet.

Akkumulatoren sind heutzutage aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken und können vielfältig in Form von Akkumulatoren in Handys, Tablets oder MP3-Playern angetroffen werden. Da sowohl die physikalischen als auch chemischen Grenzen der Akkumulatoren nahezu erreicht sind, sollte im zweiten Teil der Arbeit das vollständig cyanisierte *closo*-Dodekaborat synthetisiert und untersucht werden. Die bis dato erste erfolgreiche Synthese erfolgte ausgehend von den halogenierten Alkalimetallsalzen der Form $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}; \text{X} = \text{I}, \text{Br}$) mittels UV-Bestrahlung und Kalium- oder Natriumcyanid in Wasser. Es wurde beobachtet, dass beim Einsatz vom iodierten Edukt Gemische aus teil-, vollcyanisierten- und hydroxylierten Anionen der Form $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-x}(\text{OH})_x]^{2-}$ ($x = 0 - 4$) erhalten wurden. Dabei konnte sowohl das $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ als auch das $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{OH}]^{2-}$ erstmals durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. In einem gemeinsamen Forschungsprojekt mit Jonas Warneke, Xue-Bin Wang und Gao-Lei Hou wurde die chemische Stabilität vom $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Es konnte erstmalig die höchste vertikale Ionisierungsenergie von 5,75 eV für das erste Elektron eines bivalenten Anions bestimmt werden. In mehreren Reaktionen wurde ein

in Wasser schwerlöslicher Niederschlag beobachtet, der sich als Alkalimetallsalz der cyanisierten und iodierten *closo*-Dodekaborate der Form $M_2[B_{12}(CN)_{12-x}(I)_x]$ ($M = K, Na$; $x = 1 - 2$) herausstellte.

Bei Einsatz des bromierten Eduktes konnte nur eine einfache Hydroxylierung des Anions beobachtet werden. Zudem konnte anstelle einer Hydroxylierung eine Hydrierung des Anions festgestellt werden. Es wurde herausgefunden, dass die Reaktivität der halogenierten Edukte $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ ($X = I, Br$) in der siebten Hauptgruppe mit größer werdenden Elektronegativitätsdifferenzen zwischen Bor und Halogen, abnahm. Darüber hinaus wurde mit ESI-MS-Spektren bewiesen, dass die Reaktivität mit jeder weiteren Substitution einer Cyanideinheit abnimmt. Wie bei der Verwendung des iodierten Eduktes konnte bei der Reaktionsführung mit $K_2[B_{12}Br_{12}]$ während der Reaktion ein Niederschlag beobachtet werden. Ausgehend vom bromierten Edukt konnte bei den Experimenten ein Alkalisalz der Form $K_2[B_{12}(CN)_{12-x}Br_x]$ ($x = 0 - 5$) aus Wasser erhalten werden. Dass die Alkalimetallsalze bei mehreren Versuchen der cyanisierten und iodierten bzw. bromierten Anionen aus Wasser ausgefallen sind, begründet sich im geringen Löslichkeitsprodukt dieser Verbindungen. Abschließend wurde deutlich, dass die Stärke der eingesetzten UV-Lampe den größten Einfluss auf das Fortschreiten der Reaktion hat.

Abstract

Triatomic molecules such as carbon dioxide, carbon disulfide and sulfur dioxide are inert and particularly harmful to the environment. Therefore, it is of particular interest to convert these molecules into usable compounds. In this work, carbon disulfide and carbon dioxide were activated by hydrogen-bridged silyl cations $[\text{R}_3\text{Si-H-SiR}_3]^+$ (R = alkyl) by insertion under mild reaction conditions and in this way converted to trisilylated sulfonium ions $[(\text{R}_3\text{Si})_3\text{S}]^+$ (R = alkyl) by reacting with silanes, which have hardly been investigated until now. A new reaction pathway was discovered, which was proven by several crystal structures of the intermediate cations $[\text{R}_3\text{SiS(H)Me}]^+$ R = Et, ^iPr or $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{SMe}]^+$ (R = Me, Et, ^iBu) and NMR-spectroscopy. In addition, it could be shown that according to the determined reaction path of forming trisilylated sulfonium cations the carbon atom of the CS_2 molecule is reduced and forms methane as byproduct. The experimentally obtained results were supported by detailed quantum chemical calculations. Furthermore, it was observed that in conjunction with silyl cations multiple exchange of alkyl groups is possible.

New accumulators are an integral part of our everyday lives and can be found in many different forms in mobile phones, tablets or MP3-players. Due to the fact that both the physical and chemical limits of these accumulators have almost been reached, the aim of the second part of this work was to synthesize and to investigate the fully cyanized *closo*-dodecaborate as a possible novel electrolyte. The first successful synthesis to date of the $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$, was based on the halogenated alkali metal salts of the form $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$, was observed. (M = Na, K; X = I, Br) using UV-irradiation and potassium- or sodium cyanide in water. It was observed that by using iodinated educt, mixtures of partially, fully cyanized and hydroxylated anions of the form $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-x}(\text{OH})_x]^{2-}$ ($x = 0 - 4$) were obtained. Although the $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ as well as the $[\text{B}_{12}(\text{CN}_{11})(\text{OH})]^{2-}$ could be characterized for the first time by NMR-spectroscopy. In a joint research cooperation project with Jonas Warneke, Xue-Bin et al. and Gao-Lei Hou the chemical stability of the sample was investigated by photoelectron spectroscopy and a vertical detachment energy of 5.75 eV for the first electron was determined, which is the highest that has ever been measured

for a bivalent anion. In several reactions a precipitate could be observed, which was sparingly soluble in water and which turned out to be an alkali metal salt of the cyanized and iodized closo dodecaborates of the form $M_2[B_{12}(CN)_{12-x}(I)_x]$ ($M = K, Na; x = 1 - 2$).

Using the brominated educt led to a maximum single hydroxylation of the anion. However, instead of hydroxylation hydrogenation of the anion was observed. It was found that the reactivity of the halogenated educts $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ ($X = I, Br$) decreased with increasing electronegativity differences between boron and halogen. In addition, ESI-MS spectra proved that the reactivity additionally decreases with each further substitution of a cyanide unit. The fact that the alkali metal salts have precipitated from water in several experiments with cyanized and iodinated or brominated anions is due to the low solubility product of these compounds. Finally, it became clear that the strength of the used UV lamp has the greatest influence on the progression of the reaction.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Silylierte Sulfoniumionen	1
1.1.1	Silylkationen	1
1.1.2	Synthese von Silyliumionen	4
1.1.3	Verbrückte Silyliumionen	5
1.1.4	Insertion von CO ₂ , SO ₂ und CS ₂ in Si-H-Si-verbrückten Silyliumionen	8
1.1.5	Silylierte Sulfoniumionen	10
1.1.6	Aktivierung von dreiatomigen Molekülen	12
1.2	Schwach koordinierende Anionen	13
1.2.1	Perfluorierte Alkoxyaluminat	14
1.2.2	Einfach geladene fluorierte Borate [B(R ^F) ₄] ²⁻	15
1.2.3	<i>Closo</i> -Dodekaborate als schwach koordinierende Anionen [B ₁₂ R ₁₂] ²⁻	16
1.2.4	Pseudohalogen-substituierte Borate und <i>closo</i> -Dodekaborate	20
1.2.5	Die Suche nach neuen leistungsstarken Batterien	23
2	Zielsetzung	24
3	Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen	26
3.1	Insertion von CS ₂ in die [R ₃ Si-H-SiR ₃] ⁺ -Einheit	26
3.1.1	NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung [(Et ₃ Si) ₃ S][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (78)	27
3.1.2	Schwingungsspektrum von [(Et ₃ Si) ₃ S][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (78)	32
3.2	Gezielte Synthese von silylierten Sulfoniumverbindungen	35
3.2.1	Quantenchemische Berechnungen zum Reaktionsablauf zur Bildung von trisilylierten Sulfoniumionen	59
3.3	Kristallstrukturen von silylierten Chalkogenverbindungen	65
3.3.1	Silylierte Sulfoniumverbindungen	65
3.3.1.1	Kristallstrukturen von monosilylierten Sulfoniumverbindungen: [Et ₃ SiS(H)Me][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] · ½ C ₆ F ₂ H ₄ (89) und [ⁱ Pr ₃ SiS(H)Me][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] · ½ C ₆ F ₂ H ₄ (90)	65
3.3.1.2	Kristallstrukturen von disilylierten Sulfoniumverbindungen: [(Me ₃ Si) ₂ SMe][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (96), [(Et ₃ Si) ₂ SMe][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (88) und [(^t Bu ₃ Si) ₂ SMe][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (108)	69

3.3.1.3	Kristallstrukturen von trisilylierten Sulfoniumverbindungen: [(Et ₃ Si) ₃ S][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (78) und [(Et ₃ Si) ₂ S(SiEt ₂ H)][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (109)	74
3.3.1.4	Vergleich der Bindungsparameter von mono-, di- und trisilylierten Sulfoniumverbindungen: [Et ₃ SiS(H)Me][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] · ½ C ₆ F ₂ H ₄ (89), [(Et ₃ Si) ₂ SMe][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (88) und [(Et ₃ Si) ₃ S][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (78)	78
3.3.1.5	Diskussion der Si-X-Bindung (X = S, O) von silylierten Chalkogenkationen	80
3.3.2	Silylierte Oxoniumverbindungen.....	83
3.3.2.1	Kristallstruktur von [Et ₃ SiOC(H)SiEt ₃][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] 110 · (Et ₃ Si) ₂ O	83
4	Percyanisierung des <i>closo</i> -Dodekaborats	89
4.1	Cyanisierungsexperimente in Abwesenheit von Wasser	89
4.2	Cyanisierungsexperimente nach Trofimenko	94
4.2.1	Percyanisierung ausgehend [B ₁₂ I ₁₂] ²⁻ (Nr. 1).....	94
4.2.2	Percyanisierung ausgehend [B ₁₂ I ₁₂] ²⁻ (Nr. 2).....	98
4.2.3	Percyanisierung ausgehend [B ₁₂ I ₁₂] ²⁻ (Nr. 3).....	104
4.3	Percyanisierung ausgehend [B ₁₂ Br ₁₂] ²⁻	109
4.3.1	Percyanisierung ausgehend [B ₁₂ Br ₁₂] ²⁻ (Nr. 4).....	109
4.3.2	Percyanisierung ausgehend [B ₁₂ Br ₁₂] ²⁻ (Nr. 5).....	110
4.3.3	Percyanisierung ausgehend [B ₁₂ Br ₁₂] ²⁻ (Nr. 6).....	112
4.4	Kontrollversuche mit UV-Licht ohne Cyanid	114
4.4.1	UV-Experimente ohne Cyanid ausgehend von [B ₁₂ I ₁₂] ²⁻	115
4.4.2	UV-Experimente ohne Cyanid ausgehend von [B ₁₂ Br ₁₂] ²⁻	118
4.5	Kristallstruktur von K ₂ [B ₁₂ (CN) ₁₂] · 6 H ₂ O.....	121
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	125
6	Experimenteller Teil.....	131
6.1	Allgemeines	131
6.2	Silylierte Chalkogenexperimente.....	136
6.2.1	Darstellung von [(Et ₃ Si) ₃ S][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (78).....	136
6.2.2	Experiment I, [Et ₃ SiSC(H)SSiEt ₃][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (85), (Et ₃ Si) ₂ S (83) ...	137
6.2.3	Experiment II, [Et ₃ SiSC(H)SSiEt ₃][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (85), [(Et ₃ Si) ₂ SMe][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (88), (Et ₃ Si) ₂ S (83)	138
6.2.4	Experiment III, [Et ₃ SiS(H)Me][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (89).....	139
6.2.5	Experiment IV, [ⁱ Pr ₃ SiS(H)Me][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (90), [(ⁱ Pr ₃ SiS) ₂ C(H)][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (91) und [ⁱ Pr ₃ Si(C ₆ D ₆)][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (92)	140

6.2.6	Experiment V, [(Me ₃ Si) ₂ SMe][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (96)	141
6.2.7	Experiment VI, [(Et ₃ Si) ₃ S][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (78), [(Et ₃ Si) ₃ S(SiEt ₂ H)][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (109)	142
6.2.8	Experiment VII, [(Et ₃ Si) ₂ SMe][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (88), [(Et ₃ Si) ₃ S][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (78), (Et ₃ Si) ₂ S (83).....	143
6.2.9	Experiment VIII, [(^t Bu ₃ Si) ₂ SMe][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (108)	144
6.2.10	Experiment IX, [Et ₃ SiOC(H)OSiEt ₃][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] · (Et ₃ Si) ₂ O (110).....	145
6.3	Durchgeführte Percyanisierungsexperimente	146
6.3.1	Durchgeführte Experimentansätze aus Kapitel 4	146
6.3.1.1	Reaktionen unter Mikrowellenbestrahlung (a-e)	147
6.3.1.2	Experiment (f).....	147
6.3.1.3	NMR-Versuch (g).....	148
6.3.1.4	Reaktionen mit Trimethylsilylcyanid (h, i)	148
6.3.1.5	Reaktionen mit [Bu ₄ N] ₂ [B ₁₂ I ₁₂] (j)	148
6.3.1.6	Reaktionen mit 18-Krone-6 (k)	149
6.3.1.7	Reaktionen mit verschiedenen Alkoholen und Tetrachlorethan (l-o).....	149
6.3.1.8	Percyanisierung ausgehend [B ₁₂ I ₁₂] ²⁻ in Wasser (Nr. 1), [B ₁₂ (CN) _{12-y} (OH) _y] ²⁻ (y = 0 - 4).....	149
6.3.1.9	Percyanisierung ausgehend [B ₁₂ I ₁₂] ²⁻ (Nr. 2), [Bu ₄ N][B ₁₂ (CN) _{12-y} (OH) _y] (y = 0 - 3)	150
6.3.1.10	Percyanisierung ausgehend [B ₁₂ I ₁₂] ²⁻ (Nr. 3), [Bu ₄ N][B ₁₂ (CN) _{12-x} (OH) _x] (x = 0 - 4) und Na ₂ [B ₁₂ (CN) _{12-x} (I) _x] (x = 0 - 2),	151
6.3.1.11	Percyanisierung ausgehend [B ₁₂ Br ₁₂] ²⁻ (Nr. 4).....	153
6.3.1.12	Percyanisierung ausgehend [B ₁₂ Br ₁₂] ²⁻ (Nr. 5).....	153
6.3.1.13	Percyanisierung ausgehend [B ₁₂ Br ₁₂] ²⁻ (Nr. 6).....	154
6.3.2	Kontrollversuche ohne Cyanid	155
6.3.2.1	Kontrollversuche ohne Cyanid ausgehend [B ₁₂ I ₁₂] ²⁻	155
6.3.2.2	Kontrollversuche ohne Cyanid ausgehend [B ₁₂ Br ₁₂] ²⁻	155
A	Anhang	157
	Abkürzungsverzeichnis	192
	Literaturverzeichnis	194

1 Einleitung

1.1 Silylierte Sulfoniumionen

1.1.1 Silylkationen

Freie Carbokationen, wie zum Beispiel das Tritylkation **1** ($[\text{Ph}_3\text{C}]^+$), sind in der organischen Chemie von zentraler Bedeutung und können mit großen Arylgruppen stabilisiert werden.^[1,2-4] Da das Interesse an der Chemie von Carbeniumionen im Laufe der Zeit zunahm, war es nur eine Frage der Zeit bis die ersten Analoga der schweren Gruppe 14-Elemente synthetisiert und etabliert wurden.^[2,4] Die ersten erfolgreichen Synthesen von trisubstituierten Silyliumionen gelangen J. B. Lambert und C. A. Reed in den frühen 1990er Jahren.^[5-8] Es wurde erkannt, dass Silyliumionen eine starke Elektrophilie, beziehungsweise eine hohe Lewis-Acidität, aufweisen und dadurch oft eine Koordination mit elektronenreichen Lösungsmitteln/Donoratomen oder einem Anion zu beobachten ist.^[8-10] 1993 publizierte J. B. Lambert das erste nicht koordinierte freie Triethylsilylkation $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ **2**, welches er mit dem Tetrakis(pentafluoroborat) $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ **5** im Einkristall erhalten konnte.^[7] Die Synthese erfolgte über das Tritylkation **1** mittels Corey-Hydridabstraktion, auf die in Kapitel 1.1.2 (Abbildung 1.4) noch näher eingegangen wird.^[11,12] Dies war der erste Beweis dafür, dass Silylkationen mithilfe von großen schwach koordinierenden Anionen im Festkörper stabilisiert werden können. Es konnte zudem die annähernd trigonal planare Struktur des Silylkations nachgewiesen werden.^[3,7] Anhand der von J. B. Lambert erhaltener Kristallstruktur werden zwei wichtige Aspekte für eine erfolgreiche Stabilisierung von Silyliumionen aufgezeigt. Für eine Stabilisierung von Silyliumionen werden große organische Substituenten, wie zum Beispiel Ethyl- oder Arylgruppen, benötigt, die sterisch das leere *p*-Orbital am Siliziumkation abschirmen und gleichzeitig dessen Elektronenmangel ausgleichen.^[10,13] Ein weiterer Aspekt für die Stabilisierung von Silyliumionen ist die Verwendung von großen schwach koordinierenden Anionen. Es stellten sich die halogenierte *closo*-Dodekaborate der Form $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ **4**,^[14] perfluorierte Tetraarylborate **5** ($[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$),^[10,15] das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion **6**^[3,16] oder halogenierte 1-Carba-*closo*-dodekaborate **7**^[15,17] als besonders gut geeignet heraus.

Einleitung

Ein grundsätzliches Problem für die Synthese von freien Silylkationen ist die Adduktbildung mit aromatischen elektronenreichen Lösungsmitteln. Die im Vergleich zum Carbokation größere positive Ladung am Siliziumatom resultiert aus der weniger starken Elektronegativität des Atoms, welche mit einer größeren Elektrophilie des Kations einhergeht.^[7,18,19]

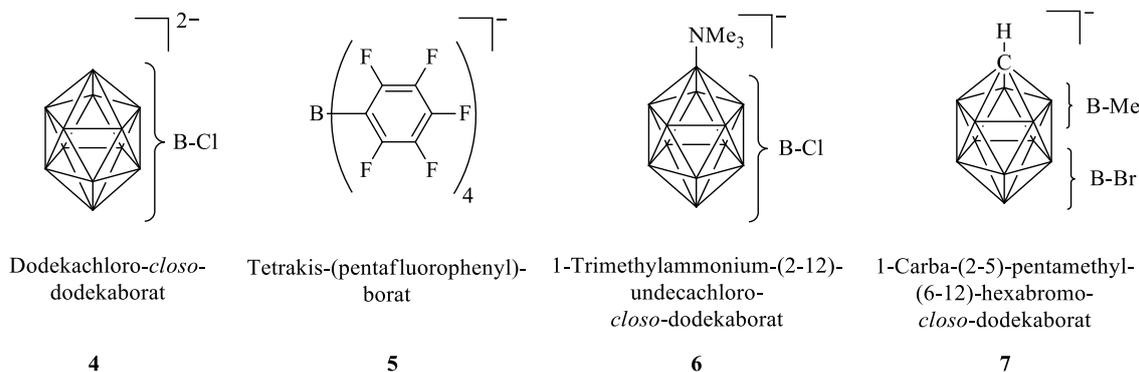
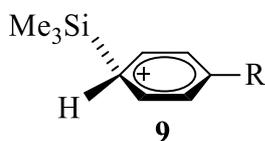


Abbildung 1.1: Häufig verwendete schwach koordinierende Anionen in der Silyliumchemie ([B₁₂Cl₁₂]²⁻ **4**, [B(C₆F₅)₄]⁻ **5**, [Me₃NB₁₂Cl₁₁]⁻ **6**, [1-H-CB₁₁Br₆Me₅]⁻ **7**).^[3,10,14,15,17,20]

Bei der Verwendung von aromatischen Lösungsmitteln bilden die Aromaten mit Silylkationen [Me₃Si(Aren)]⁺-Addukte ([Me₃Si]⁺ **8**), beziehungsweise Wheland-ähnliche Komplexe, was zu einer Koordination und gleichzeitig Stabilisierung des Silyliumions führt.^[10] 2011 publizierten Schulz und Villinger ausführliche Untersuchungen und Kristallstrukturen verschiedener Komplexe, die den Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel auf das Silyliumion (**8**) zeigen (Abbildung 1.2, **9a-d**).



R = **a** Me, **b** Et, **c** Pr, **d** ⁱPr

Abbildung 1.2: Ausgewählte [Me₃Si]⁺(Aren)-Addukte **9a-d**.^[10]

Einleitung

Eine Stabilisierung von Silyliumkationen im Festkörper und in Lösung kann auf drei wesentlichen Arten erreicht werden. Am weitesten verbreitet ist die Stabilisierung durch große organische Gruppen und parallel der Einsatz von schwach koordinierenden Anionen.^[5,13,18] Dadurch ist es möglich, das freie nicht koordinierende Silyliumion zu stabilisieren (Abbildung 1.3, **10a**).^[7] Bei besonders reaktiven und stark elektrophilen Silylkationen kann eine intermolekulare Stabilisierung durch Koordination einer Lewis-Base, zum Beispiel eines Lösungsmittels (Ausbildung eines Wheland-Komplexes, Verbindung **9a-d**) oder eines elektronenreichen Donoratoms (hydridverbrückte Silylkationen (**22**)/Mehrzentrenbindung), an die positive Ladung des Silylkations erreicht werden (Abbildung 1.3, **10b**).^[9,10,18] Silylkationen können nicht nur intermolekular sondern auch intramolekular stabilisiert werden. 2013 publizierte T. Müller naphthylverbrückte Silylkationen, die intramolekular mit einem Hydrid, Halogenid oder mit einem freien Elektronenpaar (Germyl- und Aluminygruppen) stabilisiert werden konnten (Abbildung 1.3, **10c**).

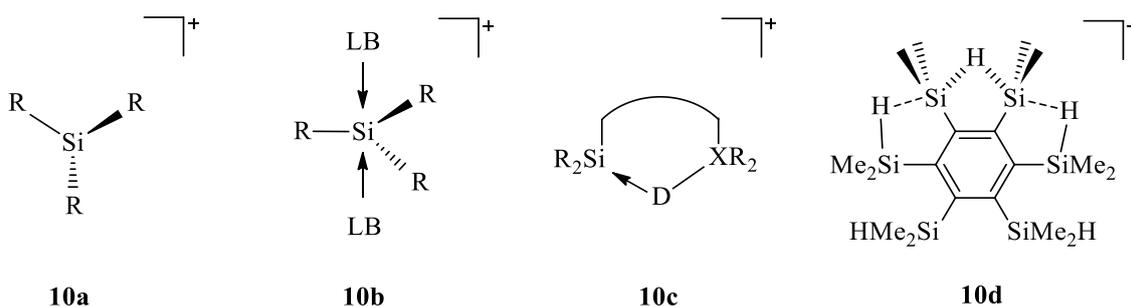


Abbildung 1.3: Unterschiedlich stabilisierte Silylkationen. **10a** freies Silylkation ($\text{R} = \text{Alkyl}$),^[7] **10b** intermolekular ($\text{R} = \text{Alkyl}$)^[10,21] und **10c** intramolekular stabilisiertes Silylkation ($\text{D} = \text{H, F}$; $\text{X} = \text{Al, Si}$; $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$),^[21,22] **10d** polyagostisches intramolekular stabilisiertes Silylkation.^[23]

Dabei erfolgt die intramolekulare Stabilisation der Silyliumkationen (**10c**) durch Lewis-Basen, die eine Mehrzentrenbindung zum Silylkation ausbilden. Ein weiteres Beispiel der intramolekularen Stabilisierung wurde von S. F. Vyboishchikov und G. I. Nikonov 2007 vorgestellt. Sie abstrahierten mittels Corey-Hydridtransferreaktion ein Hydrid beim sechsfach-silylsubstituierten Phenylring **10d**.^[11,12,23]

Dabei konnte das Silylkation **10d** in einer intramolekularen polyagostischen Mehrzentrenbindung stabilisiert werden.^[23] In Kapitel 1.1.3 werden weitere Beispiele für intramolekulare und intermolekulare Stabilisierungen von Silylkationen ausführlich diskutiert.

1.1.2 Synthese von Silyliumionen

Die klassische Synthese von Silyliumionen erfolgt mittels einer Corey-Hydridtransferreaktion.^[11,12] Es findet ein Hydridtransfer vom Silizium auf das Lewis-acidere Carbeniumatom des Tritylkations $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ **1** statt, was in der Bildung eines Silyliumions und Triphenylmethan resultiert (Abbildung 1.4a).^[11,12,24,25] Silylkationen können nicht nur durch Spaltung der Si-H-Bindung sondern auch, bei geeigneten Elektrophilen, durch Spaltung von Si-Si- und Si-C-Bindungen (Abbildung 1.4b) synthetisiert werden.^[12,24]

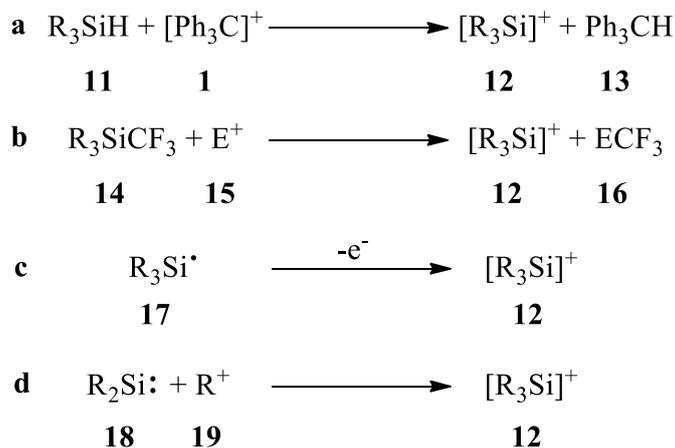


Abbildung 1.4: Überwiegend genutzte Syntheserouten für Silyliumionen (E = Elektrophil,^[26] R = Alkyl).^[10–12,24,27]

Wegen der hohen Elektrophilie der Silyliumionen werden überwiegend Tritylsalze oder andere starke Elektrophile eines schwach koordinierenden Anions (Abbildung 1.1, Verbindung **4**, **5**, **6**, **7**) zur Synthese eingesetzt.^[3,10–12,15–17,20] Die Bildung der Silylkation kann weiterhin durch Oxidation eines Siliziumradikals **17** erfolgen. Für die Synthese der Silyliumionen nach Reaktion 1.4c sind nur wenige Beispiele bekannt.^[24] Eine ebenfalls in der Literatur weniger bekannte Reaktion (Abbildung 1.4d) ist die Addition von Lewis-Säuren an Silylene zur Bildung von Siliziumkationen **12**.^[24]

Heinekey beschreibt, dass das Gleichgewicht in „unreaktiven“ (halogenierten Aromaten) Lösungsmitteln deutlich auf Seite der verbrückten Struktur **22** und nicht beim $[\text{Et}_3\text{Si}(\text{Aren})]^+$ -Addukt **23** liegt.^[9,10] Das hydridische Wasserstoffatom vom Triethylsilan **23** stabilisiert das leere *p*-Orbital mittels Mehrzentrenbindung. Das Gleichgewicht gemäß Abbildung 1.6b konnte von Heinekey bei tiefen Temperaturen (223 K) noch beobachtet werden. Zur Stabilisierung von Silylkationen können auch andere Atome wie Halogene als geeignete σ -Donoren wirken.^[29]

Eine Abwandlung der verbrückten stabilisierten Silyliumionen sind die von Müller entwickelten naphthylverbrückten Silylkationen **25** und ihre Analoga **26** und **27**.^[22,24] Bei den naphthylverbrückenden Verbindungen **25-27** handelt es sich, nicht wie beim Disilylkation **22** um eine intermolekulare Stabilisierung, sondern wegen der Naphthylbrücke um eine intramolekulare Stabilisierung. Die Stabilisierung des positiven Zentrums der Silylkationen **25-27** findet wieder durch hydridische σ -Donoren (Si-H bzw. Al-H-Gruppe), die sich in unmittelbarer Nähe befinden, statt. Als Elektronendonoren können nicht nur hydridische Wasserstoffatome, sondern, wie bereits in Kapitel 1.1.1 erklärt, auch Halogenatome fungieren. Die Synthese des halogenverbrückten Silyliumions **27** wurde ausgehend von der Verbindung **25** mit Alkyl- und Benzylfluoriden durchgeführt. Unter Abspaltung der entsprechenden R-H-Verbindungen konnten verbrückte Verbindungen mit einer Si-F-Si-Brücke **27** (Abbildung 1.7) erhalten werden.^[22,24,29]

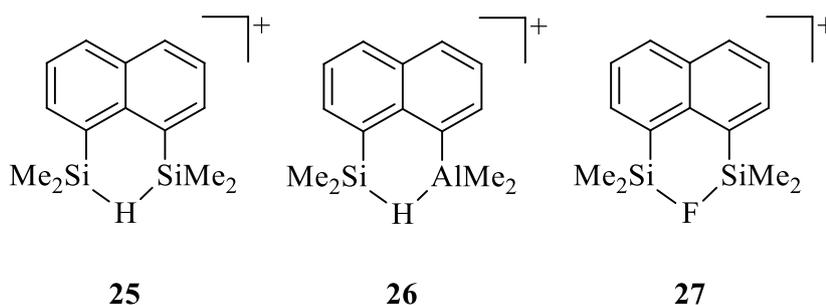


Abbildung 1.7: Ausgewählte intramolekular stabilisierte Silylkationen.^[22,24,29]

2009 hat die Arbeitsgruppe um Schulz intermolekular stabilisierte Silylkationen **29-32**, die über eine Halogenbrücke verfügen, vorgestellt. Es wurde das Trimethylsilylkation **8**, welches mittels Corey-Hydridtransferreaktion synthetisiert wurde, mit einem Trimethylhalogensilan **28** (Me_3SiX , X = F, Cl, Br, I) zur Reaktion gebracht.^[30] Es konnten von

Einleitung

Schulz et al. die in Abbildung 1.8 dargestellten Silylkationen synthetisiert werden. Mit ansteigender Größe der van der Waals-Radien der entsprechenden Halogene wurde eine Abnahme des Si-X-Si-Winkels (X = F, Cl, Br, I) verzeichnet (Abbildung 1.8).^[30]

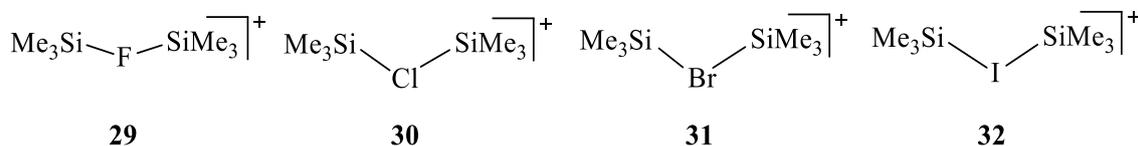


Abbildung 1.8: Ausgewählte intermolekular stabilisierte Halogensilylkationen **29-32**.^[30]

Inspiziert durch die Si-X-Si-Verbindungen wurden von Schulz et al. Versuche durchgeführt, um verbrückte Silyliumionen mit Pseudohalogenen, wie zum Beispiel CN, OCN-, SCN- und N₃-Gruppen, zu synthetisieren. Hierzu wurden die entsprechenden Pseudohalogenosilane Me₃SiX **33** (X = CN, OCN, SCN, N₃) mit dem Silylsalz [Me₃Si][B(C₆F₅)₄] **34** umgesetzt und für eine Stunde bei -25 °C gerührt. Die bei der Synthese entstandenen farblosen Kristalle wurden untersucht und lieferten mit Ausbeuten von bis zu 95 % die in Abbildung 1.9 dargestellten verbrückten Silyliumionen **16**. Die Pseudohalogenide (X = CN **35**, OCN **36**, SCN **37**, N₃ **38**) sind bis auf das Azid **38** (Abbildung 1.9) endständig zwischen den positiv geladenen Siliziumatomen koordiniert.^[30,31]

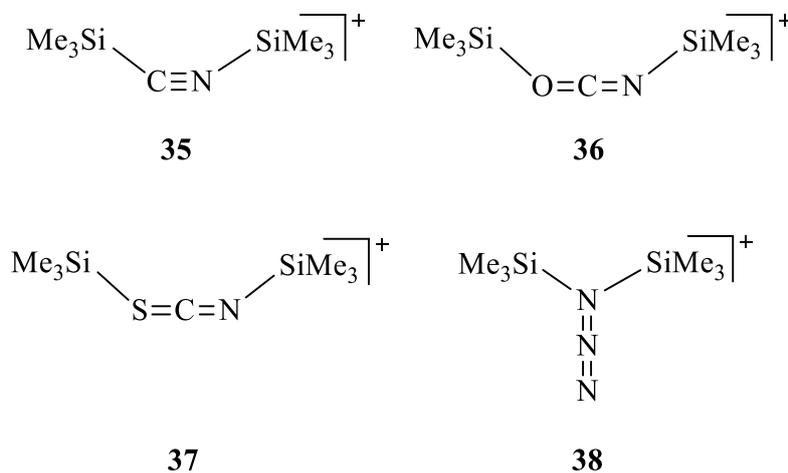


Abbildung 1.9: Ausgewählte intermolekular stabilisierte Pseudohalogenosilylkationen [Me₃Si-X-SiMe₃]⁺ (X = **35** = CN; **36** = OCN; **37** = SCN; **38** = N₃).^[31]

Da bei der Verbindung **38** ebenfalls eine lineare Koordination vermutet wurde, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Die Berechnungen zeigten, dass die Struktur **38** (Abbildung 1.9) im Vergleich zum linear koordinierten Pseudohalogensilylkation um 2.4 kcal/mol thermodynamisch günstiger ist.^[25]

1.1.4 Insertion von CO₂, SO₂ und CS₂ in Si-H-Si-verbrückten Silyliumionen

In den letzten beiden Dekaden wurden kleine dreiatomige Moleküle in die Si-H-Si-Brücke erfolgreich inseriert (vergleiche Abbildung 1.10).^[9] Eine Insertion von beispielsweise SO₂ konnte von Knapp et al. 2010 (Abbildung 1.11) im Festkörper beobachtet werden.^[14]

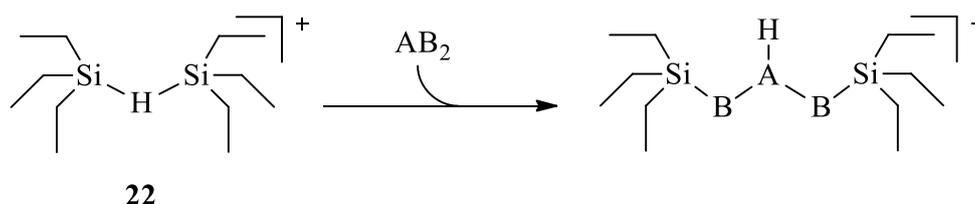


Abbildung 1.10: Allgemeine Darstellung der Insertion von dreiatomigen Moleküle in H-verbrückte Silylkationen.^[14]

Es wurde postuliert, dass das SO₂ eine Koordination mit dem freien ⁱPr₃Si⁺-Kation eingeht und anschließend eine Hydrosilylierung an die S=O-Doppelbindung stattfindet (Abbildung 1.11).^[14]

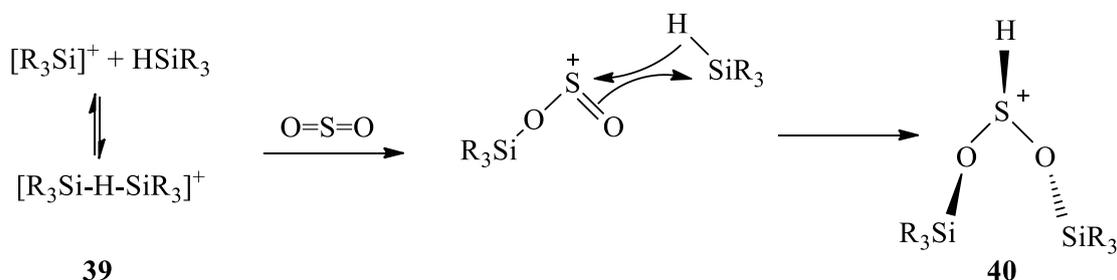


Abbildung 1.11: Bildung der SO₂-insertierten Verbindung **40** (R = ⁱPr).^[14]

Einleitung

Bei Anwesenheit von Wasser zersetzt sich die insertierte Verbindung **40** in das Silanol $[\textit{Pr}_3\text{Si}(\text{OH}_2)]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ **41**. Analoge Silanole zu der Verbindung **41** mit nur einer Si-O-Bindung wurden bis dato nur einmal in der Literatur von Reed 1994 beim $[\text{tBu}_3\text{Si}(\text{OH})_2]^+$ -Kation **42** beschrieben.^[32]

Da dreiatomige Moleküle, wie zum Beispiel das Kohlenstoffdioxidmolekül, chemisch unreaktiv sind, ist es von Interesse, diese mittels Silylkationen zu aktivieren und zu nützlichen Alkoholen wie Methanol umzusetzen.^[33,34] Insertionen von Kohlenstoffdioxid wurden von Müller beschrieben. Müller postulierte, dass die Bildung der CO₂-insertierten Verbindung $[\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{H})-\text{O}-\text{SiR}_3]^+$ **43** ausgehend von dem H-verbrückten Silyliumion **22** stattfindet. Bei wässriger Aufarbeitung der Verbindungen **43** und **44** wurde von Müller et al. die Bildung von Ameisensäure **45** und Methanol **46** beobachtet.^[24,34]

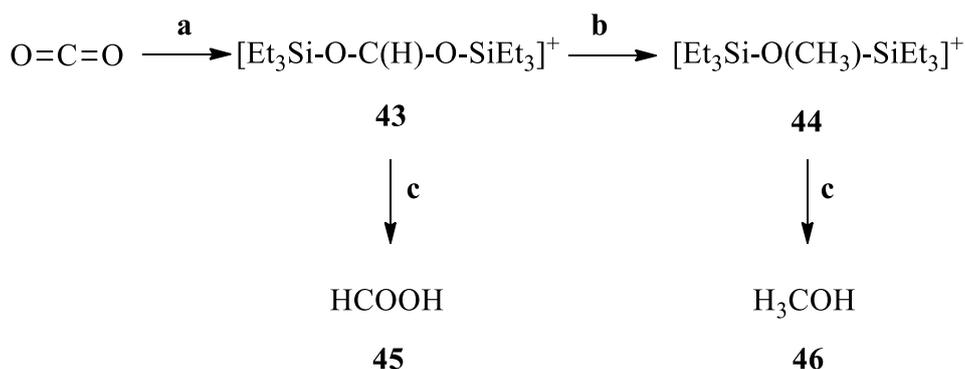


Abbildung 1.12: Reduktion von CO₂ durch $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{R}_3\text{SiH}$ (R = Et, *i*Pr) in verschiedenen Lösungsmitteln (Das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anion wurde nicht dargestellt.). Reaktionsbedingungen: a) 0.1013 MPa CO₂, 1 Äqu. Ph₃C⁺, 2 Äqu. Et₃SiH, PhCl, RT; b) 2 Äqu Et₃SiH, RT; c) H₂O.^[34]

Es wird angenommen, dass bei der Verbindung **43** die CO₂-Insertion ausgehend vom $[\text{Et}_3\text{Si}-\text{H}-\text{SiEt}_3]^+$ **22** analog zur der von Knapp beschriebenen SO₂-Insertion stattfindet.^[14,34] Anfangs koordiniert das CO₂-Molekül mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms an das im Gleichgewicht befindliche freie Silylkation ($[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ **47**, vergleiche Abbildung 1.11). Dabei entsteht die postulierte Verbindung **48** ($[\text{Et}_3\text{Si}-\text{O}=\text{C}=\text{O}]^+$). Das Triethylsilyl-CO₂-Addukt **48** bildet in einer anschließenden Hydrosilylierungsreaktion die CO₂-insertierte Verbindung **43**.

Einleitung

Dass eine Insertion nicht nur von CO₂ und SO₂ ausgehen kann, beschrieben Schulz und Villinger 2011 in ihrer Publikation.^[10] Es wurde das verbrückte [Me₃Si-H-SiMe₃][B(C₆F₅)₄]-Salz **49** mit CS₂ in aromatischen Lösungsmitteln zur Reaktion gebracht, welches zur Bildung der 1,3-Dithiol-2-ylidens **50** und des fluorverbrückten Disilylkation **29** führte.

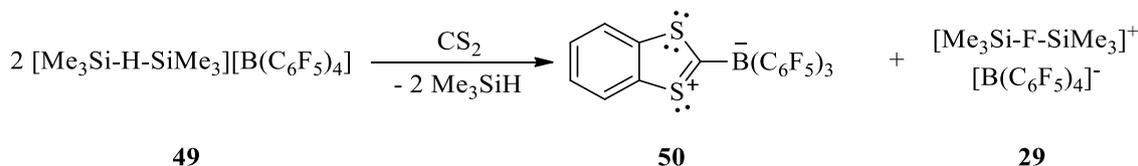


Abbildung 1.13: Synthese des 1,3-Dithiol-2-ylidens **50** durch Einsatz von **49** und CS₂.^[10]

Wie bei den Reaktionen von Knapp mit SO₂ und von Müller mit CO₂ zu sehen, ist davon auszugehen, dass sich das Kohlenstoffdisulfid äquivalent verhält und die Bildung des CS₂-insertieren Disilylkation stattfindet. Daraufhin findet eine C-F-Aktivierung mit dem [B(C₆F₅)₄]⁻-Anion **5** (TPFPB = Tetrakispentafluorophenylborat) zu den beschriebenen Produkten **50** und **29** statt.^[10]

1.1.5 Silylierte Sulfoniumionen

Die erste dokumentierte Silizium-Schwefelbindung ist das von Berzelius im Jahre 1824 entdeckte Siliziumdisulfid.^[35,36] Schwefelverbindungen fanden im Vergleich zu Si-O-Verbindungen (Siliziumester, Silikone) keinen großen Einsatz, da diese chemisch instabil, sowie empfindlich gegen Hydrolyse und Oxidation sind.^[36] 1965 untersuchte Haas die binären Verbindungen SiS **51** und SiS₂ **52**, die zu Silikonen analoge Polymere bilden.^[36] Die Synthese von Siliziummonosulfid kann aus Siliziumoxid unter Reduktion mit Kohlenstoff und dem Einsatz von Eisensulfid bei hohen Temperaturen (Abbildung 1.14a) erfolgen.^[35,37] Durch eine Disproportionierungsreaktion (Abbildung 1.14b) kann aus dem Siliziummonosulfid das Siliziumdisulfid im Gemisch mit elementarem Si erhalten werden. Haas versetzte Siliziumdisulfid bei hohen Temperaturen mit Siliziumtetrahalogenen SiX₄ (X = F **51**, Cl **52**). Diese bilden dann die in Abbildung 1.14 dargestellten Si-S-X-Polymere **53** und **54**.^[36]

1.1.6 Aktivierung von dreiatomigen Molekülen

Gase, wie CO_2 , CS_2 und SO_2 , werden in der heutigen Zeit in großen Mengen bei der Verbrennung von Kraftstoffen in Autos oder von der Industrie als unerwünschte Nebenprodukte erzeugt.^[41,42] Ein starker Anstieg der Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Luft kann zu einer unvorhersehbaren Erwärmung der Erde führen.^[43,44] Um eine globale Erwärmung der Erde zu verhindern, ist es für die Allgemeinheit von Interesse, die Menge an Emissionen der Industrie zu fixieren und sie zu nutzbaren Verbindungen umzusetzen. Einen biologischen Ansatz zur Fixierung von Kohlenstoffdioxid und deren Umsetzung zu nützlichen Verbindungsklassen bieten Cyanobakterien und Grünalgen in Photobioreaktoren.^[45] Je nach mikrobieller Art und Stamm können diese CO_2 fixieren und zu Bioethanol, Biodiesel oder zu anderen verwertbaren Biomolekülen umsetzen.^[45]

Eine andere Möglichkeit zur Aktivierung von kleinen dreiatomigen Molekülen (CS_2 , CO_2 , SO_2) besteht mittels chemischer Katalysatoren. Es gibt verschiedene Arten von Katalysatoren, die zum Einsatz kommen können.^[46,47] Es handelt sich meist um Verbindungen der Klasse MAl_2O_n ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Mg}, n = 3,4$).^[46,47] Beispielsweise wird CO_2 mit Wasserstoffgas bei hohen Temperaturen (443 K) unter Verwendung von RhAl_2O_3 als Katalysator zu Methan umgesetzt. Die Reaktion von CO_2 zu Methan birgt den großen Nachteil, dass die Reaktion endotherm verläuft und somit eine große Menge Energie zur Synthese von Methan benötigt wird.^[46] Für eine höhere Effizienz ist es von Nöten geeignete Katalysatoren zu entwickeln, die auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen CO_2 umsetzen können. Bereits in den Kapiteln 1.1.3/4 besprochene interessante Stoffklassen, die Bindungsaktivierungen zeigen, sind Siliziumkationen.^[10,13,22,24,34] Wie in Kapitel 1.1.4 (Abbildung 1.12) erwähnt, konnten Müller et al. 2012 die Umsetzung von CO_2 zu theoretisch für die Industrie nutzbaren Molekülen wie Carbonsäuren oder Methanol bei Raumtemperatur zeigen.^[34] Nicht nur bei Kohlenstoffdioxid konnte eine Bindungsaktivierung und Umsetzung beobachtet werden sondern auch bei CS_2 . Schulz et al. publizierten,^[10] dass eine Bindungsaktivierung von CS_2 unter Bildung eines 1,3-Dithiols **50** bei Einsatz von wasserstoffverbrückten Silylkationen auftritt. Dabei wurde auch die Umsetzung bei Raumtemperatur beobachtet. Da bei milden Reaktionsbedingungen bei wasserstoffverbrückten Silylkationen eine Bindungsaktivierung, beziehungsweise Umsetzung von dreiatomigen Molekülen zu nützlichen Molekülen, beobachtet wurde, wird das große Potential von Silylkationen als neuer Katalysator deutlich.^[10,24,34] Besonders wichtig für

ein optimales Design der Silylkationen ist die Aufklärung der Bindungsaktivierung durch wasserstoffverbrückte Silylkationen und damit einhergehend die Reaktionsaufklärung der weiteren Umsetzung zu industriell nutzbaren Molekülen. Der erste Teil der Promotionsarbeit beschäftigt sich daher mit der Untersuchung der Bindungsaktivierung von CS₂ durch wasserstoffverbrückte Silylkationen und ihrer Umsetzung zu silylierten Sulfonumionen.

1.2 Schwach koordinierende Anionen

Lange wurden fluorierte Anionen wie das [BF₄]⁻ und Metallfluoride der Zusammensetzung [MF₆]⁻ (M = As, P, Sb) oder [ClO₄]⁻ als nicht koordinierend betrachtet, da für diese Verbindungen keine Koordinationsverbindungen erhalten werden konnten. 1973 veröffentlichte Rosenthal erste Koordinationsverbindungen dieser Anionen, die unter Ausschluss von Wasser erhalten wurden.^[48] Daher ist nach Rosenthal die Bezeichnung dieser Anionen als nicht koordinierend nicht zutreffend.^[48] Strauss bestärkt die Theorie von Rosenthal und beschreibt 1993 in einem Übersichtsartikel, dass jedes Anion unter geeigneten Bedingungen als Teil einer Koordinationsverbindung fungieren kann.^[49] Daher ist nach Strauss die Definition dieser Anionen als schwach koordinierend (eng. weakly coordinating anions, WCA) eher zutreffend.^[49] Strauss schlägt zudem Verbindungsklassen vor, die nach seinem Verständnis schwächer koordinierend als zum Beispiel das [BF₄]⁻-Anionen sind.^[48,49] Strauss erweitert die von Rosenthal aufgestellten Bedingungen, die ein schwach koordinierendes Anion aufweisen sollte. Nach Strauss ist es von essentieller Bedeutung, dass das schwach koordinierende Anion Lewis-basische Atome wie Fluoratome enthalten sollte.^[48,49] Zudem sollten WCAs eine große Oberfläche und damit einhergehend ein großes Volumen aufweisen. Dadurch kann eine optimale Abschirmung und Delokalisation der Ladung im Molekül erreicht werden. Als letzte Eigenschaft sollte das Anion möglichst in Bezug auf Oxidation und Abstraktion von Atomen chemisch stabil, beziehungsweise unreaktiv, sein.^[49]

Krossing und Raabe beschreiben 2004 in dem Übersichtsartikel „Noncoordinating Anions - Fact or Fiction? A Survey of Likely Candidates“ weitere essentielle Eigenschaften, die nach ihrem Verständnis nicht koordinierende beziehungsweise schwach koordinierende Anionen beinhalten sollten.^[15] Die Ladung des Anions sollte möglichst gering sein und über eine große Oberfläche mit chemisch robusten funktionellen Gruppen verteilt

sein.^[15] Für spezielle Dikationen zeigte sich, dass eine Stabilisierung nur bei dem Einsatz von Anionen mit höheren Ladungen ($[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$) stattfinden kann.^[50]

Da sich der zweite Teil der Promotionsarbeit mit der Entwicklung einer Synthese für das Dodekacyano-*closo*-dodekaborat $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ beschäftigt, welches ebenfalls schwach koordinierend und chemisch stabil sein soll, werden nachfolgend bekannte schwach koordinierende Anionen beziehungsweise ihre charakteristischen Verbindungsklassen vorgestellt.^[51,52]

1.2.1 Perfluorierte Alkoxyaluminat

Eine häufig genutzte Klasse schwach koordinierender Anionen sind die fluorierten Alkoxyaluminat der Form $[\text{M}(\text{OR}^{\text{F}})_n]^-$ ($\text{M} = \text{Aluminium(III)},^{[53]} \text{Tantal(V)}^{[54]}$). Diese wurden von Krossing entwickelt und werden oft als schwach koordinierende Anionen zur Stabilisierung reaktiver Kationen eingesetzt.^[15,55,56] Das bekannteste Alkoxyaluminat ist das Alkoxyaluminat mit der Formel $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ **62**. Das Alkoxyaluminat **62** kann unter Bildung von Wasserstoffgas aus $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ und dem fluorierten Alkohol $\text{HO}(\text{CF}_3)_3$ in hohen Ausbeuten synthetisiert werden.^[15,56] Durch die hohe Anzahl von CF_3 -Gruppen wird eine große Oberfläche erreicht, die die nukleophilen Sauerstoffatome sterisch abschirmen und somit die Verbindung annähernd unreaktiv macht. Weiterhin wird die negative Ladung durch die hohe Anzahl von Fluoratomen in der Verbindung delokalisiert, wodurch eine geringere Ladungsdichte erreicht wird. Die hohe Stabilität des Anions **62** gegenüber starken Säuren (Salpetersäure) zeigt sich bei der Stabilisierung von protonierten Lösungsmitteln. Es konnten in der Vergangenheit stark elektrophile protonierte Etherverbindungen wie zum Beispiel das protonierte $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ -Salz **63** oder die protonierte THF-Verbindung $[\text{H}(\text{THF})_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ **64** stabilisiert werden. Die freie Brönsted-Säure (H^+) konnte jedoch von Krossing nicht erhalten werden.^[55] Das Alkoxyaluminat **62** ist in der Lage, das stark elektrophile Kation $[\text{P}_5\text{X}_2]^+$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) zu stabilisieren.

In der Literatur^[15,57,58] wurde beobachtet, dass sich das Alkoxyaluminat **62** unter bestimmten Bedingungen in Lösung unter Ausbildung einer Al-F-Al-Brücke zersetzt. Das Zersetzungsprodukt wurde als Dialuminat der Form $[\text{((F}_3\text{C)}_3\text{CO)}_3\text{Al-F-Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3]^-$ **65** charakterisiert. Das Anion **65** zeigt wesentlich bessere Eigenschaften

in Bezug auf ein schwach koordinierendes Anion als die Verbindung **62**.^[15,55,58,59] Ein Bereich, in dem sich Alkoxyaluminat nicht eignen, ist deren Einsatz gegenüber stark Lewis-aciden Elektrophilen wie zum Beispiel Silyliumkationen und anderen Aluminiumkationen. Bei Kombination von Silyliumionen mit Anionen, die eine C-F-Bindung aufweisen, wurde oftmals beobachtet, dass das Anion mit dem synthetisierten Kation Zersetzungsreaktionen eingeht. Daher bieten *closo*-Dodekaborate, wie zum Beispiel das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{12}]^-$ -Anion, eine gute Alternative zur Stabilisierung von Silylkationen.^[10,16,29,59,60]

1.2.2 Einfach geladene fluorierte Borate $[\text{B}(\text{R}^{\text{F}})_4]^{2-}$

Ein weitere Klasse von schwach koordinierenden Anionen sind vierfach gebundene und meist mit fluorierten organischen Gruppen substituierte Borate der Form $[\text{B}(\text{R}^{\text{F}})_4]^-$ (R^{F} = fluorierte organische Gruppen).^[61,62] Bereits eine Substitution mit Fluoratomen am Boratom verändert das schwach koordinierende Verhalten des $[\text{BF}_4]^-$ -Anions im Vergleich zum $[\text{BH}_4]^-$ -Anion stark.^[63] Das nächstgrößere Borat mit organisch fluorierten Gruppen ist das $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion **66**. Durch die minimal größere Oberfläche ist die Ladung im Vergleich zum $[\text{BF}_4]^-$ -Anion besser delokalisiert.^[15,48,49] Die große Oberfläche des Anions kann zum Beispiel durch den Einsatz von CF_3 -substituierten Phenylgruppen vergrößert (BARF = $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ **67**) werden und fand in der Vergangenheit viele Einsätze zur Stabilisierung von hoch elektrophilen Lewis-aciden Kationen.^[64] Eine bereits erwähnte wichtige Eigenschaft ist, dass schwach koordinierende Anionen eine hohe elektrochemische Stabilität und eine geringe Nukleophilie ausweisen.^[15,49] Daher wurde bei elektrochemischen Experimenten zur Oxidation von RuCp_2 zu $[\text{Ru}^{\text{(III)}}\text{Cp}_2]^+$ das $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ -Anion **67a** verwendet.^[65] Zwei der beiden häufig genutzten tetra(aryl)substituierten Borationen sind die Verbindungen **5** und **67a-d**, die zum Teil in der homogenen Katalyse ihren Einsatz finden.^[15,20,66,67] Die Synthese des Tetrakis(pentafluorophenyl)borats **5** erfolgt durch eine Additionsreaktion von einem Äquivalent Lithiumpentafluorobenzol an das Lewis-acide Tris(pentafluorophenyl)boran. Es entsteht das Lithiumsalz des TPFPBs **5**.^[20,67,68] Durch Salzmetathesen wurden bisher verschiedene Salze der Verbindung **5** erhalten, wobei das Tritylsalz des TPFPBs **5** bei der Corey-Reaktion (Hydridtransferreaktion) das am häufigsten verwendete Salz (Abbildung 1.15) ist.^[11,12,67]

Einleitung

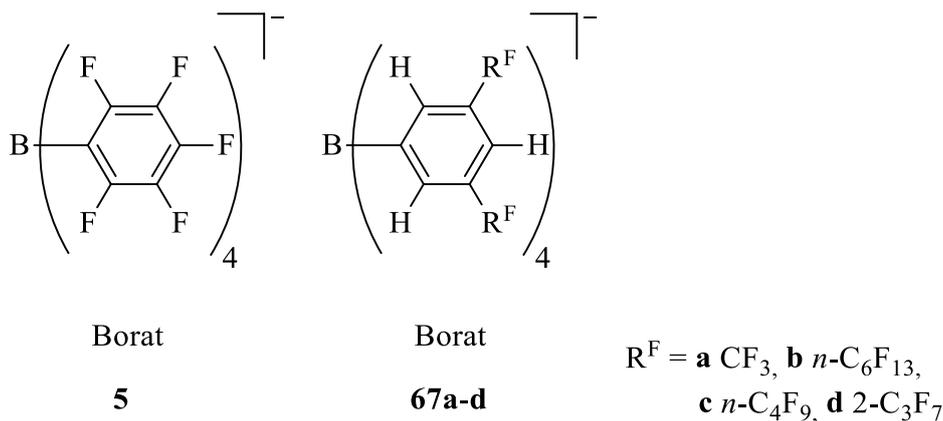


Abbildung 1.15: Häufig genutzte tetra(aryl)substituierte Borate zur Stabilisierung von reaktiven Kationen.^[9,11,15,38]

Obwohl das TPFPB-Anion **5** häufig bei der Stabilisierung von Silyliumionen verwendet wurde, wurden bei einigen Silyliumionen unter bestimmten Bedingungen eine C-F-Bindungsaktivierung beobachtet.^[10,29]

Durch Substitution mit größeren fluorierten organischen Gruppen am Phenylring der Verbindung **67** kann die Oberfläche des Anions weiter vergrößert werden. Durch die größere Anzahl der Fluoratome wird das Lewis-acide Boratom des Anions vor einer möglichen Koordination besser abgeschirmt. Durch die größeren fluorierten Liganden an den Phenylringen konnte die Löslichkeit der Anionen verbessert werden.^[15,69] Es stellte sich heraus, dass die Verbindung **67a** im Vergleich zu **67d** in methanolischer Schwefelsäure stabiler ist und sich somit längere fluorierte Liganden negativ auf die chemische Stabilität auswirken. Da die chemische Inertheit bei schwach koordinierenden Anionen zur Stabilisierung von reaktiven Kationen von wesentlicher Bedeutung ist, sind tetra(aryl)substituierte Borate nur bedingt als schwach koordinierende Anionen geeignet.^[15]

1.2.3 *Closo*-Dodekaborate als schwach koordinierende Anionen [B₁₂R₁₂]²⁻

Das Element Bor befindet sich in der dritten Hauptgruppe im Periodensystems und weist drei Valenzelektronen auf. Da Bor nur drei Valenzelektronen trägt, ist bei vielen Borverbindungen, wie zum Beispiel beim Boran BH₃ oder Trifluoroboran BF₃, die Oktettregel verletzt. Ein Ausgleich des Elektronenendefizits und eine Stabilisierung des Elektronen-

Einleitung

sextetts kann auf mehreren Wegen geschehen. Die bekannteste Möglichkeit ist die Mehrzentrenbindung, wie beispielsweise bei der Dimerisierung von BH_3 zum Diboran B_2H_6 oder die Bildung von Wasserstoffbrücken des isoelektrischen $[\text{R}_3\text{Si}]^+$ -Kations mit Donatoren ($[\text{Et}_3\text{Si-H-SiEt}_3]^+$ **22**).^[9,28,70] Bei der Mehrzentrenbindung im Diboran sind zwei Elektronen auf drei Zentren (Atome) verteilt. Die Stabilisierung des Elektronensextetts erfolgt durch die Überlappung der *s*- und *p*-Orbitale der Wasserstoff- und Boratome. Eine weitere Möglichkeit zum Ausgleich des Elektronendefizits besteht durch π -Stabilisierung in Form einer dativen Bindung ($\text{Et}_3\text{N-BH}_3$). Die Stabilisierung des Borans BH_3 kann durch das freie Elektronenpaar einer Stickstoffverbindung (Abbildung 1.16a) erfolgen.^[71,72] Durch die Bildung von mehreren Mehrzentrenbindungen ist es möglich, höhere oligomeren Strukturen zu erhalten. Das bekannteste Borat ist das *closo*-Dodekaborat $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, welches $2n + 2$ -Gerüstelektronen aufweist und mit den Wade-Mingos-Regeln als *closo*-Cluster beschrieben werden kann.^[73] *Closo*-Dodekaborate wurden erstmals 1960 von Pitochelli und Hawthorne beobachtet.^[74] Sie erhielten bei der Reaktion von 2-Iodoboran mit Triethylamin in Benzol das Salz $[\text{HNEt}_3]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ **68** (Struktur: vergleiche Abbildung 1.1, **4**) als Nebenprodukt.^[74] In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Synthesevorschriften zur Bildung des *closo*-Dodekaborats $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ausgehend von Triethylaminboran (Abbildung 1.1.16a) und Natriumborhydrid (Abbildung 1.1.6b) bei Einsatz von Dekaboran $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ veröffentlicht.^[61,71,72,75,76] Ein wesentlicher Nachteil der Reaktionen 1.16a/b ist der kostenintensive Einsatz von Dekaboran.^[61,71,72,75-77]

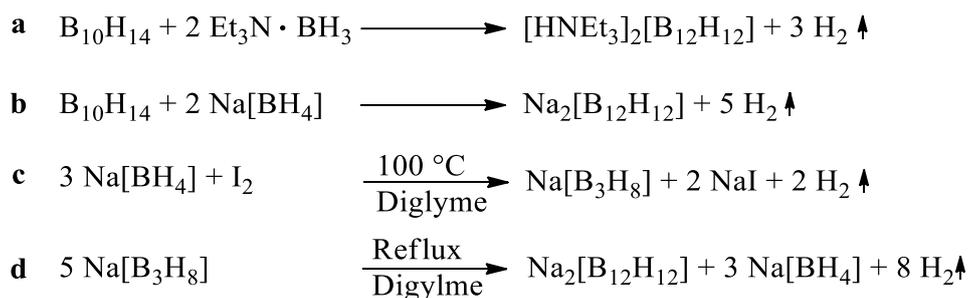


Abbildung 1.16: Synthesewege zur Bildung des *closo*-Dodekaborats $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$.^[71,72,75-78]

Eine alternative und kostengünstigere Synthese des *closo*-Dodekaborats $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ist die Pyrolyse von $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ **69**, welches bei 100 °C aus Natriumborhydrid in Diglyme (Bis(2-methoxyethyl)ether) erhalten werden kann.^[61] Beim Erhitzen des $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ **69** wird unter Bildung von Wasserstoffgas das $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (Abbildung 1.16c/d) erhalten.^[79-81] Durch den

Einleitung

formalen Austausch einer $[\text{BH}]^-$ -Gruppe durch eine isoelektrische C-H-Einheit wird das monoanionische 1-Carba-*closo*-dodekaborat $[\text{1-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ **70** (Struktur: vergleiche Abbildung 1.1, **7**) erhalten.^[15,61]

Die besonders hohe Stabilität der *closo*-Dodekaborate wird durch die Delokalisierung der Gerüstelektronen im Cluster erzeugt. Dadurch wird innerhalb des Borgerüstes eine aromatische und dreidimensionale Umgebung geschaffen, in der die Elektronen über die B-B-Bindungen delokalisiert sind. Durch die Delokalisierung der Elektronen sind *closo*-Dodekaborate thermisch stabil und zersetzen sich erst bei hohen Temperaturen.^[15,61,82,70,83] Das *closo*-Dodekaborat $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ und das 1-Carba-*closo*-dodekaborat $[\text{1-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ gleichen, durch die aromatische Umgebung im Cluster, in ihrer chemischen Reaktivität dem Benzol.^[82,84,85] Ein Nachteil des *closo*-Dodekaborats $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ und des äquivalenten Carborates $[\text{1-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ist die leichte Substitution der Wasserstoffatome. Die Wasserstoffbindungen sind chemisch reaktiv und können leicht unter milden Bedingungen durch Halogene, wie zum Beispiel Brom, bei 325 K in einem Methanol/Wasser-Gemisch zum $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ substituiert werden.^[61,81,86-88] Weitere halogensubstituierte Borcluster wie $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ und $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ sind in der Literatur beschrieben und können ohne größeren Aufwand in großen Mengen synthetisiert werden.^[86] Durch die Substitution mit Halogenen werden die Eigenschaften des *closo*-Dodekaborats wesentlich verändert. Je größer die Radien der Halogenatome sind und je größer damit das Anion selbst ist, desto mehr sinkt das elektrostatische Potential auf der Anionoberfläche. Da das elektrostatische Potential an der Oberfläche abnimmt, nimmt zeitgleich die Lewis-Basizität und damit einhergehend die Wahrscheinlichkeit einer möglichen Koordination an ein Kation ab.^[61]

Durch die Halogenierung werden die *closo*-Dodekaborate chemisch stabiler. Im Jahr 2005 veröffentlichte Reed et al. Untersuchungen, in denen es gelungen war, eine einprotonige freie Brønsted-Super-Säure mithilfe eines chlorierten Carborats ($[\text{1-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$) zu stabilisieren.^[89,90] Da 1-Carba-*closo*-dodekaborate aus chemischer Sicht isoelektronisch zu *closo*-Dodekaboraten sind, war es nur eine Frage der Zeit, bis auch die zweiprotonige Supersäure beschrieben werden würde. 2009 veröffentlichte Reed et al. hierzu die Synthese der freien Brønsted-Säure $\text{H}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ^[90] Wenige Jahre später publizierte Knapp et. al die Kristallstruktur von dem Radikalanion $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^-$ **71**.^[91,92] Versu-

Einleitung

che zur Stabilisierung der freien Säure wurden in den letzten Jahrzehnten von vielen Arbeitskreisen durchgeführt. Es konnten oft nur Addukte der freien Säuren ($[\text{H}(\text{OEt}_3)_2]^+$, $[\text{H}(\text{THF})_2]^+$, $[\text{HC}_{60}]^+$) erhalten werden.^[55,89,93] Da die Stabilisierung der freien Säure mit Alkoxyaluminaten nicht möglich war, wird der große Nutzen und Vorteil von halogenierten schwach koordinierenden *closo*-Dodekaboraten zur Stabilisierung von stark elektrophilen Kationen im Vergleich zu anderen schwach koordinierenden Anionen deutlich.^[15,50,89] 2009 zeigten Schulz und Knapp, dass bei bestimmten Dikationen wie zum Beispiel $[\text{Li}_2(\text{SO}_2)_8]^{2+}$ entgegen der Literatur eine Stabilisierung im Festkörper nur mit einem schwach koordinierenden Anion ($[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$) höherer Ladung erfolgen kann.^[15,48–50]

Eine hervorzuhebende Eigenschaft von halogenierten *closo*-Dodekaboraten ist die hohe Stabilität gegenüber Oxidation. Die Synthese von $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^-$ -Radikalanionen (X = F, Cl, Br, I) **72** wurden in der Vergangenheit theoretisch und elektrochemisch bezüglich ihrer Oxidationsstabilitäten intensiv untersucht.^[94] Oxidationsstabile *closo*-Dodekaborate finden nicht nur bei der Stabilisierung reaktiver Kationen ihren Einsatz, sondern gewinnen für neue Lithium/Magnesium-Ionen-Batterien immer mehr an Bedeutung.^[52,92] *Closo*-Dodekaborate wie das $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ weisen im Vergleich zu klassischen einfach geladenen Anionen (BF_4^-) eine höhere Elektronendichte auf.^[15,52,92,91] Die Arbeitsgruppe von Hawthorne veröffentlichte 1999 das erste luftstabile *closo*-Dodekaborat $[\text{B}_{12}\text{Me}_{12}]^-$ -Radikalanion. Ein großer Vorteil von Einlektronenoxidationsmitteln, wie dem $[\text{B}_{12}\text{Me}_{12}]^-$, dem $[\text{B}_{12}(\text{OR})_{12}]^-$ oder dem von Knapp et al. synthetisierte $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^-$ -Radikalanion **71** ist bei deren Einsatz als Oxidationsmittel die Generierung eines schwach koordinierenden Anions. Ein Charakteristikum von *closo*-Dodekaboratradikalanionen ist ihre blaue Farbe, die in zahlreichen Publikationen beschrieben wurde.^[92,91,95,96,97] Das von Knapp et al. beschriebene Radikalanion **71** konnte mittels AsF_5 in SO_2 in quantitativer Ausbeute erhalten werden.^[92]

1.2.4 Pseudohalogen-substituierte Borate und *closo*-Dodekaborate

Schwach koordinierende halogenierte Borate und *closo*-Dodekaborate sind seit langem bekannt und wegen ihrer chemischen Stabilität und hohen Oxidationsstabilität in der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken.^[15,49,50,52,61,88,92,91,97] In den letzten zwei Jahrzehnten rückt die Substitution von Boraten oder *closo*-Dodekaboraten mit Pseudohalogenen immer mehr in den Fokus.^[52,98–100] Neueste quantenchemische Berechnungen sagen eine hohe Oxidationsstabilität von pseudohalogenierten Boraten und *closo*-Dodekaboraten voraus.^[52,100] In Hinblick auf die Stabilisierung neuer ungewöhnlicher Kationen und neuer wirkungsvollerer Batterien, wird der Fokus auf neue pseudohalogenierte Borate gelegt.^[98–100] Bereits in den 1950er Jahren wurde von Wittig versucht, das tetracyanosubstituierte Borat $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ mittels Lithiumborhydrid und Blausäure zu erhalten.^[101,102] Wittig erhielt jedoch nur das mono-cyanosubstituierte Boratsalz $\text{Li}[\text{H}_3\text{B}(\text{CN})]$. In den folgenden Jahrzehnten konnte auch das zweifach und dreifach cyanosubstituierte Borat charakterisiert werden.^[102] Erst im Jahr 2000 wurde das tetracyanosubstituierte Borat von Bernhard, Willner und Henkel beschrieben und ausführlich untersucht.^[102] Das Tetracyanoborat $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion **73** weist eine hohe chemische Stabilität gegenüber Hydrolyse und starken Säuren (HF, konz. Salzsäure) auf und ist in der Lage, stark elektrophile Kationen wie das Tritylkation **1** zu stabilisieren.^[102,103] Die Verbindung **73** konnte unter wasserfreien Bedingungen mithilfe von Kaliumcyanid, Tetrabutylammoniumbromid und Bortribromid synthetisiert werden.^[102] Wenige Jahre später konnten von Köckerling und Willner et al. erfolgreich weitere Metall- sowie Ammoniumsalze (Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+) synthetisiert werden.^[98,99,102] Eine weitere Verbindung der Substanzklasse der einfach geladenen Pseudohalogenborate ist das $[\text{B}(\text{SCN})_4]^-$ -Anion **74**, welches in Hinblick auf neuartige Batterien und als neues schwach koordinierendes Anion von Jena, Fang und Zhong theoretisch untersucht wurde.^[100] Die Arbeitsgruppe^[104] um Jena stellte bei ihren theoretischen Untersuchungen fest, dass das $[\text{B}(\text{SCN})_4]^-$ -Anion mit 5.24 eV eine schwächere Ionisierungsenergie (eng. VDE = vertical detachment energy) als das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ hat, das Lithiumsalz für neuartige Batterien aber dennoch von Interesse sein könnte.^[100] Weiterhin wurde anhand theoretischer Berechnungen deutlich, dass ein mit cyanid- und thiocyanatgemischt substituiertes Lithiumboratsalz ein höheres Oxidationspotential als die tetrathiocyanat-substituierte Verbindung **74** aufweist.^[100]

Einleitung

Nicht nur die einfach negativ geladenen pseudohalogenierten Borate ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{B}(\text{SCN})_4]^-$), sondern auch pseudohalogenierte *closo*-Dodekaborate finden in der Wissenschaft immer mehr Anerkennung.^[52,99,100,102,103] Die ersten synthetisierten pseudohalogen-substituierten *closo*-Dodekaborate wurden 1965/66 von Trofimenko vorgestellt.^[51,86] Die pseudohalogenierten *closo*-Dodekaborate wurden mittels einer photoinduzierten nukleophilen Substitution ausgehend von den halogenierten Verbindungen $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ (R = Cl, Br) synthetisiert.^[51,71,86] Da *closo*-Dodekaborate eine dreidimensionale Struktur aufweisen, geht Trofimenko davon aus, dass die Substitution von Nucleophilen bei *closo*-Dodekaboraten nur in einer Art $\text{S}_{\text{N}}(1)^*$ -Mechanismus reagieren können. Es wird angenommen, dass die Reaktion über ein Intermediat verläuft, die einem Carboniumion oder einem Radikal gleicht.^[86]

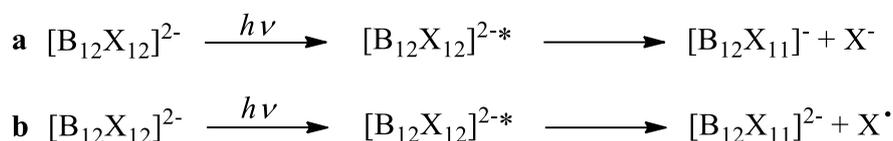


Abbildung 1.17: Photoinduzierte Substitution von Nucleophilen an halogenierten *closo*-Dodekaboraten nach Trofimenko (X = Halogen, * = angeregter Zustand/Intermediat).^[86]

Trofimenko war überzeugt, dass die Substitution mit Nucleophilen (Abbildung 1.17a) über das oxidierte *closo*-Dodekaborat ($[\text{B}_{12}\text{X}_{11}]^-$) erfolgt. Durch die Oxidation und Abstraktion eines X^- erfährt das *closo*-Dodekaborat eine im Vergleich zum Dianionradikal $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ (Reaktionsweg 1.17b) höhere Elektrophilie, was zu einer schnelleren Substitution führt, als es bei Reaktionsweg 1.17b der Fall ist.^[86]

Es konnte festgestellt werden, dass das bromierte *closo*-Dodekaborat deutlich schneller reagiert als das chlorierte *closo*-Dodekaborat. Weiterhin wurde von ihm beobachtet, dass die Reaktivität der *closo*-Dodekaborate mit jeder weiteren Substitution eines Pseudohalogenids deutlich abnahm. Eine vollständige Substitution des *closo*-Dodekaborates ausgehend vom bromierten oder chlorierten *closo*-Dodekaborat konnte von ihm nicht erreicht werden.^[86] Der höchste Substitutionsgrad ($[\text{B}_{12}\text{Br}_3(\text{CN})_9]^{2-}$) wurde mittels Cyanid und ausgehend vom $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ synthetisiert. Es konnte zudem die Substitution von Was-

Einleitung

serstoff am *closo*-Dodekaborat $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ beobachtet werden. Bei dem Einsatz von größeren Pseudohalogenen wie Azid, Thiocyanat oder Cyanat wurde eine maximale Substitution mit zwei Pseudohalogeniden am *closo*-Dodekaborat beobachtet.^[86]

2010 wurden Experimente zur selektiven Mono- und Zweifach-Substitution von Thiocyanatgruppen am $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion mithilfe von *in situ* hergestellten Dirhodan $(\text{SCN})_2$ beschrieben.^[84] Wie bei Trofimenko konnte nur maximal die zweifach substituierte Thiocyanatverbindung $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{SCN})_2]^{2-}$ erhalten werden.^[84]

2017 stellten Jena und Fang ihre theoretischen Untersuchungen zum perpseudohalogenierten *closo*-Dodekaboraten $[\text{B}_{12}(\text{SCN})_{12}]^{2-}$ **75** in Hinblick auf neuartige Batterien und dessen Eigenschaften als schwach koordinierendes Anion in Metallsalzen (Li, Mg)^[104] vor. Im Vergleich zum $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ **76** (5.3 eV)^[52] liefert das $[\text{B}_{12}(\text{SCN})_{12}]^{2-}$ mit einer vertikalen Ionisierungsenergie für das erste Elektron von 3.28 eV eine deutlich geringere Elektronenaffinität für das erste Elektron des Anions **75**. Das $[\text{B}_{12}(\text{SCN})_{12}]^{2-}$ -Anion weist aber dennoch die zweithöchste, jemals zuvor für ein zweiwertiges Anion berechnete, vertikale Ionisierungsenergie auf.^[104] Obwohl die Elektronenaffinität im Vergleich zur Verbindung **76** niedriger ist, verdeutlicht dies die hohe oxidative Stabilität von perpseudohalogenierten *closo*-Dodekaboraten. Es wurden weiterhin die Dissoziationsenergien für Lithium- und Magnesiumsalze der pseudohalogenierten *closo*-Dodekaborate berechnet. Die Lithium- und Magnesiumsalze (Dissoziationsenergie bezugnehmend auf Löslichkeit in THF) des perthiocyanisierten Anions **75** weisen niedrigere Dissoziationsenergien als die analogen Salze des percyanisierten Anions **76** auf.^[52,104] Daher ist anzunehmen, dass das perthiocyanisierte Anion **75** bessere Löslichkeiten als das percyanisierte *closo*-Dodekaborat **76** aufweisen sollte.

1.2.5 Die Suche nach neuen leistungsstarken Batterien

Die Nachfrage nach leistungsstarken und besonders leichten Batterien als ständiger Energielieferant war noch nie so groß wie heute. Allein im Jahr 2013 wurden 5 Milliarden Lithiumionenakkumulatoren in Handys, Kameras oder in Kraftfahrzeugen konsumiert.^[105] Die große Nachfrage bringt die Entwicklung neuer Lithiumbatterien an ihre Grenzen.^[105] Große Hoffnungen beruhten auf Lithiumschwefelbatterien, da diese eine fünfmal höhere Energiedichte als konventionelle Lithiumakkumulatoren besitzen.^[105] Ein großer Nachteil, der sich jedoch bei der Erforschung von Lithiumschwefelbatterien zeigte, ist die maximale Grenze von 100 Wiederauflade-Zyklen.^[105]

Für einen zukünftig erfolgreichen Akkumulator sind also zwei Aspekte von wesentlicher Bedeutung. Erstens eine hohe Energiedichte, die durch den Austausch von Lithium durch Magnesiumionen erreicht werden könnte und zweitens eine über viele Ladezyklen hohe elektrochemische Stabilität.^[52,105–107] Perpseudohalogenierte *closo*-Dodekaborate sind eine neue Klasse von potentiell geeigneten Verbindungen, die den eben erwähnten Anforderungen gerecht werden könnten. Sie zeigen eine extrem hohe elektrochemische Stabilität und besitzen durch ihre zweifach negative Ladung eine hohe Energiedichte.^[52,104–106] Da bisher nur theoretische Untersuchungen angefertigt wurden, besteht ein allgemein großes Interesse daran, die theoretisch vorhergesagten Werte mit experimentell erhaltenen Ergebnissen zu bestätigen und zu diskutieren. Daher beschäftigt sich der zweite Teil der Promotionsarbeit mit der Synthese und vollständigen Charakterisierung des percyanisierten *closo*-Dodekaborats $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ **76**.

2 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit beinhaltet zwei Forschungsbereiche. Ersterer behandelt die Aktivierung von umweltschädlichen Gasen, beziehungsweise leicht flüchtigen Flüssigkeiten wie Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffdisulfid und Schwefeldioxid. Es ist für das Klima von grundlegender Notwendigkeit, diese dreiatomigen Moleküle aus der Umwelt zu entfernen und zu weiteren für die Industrie nutzbaren Molekülen umzusetzen.^[43,44] Das wesentliche Problem ist die Reaktionsträgheit dieser Moleküle. Für eine erfolgreiche Bindungsaktivierung und Umsetzung sind drastische Bedingungen zwingend nötig.^[46,47,108] Es sollen deshalb in dieser Arbeit Untersuchungen angefertigt werden, bei denen dreiatomige Moleküle, wie CS₂, CO₂ und SO₂, mit verbrückten Silylkationen der Form [R₃Si-H-SiR₃]⁺ (R = Alkyl) unter milden Reaktionsbedingungen mittels Insertion in die Si-H-Si-Bindung umgesetzt werden können. In diesem Forschungsbereich sind in der Literatur nur wenige Beispiele bekannt, bei denen eine Insertion im Festkörper und in kondensierter Phase nachgewiesen wurden.^[10,14,34] Zur Reaktionsaufklärung und Charakterisierung der gebildeten Verbindungen sollen NMR-Analysen bei niedrigen Temperaturen angefertigt werden. Weiterhin werden Umsetzungen der insertierten Zwischenprodukte [R₃SiBA(B)ASiR₃]⁺ (vergleiche Abbildung 1.10) mit unterschiedlichen Silanen (R₃SiH, R = Me, Et, ⁱPr, ^tBu) durchgeführt und die daraus resultierenden Produkte analysiert und charakterisiert. Durch die unterschiedlichen Größen der Alkylgruppen sollen etwaige Zusammenhänge bei der Reaktionsführung und des Reaktionablaufes untersucht werden. Zur Aufklärung des Reaktionsablaufes werden zudem die Äquivalente der dreiatomigen Moleküle, wie die Menge an Silan und die Reaktionstemperatur bei den Experimenten variiert. Zur Strukturaufklärung der Verbindungen sollen diese kristallisiert werden und die im NMR nachgewiesenen Moleküle röntgenografisch untersucht werden. Zur Unterstützung sollen quantenchemische Untersuchungen angefertigt und Besonderheiten diskutiert werden.

Das zweite Thema dieser Arbeit behandelt die Synthese der in der Literatur theoretisch untersuchten Verbindung [B₁₂(CN)₁₂]²⁻.^[52] Besonders die Lithium und Magnesiumsalze des Dodekacyano-*closo*-dodekaborates versprechen nach quantenchemischen Vorhersagen in Hinblick auf Akkumulatoren neue zukunftsweisende Eigenschaften. Da jede Verbindung ein charakteristisches Absorptionsmaximum im UV-Spektrum aufweist, sollen

Zielsetzung

für eine optimierte Synthese mit UV-Licht Absorptionsspektren der halogenierten Edukte (*closo*-Dodekaborate $M_2[B_{12}X_{12}]$, $X = I, Br$, $M = Na, K$) in destilliertem Wasser aufgenommen werden. Es ist zu beachten, dass sich das Absorptionsmaximum des Eduktes nicht mit dem Absorptionsspektrum des Lösungsmittels überlagert, da es eine erfolgreiche Synthese verhindert. Zudem soll basierend auf den gemessenen Absorptionsspektren der halogenierten *closo*-Dodekaborate eine geeignete neue UV-Lichtquelle kommerziell erworben und in den Bereich der photoinduzierten Chemie im Arbeitskreis etabliert werden. Es ist besonders wichtig, eine Lichtquelle zu wählen, die in dem Wellenlängenbereich am meisten UV-Licht emittiert, bei dem die verwendeten Ausgangsstoffe ($M_2[B_{12}X_{12}]$ ($X = I, Br$, $M = Na, K$)) ihre größte Absorption aufweisen. Bei den ersten Synthesen soll versucht werden, das *closo*-Dodekacyano-dodekaborat $[B_{12}(CN)_{12}]^{2-}$ ausgehend von halogenierten *closo*-Dodekaboraten der Form $M_2[B_{12}X_{12}]$ ($X = I, Br$, $M = Na, K$) mit einer geeigneten Cyanidquelle (YCN , $Y = Ag, K, Na$) mittels UV-Bestrahlung in Wasser, in Anlehnung an die Forschungsergebnisse von Trofimenko, zu synthetisieren.^[51,86] Es sollen die Cyanidkonzentrationen in Lösung variiert und ihre Beeinflussung auf die Reaktion untersucht werden. Weiterhin sollen Reaktionsansätze unter Ausschluss von Wasser in alkoholischen Lösungsmitteln (Isopropanol, Ethanol) durchgeführt werden. Alternativ sollen Experimente mit Salzen der halogenierten *closo*-Dodekaboraten mit organischen Kationen und in organischen Lösemitteln (Acetonitril) ebenfalls mit UV-Licht durchgeführt werden. Es soll Tetrabutylammoniumcyanid ($[Bu_4N][CN]$) als Cyanidquelle verwendet werden, welches auch in organischen Lösungsmitteln ein geeignetes Lösungsverhalten aufweist. Zudem soll die Löslichkeit und die Reaktivität in organischen Lösungsmitteln ausgehend vom Kaliumsalz mittels 18-Krone-6 untersucht werden. Darauf aufbauend sollen in Anlehnung an Arbeiten von Rosenbaum, Juers und Juhasz Reaktionen in Abwesenheit von Licht in Dimethylformamid mittels Palladiumkatalysatoren $Pd(Z)_2Cl_2$, $Z = PPh_3, OAc$, $Cu(I)CN$ und bei erhöhten Temperaturen (433 K) durchgeführt werden.^[109] Die palladiumkatalysierten Reaktionsansätze sollen zusätzlich unter deutlich drastischeren Reaktionsbedingungen (hohen Temperaturen und Drücken) in der Mikrowelle getestet werden.

3 Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

3.1 Insertion von CS₂ in die [R₃Si-H-SiR₃]⁺-Einheit

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, wurde die Insertion von CO₂ in eine R₃Si-H-SiR₃-Einheit (R = Alkyl) und die weitere Umsetzung zu Methanol von Müller et al. NMR-spektroskopisch beobachtet.^[34] Wenige Jahre später publizierten Knapp et al. das SO₂ insertierte Kation **40** ([ⁱPr₃SiOS(H)SOSiⁱPr₃]⁺) im Festkörper.^[14] Darauf aufbauend sollten Untersuchungen angefertigt werden, ob sich CS₂ zu SO₂ und CO₂ analog verhält und ob eine Insertion in die Si-H-Si-Bindung ebenfalls möglich sei. Weiterhin sollten mögliche Folgereaktionen untersucht werden. Hierzu wurde das verbrückte Disilylkationsalz [(Et₃Si)₂H][Me₃NB₁₂Cl₁₁] **77** unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss nach der Literatur^[3,16] synthetisiert und mit zehn Äquivalenten CS₂ und vier Äquivalenten Triethylsilan in 5 mL 1,2-Difluorbenzol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei 273 K und anschließend für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bereits beim Rühren bei einer Temperatur von 273 K konnte eine heftige Gasentwicklung beobachtet werden, die mit steigender Temperatur zu- und mit Fortschreiten der Reaktionszeit abnahm. Daraufhin wurde das Produkt mittels Diffusion von *n*-Pentan kristallisiert. Nach drei Tagen wurden zahlreiche Kristalle erhalten, die spektroskopisch und röntgenografisch untersucht wurden. Bei den erhaltenen Kristallen handelte es sich nicht um das CS₂-insertierte Addukt, sondern um das trisilylierte Sulfoniumsalz [(Et₃Si)₃S][Me₃NB₁₂Cl₁₁] **78**. Das trisilylierte Sulfoniumsalz **78** konnte mit einer Ausbeute von 9 % (22 mg, 0.02 mmol) kristallin erhalten und vollständig spektroskopisch sowie röntgenografisch untersucht werden. Der Großteil der erhaltenen Kristalle enthielt beige, hochviskose, polymorphe Anhaftungen, deren Anteil mit zunehmender Entfernung von der Phasengrenze des Lösungsmittels hin zum Reaktionsgefäßboden zunahm. Die Kristalle, die Anhaftungen aufwiesen, und der Reaktionssumpf wurden für weitere Untersuchungen nicht verwendet. Zudem wurden diese Fraktionen auch bei der Ausbeutebestimmung nicht berücksichtigt. Ein Waschen dieser Kristalle mit einer *n*-Pentan-/1,2-Difluorbenzol-Lösung (getestete Verhältnisse 1/1; 5/1; 3/1) war nicht erfolgreich. Die Verwendung weiterer trockener organischer Lösungsmittel (*n*-Pentan, Benzol, 1,2-Difluorbenzol) für das Waschen der Kristalle zeigte ebenfalls keinen Erfolg und war somit nicht geeignet. Die Analyse der untersuchten Kristalle sowie weitere Experimente zur Aufklärung des Reaktionsweges werden in den folgenden Kapiteln beschrieben und diskutiert.

3.1.1 NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung $[(Et_3Si)_3S][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ (**78**)

Die erhaltenen Kristalle der Verbindung **78** wurden im Hochvakuum getrocknet und in der Glovebox aus dem Reaktionsgefäß entfernt und in einen J. Young-NMR-Röhrchen überführt. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen des trisilylierten Sulfoniumsalzes **78** $[(Et_3Si)_3S][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ wurden in deuteriertem Dichlormethan durchgeführt. Die NMR-Probe wurde erst kurz vor der NMR-Messung auf Raumtemperatur erwärmt und analysiert. Beim Aufwärmen der NMR-Probe konnte eine minimale Gasentwicklung beobachtet werden.

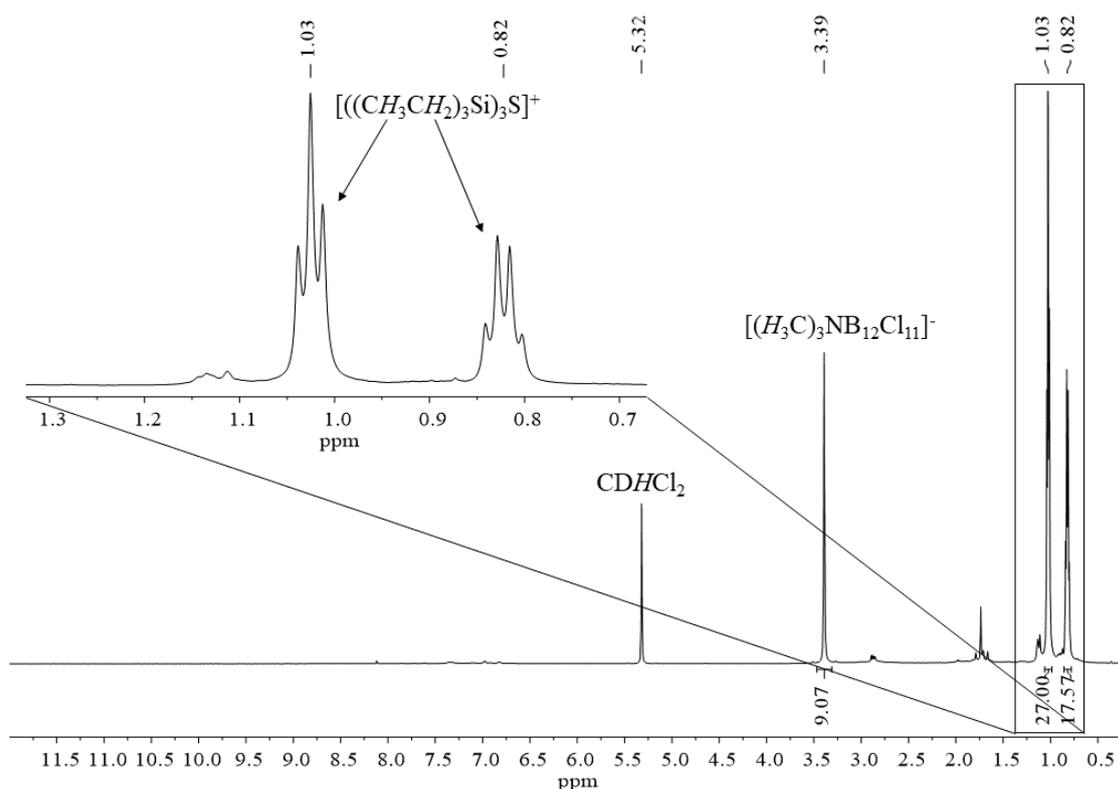


Abbildung 3.1: 1H -NMR-Spektrum (600.14 MHz, $CD_2Cl_2/CDHCl_2$, 298 K) des Produktes $[(Et_3Si)_3S][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ **78**.

Im 1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3.1) können drei Resonanzen beobachtet werden. Das Signal im 1H -NMR-Spektrum bei $\delta(^1H) = 0.82$, welches zum Quartett mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{HH} = 7.8$ Hz aufgespalten ist, ist den $-Si(CH_2CH_3)_3$ -Protonen der Ethylgruppen zuzuordnen. Das direkt darauffolgende Triplet bei $\delta(^1H) = 1.03$

$(^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz})$ ist den CH_3 -Gruppen der Ethylgruppen zuzuordnen. Durch das entsprechende Aufspaltungsmuster und die Kopplungskonstanten ist davon auszugehen, dass es sich um Silylgruppen mit identischen Alkylgruppen handelt. Bei weiteren Experimenten in dieser Arbeit wurde mehrmals ein Austausch der Alkylgruppen am Silizium beobachtet. Die Alkyl austauschreaktionen werden in den nachfolgenden Kapiteln behandelt. Das Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 3.39$ mit neun Protonen konnte mittels 2D-NMR Spektren den Methylgruppen des Anions $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ zugeordnet werden. Weiterhin sind im Bereich $\delta(^1\text{H}) = 1.10 - 2.80$ mehrere kleinere Resonanzen, die auf eine minimale Verunreinigung hindeuten, zu beobachten. Zur zweifelsfreien Zuordnung der Protonenresonanzen und zur Aufklärung der Verunreinigungen wurden Korrelationsspektren aufgenommen. Im ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektrum (Abbildung 3.2) kann bei der Verschiebung $\delta(^1\text{H}) = 1.74$ und im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta(^{13}\text{C}) = 28.4$ ein Crosspeak einem Kohlenstoffatom der soeben beschriebenen Verunreinigung zugeordnet werden. Da keine weiteren Crosspeaks der Verunreinigung zu beobachten ist, kann eine vollständige strukturelle Aufklärung dieser Verbindung mit den erhaltenen 1D- und 2D-NMR Spektren nicht weiterverfolgt werden. Da es sich nur um Resonanzen mit geringen Intensitäten handelt, wurde diese im Folgenden vernachlässigt.

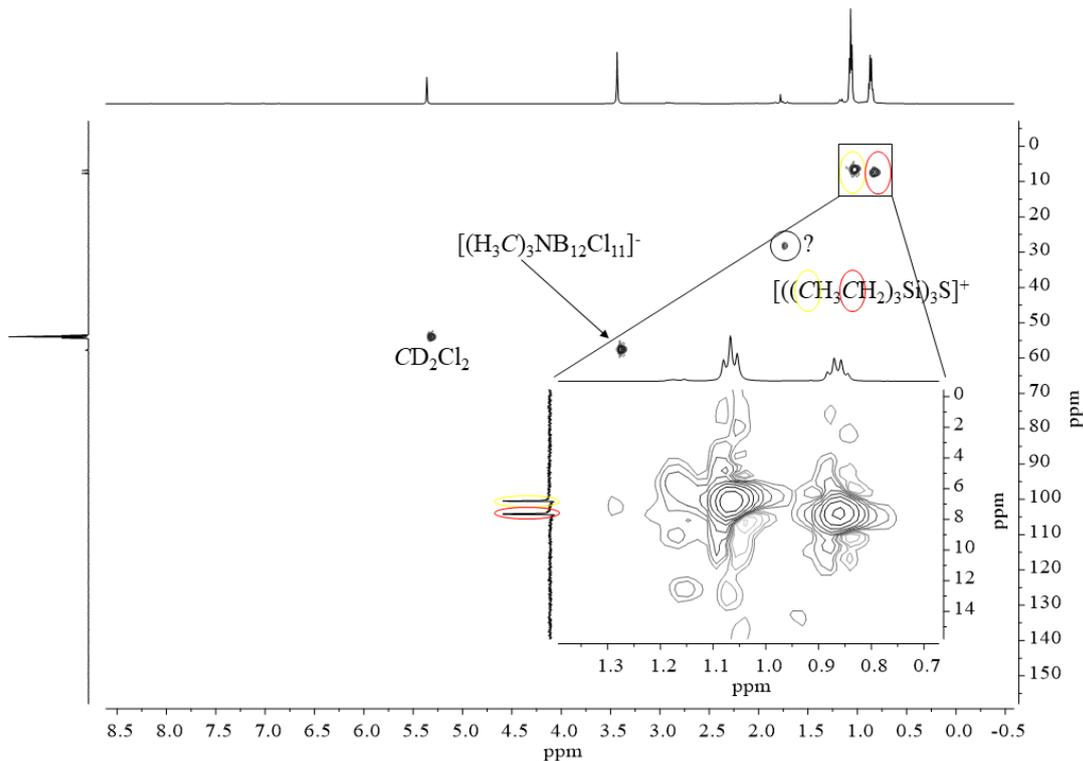


Abbildung 3.2: ^1H , ^{13}C - HSQC Korrelationsspektrum (600.13, 150.91 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) des Produktes $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78**, ? = Verunreinigung.

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

Im aufgenommenen ^1H , ^{13}C -HSQC Korrelationsspektrum (Abbildung 3.2) können Crosspeaks von den oben beschriebenen Signalen des Protonenspektrums (Abbildung 3.1) zu drei verschiedenen Kohlenstoffresonanzen beobachtet werden. Weiterhin wurde ein ^{13}C -DEPT-NMR-Spektrum (Abbildung 3.3) aufgenommen, um eine Zuordnung der $-\text{CH}_3$ - (^{13}C -DEPT: $\delta = 6.8$) und $-\text{CH}_2$ -Gruppen (^{13}C -DEPT: $\delta = 7.7$) der Ethylgruppen zu ermöglichen. Der Crosspeak (Abbildung 3.2) bei $\delta(^1\text{H}) = 3.39$ und $\delta(^{13}\text{C}) = 57.8$ kann den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ des Anions, welches dem Literaturwert^[3,16] von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$: $\delta(^{13}\text{C}) = 59.0$ nahe kommt, zugeordnet werden.

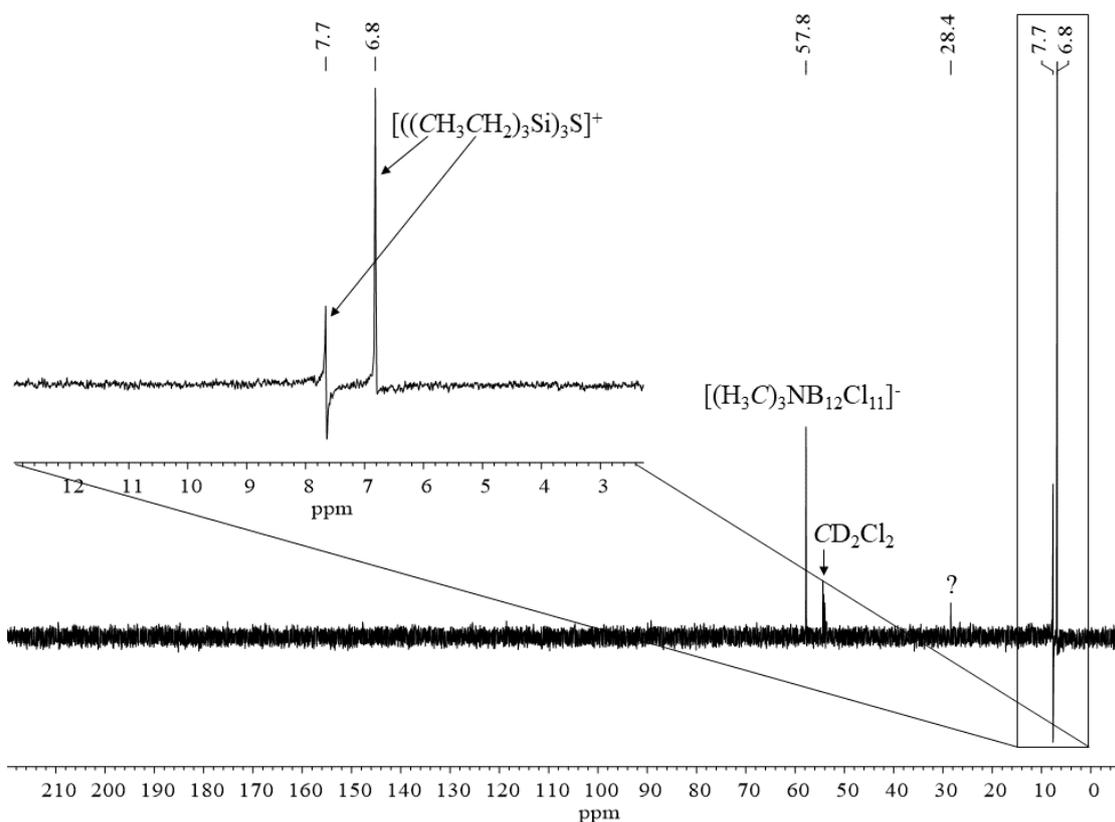


Abbildung 3.3: ^{13}C -DEPT Spektrum (150.92 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) des Produktes $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78**, ? = Verunreinigung.

Wie im ^1H , ^{13}C -HSQC Korrelationsspektrum (Abbildung 3.2) kann auch im ^{13}C -DEPT Spektrum (Abbildung 3.3) die Verunreinigung bei 28.4 ppm beobachtet werden und durch das positive Signal als CH- oder als CH_3 -Einheit identifiziert werden. Die Reso-

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

nanz bei 7.7 ppm weist ein negatives Signal auf, welches als CH₂-Einheit der Ethylgruppen am Silizium zugeordnet werden kann. Weiterhin kann das Signal bei $\delta(^{13}\text{C}) = 6.8$ wegen der stark positiven Ausprägung als Methyleinheit der Ethylgruppe identifiziert werden. Die drittgrößte Resonanz im ¹³C-DEPT Spektrum bei $\delta(^{13}\text{C}) = 57.8$, welche ebenfalls positiv ausgeprägt ist, kann als CH₃-Einheit identifiziert und der Methylgruppe der Ammoniumeinheit des Anions zugeordnet werden. Zur weiteren Strukturaufklärung der Verbindung **78** wurden im Folgenden ein ¹H, ²⁹Si-HMBC Korrelationsspektrum (Abbildung 3.4) aufgenommen.

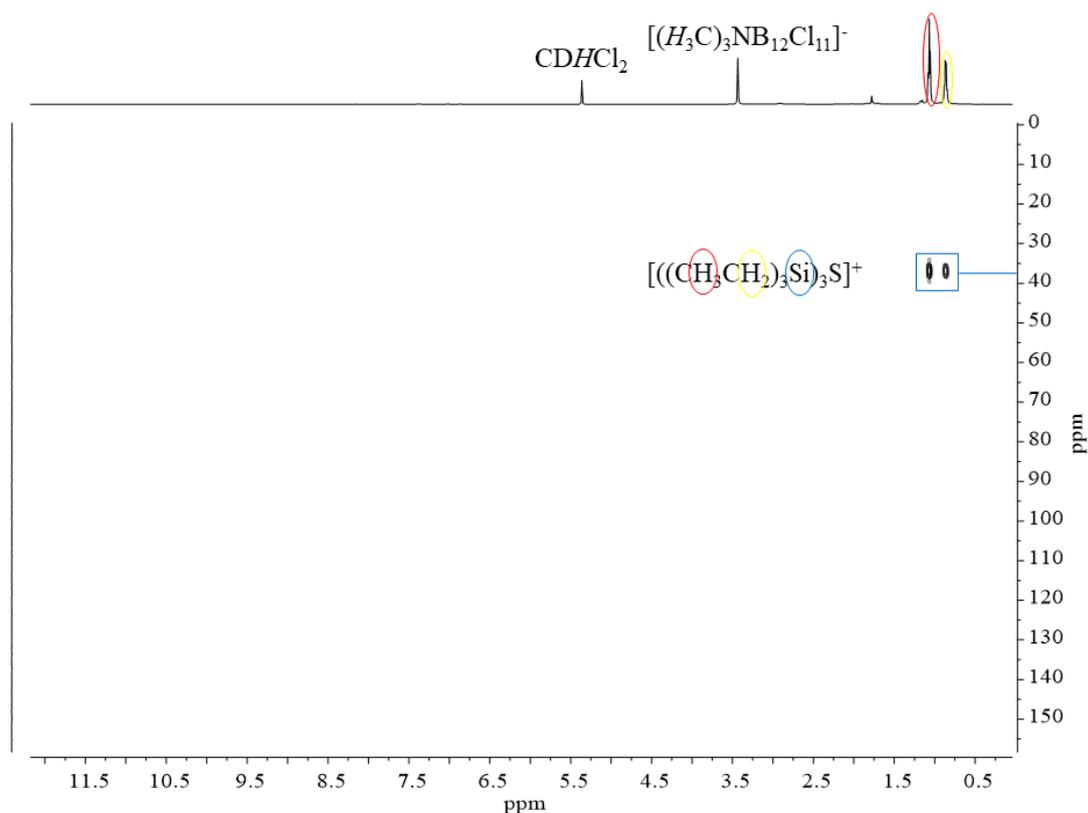


Abbildung 3.4: ¹H, ²⁹Si-HMBC Korrelationsspektrum (600.14; 119.24 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) des Produktes [(Et₃Si)₃S][Me₃NB₁₂Cl₁₁] **78**.

Im ¹H, ²⁹Si-HMBC Korrelationsspektrum (Abbildung 3.4) kann nur ein Crosspeak von den Protonen der Ethylgruppen zu einer Siliziumverbindung beobachtet werden. Die Verschiebung des ²⁹Si-Signals liegt bei $\delta(^{29}\text{Si}) = 36.8$ und weicht nur minimal zum Literaturwert^[38] der bekannten Siliziumverschiebung für die Verbindung [(Me₃Si)₃S]⁺ **55** ($\delta(^{29}\text{Si}) = 42.9$) ab. Da im weiteren Spektrum keine weiteren Crosspeaks zu beobachten sind, kann angenommen werden, dass es sich um drei NMR-spektroskopisch identische

Siliziumatome handelt und keine weiteren Siliziumverbindungen in der NMR-Probe vorhanden sind. Bei einer Substitution des Sulfoniumions mit unterschiedlichen Silylgruppen wären mehrere Crosspeaks zu verschiedenen Siliziumverbindungen zu erwarten. Aus diesem Grund kann das Produkt $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78** zweifelsfrei anhand den vorliegenden NMR-Spektren identifiziert werden.

In Abbildung 3.5 ist das ^{11}B -NMR-Spektrum des synthetisierten Produktes $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78** abgebildet. Es kann eine geringe Verschiebung der Signale, im Vergleich zur Literatur^[3,16] ins höhere Feld beobachtet werden. Die Abweichung kann durch den Einsatz eines anderen Lösungsmittels erklärt werden. Da alle synthetisierten silylierten Sulfoniumionen mit den Anionen in Lösung keine Koordination eingingen und damit einhergehend keine Verschiebungen der Anionensignale im Vergleich zum freien Anion beobachtet wurden, werden die ^{11}B -NMR Spektren bei den weiteren Sulfoniumionen in dieser Arbeit nicht diskutiert.

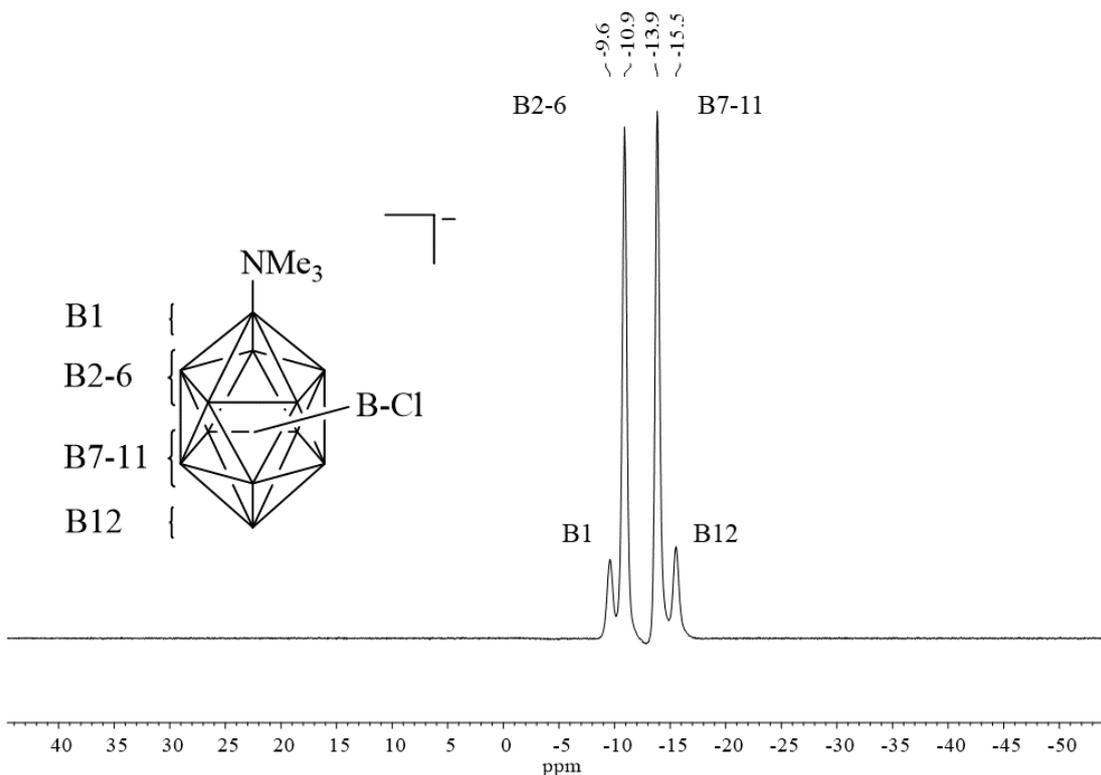


Abbildung 3.5: ^{11}B -NMR-Spektrum (192.54 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) der Verbindung $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78**.

In Tabelle 3.1 sind die Borverschiebungen des Anions der Verbindung $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78** im Vergleich zur Literatur^[3,16] dargestellt. Bei den Boratomen in der Position B1 und B12 kann eine Abweichung von jeweils 1 ppm beobachtet werden.

Tabelle 3.1: Vergleich der ^{11}B -NMR Verschiebungen (192.54 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) in **78** mit dem Edukt $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ ^[3,16] **77** in C_6D_6 .

Boratom	$[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ ^[3,16] 77 [ppm]	$[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ 78 [ppm]
B1	-8.6	-9.6
B2-6	-10.5	-10.9
B7-11	-13.2	-13.9
B12	-14.5	-15.5

Die Abweichungen bei den Boratomen von B2-6 und B7-11 liegen bei 0.4 und 0.7 ppm und sind wie bei B1 und B12 gering.

3.1.2 Schwingungsspektrum von $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (**78**)

Die Aufnahme von Schwingungsspektren von reaktiven Kationen ist ein essentieller Bestandteil der Strukturaufklärung. Da es sich bei den silylierten Schwefelkationen (z. B. $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78**) um sehr reaktive Verbindungen handelt, die sich bei Kontakt mit Luft und Feuchtigkeit zersetzen, wurden die Schwingungsspektren in der Glovebox mit einem FTIR-Spektrometer mit einer Diamant-ATR-Einheit unter Stickstoffatmosphäre aufgenommen. Der messbare Bereich betrug $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. In Abbildung 3.6 sind die IR-Spektren vom Produkt $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78** und von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **79**^[3,16] als Vergleichspektrum gegenübergestellt. Bei 2958, 2922, 2876 und 2853 cm^{-1} befinden sich besonders stark ausgeprägte sp^3 -hybridisierte C-H-Valenzschwingungen, die den -CH₂- und -CH₃-Gruppen am Silizium sowie der Methylgruppen am Anion zugeordnet werden können. Unterhalb von 1600 cm^{-1} lassen sich die C-H-Deformationsschwingungen bei 1488, 1465, 1412, 1379, 1234 und 1124 cm^{-1} der Ethyl- und Methylgruppen mithilfe des berechneten Spektrums wiederfinden und eindeutig zuordnen. Die Bande bei 750 cm^{-1} befindet sich im charakteristischen Bereich für Si-C-Valenzschwingungen (Literatur = 720 cm^{-1} ^[110], 802 cm^{-1} ^[111]) und kann mit dem berechneten

Spektrum eindeutig als Valenzschwingung der Si-C-Bindung identifiziert werden.^[110–112] Weiterhin können im IR-Spektrum C-H-Deformationsschwingungen bei den Wellenzahlen 683 und 675 cm^{-1} zugeordnet werden.

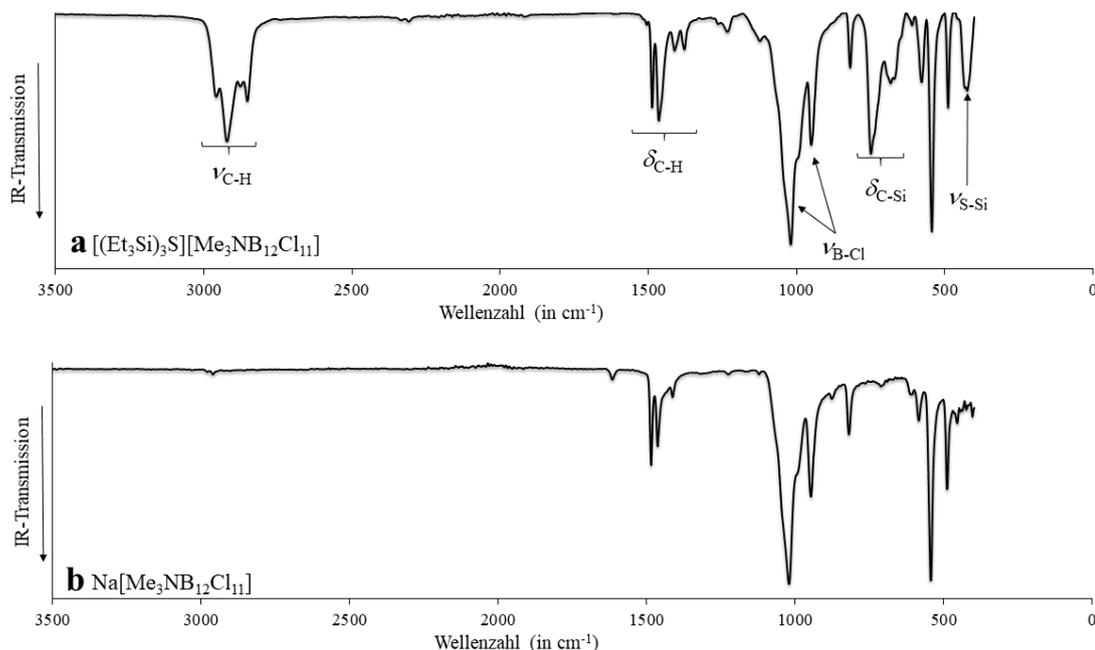


Abbildung 3.6: IR-Spektrum von $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78** (a) und $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **79** (b) (Diamant-ATR, 298 K).

Die Schwingungen bei den Wellenzahlen 1020, 951 und 544 cm^{-1} sind in beiden Spektren (Abbildung 3.6) identisch und können den Valenz- ($\nu_{\text{B-Cl}}$) und den Deformationsschwingungen ($\delta_{\text{BB-Cl}}$) der B-Cl-Bindungen zugeordnet werden.^[3,16] Weitere Übereinstimmungen beim Sulfoniumsalz **78** sowie beim Natriumsalz **79** lassen sich bei den Wellenzahlen 820, 611, 578 und 489 cm^{-1} (vergleiche Tabelle 3.2) erkennen. Diese Schwingungsbanden können weder mit der Literatur noch mit dem simulierten Spektrum eindeutig zugewiesen werden.^[3,16,80,92,91] Es ist anzunehmen, dass es sich bei diesen Banden um Schwingungen des Anions handelt. Die mit den Wellenzahlen 435 und 425 cm^{-1} , können anhand den quantenchemisch berechneten Wellenzahlen, als Valenzschwingung der Si-S-Bindung gedeutet werden. Die gemessenen, berechneten und zugeordneten Schwingungen sind in der Tabelle 3.2 aufgeführt.

Da beim Ausschleusen der Probe im Probengefäß aus der Glovebox ein Zersetzen festgestellt werden konnte, welches durch ein Verfärben der farblosen Kristalle im Proben-

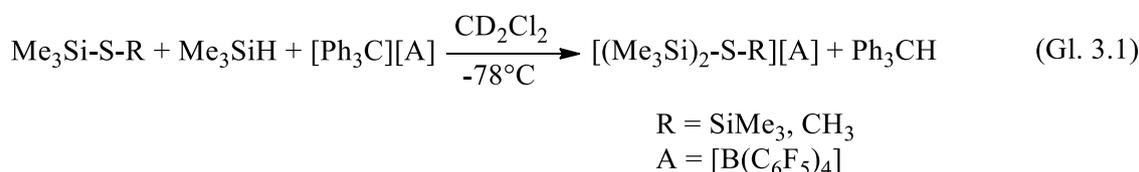
röhrchen beobachtet wurde, war eine erfolgreiche Ramanmessung von der Verbindung **78** nicht möglich. Dies Erkenntnis lässt Rückschlüsse auf die hohe Reaktivität der Verbindung **78** bei Kontakt mit Luft beziehungsweise Feuchtigkeit zu. Im erwarteten Ramanpektrum wird eine deutlich intensivere Polarisierbarkeit der Si-S-Bindung und damit einhergehend eine wesentlich stärkere Bande für die Si-S-Bindung bei den Wellenzahlen 435 und 420 cm^{-1} erwartet.

Tabelle 3.2: Vergleich des gemessenen IR-Spektrums von Verbindung **78** mit dem berechneten IR-Spektrum von $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}]^+$ (C_1 , PBE0/def2-TZVPP).

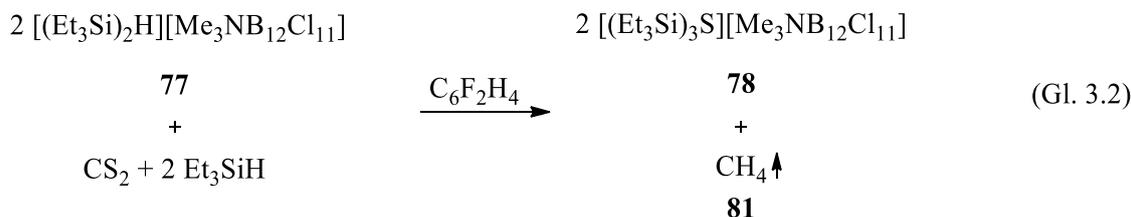
Exp. IR-Spektrum von Verbindung 78 [cm^{-1}]	Berechnetes IR-Spektrum, PBE0/def2-TZVPP) [cm^{-1}]	Schwingungsart	Zuordnung
2958	3132	ν -Schwingung	CH_2, CH_3
2922	3056	ν -Schwingung	CH_2, CH_3
2876	-	ν -Schwingung	CH_2, CH_3
2853	-	ν -Schwingung	CH_2, CH_3
1488	1498	δ -Schwingung	CH_2, CH_3
1465	1443	δ -Schwingung	CH_2, CH_3
1412	-	δ -Schwingung	CH_2, CH_3
1379	-	δ -Schwingung	CH_2, CH_3
1234	1264	δ -Schwingung	CH_2, CH_3
1124	1033	δ -Schwingung	CH_2, CH_3
1020	-	ν -Schwingung	B-Cl
951	-	ν -Schwingung	B-Cl
820	-	-	-
750	752	ν -Schwingung	Si-C
683	-	δ -Schwingung	CH_2, CH_3
675	671	δ -Schwingung	CH_2, CH_3
611	-	-	-
578	585	-	-
544	-	δ -Schwingung	BB-Cl
489	-	-	-
435	440	ν -Schwingung	Si-S
425	-	ν -Schwingung	Si-S

3.2 Gezielte Synthese von silylierten Sulfoniumverbindungen

Aufgrund der bereits beschriebenen unerwarteten Synthese von $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78**, sollten gezielte Wege zu solchen Kationen untersucht werden. Die von Olah et al. bekannte Synthese zur Bildung von trisilylierten Sulfoniumionen wie das Tris(trimethylsilyl)sulfonium-Kation $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{S}]^+$ **55** wurde in einer Eintopfreaktion in einem NMR-Röhrchen bei -78°C durchgeführt.^[38] Bei der Synthese (Gl. 3.1) wird im Gegenteil zu dieser Arbeit nicht vom verbrückten Disilylkation $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$ **21** ($\text{R} = \text{Alkyl}$) und dem Einsatz von CS_2 , sondern vom $\text{Me}_3\text{Si-S-R}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$ **79a**, CH_3 **79b**), einem Tritylsalzes und dem entsprechenden Silan ausgegangen.



Da beim Einsatz von CS_2 und dem wasserstoffverbrückten Silylkation **22** ($[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$) das zum Kation **55** analoge trisilylierte Sulfoniumkation $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}]^+$ **80** erhalten wurde, wurde anfangs eine stöchiometrisch korrekte Reaktionsgleichung (Gl. 3.2) zur Bildung des Kations **80** aufgestellt. Hierzu wird von zwei Äquivalenten des wasserstoffverbrückten Silylsalzes **77**, zwei Äquivalenten Triethylsilan und einem Äquivalent CS_2 ausgegangen. Als gasförmiges Nebenprodukt sollte Methan entstehen.



Bei den ersten durchgeführten Experimenten konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Es wurde angenommen, dass Methan **81** durch Reduktion des Kohlenstoffatoms von CS_2 bei der Reaktion entsteht. Diese Theorie führt zu einer stöchiometrisch ausgeglichenen Reaktionsgleichung Gl. 3.2. Die zur Aufklärung der Reaktionsabfolge durch-

geführten Experimente wurden mit verschiedenen Äquivalenten der Ausgangsstoffe sowie bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Zusätzlich wurden Silane mit verschiedenen großen Alkylgruppen verwendet. Die Experimente, die zur Aufklärung der Reaktionsabfolge beigetragen haben, wurden in Tabelle 3.3 mit ihren eingesetzten Äquivalenten zusammengefasst. Die im Folgenden diskutierten Erkenntnisse sind auf andere Silane mit der Summenformel R_3SiH **82** ($R = \text{Alkyl} = \text{Me} < \text{Et} < {}^i\text{Pr} < {}^t\text{Bu}$) übertragbar. Alle in Tabelle 3.3 aufgeführten Reaktionen wurden in 5 mL 1,2-Difluorbenzol und ausgehend von einem Äquivalent des verbrückten Silylkations $[(R_3Si)_2H]^+$ **21** ($R = \text{Alkyl}$) durchgeführt. Zur Aufklärung der ersten gebildeten Intermediate während des Reaktionsablaufes wurden Tieftemperaturexperimente (Tabelle 3.3, Reaktionsansatz I/II) mit einem Überschuss von CS_2 und in Abwesenheit von Triethylsilan durchgeführt. Das 1H -NMR-Spektrum vom Reaktionsansatz I (Abbildung 3.7) weist bei 0.50 - 1.60 und 3.30 - 3.70 ppm zwei sehr breite Multipletts auf. Der Bereich des Multipletts bei 3.30 - 3.70 ppm beinhaltet bei $\delta({}^1H) = 3.36$ ein scharfes Singulett, welches den Methylgruppen der NMe_3 -Gruppe des Anions zugeordnet werden kann.

Tabelle 3.3: Ausgewählte durchgeführte Experimente.

	Alkylgruppe (R)	CS_2 (Äq.)	R_3SiH (Äq.)	R.Z. (h) und Temp.(K)	Verbindung nachgewiesen
I	Et	5	-	1 h, 253	Et_3SiH , 83 , 85
II	Et	10	-	2 h 243	Et_3SiH , 83 , 85 , 88
III	Et	1	2	72 h, 293	89
IV	${}^i\text{Pr}$	1	2	72 h, 293	90 , 91 , 92
V	Me_2Et	10	4	72 h, 293	96
VI	Et	1	2	72 h, 293	78 , 109
VII	Et	2	2	72 h, 293	78 , 83 , 88
VIII	${}^t\text{Bu}$	1	2	72 h, 293	108

Die in der Literatur beschriebene Verschiebung der NMe_3 -Gruppe des Anions (Lit.: $\delta({}^1H) = 3.39$, $Na[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^{[3,16]}$) weicht nur geringfügig zur gemessenen Verschiebung mit 0.03 ppm ab.

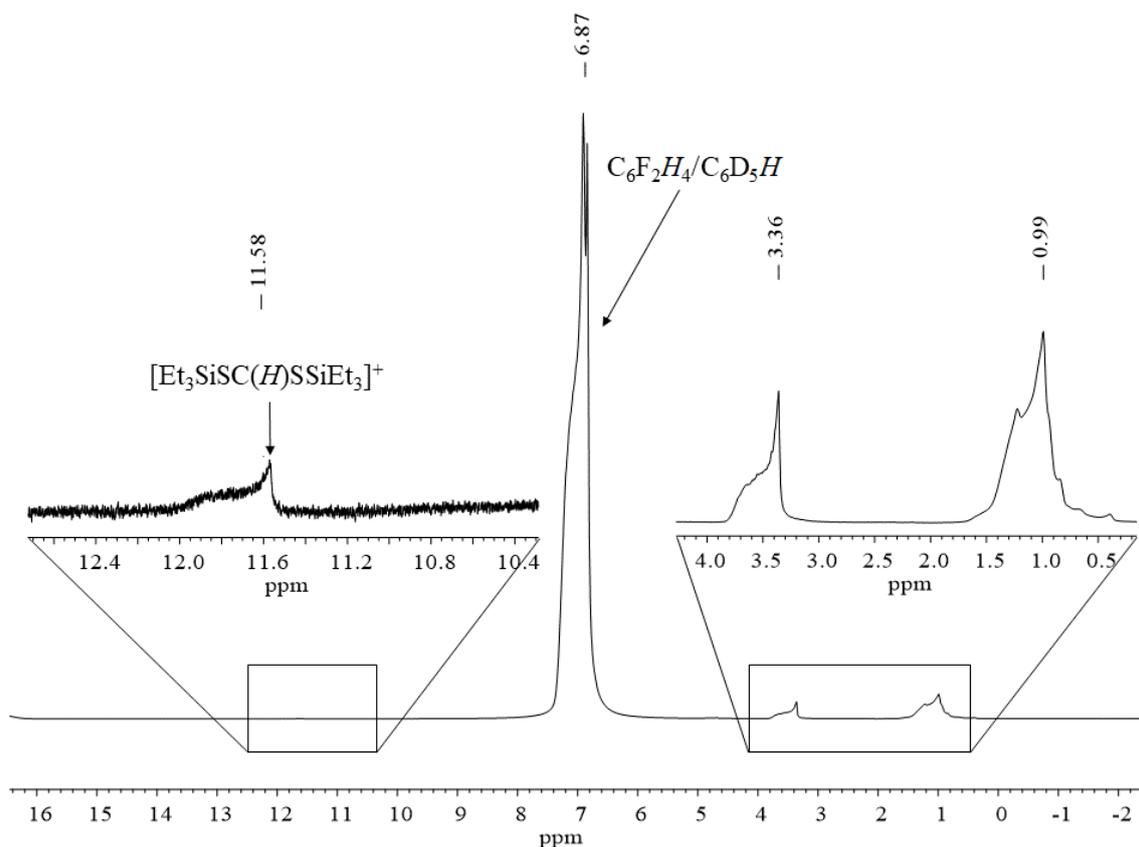


Abbildung 3.7: ^1H -NMR-Spektrum (600.13 MHz, $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4/\text{C}_6\text{D}_6$, 290 K) des Reaktionsansatzes I (Tabelle 3.3). Eine Referenzierung auf C_6D_6 konnte bei dieser Probe nicht durchgeführt werden.

Ein zusätzlich aufgenommenes ^1H , ^{13}C -DEPT-Spektrum zeigt einen Crosspeak vom Singulett ($\delta(^1\text{H}) = 3.36$) zu einem Kohlenstoffatom bei der Verschiebung $\delta(^{13}\text{C}) = 56.7$ (Lit.: $\delta(^{13}\text{C}) = 57.7$, $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ ^[3,16]). Da die beobachteten Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR Analysen nur gering von dem Literaturwert abweichen, ist davon auszugehen, dass es sich um die Methylgruppen des Anions handelt. Da zur Strukturaufklärung keine weiteren interpretierbaren Crosspeaks im ^1H , ^{13}C -DEPT Spektrum beobachtet wurden, wurde auf eine Darstellung desselbigen verzichtet.

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

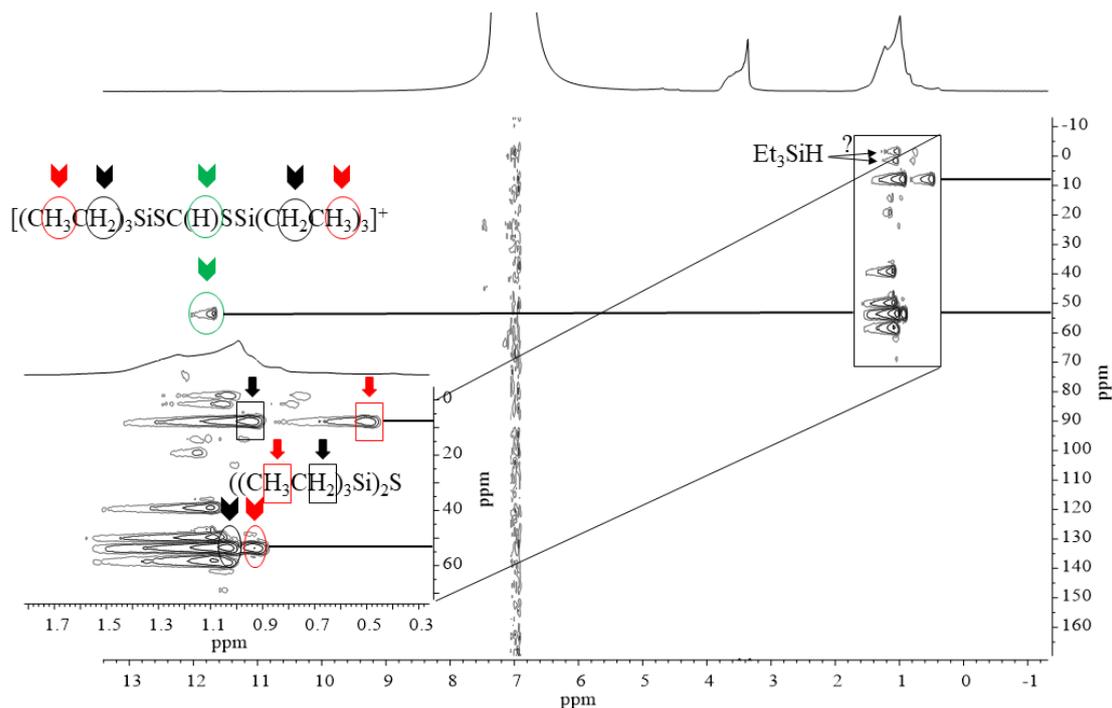


Abbildung 3.8: ^1H , ^{29}Si -HMBC-Spektrum vom Reaktionsansatz I (600.13 MHz, 119.25 MHz $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4/\text{C}_6\text{D}_6$, 290 K). Eine Referenzierung auf C_6D_6 konnte bei dieser Probe nicht durchgeführt werden.

Die in Abbildung 3.7 zu sehenden breiten Multipletts werden bei Verbindungen erwartet, deren Silylgruppen ($[\text{R}_3\text{Si}]^+$) bzw. Alkylgruppen am Silylkation selbst untereinander schnell austauschen oder bei Reaktionen, in denen noch kein vollständiger Umsatz erzielt werden konnte. Das Silylkation Austauschreaktionen der Substituenten eingehen, wurde bereits öfters beobachtet und wird später auch in dieser Arbeit beschrieben.^[9,13,24,34,113] Auffallend ist das Singulett im Tieffeldbereich bei 11.58 ppm. Zur Identifizierung dieses Singuletts und weiterer möglicher Siliziumverbindungen wurde ein ^1H , ^{29}Si -HMBC-Spektrum (Abbildung 3.8) aufgenommen. Im Spektrum können drei Siliziumverschiebungen den entsprechenden Verbindungen zugeordnet werden. Bei einem Vergleich der Siliziumverschiebungen bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -1.6$ und $\delta(^{29}\text{Si}) = 1.4$, deren Verschiebungsbereich charakteristisch für neutral geladene Silane ist, mit einem aufgenommenen ^1H , ^{29}Si -HMBC-Spektrum von Triethylsilan ($\delta(^{29}\text{Si}) = 0.1$) in reinem deuteriertem Benzol liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei einer der beiden Verschiebungen um nicht abreagiertes Triethylsilan handelt. Dies würde auch die Gasentwicklung im NMR-Röhrchen erklären. Die geringen Abweichungen der beiden Resonanzen ($\delta(^{29}\text{Si}) = -1.6$,

$\delta(^{29}\text{Si}) = 1.4$) zum aufgenommenen NMR-Spektrum von Triethylsilan lassen sich durch die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches von 1,2-Difluorbenzol/Benzol- d_6 (9:1) erklären. Da kein zusätzliches Triethylsilan gegeben wurde, hat das Triethylsilan seinen Ursprung in dem Edukt $[\text{Et}_3\text{Si-H-SiEt}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **77**. Eine genauere Charakterisierung, welche der beiden Signale dem Triethylsilan zuzuordnen ist, ist nicht möglich. Bei den ersten NMR-Analysen wurde bewusst ein Gemisch der beiden Lösungsmittel verwendet, da wie bereits in der Einleitung (Kapitel 1.1.1) erwähnt, eine mögliche $[\text{R}_3\text{Si}(\text{Aren})]^+$ -Adduktbildung verhindert werden sollte.^[10] Dies konnte am fehlenden Addukt signal im charakteristischen Bereich bei $\delta(^{29}\text{Si}) = 100 - 120$ beobachtet werden.^[3,10,14,16,18,24,34] Eine weitere Verbindung, die zugeordnet werden kann, ist das neutral geladene Hexaethylidisilathian $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{S}$ **83** bei der Verschiebung $\delta(^{29}\text{Si}) = 7.9$. Die ^{29}Si -Verschiebung von Verbindung **83** befindet sich in dem für Silylthioether charakteristischen Hochfeldbereich von $\delta(^{29}\text{Si}) \approx 10$.^[38] Das in der Literatur bekannte Hexamethylidisilathian $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ **84** ist mit einer Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = 12.9$ ^[38] im Vergleich zum Silylthioether **83** minimal tieffeldverschoben (vergleiche Tabelle 3.4). Die Abweichung der Resonanz kann durch die größeren Ethylgruppen am Silizium und durch das andere, im Gegensatz zur Literatur (CD_2Cl_2), verwendete deuterierte Lösungsmittel erklärt werden. Die letzte Verbindung, die im Reaktionsansatz I (Tabelle 3.3) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, ist das CS_2 -insertierte Salz $[\text{Et}_3\text{SiSC}(\text{H})\text{SSiEt}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **85**. Die Verbindung **85** weist im $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HMBC Korrelationsspektrum (Abbildung 3.8) bei der Siliziumverschiebung $\delta(^{29}\text{Si}) = 53.5$ zu drei verschiedenen Protonenresonanzen Crosspeaks auf. Im Hochfeldbereich können die Protonenresonanzen bei $\delta(^1\text{H}) = 0.93$ und 1.04 zugeordnet werden. Da die CH_3 -Verschiebung der Ethylgruppen bei der Verbindung **78** im Vergleich zur CH_2 -Gruppe hochfeldverschoben ist, kann davon ausgegangen werden, dass dies auch bei der CS_2 -insertierten Verbindung **85** der Fall ist. Die Methylen- und Ethylen-Resonanzen der Ethylgruppen, die in der Literatur bekannten CO_2 -insertierten Verbindung **86**, sind im Vergleich zum Salz **85** vertauscht (vergleiche Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Vergleich der erhaltenen NMR-Verschiebungen aus Experiment I mit Literaturdaten^[34] ([A] = [Me₃NB₁₂Cl₁₁]⁻, [B] = [B(C₆F₅)₄]⁻). Die erhaltenen ¹H-NMR-Resonanzen für **83** und **85** sind unreferenziert und wurden aus dem ¹H,²⁹Si-HMBC-Spektrum (Abbildung 3.8) entnommen.

	Et ₃ SiH (C ₆ D ₆)	(Et ₃ Si) ₂ S 83 (C ₆ F ₂ H ₄ / C ₆ D ₆) Experiment I	(Me ₃ Si) ₂ S 84 CD ₂ Cl ₂ ^[38]	[(Et ₃ SiS) ₂ CH] [A] 85 (C ₆ F ₂ H ₄ /C ₆ D ₆) Experiment I	[(Et ₃ SiO) ₂ CH][B] 86 (C ₆ D ₆) ^[34]	[(Et ₃ Si) ₃ S] [A] 78* CD ₂ Cl ₂	
¹ H	CH ₂	0.55	0.94	-	1.04	0.44	1.03
	CH ₃	0.98	0.50	0.33	0.93	0.66	0.82
	CH	-	-	-	11.58	7.03	-
	SiH	3.88	-	-	-	-	-
¹³ C	CH ₂	-	-	-	-	3.5	6.8
	CH ₃	-	-	4.1	-	4.8	7.7
	CH	-	-	-	-	172.6	-
²⁹ Si	0.1	7.9	12.9	53.5	55.7	36.8	

* Kristalle gelöst für NMR-Probe

Es kann angenommen werden, dass es sich bei der ¹H-Verschiebung bei 0.94 ppm um die CH₃- und bei 1.04 ppm um die CH₂-Gruppe der Verbindung **85** handelt. Weiterhin kann bei der Siliziumverschiebung von 53.5 ppm ein Kreuzsignal zum aciden Proton bei δ(¹H) = 11.58 beobachtet werden. Die Resonanz ist im Vergleich zum CO₂ insertierten Produkt um ca. 4.6 ppm (vergleiche Tabelle 3.4, **86**) außergewöhnlich stark ins Tieffeld verschoben.^[34] Hervorzuheben ist, dass die Resonanz ein scharf abgegrenztes Singulett ist. Die sauren Protonen von Carbonsäuren weisen in diesem Bereich des ¹H-NMR-Spektrums für das acide Proton stark verbreiterte Resonanzen auf.^[114] Die beobachtete scharfe Resonanz spricht dafür, dass das Proton auf dem Kohlenstoffatom lokalisiert ist und bei tiefen Temperaturen nicht im Lösungsmittel dissoziiert. Da im Experiment I sehr viele Signale im ¹H,²⁹Si-HMBC-Spektrum beobachtet wurden, wurde in Experiment II die Reaktionstemperatur nahe der Gefriertemperatur von 1,2-Difluorobenzol auf 243 K herabgesetzt. Die Temperatur ist sehr niedrig und es wurde kaum eine Reaktion erwartet, weshalb die Reaktionszeit gegenüber Experiment I auf zwei Stunden verlängert wurde. Das in Abbildung 3.9 abgebildete ¹H-NMR-Spektrum weist wie bei Experiment I im Bereich von 0.5 - 1.4 ppm breite und sich überlagernde Multipletts auf, was erneut für dynamische Prozesse in der NMR Probe spricht. Es konnte erneut das CS₂ insertierte Produkt **85** anhand der Verschiebung des aciden Protons bei 11.49 ppm (referenziert) identifiziert werden.

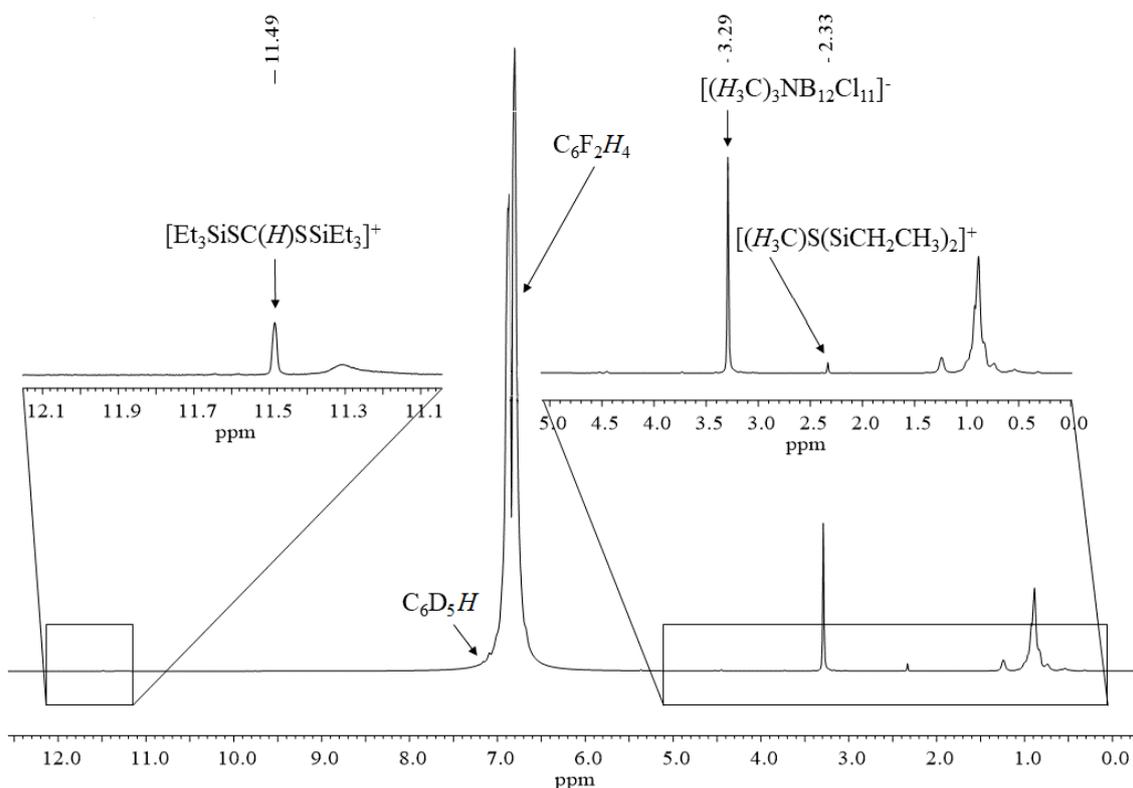


Abbildung 3.9: ^1H -NMR-Spektrum (600.13 MHz, $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4/\text{C}_6\text{D}_6$, 243 K) des Reaktionsansatzes II (Tabelle 3.4). Referenziert auf C_6D_6 .

Das intensive Singulett bei 3.29 ppm konnte den Protonen des Anions $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ zugeordnet werden. Besonders interessant ist das Singulett bei der Verschiebung $\delta(^1\text{H}) = 2.33$, welches nach einem Vergleich (Tabelle 3.5) mit der Literatur^[38] ($\delta(^1\text{H}) = 2.37$, $[\text{MeS}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ **87**) als Methylgruppe eines Sulfoniumkations identifiziert werden konnte. Es ist davon auszugehen, dass es sich um das zur Literatur^[38] (**87**) analoge disilylierte Sulfoniumsalz $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **88** handelt. Zur weiteren Charakterisierung wurde ein $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC (Abbildung 3.10) aufgenommen. Aus dem $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum können zwei wesentliche Crosspeaks zugeordnet werden. Das Kohlenstoffatom der Methylgruppe der Verbindung **88** ($[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$) findet sich bei $\delta(^{13}\text{C}) = 11.2$.

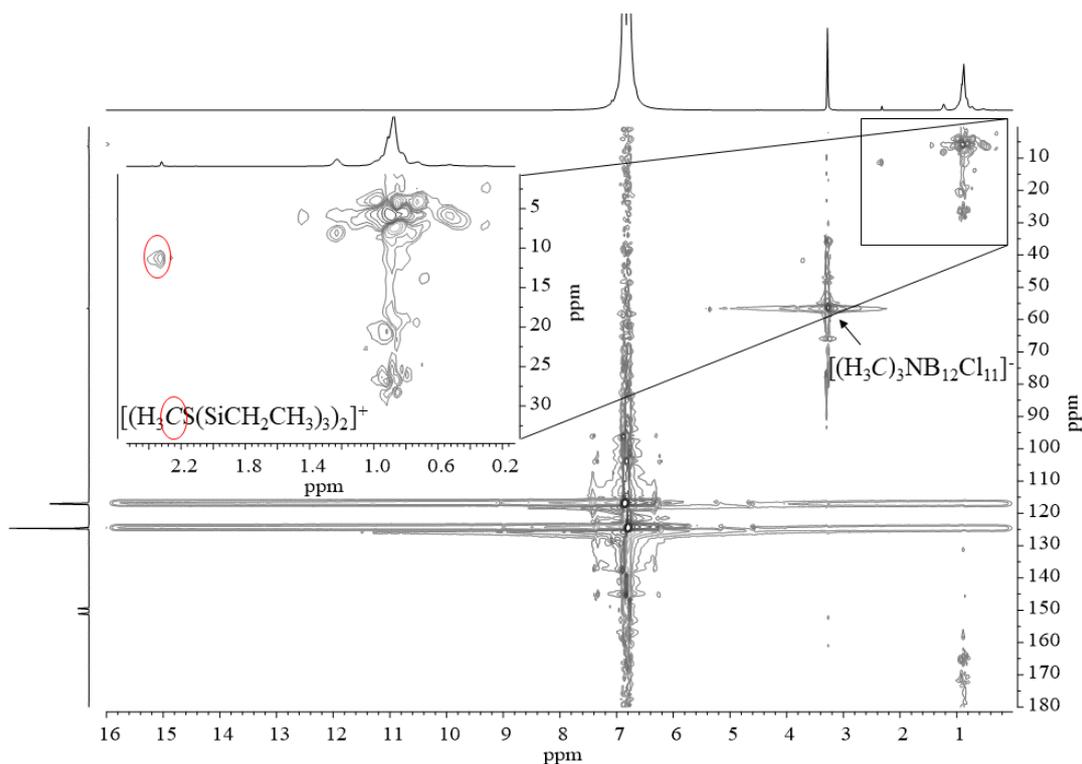


Abbildung 3.10: ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektrum vom Reaktionsansatz II (600.13 MHz, 150.92 MHz $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4/\text{C}_6\text{D}_6$, 243 K). Referenziert auf C_6D_6 .

Die ^{13}C -Verschiebung der Methylgruppe wird von den Triethylsilylgruppen im Vergleich zur Literatur^[38] (bei der Verbindung $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ **87**, $\delta(^{13}\text{C}) = 10.8$) kaum beeinflusst. Daher ist davon auszugehen, dass es sich bei den soeben erwähnten ^1H und ^{13}C Resonanzen um die Methylgruppe der Verbindung $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **88** handelt. Das zweite Kreuzsignal, welches auch schon beim Experiment I zugeordnet werden konnte, ist das Singulett bei der ^1H -NMR Verschiebung (Abbildung 3.9) bei 3.29 ppm. Es handelt sich um die auf Benzol- d_6 referenzierte Resonanz der Methylprotonen des Anions $[\text{MeNB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$. Weitere Zuordnungen zum Beispiel der Ethylgruppen am Silizium von Verbindung **88** konnten aus dem ^1H , ^{13}C -HSQC und ^1H , ^{13}C -HMBC Spektren nicht erfolgen. Bei der Zuordnung der entsprechenden ^1H -NMR Resonanzen wurde ein ^1H , ^{29}Si -HMBC-Spektrum aufgenommen. Es fällt auf, dass die Ethylprotonen der Verbindung **88** bei der Siliziumverschiebung 43.6 ppm zusammenfallen (Abbildung 3.11). Die CH_2 - sowie die CH_3 -Protonen der Ethylgruppen besitzen bei $\delta(^1\text{H}) = 0.91$ dieselbe Verschiebung.

Tabelle 3.5: Vergleich der erhaltenen NMR Verschiebungen aus Experiment I und II mit den Literaturdaten^[38] ($[A] = [Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$, $[B] = [B(C_6F_5)_4]^-$). Die erhaltenen 1H -NMR Resonanzen für **85** und **88** wurden aus dem 1H , ^{29}Si -HMBC-Spektrum (Abbildung 3.8 und 3.11) entnommen.

	$[(Et_3SiS)_2CH][A]$	$[(Et_3SiS)_2CH][A]$	$[(Me_3Si)_2SMe][B]$	$[(Et_3Si)_2SMe][A]$	
	85	85	87	88	
	($C_6F_2H_4/C_6D_6$)	($C_6F_2H_4/C_6D_6$)	(CD_2Cl_2) ^[38]	($C_6F_2H_4/C_6D_6$)	
	Experiment I	Experiment II		Experiment II	
	unreferenziert	referenziert		referenziert	
1H	CH_2	1.04	0.86	-	0.91
	CH_3	0.93	0.76	0.68	0.91
	CH	11.58	11.49	-	-
	SCH_3	-	-	2.37	2.33
^{13}C	CH_2	-	-	0.3	-
	CH_3	-	-	-	-
	SCH_3	-	-	10.8	11.2
^{29}Si	53.5	53.6	40.8	46.3	

Das Silizium bei einer Verschiebung von 46.3 ppm (Abbildung 3.11) weist einen weiteren Crosspeak zu der MeS-Gruppe der Verbindung **88** auf. Es ist anzunehmen, dass es sich nach den erhaltenen Spektren um die zur bekannten Verbindung^[38] (**87**) analoge Salz **88** handeln muss.

Werden die Protonenresonanzen der Verbindung **85** von Experiment I (unreferenziert) und Experiment II (referenziert) direkt miteinander verglichen, ist die Verschiebung der Ethylgruppen (Tabelle 3.5) der Verbindung **85** bei Experiment II im Vergleich zur CH-Verschiebung übermäßig stark und nicht bei allen Resonanzen gleichmäßig hochfeldverschoben. Der Unterschied (unreferenziert/referenziert) bei den CH_2 und CH_3 -Protonen liegt bei 0.18 ppm beziehungsweise 0.17 ppm, beim CH-Proton liegt der Unterschied lediglich bei 0.9 ppm. Offensichtlich werden die Resonanzen von nicht genauer bestimm- baren Faktoren beeinflusst. Weiterhin kann bei den Siliziumverschiebungen -1.6 ppm Triethylsilan und bei der Verschiebung 7.9 ppm das Hexaethylidisilathian **83**, wie in Experiment I, beobachtet werden. Zuletzt ist zu erwähnen, dass bei der Verschiebung $\delta(^{29}Si) = 36.8$ kein trisilyliertes Produkt **78** beobachtet werden kann.

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

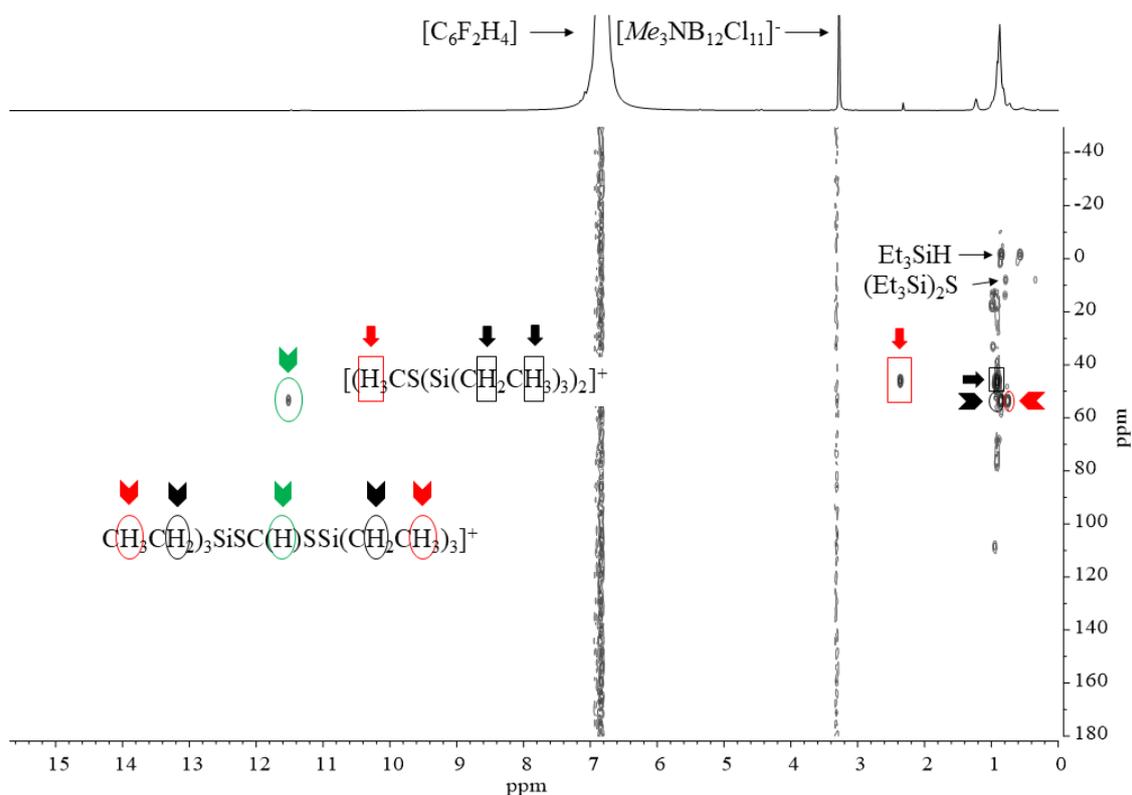


Abbildung 3.11: ^1H , ^{29}Si -HMBC-Spektrum vom Reaktionsansatz II (600.13 MHz, 119.24 MHz $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4/\text{C}_6\text{D}_6$, 243K) des Reaktionsansatzes II.

Da die disilylierte $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **88** bei Experiment II beziehungsweise bei den erhaltenen Spektren nachgewiesen werden konnte, kann der Schluss getroffen werden, dass die Reaktion im Vergleich zum Experiment I, trotz der tieferen Temperatur, wegen der längeren Reaktionszeit weiter fortgeschritten ist. Da aber dennoch kein Produkt **78** beobachtet werden konnte, war es für weitere Experimente essentiell die Reaktionstemperatur sowie die Reaktionszeit zu erhöhen.

Zusätzlich wurden, um einen möglichen Einfluss auf die Reaktion zu beobachten, weitere Alkylgruppen am Silizium getestet. Es wurden zusätzlich Kristallisationsansätze für mögliche röntgenografischen Untersuchungen beziehungsweise Kristallisation von Intermediaten durchgeführt.

Bei den Experimenten III ($[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **89**) und IV (siehe Tabelle 3.3) wurde die Stöchiometrie gemäß der postulierten Gleichung 3.2 gewählt und bei Raumtemperatur für drei Stunden gerührt. Weiterhin wurden bei Experiment IV i Propylgruppen als Substituent am Silizium verwendet. Bei beiden Reaktionsansätzen wurde die mono-silylierten Sulfoniumsalze ($[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **89**, ($[\text{}^i\text{Pr}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **90**) mit einem Wassertstoffatom am Schwefel kristallin erhalten und röntgenografisch untersucht. Auf eine ausführliche Diskussion der Kristallstrukturen wird in Kapitel 3.4 weiter eingegangen.

NMR-Untersuchungen zu Experiment III ergaben keine plausiblen Rückschlüsse und werden daher nicht diskutiert. Bei dem Experiment IV (Tabelle 3.3) können mehrere Verbindungen anhand der erhaltenen Spektren zugeordnet werden. Zunächst kann wieder für die CS_2 -insertierte Verbindung ($[\text{}^i\text{Pr}_3\text{SiS}]_2\text{C}(\text{H})[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **91**) das charakteristische acide Proton bei $\delta(^1\text{H}) = 11.96$ (Abbildung 3.12) beobachtet werden. Das Proton weist ein Kreuzsignal im $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HMBC-Spektrum (Abbildung 3.15) zu einem Siliziumatom bei der Verschiebung $\delta(^{29}\text{Si}) = 46.2$. Das Silizium weist zwei weitere Crosspeaks die den CH_3 -Gruppen bei $\delta(^1\text{H}) = 1.07$ ($^3J_{\text{SiH}} = 6.6$ Hz) und den CH-Gruppen bei $\delta(^1\text{H}) \approx 0.85$ zugeordnet werden können. Eine genaue Zuordnung der Verschiebung bei den Methantriygruppen konnte nicht durchgeführt werden, da im ^1H -NMR Bereich 0.83 - 0.87 ppm mehrere Resonanzen (siehe Abbildung 3.12 und 3.13) überlagern. Weiterhin kann das $[\text{}^i\text{Pr}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6)]^+$ **92** anhand des ^1H -NMR- und des $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HMBC-Spektrums identifiziert werden. Die Bildung der Addukte des freien Silylkations wurden bereits in der Literatur beschrieben.^[3,10,16,34,97] Die CH_3 -Gruppe des Adduktes **92** spaltet sich im ^1H -NMR in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz bei der ^1H -Verschiebung 0.80 ppm auf. Die dazugehörige CH-Gruppe ist deutlich im höheren Feld bei 1.65 ppm wiederzufinden. Im $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -Korrelationsspektrum (Abbildung 3.13) kann ein Crosspeak der Methyl- sowie der CH-Gruppen zu einem Silizium bei $\delta(^1\text{H}) = 119.1$ ppm beobachtet werden.

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

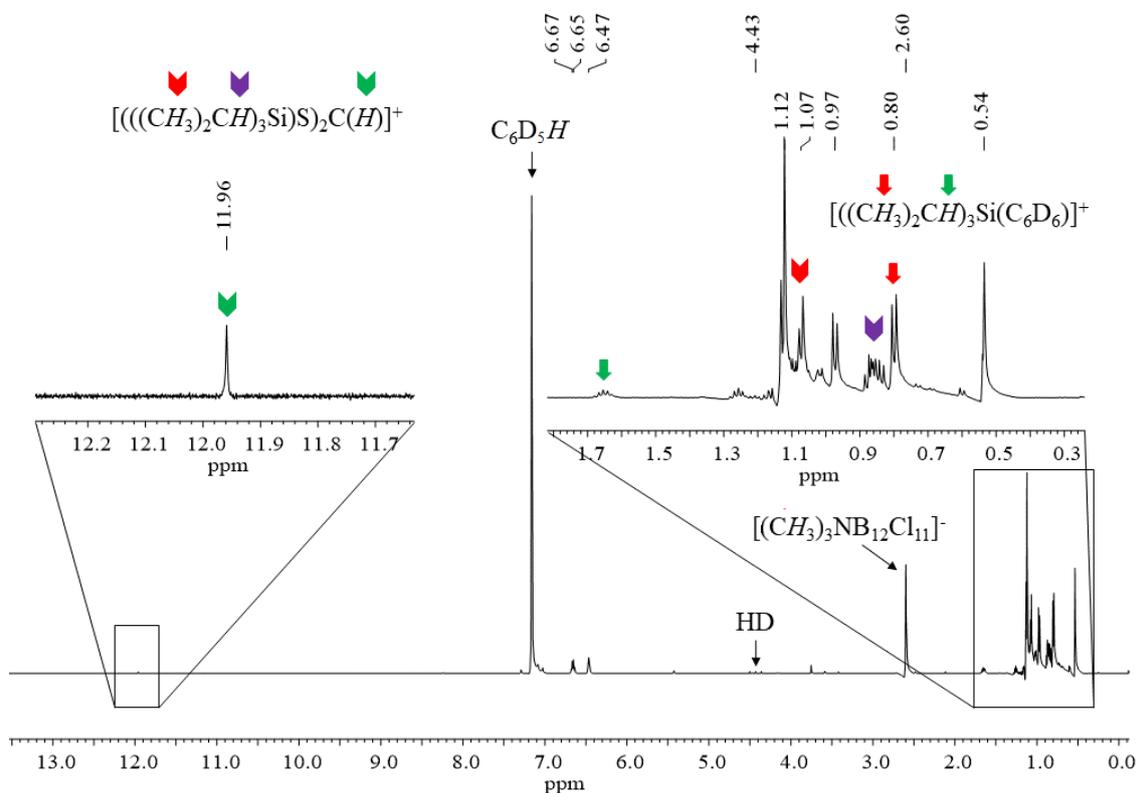
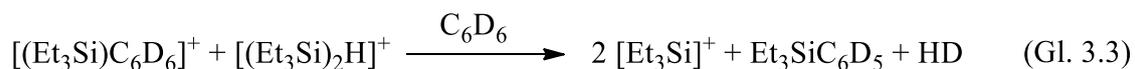


Abbildung 3.12: ^1H -NMR-Spektrum (600.13 MHz, C_6D_6 , 300 K) des Reaktionsansatzes IV (Tabelle 3.5), referenziert auf C_6D_6 .

Der ^{29}Si -NMR-Bereich 100 - 120 ppm ist charakteristisch für die erwähnten Silyl-Aren-Addukte.^[3,16,34,97] Silyl-Aren-Addukte sind nicht stabil und zerfallen in einer von Heinekey und seinen Mitarbeitern untersuchten Zerfallsreaktion (Gleichung 3.3).^[3,9,16]



Das gebildete HD kann ebenfalls im ^1H -NMR-Spektrum in Form eines Triplets bei der Verschiebung 4.43 ppm mit einer Kopplungskonstante von 42.5 Hz wiedergefunden werden. Da HD erst im NMR-Röhrchen in Anwesenheit von deuteriertem Benzol entstehen konnte, ist davon auszugehen, dass der unbekannte Zerfallsweg erst im NMR-Röhrchen ablaufen konnte. Die Bildung von Wasserstoff wird im Kapitel „3.3 Quantenchemische Berechnungen“ bei der Erklärung des Reaktionablaufes erneut aufgegriffen. Da nicht abgereagertes freies Silyl-Aren-Addukt in dieser Probe beobachtet wurden, liegt die Vermutung nahe, dass zu wenig Silan, gemäß Gleichung 3.2, bei diesem Experiment zugeführt

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

wurde, was zu einer nicht vollständigen Reaktion beziehungsweise nicht zur Bildung von trisilylierten Sulfoniumionen führte.

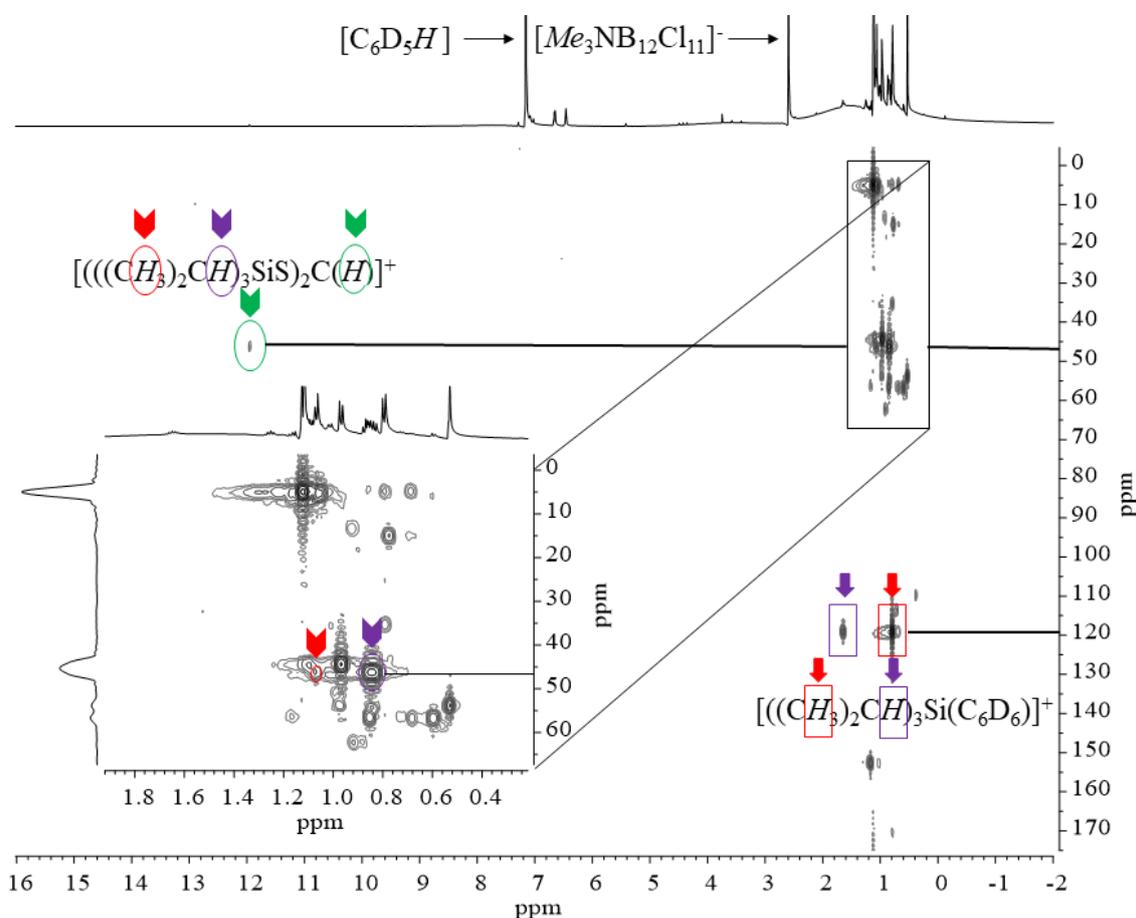


Abbildung 3.13: ^1H , ^{29}Si -HMBC-Spektrum vom Reaktionsansatz IV (600.13 MHz, 119.24 MHz C_6D_6 , 300 K).

Dass die Reaktion mangels Silan nicht weit fortgeschritten ist, wird durch die fehlende Methylgruppe der disilylierten Verbindung $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{SMe}]^+$, welches im späteren Reaktionsverlaufes gebildet wird, deutlich.

Im ^1H , ^{29}Si -HMBC-Spektrum (Abbildung 3.13) können im Tieffeld von 0 - 30 ppm ein starker und mehrere kleine Crosspeaks beobachtet werden. In diesem Bereich wurden, wie bei den Experimenten I und II, Disilathiane beobachtet. Es ist anzunehmen, dass es sich bei den beobachteten Resonanzen um das Di-*iso*-propylsilathian ($(^i\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{S}$) handelt. Aufgrund mangelnder Crosspeaks in den 2D-Spektren und Literaturdaten kann das pos-

tulierte Produkt aber nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Da aus diesem Reaktionsansatz die Verbindung **90** isoliert wurde, muss sich im Bereich der silylierten Sulfoniumionen ($\delta(^{29}\text{Si}) = 35 - 60$) die dazugehörige Siliziumverschiebung befinden.

Eine Siliziumkorrelation zu dem Thiolwasserstoffatom wurde bei keinem Experiment beobachtet. Das Proton liegt vermutlich als ein sehr breites Singulett, welches im ^1H -NMR nicht beobachtet werden kann, vor. Durch die erwartete hohe Acidität des Protons ist die Beobachtung eines Crosspeaks schwierig. Da diese zwingend notwendige Korrelation für eine zweifelsfreie Zuordnung wesentlich ist, kann eine Zuordnung des Salzes **90** zu einer der vorhandenen Siliziumverschiebung nicht getroffen werden.

Tabelle 3.6: Vergleich der erhaltenen NMR Verschiebungen aus Experiment IV mit der Literatur^[34] ($[\text{A}] = [\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$, $\delta(^1\text{H}) = 2.60$; $\delta(^{13}\text{C}) = 56.4$), $[\text{B}] = [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$). Die erhaltenen ^1H -NMR Resonanzen für **91** und **92** wurden aus dem ^1H -NMR, ^1H , ^{29}Si -HMBC und ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektrum (Abbildung 3.12, 3.13 und 3.14) entnommen.

		$[(^i\text{Pr}_3\text{SiS})_2\text{CH}][\text{A}]$ 91 (C_6D_6) Experiment IV	$[(^i\text{Pr}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6))]^+$ 92 (C_6D_6) Experiment IV	$[(^i\text{Pr}_3\text{SiO})_2\text{CH}][\text{B}]$ 93 (C_6D_6) ^[34]
^1H	CH_3	1.07	0.80	0.78
	CH	0.85	1.65	0.87-97
	SCH	11.96	-	-
	OCH	-	-	7.43
^{13}C	CH_3	-	17.5	11.7
	CH	-	17.6	16.2
	OCH	-	-	172.8
	SCH	-	-	-
^{29}Si	46.2	119.1	50.2	

Wie bei den Experimenten I und II kann auch bei Experiment IV eine Zuordnung der Kohlenstoffatome der Alkylgruppen der CS_2 -insertierten Verbindung **91** mittels ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektrum (Abbildung 3.14) nicht stattfinden. Es überlagern sich erneut mehrere Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum. Eine erfolgreiche Zuordnung konnte nur bei dem Silyl-Aren-Addukt **92** für die i Propylgruppen durchgeführt werden. Die Verschiebung der Methylgruppen liegt bei 17.5 ppm (vergleiche Tabelle 3.6). Minimal tieffeldverschoben befinden sich bei 17.6 ppm die Methantriylgruppen. In Abbildung 3.14 wurde das ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektrum von dem Experiment IV exemplarisch dargestellt. Es sind zahlreiche Crosspeaks zu beobachten, die im ^1H -Spektrum überlagern und eine eindeutige Zuordnung der erhaltenen Resonanzen nicht möglich machen.

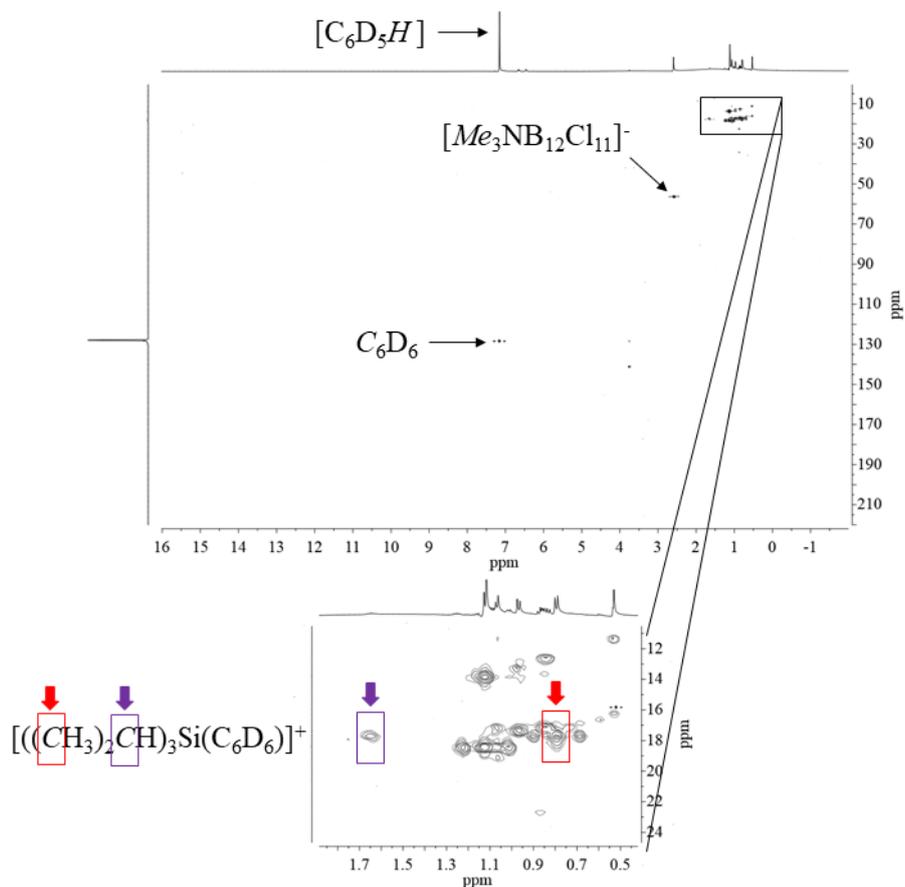


Abbildung 3.14: ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektrum vom Reaktionsansatz IV (600.13 MHz, 150.92 MHz, C_6D_6 , 300 K).

Nicht nur in den ^1H , ^{13}C -HMBC-Korrelationsspektren, sondern auch in den ^1H , ^{29}Si -HMBC-Spektren der folgenden Versuche wie zum Beispiel Experiment V (Abbildung 3.15) konnten zahlreiche Überlagerungen beobachtet werden. Für Experiment V wurde Ethyldimethylsilan zur Bildung des wasserstoffverbrückten Silylsalzes $[(\text{Me}_2\text{EtSi})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **94** nach der Literatur^[3,16] synthetisiert und mit CS_2 und Silan nach Tabelle 3.3 in Reaktion gebracht. Bereits beim Auftauen des Reaktionsgefäßes konnte im Vergleich zu den Experimenten I und II, in denen sich nur Ethyleinheiten an Silylgruppen befanden, eine deutlich heftigere Gasentwicklung beziehungsweise eine exothermere Reaktion beobachtet werden. Ein aus dem Reaktionsumpf erhaltener Kristall ergab das in der Literatur^[38] bekannte Kation $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SMe}]^+$ **95**. In der Kristallstruktur $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **96** konnten Restelektronendichten bei den Methylgruppen, die auf teilbesetzte Ethylgruppen schließen lassen, beobachtet werden.

Da Ethyldimethylsilan zur Synthese der Verbindung **94** eingesetzt wurde, muss schon bei der Synthese dieser Verbindung **94** oder bei dem Experiment V ein Alkyltausch der Alkylgruppen am Silizium stattgefunden haben. Weitere Alkyltauschreaktionen konnten bei Experiment VI beobachtet werden.

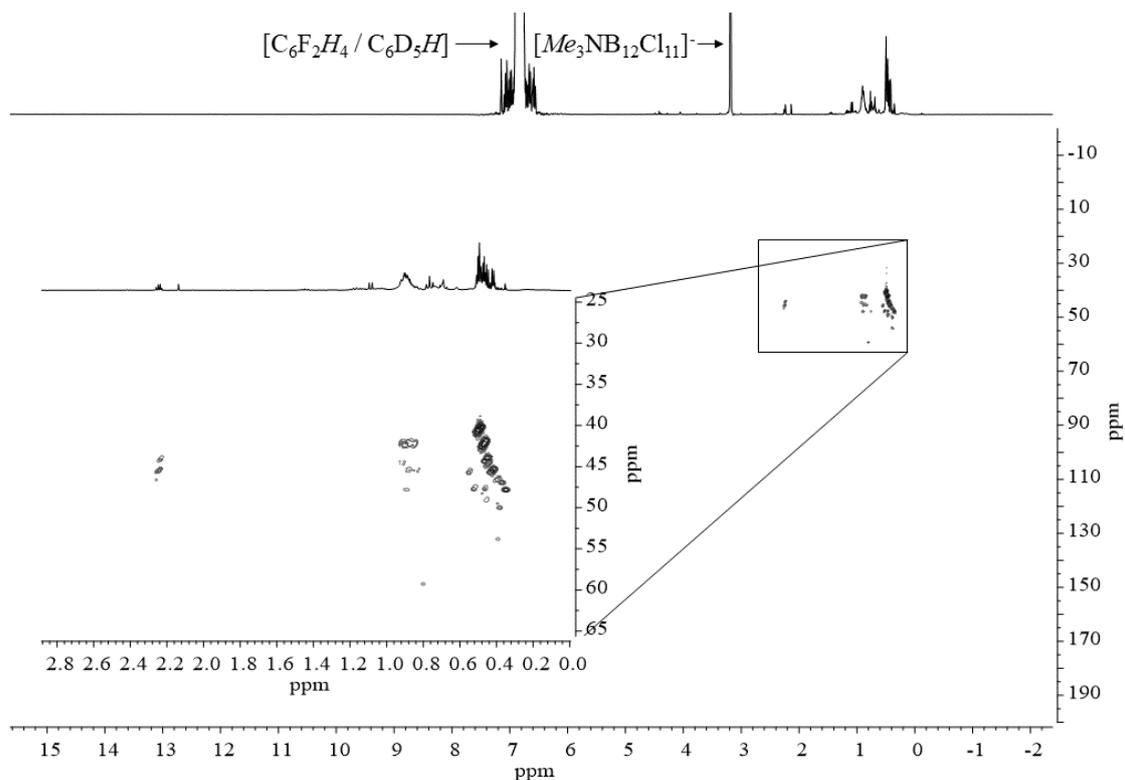
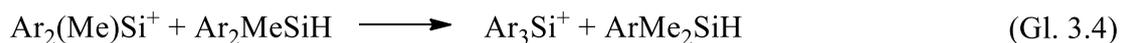


Abbildung 3.15: Exemplarisches $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HMBC-Spektrum vom Reaktionsansatz V (600.13 MHz, 119.24 MHz, C_6D_6 , 300 K).

Im $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HMBC-Spektrum vom Reaktionsansatz V sind im Verschiebungsbereich $\delta(^{29}\text{Si}) = 35 - 55$ zahlreiche Crosspeaks, die charakteristisch für silylierte Sulfoniumionen sind, zu beobachten. Nach einem Vergleich von Siliziumverschiebungen mit der Literatur für das Kation **95** ($\delta(^{29}\text{Si}) = 40.8^{[38]}$) konnten ebenfalls keine Übereinstimmungen mit den erhaltenen Resonanzen erhalten werden. Im Korrelationsspektrum (Abbildung 3.15) können mehrere Crosspeaks von Siliziumgruppen zu Signalen im Protonenbereich $\delta(^1\text{H}) = 2.20 - 2.30$ beobachtet werden. Dieser Verschiebungsbereich im Protonenspektrum ist charakteristisch für die am Schwefel befindliche Methylgruppe ($[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SMe}]^+$: $\delta(^1\text{H}) = 2.37^{[38]}$). Es ist anzunehmen, dass sich in der Probe verschiedene disilylierte

Mischverbindungen mit unterschiedlichen Substitutionsgraden der Alkylgruppen (Methyl- und Ethylgruppen) handelt.

Austauschreaktion von Substituenten an Silyliumionen wurden erstmals im Arbeitskreis von T. Müller et al. (Gleichung 3.4) beschrieben. Es wurde beobachtet, dass es möglich ist, eine Methylgruppe gegen eine Arylgruppe auszutauschen (Gl 3.4).^[13]



Ein Austausch von Alkylgruppen untereinander (Etyhl- durch Methyl oder Wasserstoff) wurde in der Literatur bis dato nicht beschrieben. In dieser Arbeit wurde ein Austausch einer Ethyl- durch eine Methylgruppe (Experiment V) und einer Ethylgruppe durch einen Wasserstoff (Experiment VI), anhand zweier Kristallstrukturen, beobachtet. Es ist anzunehmen, dass der Austausch dem Trend folgt, sich mit dem Substituenten mit dem kleinsten sterischen Anspruch auszutauschen.^[115]

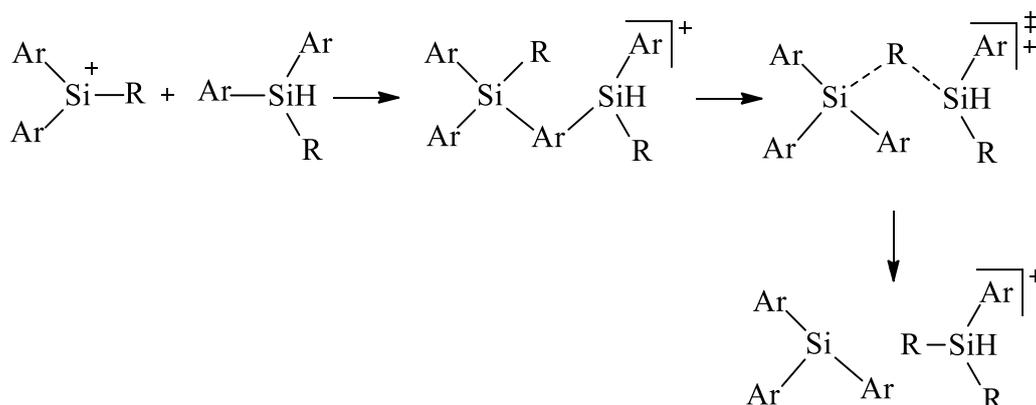


Abbildung 3.16: Postulierter Alkyl-Aryl-Austausch von Müller et al. (Ar = Aryl, R = Alkyl).^[13]

Müller postulierte hierzu 2011 einen möglichen Reaktionsablauf (Abbildung 3.16). Die Arbeitsgruppe von Müller beschrieb, dass die arylsubstituierten Silylkationen deutlich stabiler als die alkylsubstituierten Silylkationen seien und dass dies die Triebkraft der Reaktion sei. Bei Verwendung von Tri-*iso*-propylphenylsilan **97** wurde ein Austausch der Alkylgruppen am Silizium nicht beobachtet. Der Hauptgrund, weshalb keine Reaktion beobachtet wurde, war nach Müller et al. der deutlich größere sterische Anspruch, den

die ⁱPropylgruppen bei der Austauschreaktion im Vergleich zu den kleineren zuvor verwendeten Alkylgruppen ausüben.^[13] Es ist anzunehmen, dass die Austauschreaktion, die von Müller et al. beschrieben wurde, bei Experiment V und VI unter einem analogen Reaktionsmechanismus ablaufen. Da bei Experiment V eine Ethyl- durch eine Methyl- einheit und bei Experiment VI eine Ethylgruppe durch ein Wasserstoffatom ausgetauscht wurden, spricht dies dafür, dass die sterisch kleineren Gruppen (Me, H) bevorzugt sind. Bei weiteren Versuchen, bei denen große Alkylgruppen eingesetzt wurden, wie ⁱPropyl- (Experiment IV) oder ^tButylgruppen (siehe Experimentellen Teil, Experiment VIII), konnte ein Alkyltausch nicht beobachtet werden. Diese Erkenntnisse bekräftigen die These von Müller et al. Nach den Ergebnissen von Müller et al. und den in dieser Arbeit erhaltenen Beobachtungen haben die Austauschreaktionen (Experiment IV – VI, VIII) sterische Gründe.

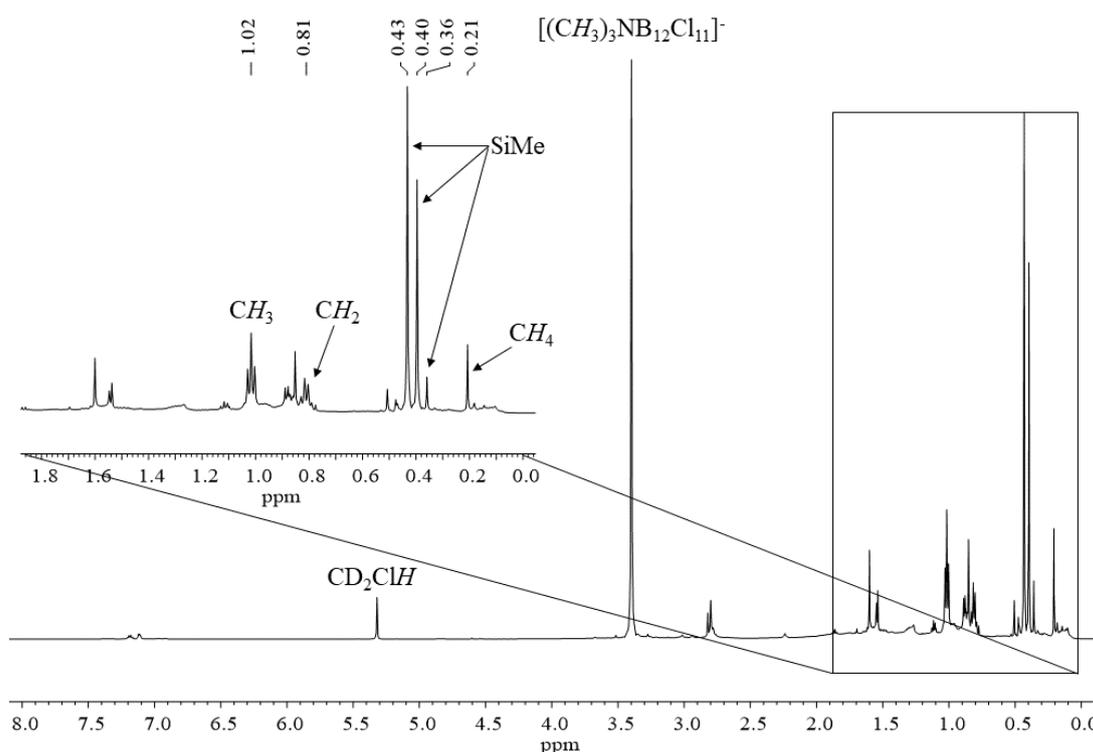


Abbildung 3.17: ¹H-NMR-Spektrum (600.27 MHz, CD₂Cl₂, 300 K) des Reaktionsansatzes VI (Tabelle 3.3), referenziert auf CD₂Cl₂.

Bei Experiment VI wurde die Stöchiometrie der postulierten Gleichung 3.2 angenähert. Die aus der Reaktion erhaltene Kristallstruktur ergab die trisilylierte Verbindung **78**, die,

wie beschrieben, aus einem Mischkristall aus der Verbindung **78** und der Verbindung $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{S}(\text{SiEt}_2\text{H})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ bestand.

Das dazu aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3.17) zeigt eine Vielzahl von Signalen, die mithilfe des ^1H , ^{29}Si -HMBC Korrelationspektrum (Abbildung 3.18) auf weitere Austauschreaktionen hinweisen.

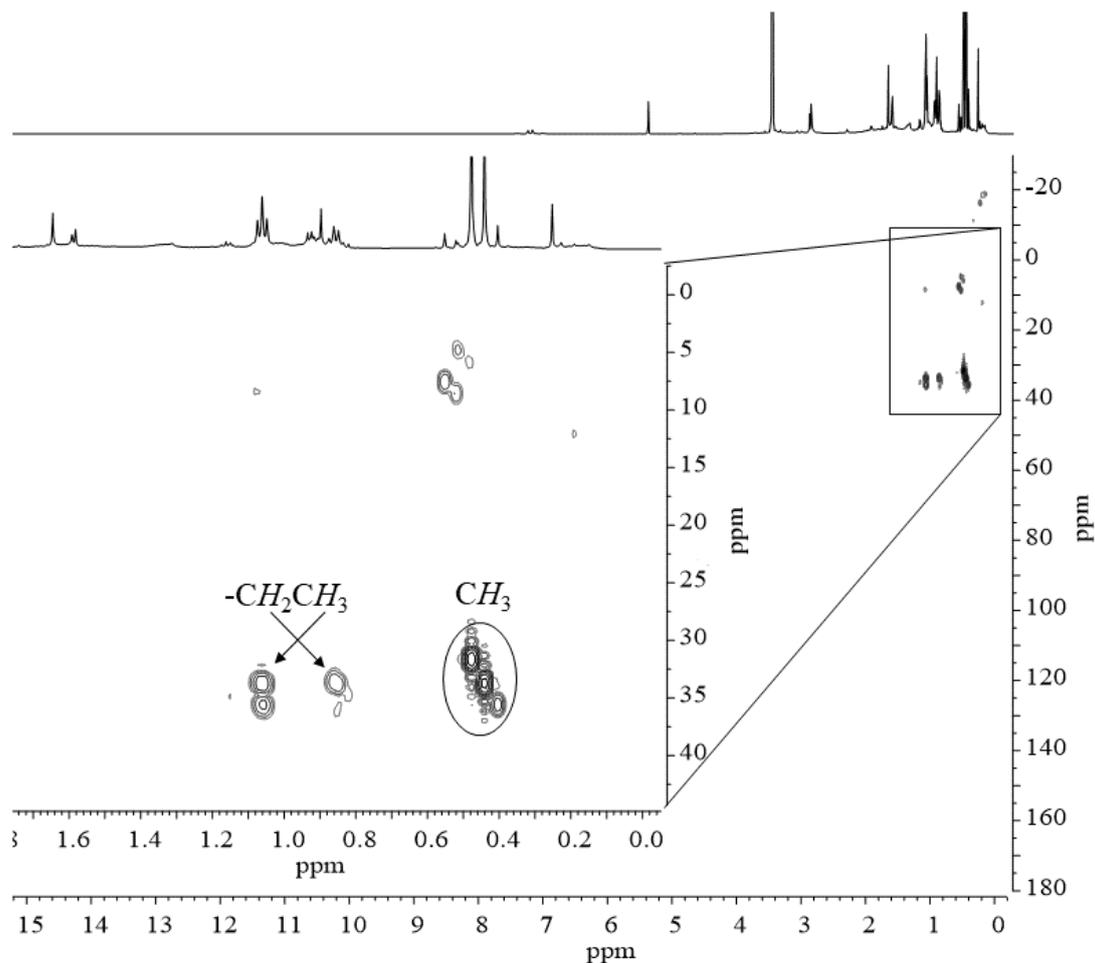


Abbildung 3.18: ^1H , ^{29}Si -HMBC-Spektrum vom Reaktionsansatz VI (600.27 MHz, 120.19 MHz CD_2Cl_2 , 300 K).

Im Bereich der silylierten Sulfoniumionen können bei $\delta(^{29}\text{Si}) = 31.6, 33.8$ und 35.7 drei Siliziumverschiebungen beobachtet werden. Bei den Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si}) = 33.8$ und 35.7 sind Crosspeaks zu Singulets (Abbildung 3.16), zu einem Triplett und einem Quartett zu beobachten. Die Crosspeaks zu den Methylgruppen ($\delta(^1\text{H}) = 0.36, 0.40, 0.43$) sind

besonders interessant, da nur Triethylsilylgruppen bei der Reaktion in Form von Triethylsilan eingesetzt wurden. Die einzige Quelle, aus der Methylgruppen entstehen können, ist das Kohlenstoffatom vom CS_2 , welches anscheinend bei diesem Experiment zu Methylgruppen am Silizium und nicht, wie erwartet, vollständig zu Methan reduziert wurde. Anhand der drei Siliziumverschiebungen, die auf SiMe -Einheiten hinweisen, ist anzunehmen, dass die Methylgruppe vom Schwefelatom auf ein Siliziumatom übertragen wurden. Diese Erkenntnis zeigt erneut, dass ein Austausch von Alkylgruppen stattgefunden haben muss. Der potentielle Austausch der am Schwefel befindlichen Methylgruppe auf ein Siliziumatom wurde nur bei diesem einen Experiment unter Einsatz von Triethylsilylgruppen beobachtet. Es zeigt sich erneut, dass zahlreiche Nebenreaktionen den Austausch der Alkylgruppen am Silizium zum Nachteil des gewünschten Reaktionsprodukts **78** beeinflussen. Somit hat bei diesem Experiment nicht nur der Austausch einer Ethylgruppe durch ein Wasserstoffatom (bewiesen mittels Kristallstruktur, siehe Kapitel 3.3), sondern ebenfalls durch eine Methylgruppe (bewiesen mittels NMR, Abbildung 3.17) stattgefunden. Im Hochfeldbereich $\delta(^{29}\text{Si}) = 5 - 10$ können vier Crosspeaks beobachtet werden.

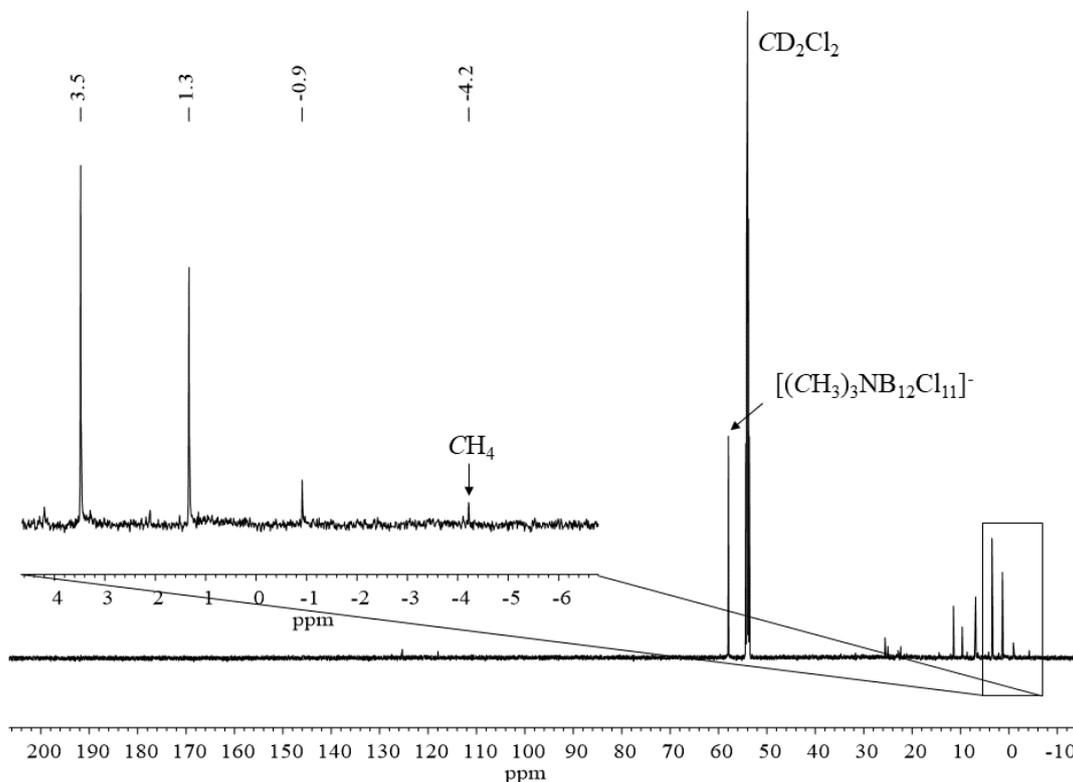


Abbildung 3.19: ^{13}C -NMR-Spektrum (150.95 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K) des Reaktionsansatzes VI (Tabelle 3.3).

Dieser Bereich im Silizium-NMR-Spektrum ist bekannt für neutral geladene Siliziumverbindungen.^[3,16,38] Die Resonanzen können aber in diesem Fall nicht weiter zugeordnet werden.

Erstmals konnte bei diesem Experiment VI, wie in Gleichung 3.2 postuliert wurde, Methan im NMR bei $\delta(^1\text{H}) = 0.21$ (Lit.: $0.21^{[116]}$) (Abbildung 3.17) nachgewiesen werden. Es wurde mehrfach versucht, Methan mittels einer Gas-IR-Messung aus dem Reaktionsgefäß nachzuweisen. Dies war aufgrund der gebildeten geringen Stoffmenge von Methan nicht möglich. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 3.19) kann die Kohlenstoffverschiebung bei $\delta(^{13}\text{C}) = -4.2$ (Lit.: $-4.3^{[116]}$) von Methan ebenfalls gefunden werden.

Zuletzt konnte bei Experiment VII die Synthese der Verbindung **78** reproduziert werden. Es konnten im Vergleich zu dem Produkt **78** in Kapitel 3.1 mehr Nebenprodukte beziehungsweise Verunreinigungen im Reaktionsgemisch beobachtet werden. Zu den Resonanzen der Ethylgruppen ($\delta(^1\text{H}) = \text{q}, 0.82, {}^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$; t, $1.02, {}^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$), die zum trisilylierten Sulfoniumsalz **78** gehören, können bei 0.36, 1.11 und 1.13 ppm drei Singulets beobachtet werden. Die Signale besitzen bei 1.11 und 1.13 ppm den größten Anteil (Abbildung 3.20) aller Nebenprodukte (Abbildung 3.21, Verunreinigung = ?). Im Bereich $\delta(^1\text{H}) \approx 1.12$ können im $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum mehrere Crosspeaks, die zu Kohlenstoffatomen bei $\delta(^{13}\text{C}) = 5.0, 5.8, 6.3, 12.6$ (Abbildung 3.21, Verunreinigung = ?) Crosspeaks aufweisen, beobachtet werden. Im $^1\text{H}, ^{29}\text{Si}$ -HMBC können Crosspeaks von den Resonanzen bei $\delta(^1\text{H}) = 0.31, 1.11$ und 1.13 auf drei verschiedene Siliziumverbindungen (^{29}Si) = 35.7, 36.8 und 64.7 beobachtet werden. Die Siliziumverschiebung bei 35.7 beziehungsweise 36.8 ppm sind charakteristisch für silylierte Sulfoniumverbindungen. Es ist anzunehmen, dass es sich um Methyl und Ethylgemischte Siliziumverbindungen, wie es bei den bisherigen Experimenten beobachtet wurde, handelt. Die Strukturen der Nebenprodukte konnte anhand der erhaltenen Spektren nicht weiter aufgeklärt werden.

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

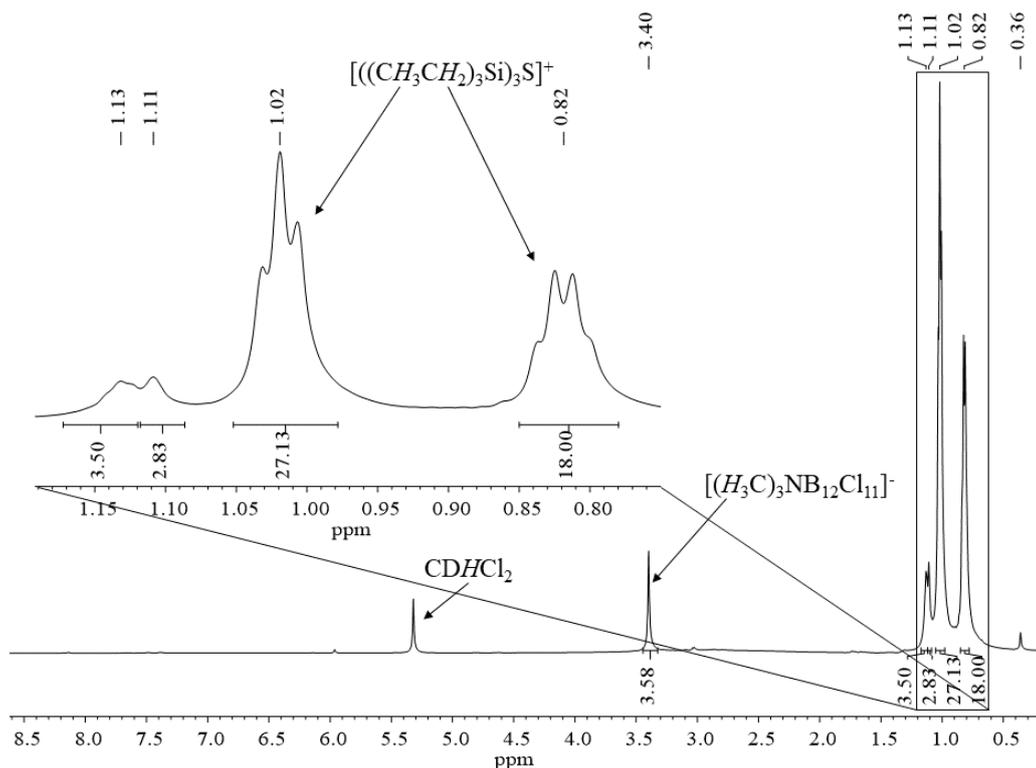


Abbildung 3.20: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600.27 MHz, CD_2Cl_2 , 290 K) des Reaktionsansatzes VII.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 3.20) fällt bei der Integration der Protonen auf, dass das Anion bei $\delta(^1\text{H}) = 3.58$ im Unterschuss vorliegt. Da bei den erhaltenen Kristallen aus Experiment VII das trisilylierte Sulfoniumsalz **78** sowie auch das disilylierte Sulfoniumsalz $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **88** erhalten wurde, liegt es nahe, dass sich die Protonenresonanzen der Verbindung **78** und des Salzes **88** überlagern. Das aufgenommene $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HMBC-Spektrum (Abbildung 3.22) weist bei der Siliziumverschiebung 36.9 ppm (vergleiche **78**, $\delta(^{29}\text{Si}) = 36.8$, Abbildung 3.4) zwei Crosspeaks auf, die der Verbindung **78** zugeschrieben werden können. Es können keine weiteren Crosspeaks, die auf weitere Ethylgruppen und auf Verbindung **88** hinweisen, beobachtet werden. Daher liegt es nahe, dass die Resonanzen der Verbindung **88** und **78** nicht nur im $^1\text{H-NMR}$ -sondern auch im $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HMBC-Spektrum (Abbildung 3.22) überlagern.

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

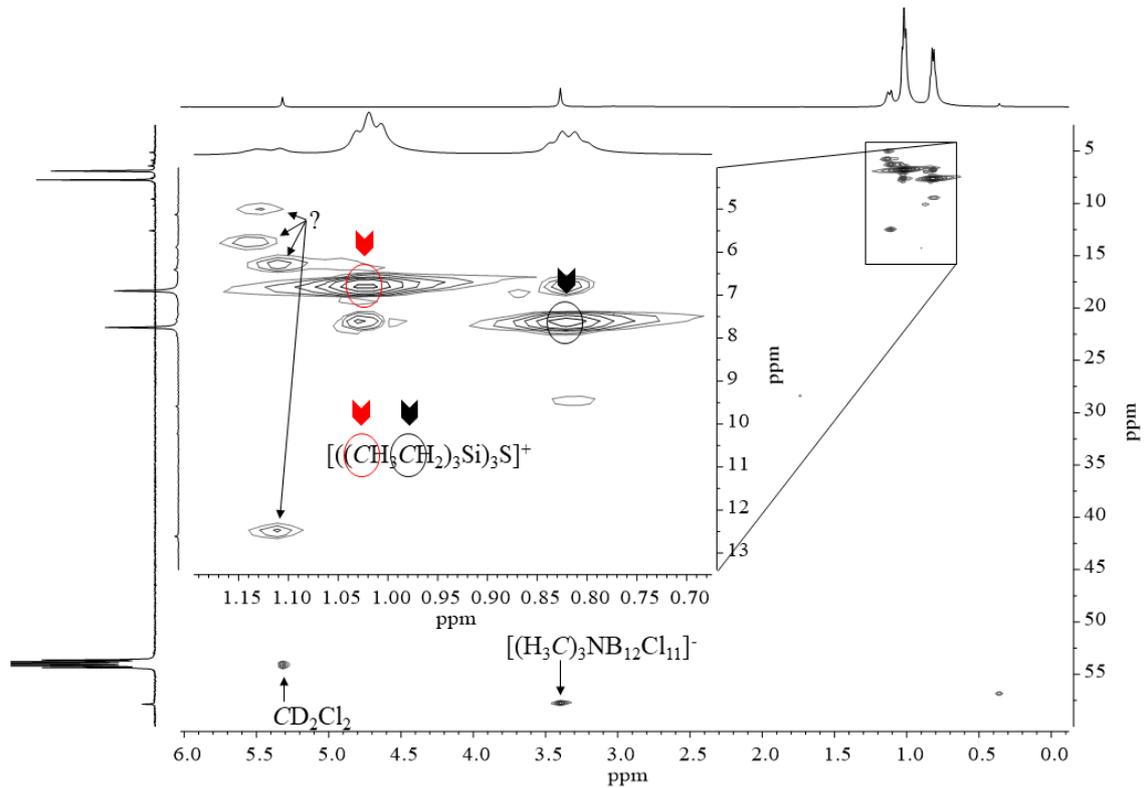


Abbildung 3.21: ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektrum vom Reaktionsansatz VII (600.27 MHz, 150.92 MHz CD_2Cl_2 , 300 K), Verunreinigung = ?.

Zuletzt kann im ^1H , ^{29}Si -HMBC-Spektrum bei der Verschiebung 9.0 ppm das Hexaethyl-disilathian **83**, welches durch das deuterierte Dichlormethan im Vergleich zum 1,2-Difluorobenzol/ C_6D_6 -Gemisch im Verhältnis 9:1 (1,2-Difluorobenzol/ C_6D_6 -Gemisch: **83** $\delta(^{29}\text{Si}) = 7.9$) minimal Tieffeld verschobener ist, beobachtet werden.

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

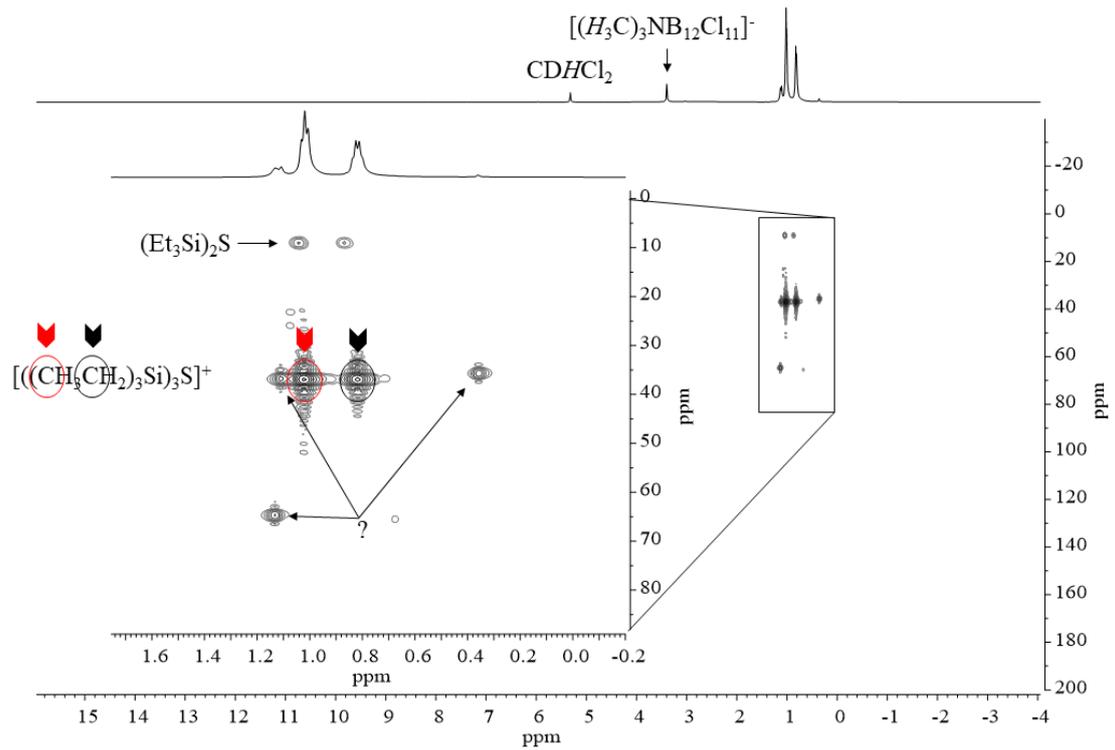


Abbildung 3.22: $^1H, ^{29}Si$ -HMBC-Spektrum vom Reaktionsansatz VII (600.27 MHz, 120.19 MHz CD_2Cl_2 , 300 K), Verunreinigung = ?.

3.2.1 Quantenchemische Berechnungen zum Reaktionsablauf zur Bildung von trisilylierten Sulfoniumionen

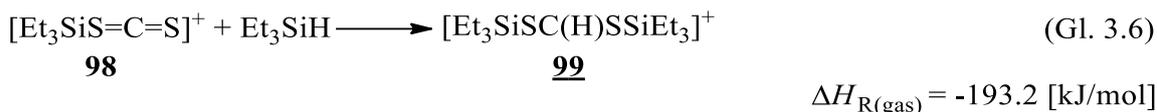
Zur Bestätigung der erhaltenen experimentellen Ergebnisse wurden gemeinsam mit Marc Nierstenhöfer quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Die Berechnungen erlauben Aussagen über den möglichen Reaktionsablauf zur Bildung von trisilylierten Sulfoniumionen mittels Insertion von Kohlenstoffdisulfid in die $[\text{Et}_3\text{Si-H-SiEt}_3]^+$ -Kation. Produkte, deren Struktur aus Einkristallstrukturuntersuchungen bekannt waren, wurden bei den Berechnungen berücksichtigt. Die DFT-Berechnungen wurden auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau durchgeführt. Alle Kationen aus Kristallstrukturdaten werden im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert. Die quantenchemisch berechneten Energien können dem Anhang entnommen werden.

In der Vergangenheit wurde mehrfach die Insertion von CO_2 - und SO_2 -Molekülen in wasserstoffverbrückten Disilylkationen und Hydrosilanen beschrieben und auch im Festkörper nachgewiesen.^[14,34,117] Es ist anzunehmen, dass die Bildung der silylierten Sulfoniumionen mittels CS_2 auf demselben Reaktionsweg beginnt, wie bei der Insertion von SO_2 (Knapp et al.)^[14] und CO_2 (Müller et al.)^[34] in wasserstoffverbrückte Disilylkationen (vergleiche Abbildungen 1.11/1.12) beschrieben wurden. Es wird angenommen, dass sich das CS_2 -koordinierte Kation ($[\text{Et}_3\text{Si-S=C=S}]^+$ **98**) aus dem im Gleichgewicht stehenden Silylkation **47** (vergleiche Abbildung 1.11) und dem dreiatomigen CS_2 -Molekül in einer exothermen Reaktion bildet. Daraufhin erfolgt eine Hydrosilylierung von Triethylsilan an das Kation **98**.



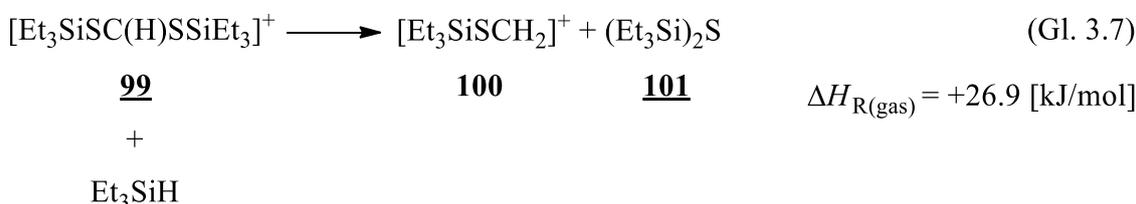
Sowohl die Addition (Gl. 3.5, $\Delta H_{\text{R}} = -75.9 \text{ kJ/mol}$), als auch die Hydrosilylierung (Gl. 3.6 $\Delta H_{\text{R}} = -193.2 \text{ kJ/mol}$) verlaufen exotherm ab. Es wurde mehrfach versucht, die Kationen **98** und **99** zu kristallisieren, jedoch konnte dies im Falle von CS_2 nicht realisiert werden. Bei einem analogen Reaktionsansatz mit CO_2 statt CS_2 konnte aber das zum Kation **99** analoge $[(\text{Et}_3\text{SiO})_2\text{CH}]^+$ -Kation kristallisiert werden.

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen



Es ist aufgrund der erhaltenen negativen Reaktionsenthalpien (Gl. 3.5/6) anzunehmen, dass die CS₂-Insertion über diesen Mechanismus, wie es von Knapp et al.^[14] mit SO₂ und Müller et al.^[34] mit CO₂ beschrieben wurde, verläuft.

Im nächsten Reaktionsschritt (Gl. 3.7) reagiert die CS₂ insertierte Struktur **99** mit einem weiteren Triethylsilan unter Bildung der Verbindung **100** und dem Hexaethylidisilathian **101**.



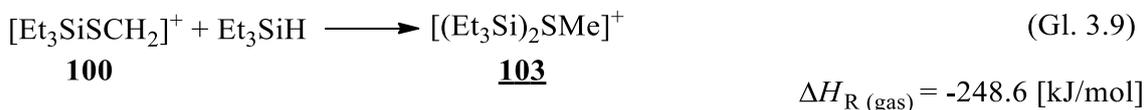
Die zu **100** analoge Verbindung [Et₃SiOCH₂]⁺ wurde in einer analogen Reaktion mit CO₂ als Insertionsmolekül in der Literatur bereits als mögliches Intermediat postuliert.^[34] Obwohl es nicht möglich war, das Kation **100** bei Verwendung von CS₂ (Exp. I - VIII, Kapitel 3.2) zu kristallisieren, gelang es, es bei analog durchgeführten Experimenten mit CO₂ das Hexaethylidisiloxan ((Et₃Si)₂O) **101** zu erhalten.

Der vorgeschlagene Reaktionsschritt (Gl. 3.7) ist mit einer Reaktionsenthalpie ΔH_R = +26.9 kJ/mol schwach endotherm. Da in den vorherigen Teilreaktionen (Gl. 3.5/6, ΔH_R = -269.1 kJ/mol) ein genügend hoher Energiegewinn zu verzeichnen ist, kann der Reaktionsschritt Gl. 3.7, trotz der leicht positiven Reaktionsenthalpie, stattfinden. Bei der Gleichung 3.7 wird das Hexaethylidisilathian **101** und das monosilylierte Sulfonium **100** ausgehend von der CS₂-insertierten Verbindung **99** und einem Äquivalent Triethylsilan erhalten.

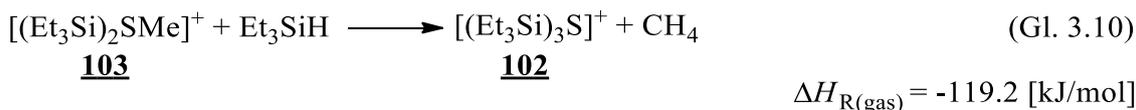


Im weiteren Reaktionsverlauf (Gl. 3.8) reagiert das Hexaethylidisilathian **101**, welches als Hexaethylidisiloxan-Analoga kristallin erhalten wurde, mit einem freien Triethylsilylkation **99** zum ersten Äquivalent des trisilylierten Sulfoniumkation **102**. Das Kation **102** konnte im Salz $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78** NMR-spektroskopisch und röntgenografisch vollständig charakterisiert werden. Dieser Reaktionsschritt verläuft mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H_{\text{R}} = -196.2 \text{ kJ/mol}$ stark exotherm ab und wurde von Olah et al.^[38] zur Synthese des $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{S}]^+$ -Kation **55** (Gl. 3.1) ausgehend von Hexamethylidisilathian **56** und dem Trimethylsilylkation **8** experimentell bestätigt.^[38] Da anhand der theoretischen Rechnungen und der Olah et al. durchgeführten Synthese (Gl. 3.1, vergleiche Gl. 3.8) die Addition des Silylkations **8** an das neutral geladene Sulfid **56** nachgewiesen worden ist, ist anzunehmen, dass dieser Reaktionsschritt auch bei Einsatz von CS_2 mit dem wasserstoffverbrücktem Disilylsalz **77** und der entsprechenden Menge Triethylsilan stattfindet.^[38]

Desweiteren wird angenommen, dass das in Gleichung 3.7 entstandenen monosilylierten Sulfoniumion **100** mit Triethylsilan eine weitere Hydrosilylierungsreaktion eingeht, welche das röntgenografisch untersuchte disilylierte Sulfoniumion $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{SMe}]^+$ **103** (Gl. 3.9) liefert.

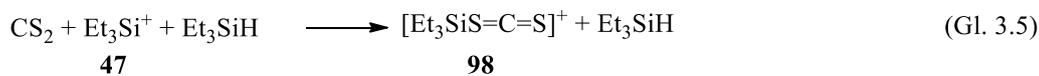


Die Hydrosilylierungsreaktion (Gl. 3.9) weist die höchste negative Reaktionsenthalpie mit $\Delta H_{\text{R}} = -248.6 \text{ kJ/mol}$ auf und kann als Grund herangeführt werden, weshalb es nicht möglich war, das Intermediat **100** kristallin zu erhalten. Da experimentell das disilylierte Sulfoniumion **103** im Festkörper erhalten wurde, ist anzunehmen, dass die Reaktion über diesen Reaktionsschritt (Gl. 3.9) verläuft.

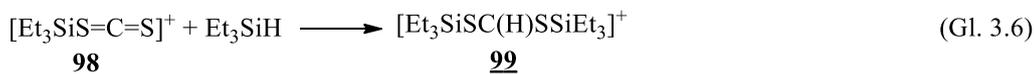


Ausgehend des disilylierten Sulfoniumions **103** und einem Triethylsilan kann im letzten vorgeschlagenen stark exothermen Reaktionsschritt (Gl. 3.10) das zweite Äquivalent des

trisilylierten Sulfoniumions **102** unter Ausbildung von Methan, welches NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, generiert werden.



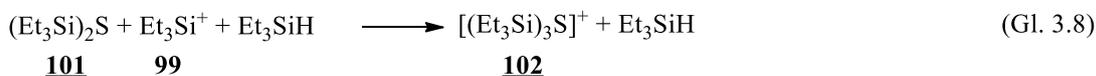
$$\Delta H_{\text{R}(\text{gas})} = -75.9 \text{ [kJ/mol]}$$



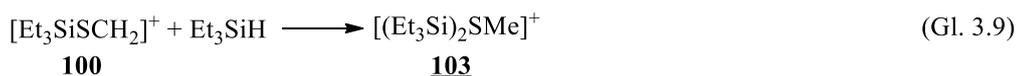
$$\Delta H_{\text{R}(\text{gas})} = -193.2 \text{ [kJ/mol]}$$



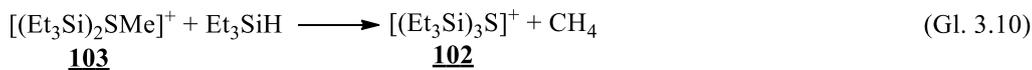
$$\Delta H_{\text{R}(\text{gas})} = +26.9 \text{ [kJ/mol]}$$



$$\Delta H_{\text{R}(\text{gas})} = -196.2 \text{ [kJ/mol]}$$



$$\Delta H_{\text{R}(\text{gas})} = -248.6 \text{ [kJ/mol]}$$



$$\Delta H_{\text{R}(\text{gas})} = -119.2 \text{ [kJ/mol]}$$

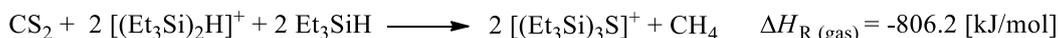
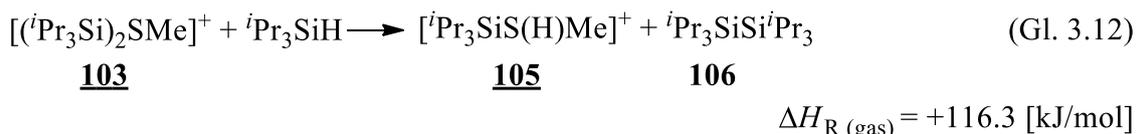
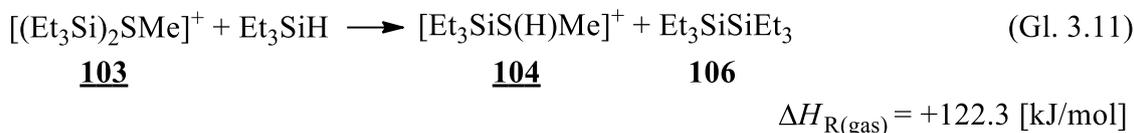


Abbildung 3.23: Postulierte Gesamtreaktion; Berechnete Reaktionsenthalpien (ΔH_{R}) aller Teilschritte zur Synthese des trisilylierten Sulfoniumsalzes $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78** nach Gleichung 3.2 (PBE0/def2-TZVPP-Niveau).

Die nach unseren Überlegungen aufgestellte Gesamtreaktion (Abbildung 3.23) weist eine mit $\Delta H_{\text{R}} = -806.2 \text{ kJ/mol}$ stark exotherme Reaktionsenthalpie auf und bestätigt quantenchemisch die Bildung des in Experimenten nachgewiesenen trisilylierten Sulfoniumsalzes $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78**.

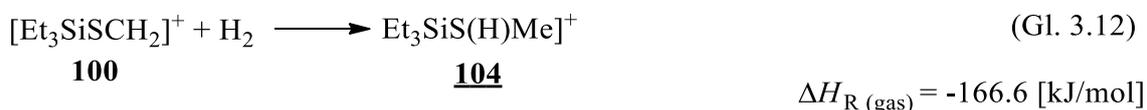
Weiterhin wurde in den durchgeführten Versuchen Experiment III und IV zudem die monosilylierten Sulfoniumionen $[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}]^+$ **104** und $[\text{Pr}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}]^+$ **105** kristallin erhalten, welche in der vorgeschlagenen Reaktionsabfolge für Unstimmigkeiten sorgen.

Eine mögliche Bildung der Verbindung **104** wird in Gleichung 3.11 anhand des disilylierten Sulfoniumions **103** und einem Triethylsilan unter Bildung des Hexaethylidisilan **106** und dem monosilylierten Sulfoniumions **104** beschrieben.



Die Reaktion (Gleichung 3.11) verläuft, unter Bildung der röntgenografisch untersuchten Verbindung **104**, mit $\Delta H_{\text{R}} = 122.3 \text{ kJ/mol}$ endotherm ab. Da der Reaktion viel Energie zugeführt werden müsste, ist dieser Reaktionsschritt unwahrscheinlich. Außerdem müsste das Disilan **106** in einer Nebenreaktion (Gleichung 3.11) gebildet werden. Da die Bildung von Disilanen in der Literatur oft mittels Redoxmittel stattfindet, gibt es Zweifel, dass die Bildung von Disilan **106** auf diesem vorgeschlagenen Reaktionsweg begünstigt wird.^[118] Es ist möglich, dass das monosilylierte Sulfoniumion **104** sich in einer bisher noch nicht bekannten Nebenreaktion bildet, eine Konkurrenzreaktion darstellt, und nichts zur Synthese des trisilylierten Sulfoniumions **102** beiträgt. Es wurden röntgenografisch sowie NMR-spektroskopisch keine Hinweise auf Hexaethylidisilan **106** erhalten, die eine Existenz desselbigen beweisen würde.

Ein wahrscheinlicherer Reaktionsschritt zur Synthese der Verbindungen **104** und **105** kann durch eine H₂-Additionsreaktion an das Kation **100** erklärt werden.

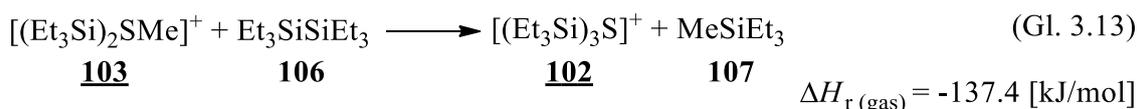


Die Addition von Wasserstoff an die Verbindung **100** ist, wie die Hydrosilylierungsreaktion (Gl. 3.9) exotherm und kann als Nebenreaktion in Betracht kommen. Da bereits erwähnt wurde, dass bei den fraglichen Reaktionen ein Austausch der funktionellen Gruppen beobachtet wurden, kann dies der Ursprung des Wasserstoffs sein. Ein Beweis hierfür

ist der beobachtete Austausch von Ethyl durch ein Wasserstoffatom bei dem Experiment VI. Es ist möglich, dass dabei Wasserstoff entsteht, welcher an die Verbindung **100** addiert und so die monosilylierten Sulfoniumverbindungen generiert.

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoff in den Experimenten ist die Aren-Adduktbildung von freien Silyliumionen R_3Si^+ -Ionen mit aromatischen Lösungsmitteln (vergleiche Gl. 3.3).

Da nur einmalig in Experiment VI Methan nachgewiesen werden konnte, wurden weitere Überlegungen durchgeführt, ob nicht auch weitere zu Methan analoge Nebenprodukte entstehen könnten. In Gleichung 3.13 wird die Bildung von Triethylmethylsilan postuliert, welches eine höhere negative Reaktionsenthalpie als bei der Bildung von Methan (Gl. 3.13) aufweist und als ein Grund Betracht kommen könnte, weshalb nur einmalig Methan NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.



Einen Nachweis für die Existenz von Verbindung **106** und auch **107** wurde aber bei keinem Experiment erhalten und die Reaktion muss daher mit Skepsis betrachtet werden.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die quantenchemisch erhaltenen Ergebnisse eine genaue Betrachtung des Reaktionsablaufes erlauben und die in den Experimenten I bis VIII erhaltenen Beobachtungen plausibel erklären.

3.3 Kristallstrukturen von silylierten Chalkogenverbindungen

3.3.1 Silylierte Sulfoniumverbindungen

3.3.1.1 Kristallstrukturen von monosilylierten Sulfoniumverbindungen: $[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4$ (**89**) und $[\textit{i}\text{Pr}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4$ (**90**)

Die in Experiment III ($[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4$ **89**, Kapitel 3.2) und in Experiment IV ($[\textit{i}\text{Pr}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4$ **90**, Kapitel 3.2) erhaltene Salze kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn*. Die Elementarzelle der Verbindung **89** besitzt ein Volumen von $6830.9(6) \text{ \AA}^3$ und verfügt über die folgenden Zellparameter $a = 30.3234(15) \text{ pm}$, $b = 15.8233(8) \text{ pm}$, $c = 14.2365(7) \text{ pm}$. Die Elementarzelle der Verbindung **90** ist mit einem Volumen von $7507.3(6) \text{ \AA}^3$ minimal größer und verfügt folgende Zellparameter $a = 32.4588(16) \text{ pm}$, $b = 16.0832(5) \text{ pm}$, $c = 14.3806(9) \text{ pm}$. Da beide Strukturen im orthorhombischen Kristallsystem kristallisieren, betragen alle Gitterwinkel $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Die asymmetrische Einheit in beiden Kristallstrukturen weist ein Kation ($[\text{R}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}]^+$, **R = 89**: Et, **90**: *i*Pr), ein Anion $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ und ein halbes 1,2-Difluorobenzolmolekül, welches bei der Verbindung **89** fehlgeordnet ist (siehe Abbildung 3.24). In den beiden Abbildungen wurde das halbe 1,2-Difluorobenzol zur besseren Darstellung zum ganzen Solvensmolekül vervollständigt. Während bei der der Einkristallstruktur von **89** nur eine Ethylgruppe mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit und von 13 % fehlgeordnet ist, sind bei der Verbindung **90** alle *i*Propylgruppen, Methylgruppen, Chloratome und das Schwefelatom mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 25 % über zwei Positionen fehlgeordnet (vergleiche Abbildung 3.24a/b). Gemäß dem VSEPR-Konzept handelt es sich bei den erhaltenen Kationen in den Kristallstrukturen um Molekülstrukturen des Typs AX_3E (A = Zentralatom, X = Liganden, E = freies Elektronenpaar).

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

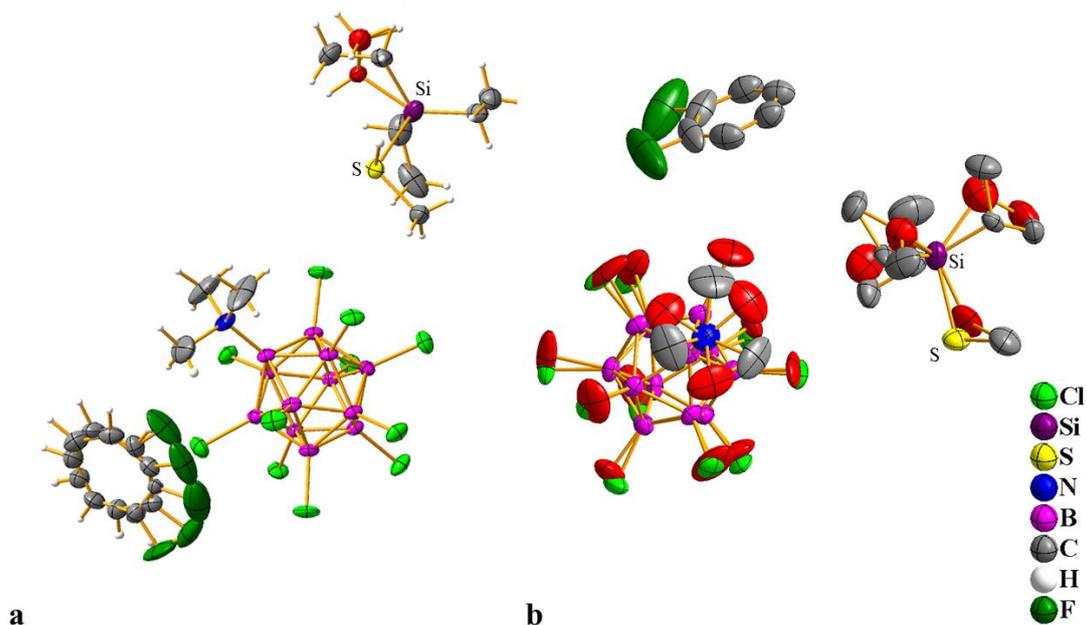


Abbildung 3.24: Teil der Kristallstruktur von **a:** $[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4$ **89** und **b:** $[\text{}^1\text{Pr}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4$ **90** (asym. Einheit). Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% und Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius dargestellt. Fehlordnungen der Kationen und Anionen sind rot markiert. Bindungsparameter sind der Tabelle 3.7 zu entnehmen.

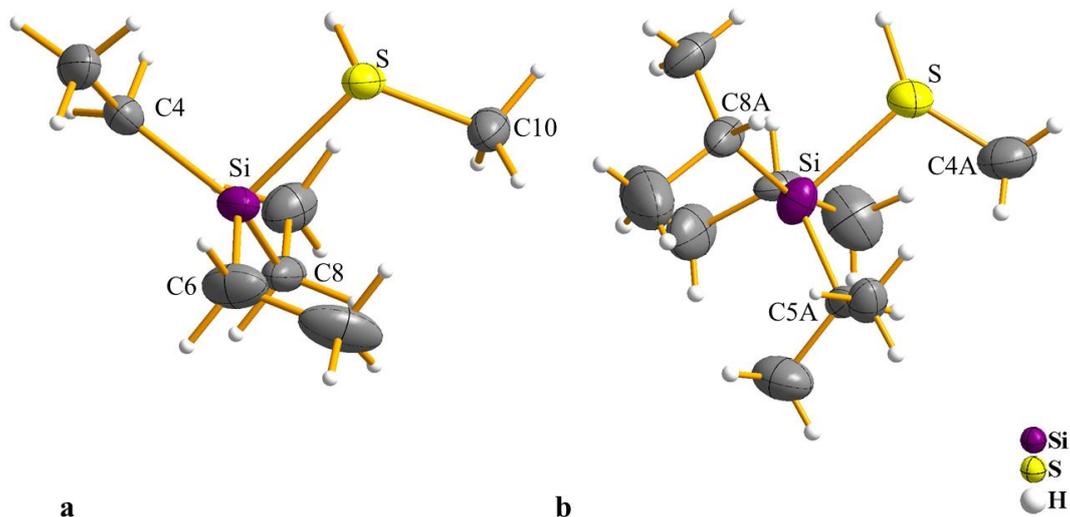


Abbildung 3.25: Ausschnitte der Kationen aus der Kristallstruktur von **a:** $[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4$ **89** und **b:** $[\text{}^1\text{Pr}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{F}_2\text{H}_4$ **90**. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% und Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius dargestellt. Bindungsparameter sind der Tabelle 3.7 zu entnehmen.

Tabelle 3.7: Vergleich der experimentell und quantenchemisch erhaltenen Bindungsparameter der Verbindungen **89** und **90**; Fehlgeordnete Bindungsparameter wurden nicht dargestellt; Methode/Basissatz: PBE0/def2-TZVPP.

	89	[Et ₃ SiS(H)Me] ⁺ , PBE0/def2-TZVPP	90	[ⁱ Pr ₃ SiS(H)Me] ⁺ , PBE0/def2-TZVPP
Bindungs- längen [pm]				
d(Si-S)	229.84(12)	232.8	238.1(3)	234.7
d(S-CH ₃)	181.1(3)	180.8	177.9(7)	180.7
d(Si-C)	182.5(4)	186.3	189.1(7)	187.9
	186.9(5)	186.0	187.4(7)	188.3
	182.5(4)	186.3	183.8(6)	188.0
∅ d(Si-C)	184.0	186.2	186.8	188.1
Bindungs- winkel [°]				
∠(Si-S-CH ₃)	106.56(12)	107.9	105.2(2)	109.8
∠(C-Si-S)	101.69(15)	102.5	96.1(3)	97.8
	108.35(12)	105.8	92.2(3)	99.3
	99.31(13)	100.1	105.7(2)	104.1
∠(C-Si-C)	117.6(2)	115.1	119.4(3)	116.4
	113.84(18)	115.4	114.8(3)	116.6
	113.64(18)	115.2	119.4(3)	117.5

Werden die Si-S-Bindungslängen beider Moleküle verglichen (**89**: 229.84(12) pm, **90**: 238.1(3) pm) so fällt auf, dass diese im Vergleich zur Summe der Kovalentradien für eine Si-S-Bindung (219 pm^[119]) mit 11 bzw. 19.1 pm verlängert sind. Die quantenchemisch erhaltenen Si-S-Abstände weisen mit 232.8 bzw. 234.7 pm ebenfalls deutlich längere Bindungslängen auf (vergleiche Tabelle 3.7). Bei der Verbindung **90** ist der Si-S-Abstand am größten. Als Grund für die Bindungsverlängerung können die größeren ⁱPropylgruppen im Vergleich zu den Ethylgruppe bei der Struktur **89** herangeführt werden. Diese scheinen mit dem freien Elektronenpaar am Schwefelatom zu wechselwirken was zu einer Verlängerung der Bindung führt. Weitere Wechselwirkungen die zu einer Verlängerung der Bindung führen können sind Wechselwirkungen der Si-C-Orbitale mit den anti-bindenden bzw. bindenden Si-S-Orbitalen. Für eine ausführliche Diskussion der Bindungssituation wird auf Kapitel 3.3.1.5 verwiesen.

Die S-CH₃-Abstände zeigen mit **89**: 181.1(3) bzw. **90**: 177.9(7) pm gegenüber den quantenchemisch erhaltenen Abständen (180.8 pm, 180.7 pm, vergleiche Tabelle 3.7) keine

größeren Auffälligkeiten und stimmen mit der Summe der Kovalentradien (181 pm^[119]) sehr gut überein.

Bei der Verbindung **89** ist der Si-C4-Bindungsabstand mit 186.9(5) pm gegenüber den beiden anderen Si-C-Abständen mit 4.4 pm verlängert (vergleiche Tabelle 3.7). Die gemessene Bindungslänge befindet sich an der fehlgeordneten Ethylgruppe (siehe Abbildung 3.24a /25a) und kann durch die Fehlordnung erklärt werden. Hervorzuheben ist, dass die experimentell erhaltene Bindungslänge der quantenchemisch erhaltenen Bindungslänge mit 186.0 pm deutlich besser annähert. Ein weiteres Indiz, dass die Fehlordnung als Grund herangeführt werden kann, ist der vergrößerte Bindungswinkel mit $\angle(\text{C6-Si-C4})$ 117.6(2)°.

Werden die $\angle\text{C-Si-S}$ -Bindungswinkel der Verbindung **90** mit 92.2(3)°, 96.1(3)° und 105.7(2)° mit den Winkeln der Verbindung **89** (101.69(15)°, 108.35(12)° und 99.31(13)°) verglichen, so sind diese im Durchschnitt kleiner und können durch die größeren ⁱPropylgruppen, die sich untereinander stärker abstoßen, erklärt werden (vergleiche Tabelle 3.7). Dass eine größere Abstoßung der ⁱPropylgruppen untereinander in der Kristallstruktur vorliegt, kann zusätzlich durch die längeren Si-C-Abstände (**90**, $\bar{\phi}$ = 187 pm) im Vergleich zu den um 3 pm kürzeren Si-C-Abständen von Verbindung **89** ($\bar{\phi}$ = 184 pm) gezeigt werden. Dieser Trend kann bei den quantenchemisch erhaltenen Si-C-Abständen ebenfalls beobachtet werden. Es sind die Si-C-Bindungsabstände von [ⁱPr₃SiS(H)Me]⁺ im Vergleich zum [Et₃SiS(H)Me]⁺-Kation im Mittel um etwa 2 pm kleiner (vergleiche Tabelle 3.7).

3.3.1.2 Kristallstrukturen von disilylierten Sulfoniumverbindungen:



Die in Experiment V (**96**, siehe Kapitel 3.2) und VII (**88**, siehe Kapitel 3.2) erhaltenen Salze kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Verbindung **108** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$. Die dazugehörigen Zellparameter sind der Tabelle 3.8 zu entnehmen.

Tabelle 3.8: Auflistung der erhaltenen Zellparameter aus den Einkristallröntgenstrukturanalyse der disilylierten Sulfoniumsalze **96**, **88** und **108**.

		96	88	108
Kristallsystem		monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe		$P2_1/c$	$P2_1/c$	$Pca2_1$
Volumen [\AA^3]		6936.2(6)	3916.1(4)	10014.2(3)
Zelllänge [pm]	$a =$	2702.10(11)	1246.42(7)	1952.94(3)
	$b =$	986.13(5)	1613.08(9)	1955.44(5)
	$c =$	2606.42(15)	1990.33(10)	2622.29(5)
Zellwinkel [$^\circ$]	$\alpha =$	90	90	90
	$\beta =$	92.903(4)	101.876(5)	90
	$\gamma =$	90	90	90
Z		8	4	8

Im Vergleich zu den monosilylierten Sulfoniumsalze (Kapitel 3.3.2.1) sind in den Kristallstrukturen der disilylierten Sulfoniumsalze keine 1,2-Difluorobenzolmoleküle eingelagert. Die asymmetrische Einheit in allen drei Kristallstrukturen beinhaltet ein Kation $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{SMe}]^+$ R = **96**: Me, **88**: Et, **108**: tBu und ein Anion $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ (vergleiche Abbildung 3.26). Die Si1-S-(C)-Si2-Einheiten des Kations (vergleiche Abbildung 3.27) weisen eine trigonal pyramidale Grundstruktur auf und sind gemäß dem VSEPR-Konzept Molekülstrukturen des Typs AX_3E (A = Zentralatom, X = Liganden, E = freies Elektronenpaar) zuzuordnen.

Hervorzuheben ist die Tatsache, dass bei der Synthese der Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **96** als Alkyleinheiten Ethyldimethylsilylgruppen verwendet wurden (siehe Kapitel 3.2, Experiment V). Diese sind in der Kristallstruktur aber nicht wiederzufinden. Die Kristallstruktur weist bei den Kohlenstoffatomen C5, C6 und C9

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

geringe Restelektronendichte, die auf Ethylgruppen hindeuten, auf. Eine Berücksichtigung der Elektronendichten bei der Strukturverfeinerung war aber nicht sinnvoll (vergleiche Abbildung 3.27a).

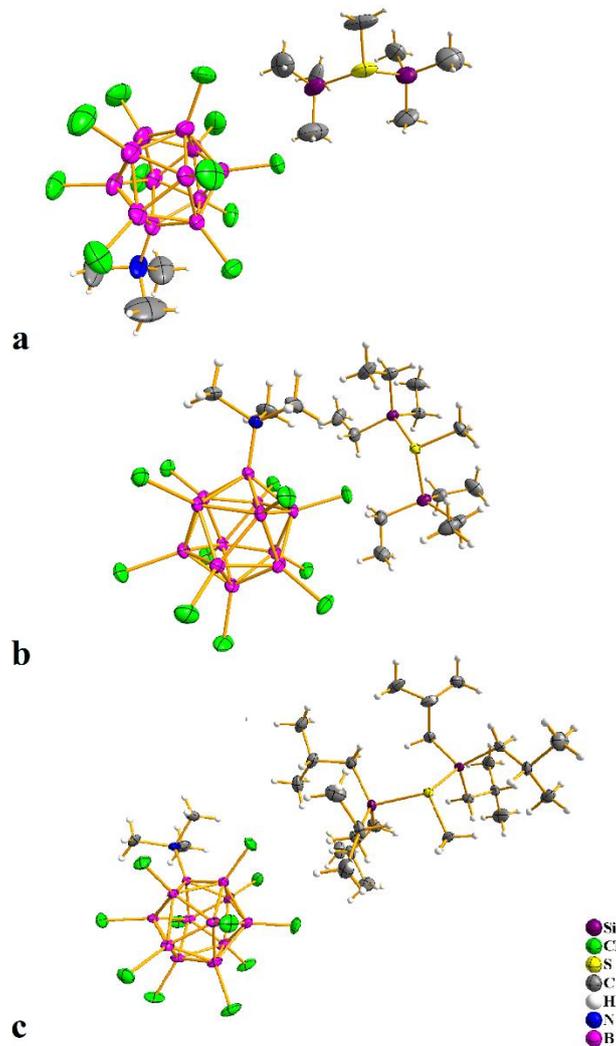


Abbildung 3.26: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(R_3Si)_2SMe][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ $R = \mathbf{a} = \mathbf{96}$: Me; $\mathbf{b} = \mathbf{88}$: Et; $\mathbf{c} = \mathbf{108}$: t Bu. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% und Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius dargestellt. Bindungsparameter sind der Tabelle 3.9 zu entnehmen.

Da keine Ethylgruppen in den Kristallstrukturen von **96** vorhanden sind, ist dies der Beweis, dass ein Austausch von Ethyl- durch Methylgruppen stattgefunden haben muss.

Silylierte Sulfo- und Oxoniumionen

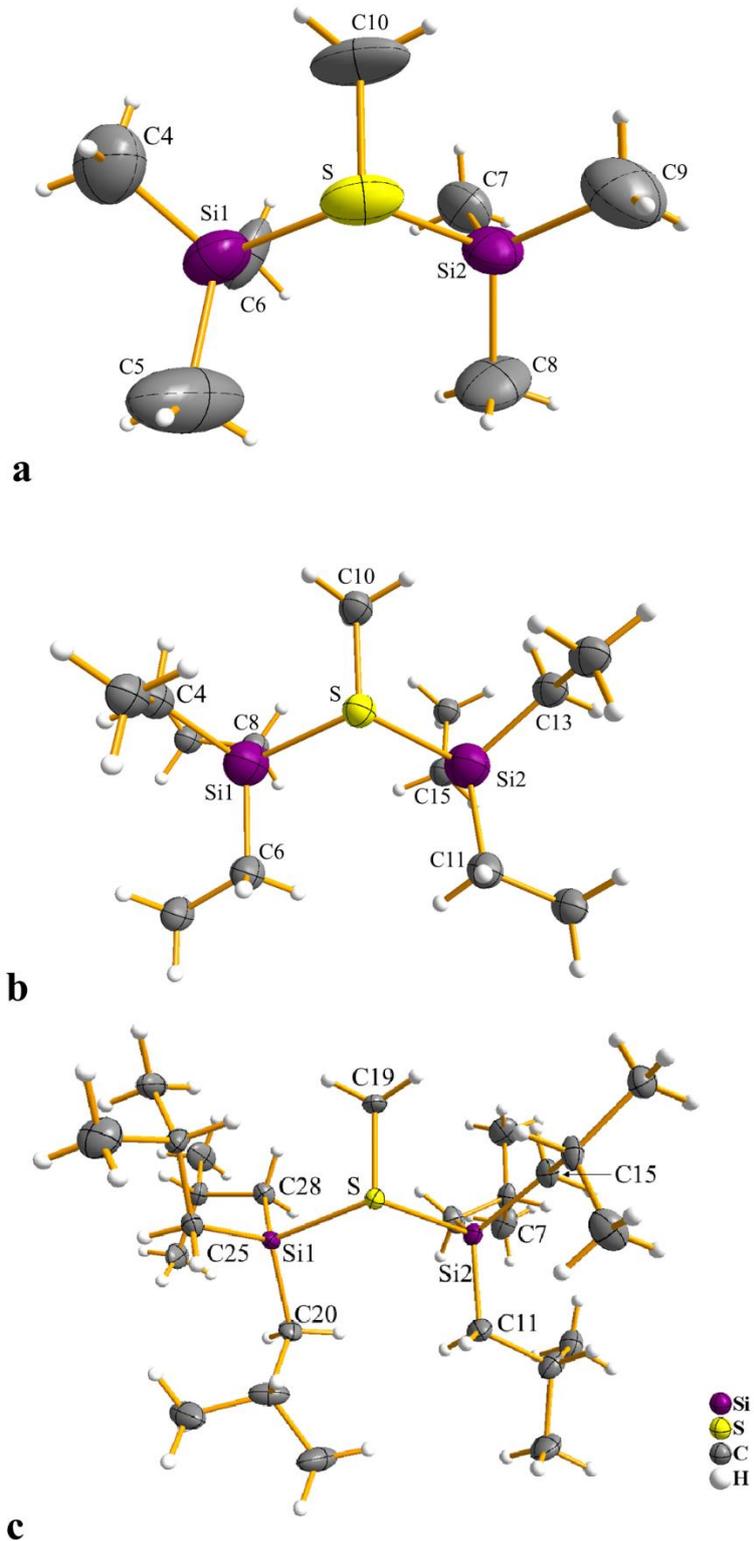


Abbildung 3.27: Kationen aus den Kristallstrukturen $[(R_3Si)_2SMe][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$
 $R = \mathbf{a} = \mathbf{96}$: Me; $\mathbf{b} = \mathbf{88}$: Et; $\mathbf{c} = \mathbf{108}$: t Bu. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% und Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius dargestellt. Bindungsparameter sind der Tabelle 3.9 zu entnehmen.

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

Tabelle 3.9: Vergleich der experimentell und quantenchemisch erhaltenen Bindungsparameter der Verbindungen **96**, **88** und **108**; Methode/Basissatz: PBE0/def2-TZVPP.

	96	[(Me ₃ Si) ₂ SMe] ⁺ , PBE0/ def2-TZVPP	88	[(Et ₃ Si) ₂ SMe] ⁺ , PBE0/ def2-TZVPP
Bindungslängen [pm]				
d(Si1-S)	225.3(3)	227.0	224.01(10)	228.2
d(Si2-S)	223.3(3)	226.9	224.96(10)	227.7
d(S-CH ₃)	180.9(6)	181.2	182.2(3)	181.4
d(Si1-C)	182.1(8)	185.6	185.5(3)	186.7
	181.5(8)	185.4	185.6(3)	186.9
	189.9(10)	185.6	185.7(3)	186.8
d(Si2-C)	183.5(8)	185.6	187.6(3)	186.9
	183.5(7)	185.6	185.5(3)	187.1
	187.0(9)	185.4	183.2(3)	186.9
∅ d(Si-C)	184.6	185.5	185.5	186.9
Bindungswinkel [°]				
∠(Si1-S-CH ₃)	103.1(3)	104.8	103.46(10)	102.9
∠(Si2-S-CH ₃)	100.9(3)	103.6	106.33(10)	104.2
∠(C-Si1-S)	110.7(3)	109.6	110.63(10)	107.1
	101.4(3)	102.2	100.95(10)	103.5
	103.6(4)	102.6	103.02(10)	105.2
∠(C-Si1-C)	113.8(4)	113.5	114.83(14)	114.1
	112.3(5)	114.3	114.82(14)	113.8
	113.7(5)	113	111.27(14)	112.1
	108	[(^t Bu ₃ Si) ₂ SMe] ⁺ , PBE0/ def2-TZVPP		
Bindungslängen [pm]				
d(Si1-S)	227.56(19)	229.8		
d(Si2-S)	226.15(19)	228.2		
d(Si-CH ₃)	182.8(4)	181.2		
d(Si1-C)	187.2(5)	187.6		
	186.3(5)	187.6		
	187.0(5)	187.6		
d(Si2-C)	186.0(6)	187.5		
	188.0(5)	187.8		
	186.6(5)	188.5		
∅ d(Si-C)	186.9	187.8		
Bindungswinkel [°]				
∠(Si1-S-CH ₃)	104.73(18)	104.7		
∠(Si2-S-CH ₃)	101.12(19)	100.7		
∠(C-Si1-S)	104.10(18)	103.6		
	107.32(17)	106.4		
	100.50(18)	101.2		
∠(C-Si1-C)	112.2(2)	111.9		
	117.0(2)	118.0		
	113.9(2)	113.7		

Die Si-S-Abstände der Verbindung **96** sind mit 225.3(3) bzw. 223.3(3) pm länger als die Summe der Kovalentradien (219 pm^[119]) und länger als in der Struktur von **88** ($d(\text{Si-S}) = 224.01(10)/224.96(10)$ pm) mit Triethylsilylgruppen. Es wurde erwartet, dass mit größeren Alkylsilylgruppen der sterische Anspruch wächst und dies zur einer Verlängerung des Si-S-Abstandes führt. Dies kann bei Einsatz von Triethylsilylgruppen nicht beobachtet werden. Die Verkürzung der Si-S-Bindung kann durch eine bessere Packung der Verbindung **88** im Verhältnis zur Verbindung **96** im Kristall erklärt werden. Die These wird dadurch bestärkt, dass bei Einsatz von noch größeren Alkylsilylgruppen wie z.B. Tri-*t*-butylsilylgruppen (**108**, $d(\text{Si-S}) = 227.56(19), 226.15(19)$ pm) die Si-S-Bindungslänge durch den noch größeren sterischen Anspruch wächst (vergleiche Tabelle 3.9). Obwohl die Verbindung **108** den größten $d(\text{Si-S})$ -Abstand von allen disilylierten Verbindungen mit 227.56(19) pm aufweist, ist dieser Abstand bei einem Vergleich mit den monosilylierten Verbindungen **89** ($d(\text{Si-S}) = 229.84(12)$ pm) und **90** ($d(\text{Si-S}) = 238.1(3)$ pm) bis zu etwa 12 pm kürzer. Die Verkürzung des $d(\text{Si-S})$ -Abstandes kann nur durch London-Dispersion erklärt werden. Wie bei den monosilylierten Sulfoniumsalzen im vorherigen Kapitel können auch bei allen drei disilylierten Sulfoniumsalzen die längeren Si-S-Abstände mit den quantenchemischen berechneten Si-S-Abständen bestätigt werden (vergleiche Tabelle 3.9).

In der Literatur sind $d(\text{Si-S})$ -Bindungslängen mit 213.0(1) pm^[120] für neutral geladene Moleküle und für kationische Moleküle mit 226.54(7) pm^[121] beschrieben. Es zeigt sich, dass bei kationischen $d(\text{Si-S})$ -Bindungen eine deutliche Verlängerung der Bindung beobachtet werden kann.

Die $d(\text{S-C})$ -Bindungslängen liegen bei allen drei Sulfoniumsalzen **96/88/108** bei 180.9(6) - 182.8(4) pm und stimmen sehr gut mit den quantenchemisch erhaltenen $d(\text{S-C})$ -Abständen (181.2 - 181.4 pm, vergleiche Tabelle 3.9) überein. Ein Vergleich mit Si-S-Bindungsabständen in der Literatur ($[\text{SMe}_3]^+$: 180.4(14), 179.6(12), 179.6(12))^[122] zeigen ebenfalls keine größeren Auffälligkeiten.

Wie bei den monosilylierten Sulfoniumsalzen (Kapitel 3.3.1.1) kann auch bei den disilylierten Sulfoniumsalzen eine Verlängerung der $d(\text{Si-C})$ -Abstände bei den Alkylsilylgruppen mit zunehmender Größe der Alkyleinheiten Me < Et < *t*Bu beobachtet werden. Bei der

Verbindung **96** sind die Si-C-Abstände mit 181.5(8) bzw. 182.1(8) pm am kürzesten. Die C6-Si1-Bindungslänge (vergleiche Abbildung 3.27) mit 189.9(10) pm kann als Abweichung, die durch die Restelektronendichte einer Ethylgruppe hervorgerufen wird, angesehen werden. Der durchschnittliche $\bar{d}(\text{Si-C})$ -Abstand aller experimentell erhaltenen $\bar{d}(\text{Si-S})$ -Abstände von Verbindung **96** ist mit 184.5 pm 1 pm kürzer als der Durchschnitt aller quantenchemisch erhaltenen $\bar{d}(\text{Si-S})$ -Abstände (185.5 pm). Mit zunehmender Größe der Alkylgruppen wie bei der Struktur **108** mittels 'Butyleinheiten nimmt der sterische Anspruch der Alkylgruppen am Silizium zu und es führt zu dem längsten $\bar{d}(\text{Si-C})$ -Abstand mit 186.9 pm bei den disilylierten Sulfoniumsalzen (vergleiche Tabelle 3.9).

Die experimentell bestimmten Bindungswinkel sind mit den quantenchemisch ermittelten Bindungswinkeln übereinstimmende Werte. Interessant ist der C4-Si1-S-Winkel bei der Verbindung **96**. Dieser ist mit $110.7(3)^\circ$ gegenüber dem C5-Si1-S-Winkel $101.4(3)^\circ$ und dem C6-Si1-S-Winkel $103.6(4)^\circ$ um 9.3 bzw. 7.3° größer (vergleiche Abbildung 3.27 und Tabelle 3.9). Einen so großen Unterschied kann ebenfalls bei dem C8-Si1-S-Winkel $110.63(10)^\circ$ der Verbindung **88** beobachtet werden (vergleiche Tabelle 3.9 und Abbildung 3.27). Da nur bei diesen beiden Strukturen dieser Winkel gegenüber den anderen C-Si-S-Winkeln ungewöhnlich hoch ist, kann die Zunahme dieser durch Abstoßung der gegenüberliegenden Alkylgruppe erklärt werden.

3.3.1.3 Kristallstrukturen von trisilylierten Sulfoniumverbindungen:



In Kapitel 3.1 konnte das trisilylierte Sulfoniumsalz $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78**, welches in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert, in einer Ausbeute von bis zu 9 % erhalten werden. Die Elementarzelle besitzt ein Volumen von $2278.19(13) \text{ \AA}^3$ und verfügt über die folgenden Zellparameter $a = 976.82(3) \text{ pm}$, $b = 1385.26(4) \text{ pm}$, $c = 1700.20(7) \text{ pm}$, $\alpha = 84.283(3)^\circ$, $\beta = 89.539(3)^\circ$, $\gamma = 84.382(3)^\circ$ (vergleiche Abbildung 3.28a). Die asymmetrische Einheit enthält im Vergleich zu den mono- und disilylierten Salzen nur 2 Formeleinheiten.

Bei der Reproduzierung der Synthese der Verbindung **78** konnte in Experiment VI (Kapitel 3.2) die Verbindung $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{S}(\text{SiEt}_2\text{H})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **109** in einem Mischkristall erhalten werden. Da in Experiment VI keine Wasserstoffatome als Substituenten verwendet wurden, zeigt dies erneut die beobachteten Austauschreaktionen bei Verwendung von Alkylgruppen, die kleiner als ^tPropylreste sind. Wo das Wasserstoffatom herkommt und wie es an das Silizium substituieren konnte, kann nicht eindeutig geklärt werden. In Kapitel 3.2.1 wurden bereits mögliche Reaktionswege diskutiert. Mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 30 % befindet sich das Salz **78** in der Kristallstruktur, d.h. an Stelle des Wasserstoffatoms befindet sich dort eine Ethylgruppe. Die Fehlordnung von $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (**78**) wurde in Abbildung 3.28b rot gekennzeichnet.

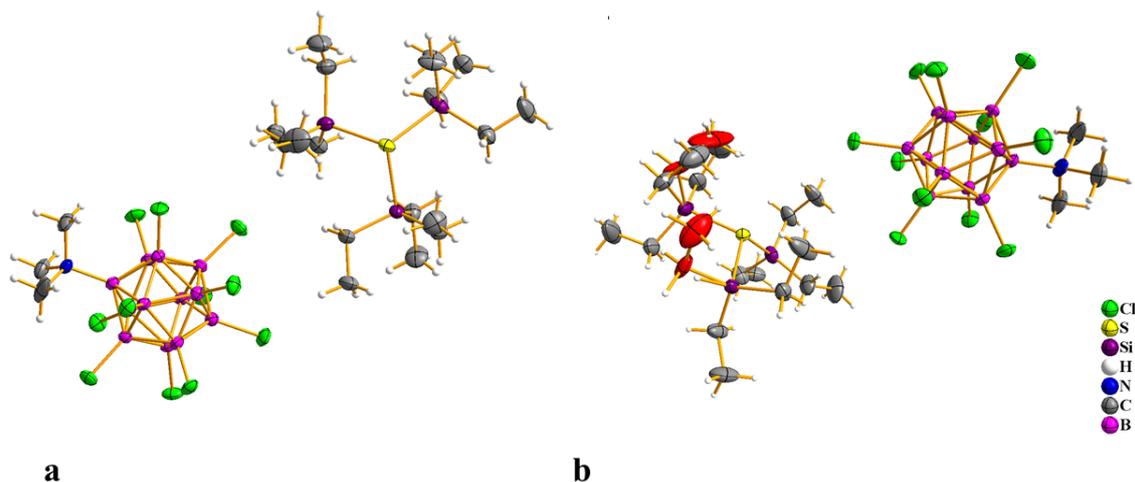


Abbildung 3.28: Ausschnitt aus der Kristallstruktur $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78** = **a** und $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{S}(\text{Et}_2\text{H})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **109** = **b**. Die Fehlordnungen wurden in der Kristallstruktur rot gekennzeichnet. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% und Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius dargestellt. Bindungsparameter sind der Tabelle 3.10 zu entnehmen.

Die Verbindung **109** kristallisiert, nicht wie die Verbindung **78** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, sondern in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Elementarzelle besitzt ein Volumen von $4352.4(2) \text{ \AA}^3$ und verfügt über die folgenden Zellparameter $a = 1408.64(4) \text{ pm}$, $b = 1711.38(5) \text{ pm}$, $c = 1805.45(5) \text{ pm}$. Aufgrund des orthorhombischen Kristallsystems betragen alle Zellwinkel $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Die asymmetrische Einheit weist im Vergleich zur Struktur **78** vier statt nur zwei Formeleinheiten auf. Die

S1-S-(Si2)-Si3-Einheit der Kationen **78** und **109** weisen wie alle bereits diskutierten silylierten Sulfoniumsalze eine trigonal pyramidale Grundstruktur auf (Abbildung 3.28). Gemäß dem VSEPR-Konzept handelt es sich um eine Molekülstruktur des Typs AX₃E (A = Zentralatom, X = Liganden, E = freies Elektronenpaar).

Die Si(1-3)-S-Bindungen in **78** sind mit 225.87(7) pm, 226.07(7) pm und 225.31(7) pm im Vergleich zum trisilylierten Sulfoniumsalz **109** bis zu 3 ppm verlängert (vergleiche Tabelle 3.10) und decken sich gut mit den quantenchemisch erhaltenen Si-S Bindungslängen mit 226.7 - 227.1 pm. Die Verlängerung der Si-S-Bindungen bei **78**, im Vergleich zu **109**, zeigt deutlich wie sich die Bindungslänge erhöht, wenn jedes Siliziumatom am Schwefel mit drei äquivalenten Alkylgruppen substituiert ist. Wird eine Alkylgruppe durch ein Wasserstoffatom, wie es bei Verbindung **109** der Fall ist, ausgetauscht, so sinkt der sterische Anspruch im Molekül und führt zu einer bis zu 3 ppm kürzeren Si-S-Bindung (vergleiche Tabelle 3.10 und Abbildung 3.29).

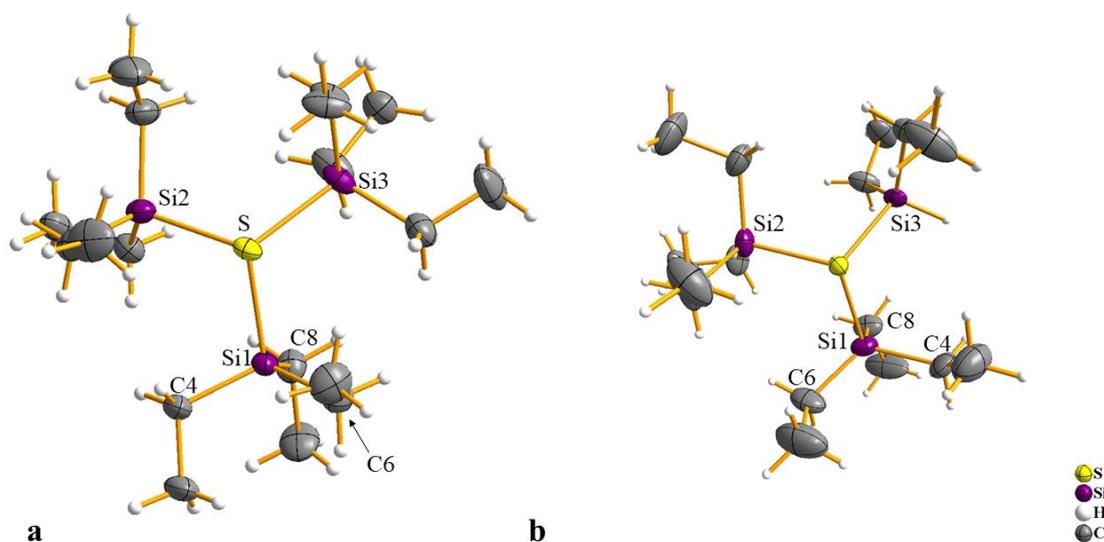


Abbildung 3.29: Ausschnitte der Kationen aus der Kristallstruktur [(Et₃Si)₃S][Me₃NB₁₂Cl₁₁] **78** = **a** und [(Et₃Si)₂S(Et₂H)][Me₃NB₁₂Cl₁₁] **109** = **b**. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% und Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius dargestellt. Bindungsparameter sind der Tabelle 3.10 zu entnehmen.

Die erhaltenen Si(1-3)-S-Abstände von der Struktur **109** sind von allen erhaltenen Bindungslängen der mono-, di- und trisilylierten Sulfoniumsalze mit 223.1 pm im Mittel am

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

kürzesten und sind sogar kürzer als Literaturwerte *fac*-Tris-[1-oxopyridin-2-thiolato(1)]Silizium-(IV)-chlorid Dichloroform-*d*₁-disolvat [Si(OPTO)₃]Cl · 2 CDCl₃ d(Si-S): 226.54(7)^[121].

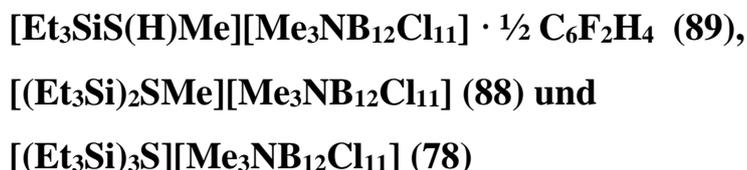
Tabelle 3.10: Vergleich der experimentell und quantenchemisch erhaltenen Bindungsparameter der Verbindungen **78** und **109**; Methode/Basissatz: PBE0/def2-TZVPP.

	78	[(Et ₃ Si) ₃ S] ⁺ , PBE0/def2-TZVPP	109
Bindungslängen [pm]			
d(Si1-S)	225.87(7)	226.9	223.34(14)
d(Si2-S)	226.07(7)	227.1	223.26(14)
d(Si3-S)	225.31(7)	226.7	222.81(13)
	186.0(2)	186.9	188.3(10)
d(Si1-C)	186.1(2)	187.3	183.2(5)
	185.3(2)	187.8	184.0(5)
	186.2(2)	187.2	
d(Si2-C)	186.0(2)	187.3	-
	185.6(2)	187.2	
	185.7(2)	186.9	
d(Si3-C)	186.3(2)	187.4	-
	186.3(2)	187.3	
∅ d(Si-C)	185.9	187.3	
Bindungswinkel [°]			
	111.49(3)	111.2	113.60(6)
∠(Si-S-Si)	110.88(3)	112.6	110.18(5)
	108.96(3)	112.0	107.74(5)
	107.85(8)	107.5	103.9(3)
∠(C-Si1-S)	104.44(8)	104.8	106.02(17)
	109.11(7)	104.5	108.57(15)
	111.82(10)	111.1	117.7(4)
∠(C-Si1-C)	112.71(10)	113.2	112.8(2)
	110.60(10)	114.9	107.2(4)

Die experimentell und quantenchemisch erhaltenen Bindungswinkel beider Verbindungen sind größtenteils identisch (vergleiche Tabelle 3.10). Einzig der C4-Si1-S-Bindungswinkel mit 117.7(4)° (vergleiche Tabelle 3.10 und Abbildung 3.29) ist außergewöhnlich gegenüber dem C4-Si1-S-Bindungswinkel (111.82(10)°) von der Struktur **78** vergrößert. Da diese Gruppe gegenüber der Si-H-Einheit liegt, wurde angenommen, dass der Winkel,

aufgrund der Minimierung des sterischen Anspruches der Alkylgruppen untereinander, abnimmt.

3.3.1.4 Vergleich der Bindungsparameter von mono-, di- und trisilylierten Sulfoniumverbindungen:



In diesem Kapitel werden anhand der drei erhaltenen Sulfoniumverbindungen, die Ethylgruppen beinhalten, die Bindungsparameter miteinander verglichen. Das monosilylierte Salz **89** weist mit 229.84(12) pm den größten Si-S-Abstand von allen drei Salzen auf und ist gegenüber dem Literaturwert für kationische Si-S-Bindungen mit 226.54(7) pm^[121] ebenfalls länger. Der quantenchemisch erhaltene Si-S-Abstand wurde mit 232.8 pm (PBE0/def2-TZVPP) berechnet. Entgegen der Erwartung, dass mit jeder weiteren Substitution des Schwefelatoms die S-Si-Bindungslänge zunimmt und ab einem bestimmten Punkt einer dativen Bindung gleicht, konnte beim disilylierten Sulfoniumsalz mit 224.01(10) bzw. 224.96(10) (vergleiche Tabelle 3.11) eine starke Verkürzung des Si-S-Abstandes beobachtet werden. Bei der dreifachen Substitution des Schwefelatoms steigt die Si-S-Bindungslänge nur minimal auf 226.07(7) pm d(Si2-S). Wird das Kation in Abbildung 3.29a betrachtet, so wird der sterische Anspruch der Trialkylsilylgruppen auf engstem Raum nochmal deutlich. Es deutet darauf, dass die Verbindung **78** nur aufgrund dispersiver Wechselwirkungen existieren kann. In der Literatur wurden zahlreiche Verbindungen beschrieben, die nur durch dispersive Wechselwirkungen bzw. mittels London-Dispersion existent sind.^[123] Für eine genauere Betrachtung der Bindungssituation wird auf das Kapitel 3.3.1.5, in der NBO-Rechnungen durchgeführt und weitere Wechselwirkungsarten diskutiert werden, verwiesen.

Die mit 181.1(3) pm bzw. 182.2(3) pm erhaltenen Si-Me-Abstände bei dem mono- und disilylierten Sulfoniumsalz **89/88** zeigen keine größeren Besonderheiten auf und sind mit der Literatur ($[\text{SMe}_3]^+$: 180.4(14), 179.6(12), 179.6(12))^[122] vergleichbar.

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

Auffälliger ist der Si(1-3)-C-Abstand im Mittel vom monosilylierten Salz **96** mit 184.0 pm gegenüber dem disilylierten **88** \emptyset $d(\text{Si-C}) = 185.5$ pm und dem trisilylierten Salz **78** \emptyset $d(\text{Si-C}) = 185.9$ pm (vergleiche Tabelle 3.11). Es wird ersichtlich, dass mit jeder weiteren Substitution des Schwefelatoms mit Alkylsilylgruppen der sterische Anspruch im Molekül wächst. Dies hat die Folge, dass die Alkylgruppen sich untereinander stark behindern und so es zu einer Verlängerung des Si-C-Abstandes kommt (Bindungslängenzunahme $d(\text{Si-C}) = \mathbf{96} > \mathbf{88} > \mathbf{78}$).

Tabelle 3.11: Vergleich der mono-, di- und trisilylierten Sulfoniumverbindungen: $[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{A}]$ **89**, $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{A}]$ **88** und $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{A}]$ **78** ($\text{A} = [\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$).

	$[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{A}]$ 89	$[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{A}]$ 88	$[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{A}]$ 78
Bindungslängen [pm]			
d(Si1-S)	229.84(12)	224.01(10)	225.87(7)
d(Si2-S)	-	224.96(10)	226.07(7)
d(Si3-S)	-	-	225.31(7)
d(S-CH ₃)	181.1(3)	182.2(3)	-
	182.5(4)	185.5(3)	186.0(2)
d(Si1-C)	186.9(5)	185.6(3)	186.1(2)
	182.5(4)	185.7(3)	185.3(2)
		187.6(3)	186.2(2)
d(Si2-C)	-	185.5(3)	186.0(2)
		183.2(3)	185.6(2)
			185.7(2)
d(Si3-C)	-	-	186.3(2)
			186.3(2)
\emptyset d(Si-C)	184.0	185.5	185.9
Bindungswinkel [°]			
$\sphericalangle(\text{Si1-S-CH}_3)$	106.56(12)	103.46(10)	-
$\sphericalangle(\text{Si2-S-CH}_3)$	-	106.33(10)	-
	-	114.16(4)	111.49(3)
$\sphericalangle(\text{Si-S-Si})$	-	-	110.88(3)
	-	-	108.96(3)
	101.69(15)	110.63(10)	107.85(8)
$\sphericalangle(\text{C-Si1-S})$	108.35(12)	100.95(10)	104.44(8)
	99.31(13)	103.02(10)	109.11(7)
	117.6(2)	114.83(14)	111.82(10)
$\sphericalangle(\text{C-Si1-C})$	113.84(18)	114.82(14)	112.71(10)
	113.64(18)	111.27(14)	110.60(10)

Durch den immer größer werdenden sterischen Anspruch wächst mit jeder Substitution der C-Si-S-Winkel. Die Durchschnittswerte für den C-Si-S-Winkel betragen beim monosilylierten **96** 103.1°, beim disilylierten **88** 104.9° und beim trisilylierten Salz **78** 107.1°. Die Zunahme der Winkel verdeutlicht erneut unter welchem großen sterischen Einflüssen das Molekül steht.

3.3.1.5 Diskussion der Si-X-Bindung (X = S, O) von silylierten Chalkogenkationen

In den erhaltenen Kristallstrukturen konnte bei allen silylierten Sulfonium- und Oxoniumionen eine Verlängerung der Si-S bzw. Si-O-Bindung gegenüber der Summe der Kovalentradien beobachtet werden. Die größten Abweichungen bei den Si-S-Bindungen zeigten die Kationen der monosilylierten Salze $[\text{Pr}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **90** und $[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **89**.

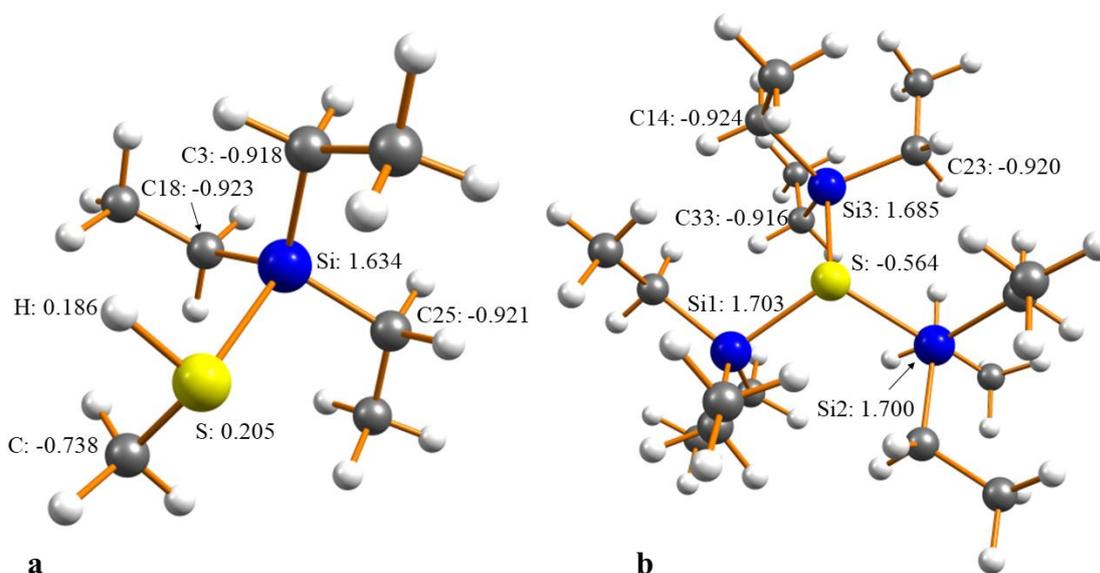


Abbildung 3.30: Übersichtshalber wurden nur ausgewählte NBO-Ladungen (PBE0/def2-TZVPP) die auch zur Diskussion beitrugen, für die Kationen $[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}]^+$ **104** (a, C_1) und $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}]^+$ **102** (b, C_1) dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in pm): **a**) $d(\text{Si-S})$ 232.8; **b**) $d(\text{Si1-S})$ 226.7, $d(\text{Si2-S})$ 227.0, $d(\text{Si3-S})$ 226.9.

Die Abweichungen gegenüber der Summe der Kovalentradien (Si-S : 219 pm^[119]) betrug beim Salz $[\text{Pr}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **90** beziehend auf den Si-S-Abstand 19 pm

(**89**: $d(\text{Si-S}) = 238.1(3)$ pm). In der Literatur bekannte Si-S-Bindungslängen sind mit $213.0(1)$ pm ($\text{PhSi}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-p-Me})_3$)^[120] für neutral geladene und für kationische Moleküle mit $226.54(7)$ pm (*fac*-Tris-[1-oxopyridin-2-thiolato(1)]Silizium-(IV)-chlorid Dichloroform-*d*₁-disolvat $[\text{Si}(\text{OPTO})_3]\text{Cl} \cdot 2 \text{CDCl}_3$)^[121] beschrieben.

Auffällig ist, dass die Si-S-Bindungslängen beim trisilylierten Sulfoniumsalz $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78** mit $225.31(7)$ pm, $225.87(7)$ pm und $226.07(7)$ pm deutlich kürzer als beim monosilylierten Salz **96** $229.84(12)$ pm sind. Obwohl der sterische Anspruch durch die drei Alkylsilylgruppen höher sein sollte, wurden kürzere Si-S-Bindungen in den Kristallstrukturen (siehe Kapitel 3.3.1.3/4) bestimmt. Eine weitere Erklärung könnten dispersive-Wechselwirkungen zwischen chemischen Gruppen sein, die als schwächste aller Bindungsarten klassifiziert wurden, und lange unterschätzt wurden.^[123] Dispersive Wechselwirkungen oder auch London-Dispersion sind Wechselwirkungen von kurzzeitigen induzierten Dipolen zwischen benachbarten Teilchen oder auch chemischen Gruppen (C-H-Einheiten).^[123] Nach den erhaltenen Bindungslängen bzw. Kristallstrukturen und der Annahme, dass sich die funktionellen Gruppen (Alkylsilylgruppen) bei trisilylierten Sulfoniumverbindungen in unmittelbarer Nähe befinden, kann davon ausgegangen werden, dass die Verkürzung der Si-S-Bindungen beim trisilylierten Produkt **78** durch London-Dispersion-Wechselwirkungen unterstützt wird. Wie in der Vergangenheit gezeigt, konnten viele Verbindungen, die regulär nicht stabil sind, nur aufgrund großer Alkylgruppen stabilisiert werden.^[123]

Für ein ausführliches Verständnis der Verlängerung der Si-S-Bindungen wurden von Marc Nierstenhöfer NBO-Berechnungen (Abbildung 3.30) angefertigt. Beim monosilylierten Kation $[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}]^+$ kann für das Schwefelatom eine NBO-Ladung von $+0.205$ festgestellt werden. Die NBO-Ladung für das Schwefelatom ist bei dreifacher Substitution mit -0.564 negativ ($[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}]^+$) definiert. In Tabelle 3.12 sind die NBO-Daten ausgewählter Orbitale, die die größten Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen aufweisen, dargestellt. Für das Kation **104** sowie für das Kation $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}]^+$ **102** tragen die gleichen Orbitale zum Ladungsaustausch bei. Primär wird Elektronendichte aus den Si-S- σ -Orbitalen in die antibindenden Si-C3*/18*/25*- σ^* -Orbitale geschoben. Im Gegenzug wird Elektronendichte aus den benachbarten Si-C3/18/25- σ -Bindungen in das antibindende Si-S- σ^* -Orbital geschoben (vergleiche Tabelle 3.12). Diese Wechselwirkungen

leisten einen Beitrag zur Verlängerung der Si-S-Bindungen bei. Wie beim monosilylierten Sulfoniumion $[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}]^+$ **104** tragen auch beim trisilylierten Sulfoniumion **102** die gleichen Orbitale zur Si-S-Bindungsverlängerung bei. Ihr energetischer Beitrag zur Bindung ist aber gering und außerdem bei beiden Kationen von gleicher Größenordnung. Der größte Einzelbeitrag geht nicht von den soeben aufgezählten Orbitalen, sondern vom C3-H5-Orbital aus. Die größte Wechselwirkung kann mit einer Energie von 18.7 kJ/mol zum antibindenden Orbital von der Si-S- σ^* -Bindungen beobachtet werden. Somit können zusätzlich auch die C-H-Bindungen die Si-S-Bindung minimal beeinflussen.

Tabelle 3.12: Ausgewählte NBO-Wechselwirkungen von den Kationen **104** (C_1 , PBE0/def-TZVPP) und **102** (C_1 , PBE0/def-TZVPP, * = Antibindendes Orbital).

	Donororbital (i)	Akzeptororbital (j)	E(2) in kJ/mol	E(j)-E(i) in u	F(i,j) in u
104 $[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}]^+$	Si-S	Si-C3*	9.9	0.77	0.038
	Si-S	Si-C18*	11.3	0.77	0.041
	Si-S	Si-C25*	12.5	0.77	0.043
	Si-C3	Si-S*	15.7	0.59	0.043
	Si-C18	Si-S*	13.2	0.59	0.039
	Si-C25	Si-S*	14.4	0.59	0.041
	C3-H5	Si-S*	18.7	0.56	0.045
102	Si3-S	Si-C14*	11.0	0.80	0.041
	Si3-S	Si-C23*	9.8	0.79	0.039
	Si3-S	Si-C33*	8.2	0.80	0.035
	Si-C14	Si3-S*	8.5	0.62	0.032
	Si-C23	Si3-S*	10.8	0.63	0.036
	Si-C33	Si3-S*	13.9	0.63	0.041
	C14-H15	Si3-S*	18.8	0.60	0.047

Da das Kation **102** mit drei $[\text{R}_3\text{Si}]^+$ -Gruppen substituiert ist, die pro Siliziumatom eine NBO-Ladung von $\approx +1.70$ aufweist. Weil das Schwefelatom eine NBO-Ladung von -0.564 besitzt, kann eine größere Coulombanziehung im Vergleich zum monosilylierten Kation $[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}]^+$ **104** beobachtet werden. Das Kation $[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}]^+$ ist mit verschiedenen Resten und nur mit einer Trialkylsilylgruppe substituiert. Zudem kann eine positive NBO-Ladung am Schwefelatom beobachtet werden, welches zur einer Coulombabstoßung führt. Durch die Coulombabstoßung wird die Si-S-Bindung abgeschwächt und dies führt zu einer Verlängerung der Si-S-Bindung.

Da auch beim CO₂-insertierten Silylsalz **110** eine Verlängerung der S-O-Bindung gegenüber der Summe der Kovalentradien beobachtet wurde (siehe Kapitel 3.3.2) ist anzunehmen, dass der Verlängerung des Bindungsabstandes ähnliche Effekte zugrunde liegen.

Zusammenfassend lassen sich als die zwei wesentlichen Einflussfaktoren auf die Si-S-Bindungen die Coulomb-Wechselwirkung und die London-Dispersion identifizieren.

3.3.2 Silylierte Oxoniumverbindungen

3.3.2.1 Kristallstruktur von



Neben den Experimenten (I-VIII), die mit CS₂ durchgeführt wurden, wurden weitere Experimente mit CO₂ und SO₂ durchgeführt. Es sollten Parallelen zu den CS₂-Produkten- und Intermediaten gezogen werden. Im Falle des SO₂ konnten nur in zwei Fällen Kristalle erhalten werden. Diese zeigten eine im Vergleich zu den silylierten Sulfoniumionen, deutlich raschere Zersetzung. Daher war eine röntgenografische Untersuchung der Kristalle nicht möglich. Die erhaltenen Kristalle wiesen eine leicht rötliche Färbung auf. Anhand der Kristallfarbe lässt sich vermuten, dass es sich nicht um silylierte Chalkogenionen, die charakteristisch farblos sind, handelt, sondern auf bereits in der Literatur beschriebene Alkali-SO₂-Komplexe ([Na·SO₂][Me₃NB₁₂Cl₁₁]^[124]) hindeutet.

Weiterhin konnten bei analogen Experimenten mit CO₂ farblose Kristalle, die die CO₂-insertierte Verbindung [Et₃SiOC(H)OSiEt₃][Me₃NB₁₂Cl₁₁] · (Et₃Si)₂O **110** (Abbildung 3.31) enthalten, erhalten werden.

Das Salz sowie das in der Kristallstruktur von **110** beinhaltete Disiloxan (Et₃Si)₂O wurden in der Literatur auf einem ähnlichen Reaktionsweg NMR-spektroskopisch und quantenchemisch von Müller et al. ausführlich beschrieben.^[34] In der Kristallstruktur **110** befinden sich die Sauerstoffanaloga (Et₃Si)₂O bzw. [Et₃SiOC(H)OSiEt₃][Me₃NB₁₂Cl₁₁] der Verbindungen **83** (Et₃Si)₂S und **85** [Et₃SiSC(H)SSiEt₃][Me₃NB₁₂Cl₁₁]. Der kristallografische Nachweis dieser Verbindungen lässt vermuten, dass die beobachteten Resonanzen in den NMR-Spektren wirklich den Verbindungen **83** und **85** (siehe Experiment I/II) zugeordnet werden können.

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

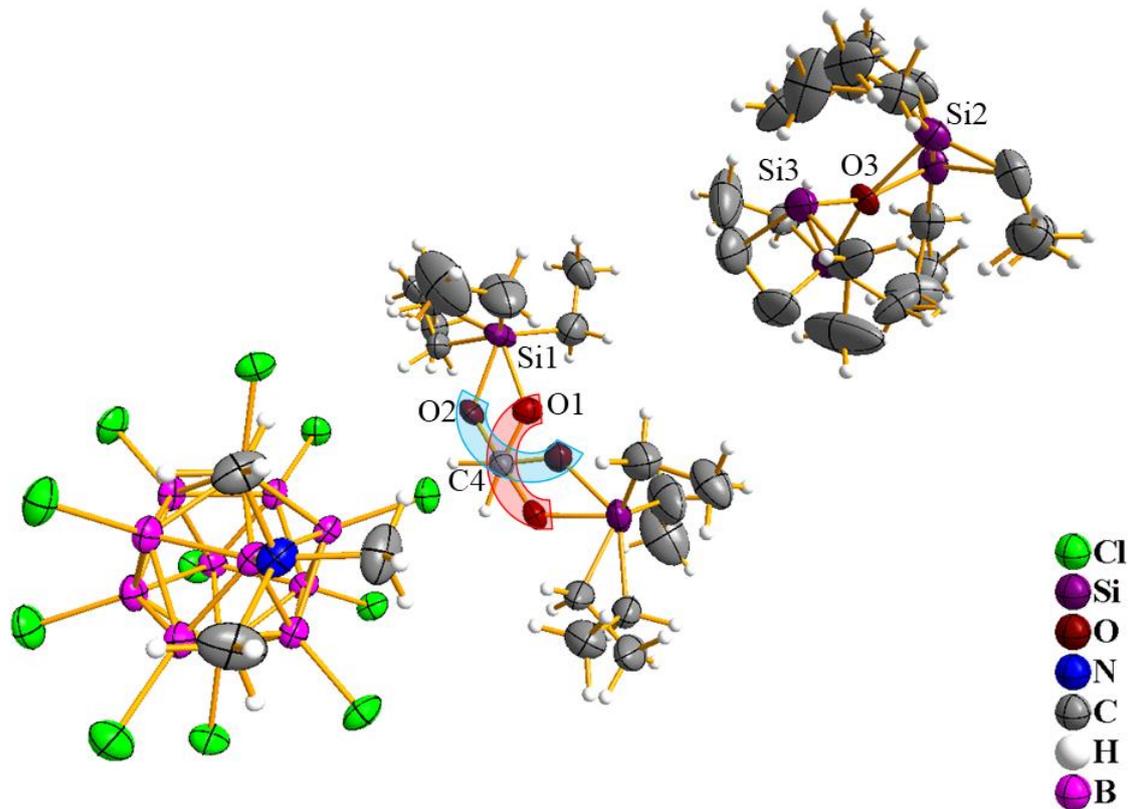


Abbildung 3.31: Ausschnitt der Kristallstruktur von $[\text{Et}_3\text{SiOC}(\text{H})\text{O}-\text{SiEt}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \mathbf{110} \cdot (\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$. Die fehlgeordneten Atome (Si, O, C) besitzen eine Besetzungswahrscheinlichkeit 50 %. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% und Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius dargestellt. Zur Übersichtlichkeit wurden die zusammengehörenden CO_2 -Moleküle in der Kristallstruktur farblich (Abbildung 3.31: rot, blau) markiert.

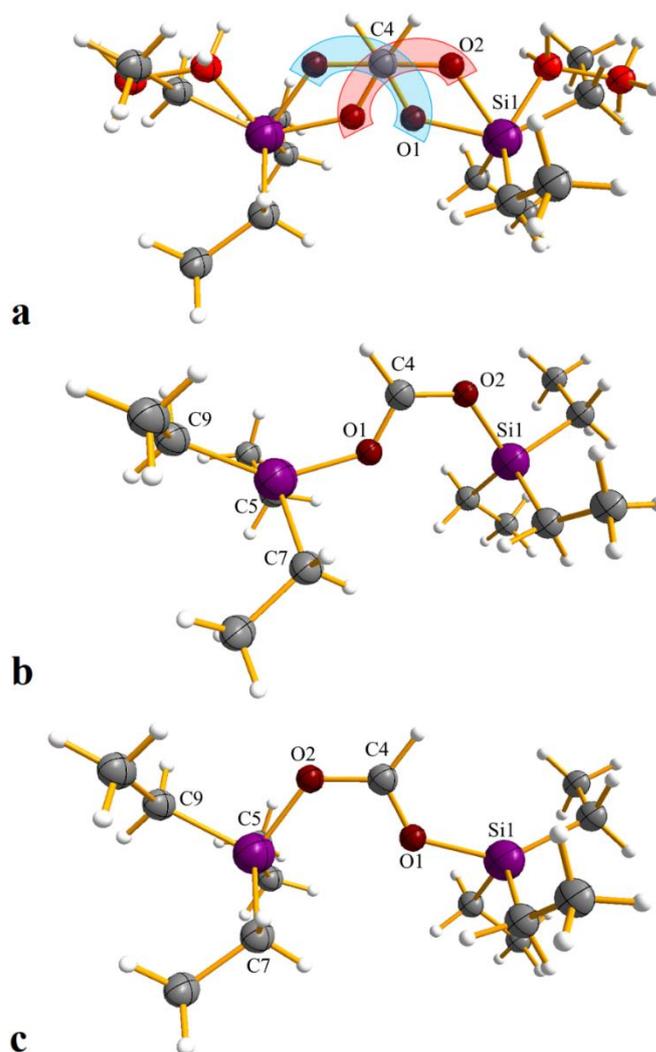


Abbildung 3.32: Das $[\text{Et}_3\text{SiOC}(\text{H})\text{OSiEt}_3]^+$ -Kation aus der Kristallstruktur **110**. Die fehlgeordneten Kohlenstoffatome in **a** sind rot markiert. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der O- und C-Atome (rot) beträgt 50 %. In **b** und **c** sind die fehlgeordneten CO_2 -Gruppen einzeln ohne fehlgeordnete Kohlenstoffatome dargestellt. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% und Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius dargestellt.

Die aus Experiment IX (siehe Exp. Teil) erhaltene Verbindung **110** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_12_12$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die Elementarzelle besitzt ein Volumen von $7538.6(3) \text{ \AA}^3$ und verfügt über die folgenden Zellparameter $a = b = 14.1473(3) \text{ pm}$ und $c = 37.6653(10) \text{ pm}$. Die Winkel betragen auf-

Silylierte Sulfon- und Oxoniumionen

grund der tetragonalen Raumgruppe ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Die OCO-Einheit und die Ethylgruppen am C9-Kohlenstoffatom (vergleiche Abbildung 3.31/3.32a) sind über zwei Positionen fehlgeordnet.

Tabelle 3.13: Vergleich der experimentell und quantenchemisch erhaltenen Bindungsparameter der Verbindungen **110**; Methode/Basissatz: PBE0/def2-TZVPP.

	110	$[(\text{Et}_3\text{SiO})_2\text{CH}]^+$, PBE0/def2_TZVPP		$(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$
Bindungslängen [pm]				
d(Si1-O1)	180.1(7)	178.9	d(Si3-O3)	176.2(5)
d(Si1-O2)	176.0(7)	178.9	d(Si2-O3)	180.2(5)
d(Si1-C5)	181.8(9)	185.4	d(Si3-C19)	190(3)
d(Si1-C7)	188.2(8)	185.8	d(Si3-C20)	184.8(16)
d(Si1-C9)	189.3(15)	186.6	d(Si3-C21)	183.7(15)
d(C4-O1)	122.7(10)	125.3		
d(C4-O2)	132.9(7)	125.3		
Bindungswinkel [°]				
$\sphericalangle(\text{O1-C-O2})$	117.8(9)	120.4	$\sphericalangle(\text{Si3-O-Si2})$	110.29(18)
$\sphericalangle(\text{C5-Si1-O1})$	92.6(4)	107.5	$\sphericalangle(\text{C19-Si3-O3})$	104.8(13)
$\sphericalangle(\text{C7-Si1-O1})$	89.6(4)	104.8	$\sphericalangle(\text{C20-Si3-O3})$	101.7(7)
$\sphericalangle(\text{C9-Si1-O1})$	139.7(5)	104.5	$\sphericalangle(\text{C21-Si3-O3})$	99.7(5)
$\sphericalangle(\text{C-Si1-C})$	114.3(4)	114.01		116.8(11)
	111.6(5)	115.5	$\sphericalangle(\text{C-Si3-C})$	115.0(8)
	114.3(4)	115.4		115.3(10)
$\Sigma\sphericalangle(\text{C-Si-C})$	340.2	344.9	$\Sigma\sphericalangle(\text{C-Si-C})$	347.1

Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der OCO-Einheit und für die fehlgeordnete Ethylgruppe (C9 bzw. C11) beträgt 50 %. Die Fehlordnung der OCO-Einheit kann durch ein schnelles umklappen zwischen den beiden Siliziumatomen erklärt werden. Ein solches Verhalten der OCO-Brücke wurde in der Literatur anhand einer OSO-Einheit beim $[\text{}^i\text{Pr}_3\text{SiOS}(\text{H})\text{OS}^i\text{Pr}_3]^+$ -Kation^[14] und in ähnlicher Form bei halogenverbrückten Silylkationen der Form $[\text{Me}_3\text{Si-X-SiMe}_3]^+$ (X = F, Cl, Br, I)^[30] beobachtet. Ein Vergleich der Si-O-Bindungslängen ($d(\text{Si1-O1}) = 180.1(7)$ pm, $d(\text{Si1-O2}) = 176.0(7)$ pm, siehe Tabelle 3.13) gegenüber der Literatur^[14] ($[\text{}^i\text{Pr}_3\text{SiOS}(\text{H})\text{OS}^i\text{Pr}_3]^+$) zeigt eine Verlängerung der Si-O-Bindung. Beim $[\text{}^i\text{Pr}_3\text{SiOS}(\text{H})\text{OS}^i\text{Pr}_3]^+$ -Molekül mit $d(\text{Si-O}) = 178.5(5)$ bzw.

174.4(5) pm wurden solche Bindungen bereits beschrieben.^[14] Im Vergleich zur Literatur ($[\text{R}_3\text{SiOS(H)OSiR}_3]^+$)^[14] ist es wahrscheinlich, dass mehr Elektronendichte durch das Kohlenstoffatom bzw. die umliegenden Orbitale in die Si-O-Bindung im Vergleich zur Si-S-Bindung doniert wird. Dies würde zu einer Verlängerung der Si-O-Bindung führen. Die Si-O-Bindungen sind trotz der Verlängerung im Vergleich zur Literatur^[14] mit der Summe der Kovalentradien (179 pm^[119]) vergleichbar und zeigen nicht wie bei den vorherigen Kapiteln bzw. Verbindungen eine Verlängerung über die Summe der Kovalentradien (vergleiche Si-S-Bindungen der Kristallstrukturen von **78** und **96**) hinaus. Die C4-O2-Bindung ist mit 132.9(7) pm um 10 pm länger als die C4-O1-Bindung und zeigt durch den großen Abstand den Charakter einer Einfachbindung (143 pm^[125]). Die C4-O1-Bindungslänge ist mit 122.7(10) pm mit der Länge einer Doppelbindung (121 pm^[125]) zu vergleichen. Die durchschnittliche Bindungslänge beträgt $\bar{d}(\text{C4-O}) = 127.8$ pm und ist mit der quantenchemische erhaltener Bindungslänge von 125.3 pm besser vergleichbar. Der große Unterschied zwischen den beiden C4-O-Abständen ist daher der Fehlordnung der OCO-Einheit bzw. dem schnellen umklappen dieser Gruppe zurückzuführen. Zusätzlich kann für die Abweichung der Bindungslängen die delokalisierte positive Ladung über die OCO-Einheit herangeführt werden. Die Doppelbindung (Bindungsordnung von 1.5) zwischen den O-C-Atomen stabilisiert durch Mesomerie die positive Ladung der OCO-Einheit.

Die O2-C4-Bindung ist im Vergleich zu den von Müller et al. berechneten quantenchemischen O-C-Abständen ($[\text{Et}_3\text{SiOC(H)OSiEt}_3]^+$, $d(\text{C4-O}) = 125.67$ pm^[34], B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau) minimal kürzer und zeigt, dass die Funktion bzw. der Basissatz für diese Art von Bindungen die Realität gut wiedergibt. Der dazugehörige O-C-O-Bindungswinkel wurde mit 123.8° ^[34] beschrieben und weicht 6° ($\text{O1-C4-O2 } 117.8(7)^\circ$) von dem experimentell erhaltenen Bindungswinkel ab. Die Abweichung kann durch Fehlordnung erklärt werden.

Das in der Kristallstruktur **110** erhaltene Hexaethylidisiloxan ist wie das Kation stark fehlgeordnet. Aufgrund der Fehlordnung konnte eine optimale Abbildung aller Wasserstoffatome in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.33) nicht stattfinden. Die erhaltenen Si-O-Bindungslängen betragen 180.2(5) bzw. 176.2(5) pm und sind mit den Si-O-Bindungslängen im Kation (Si-O1-180.1(7) pm, Si1-O2 176.0(7) pm) vergleichbar. Im Gegensatz zu den Si-O-Bindungslängen in neutral geladene Disiloxanen bzw. Polysiloxanen

mit 164.4(2) und 165.5(5) pm sind die erhaltenen Bindungsabständen um ca. 11-15 pm kürzer.^[126]

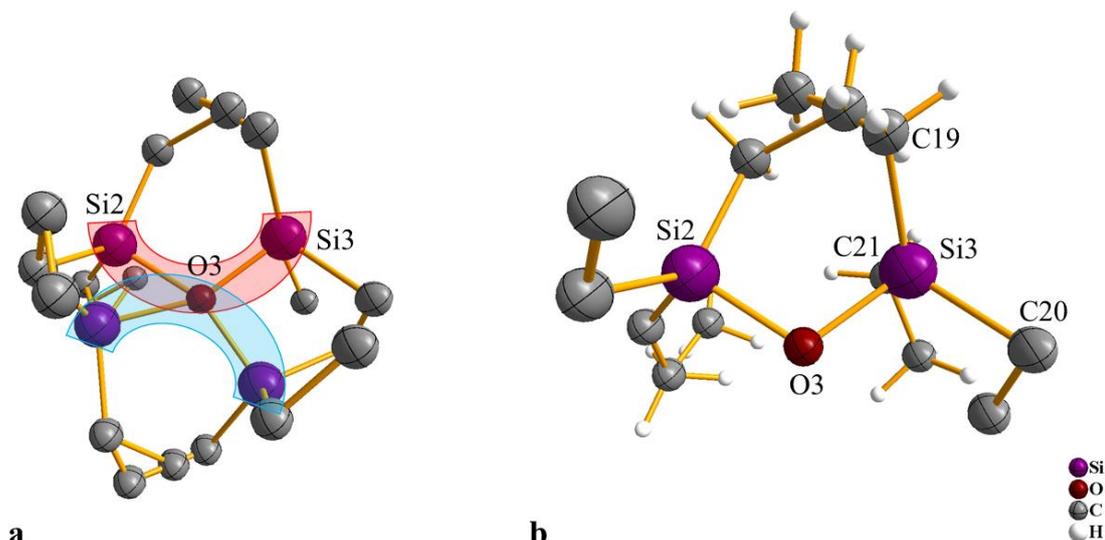


Abbildung 3.33: Ausschnitt des Hexaethylidisiloxanmoleküls in der Kristallstruktur von $[\text{Et}_3\text{SiOC}(\text{H})\text{OSiEt}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \mathbf{110} \cdot (\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% und Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius dargestellt. **a)** Hexaethylidisiloxan mit Fehlordnung, Besetzungswahrscheinlichkeit beträgt 50 %; **b)** Hexaethylidisiloxan ohne Fehlordnung.

Die erhaltenen Si-O-Abstände des Hexaethylidisiloxans in der Struktur **110** sind mit Literaturdaten^[126] vergleichbar und zeigen keine weiteren Besonderheiten. Da das Disiloxan über Kation ist, lässt es den Schluss zu, dass die langen Si-O-Bindungslängen aufgrund der Fehlordnung hervorgerufen werden. Eine weitere starke Abweichung gegenüber der Literatur (Si-O-Si $127.3(4)^\circ$ ^[126]) ist beim Si2-O3-Si3-Bindungswinkel $110.20(18)^\circ$ ersichtlich. Dieser ist ca. 17° spitzer als für die in der Literatur beschriebene Disiloxane. Dieser deutlich abgeschwächte Bindungswinkel kann ebenfalls nur durch Fehlordnung der Ethylgruppen (vergleiche Abbildung 3.33) erklärt werden.

Die weiteren erhaltenen Bindungsparameter wie $d(\text{Si-C})$, $\angle(\text{C-Si-C})$, usw. (vergleiche Tabelle 3.13) zeigen keine nennenswerten Auffälligkeiten und sind mit dem Kation bzw. den quantenchemisch erhaltenen Bindungsparameter vergleichbar.

4 Percyanisierung des *closo*-Dodekaborats

Bereits in den 60er Jahren wurde von Trofimenko versucht, das vollständig percyanisierte *closo*-Dodekaborat $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ mittels Cyanid, ultraviolettem Licht, ausgehend vom $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ und $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ in Wasser zu synthetisieren.^[86,51] Es konnte jedoch nur eine maximale Substitutionsrate von neun Cyanidgruppen ausgehend vom $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ erzielt werden. Trofimenko beobachtete, dass die restlichen Bromatome durch Wasserstoff ausgetauscht wurden. Beim Einsatz von chlorierten *closo*-Dodekaboraten, welche langsamer reagierten, wurde nur eine maximale Substitutionsrate von acht Cyanidgruppen am Anion beobachtet. Das Interesse an dem percyanisierten Anion wurde 2016 durch quantenchemische Berechnungen über Li- und Mg-Salze vom $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ -Anion bekräftigt.^[127] Die Arbeitsgruppe um Jena et al. hat eine besonders hohe elektrochemische Stabilität des Anions postuliert.^[127] Da das Interesse an dem vollständig percyanisierten Anion immer noch aktuell ist, wurde in dem folgenden Kapitel 4.1 versucht, das Anion unter anderen Reaktionsbedingungen, wie Trofimenko beschrieben, zu synthetisieren und mittels anderen Reaktionsbedingungen eine schnellere und vollständige Percyanisierung des Anions in Abwesenheit von Wasser zu erzielen.

4.1 Cyanisierungsexperimente in Abwesenheit von Wasser

Im Folgenden werden Ergebnisse einiger Experimente zur Percyanisierung von *closo*-Dodekaboraten kurz zusammengefasst, die in Anlehnung an die Literatur durchgeführt wurden und im Vergleich zu den Reaktionen in Wasser nur eine geringe Reaktion zeigten. Ein Teil der Ergebnisse wurden im Rahmen der Anfertigung der Bachelorthesis von M. Sc. Rüdiger Exner erhalten. Die ersten Versuche der Percyanisierung von halogenierten *closo*-Dodekaboraten wurden in Anlehnung an die in der Literatur beschriebenen Mikrowellenversuche der Halogenierung von *closo*-Dodekaboraten^[128] und die Kupferkatalysierte mono-Cyanisierung von 1-Carba-12-Iodo-*closo*-Dodekaborat^[109] von Rosenbaum und Juhasz durchgeführt (Tabelle 4.1 a - e). Die Reaktionen a - e, die unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt wurden, zeigten mit der Mikrowelle auch bei Verwendung von Kupfercyanid und Palladium als Katalysatoren, im Vergleich zur Literatur^[109], keine Reaktion. *Closo*-Dodekaborate sind in der Literatur^[71,87,96] dafür bekannt,

dass sie elektrophile Substitutionen eingehen. Dadurch, dass die Ladung bei *closo*-Dodekaboraten, im Vergleich zu 1-Carba-*closo*-dodekaboraten, höher ist und damit einhergehend das Anion eine höhere Ladungsdichte aufweist, ist davon auszugehen, dass das Cyanid bei den durchgeführten Synthesen in organischen Lösungsmitteln unreaktiver, im Vergleich zu den Experimenten in Wasser, ist. Weiterhin ist das zum Kohlenstoff antipodale Boratom im Vergleich zu den anderen Boratomen bei 1-Carba-*closo*-dodekaboraten deutlich reaktiver. In Versuch **f** wurde über mehrere Wochen ein Langezeitversuch bei höherer Temperatur in Dimethylformamid, ausgehend von dem in organischen Lösungsmitteln löslicheren $[\text{NBu}_4]_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ -Salz, durchgeführt. Es konnte nach drei Wochen Reaktionszeit keine Cyanisierung beobachtet werden. Da in der Literatur^[129] Trimethylsilylcyanid als Cyanidquelle benutzt wurde, wurden Experimente mit Trimethylsilylcyanid bei höherer Temperatur, bei Raumtemperatur und unter UV-Bestrahlung (Tabelle 4.1 **g - i**) durchgeführt. Es konnte jeweils nur das Edukt in den ^{11}B -NMR Spektren beobachtet werden. Bei dem Einsatz von UV-Licht wird ein X^- -Halogenid abgespalten und es entsteht für kurze Zeit das einfach geladene *closo*-Dodekaborat. Parallel bildete sich eine stark elektrophile B^+ -Einheit, welche leicht durch ein Anion substituiert werden kann.^[51,86] Es könnte potentiell ein Cyanid-Anion angreifen, welches im Fall von Trimethylsilylcyanid (TMSCN) nicht stattfindet.

Der Grund hierfür könnte eine Abstoßung des TMSCNs mit den an der B^+ -Einheit benachbarten B-I- bzw. B-Br-Substituenten sein, sodass die Cyanisierung $\text{S}_{\text{n}}1$ -ähnlich verläuft. Da die Versuche mit TMSCN nicht erfolgreich waren, wurde in Experiment **j** mithilfe von UV-Bestrahlung und einer in einem organischen Lösungsmittel gut löslichen Cyanidquelle ($(\text{Bu}_4\text{N})\text{CN}$) eine vollständige Percyanisierung angestrebt. Im ^{11}B -Spektrum von dem Rohprodukt konnte kein Edukt (Abbildung 4.1) nachgewiesen werden. Stattdessen sind im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei sehr breite Resonanzen im Bereich 5 und -22 ppm zu beobachten.

Percyanisierung des closo-Dodekaborats

 Tabelle 4.1: Zu Trofimenko^{[51],[60]} alternativ durchgeführte Experimente. |

=	Edukt	Zusatz	CN-Quelle	Rkt-Zeit	Temp. [°C]	Methode	Lösungsmittel	Ergebnis
a	$K_2[B_{12}Br_{12}]$ 406 mg, 0.35 mmol	-	CuCN 542 mg, 6.00 mmol	1h	230	Mikrowelle	Dimethylformamid, 15 mL	Keine Rkt.
b	$K_2[B_{12}Br_{12}]$ 406 mg, 0.35 mmol	$Pd(OAc)_2$	CuCN 542 mg, 6.00 mmol	1h	200	Mikrowelle	Dimethylformamid, 15 mL	Keine Rkt.
c	$K_2[B_{12}Br_{12}]$ 406 mg, 0.35 mmol		$KAg(CN)_2$ 1.29 gr, 6.00 mmol	1h	200	Mikrowelle	Acetonitril, 15 mL	Keine Rkt.
d	$K_2[B_{12}Br_{12}]$ 406 mg, 0.35 mmol		CuCN 542 mg, 6.00 mmol	1h	200	Mikrowelle	Acetonitril, 15 mL	Keine Rkt.
e	$K_2[B_{12}I_{12}]$ 400 mg, 0.23 mmol		CuCN 0.69 gr, 7.70 mmol	1 h	200	Mikrowelle	Dimethylformamid, 15 mL	Keine Rkt.
f	$[TBA]_2[B_{12}I_{12}]$ 1.00 gr, 0.47 mmol		CuCN 0.168 g, 1.87 mmol	21 d	153	Rühren	Dimethylformamid, 100 mL	Keine Rkt.
g	$K_2[B_{12}I_{12}]$ 100 mg, 0.06 mmol		TMSCN 4 mL, 32.0 mmol	7 d	118	Rühren	Trimethylsilylcyanid (TMSCN)	Keine Rkt.
h	$[Et_3NH][B_{12}Br_{12}]$ 1.00 gr, 0.77 mmol		xs. TMSCN 4 mL, 32.0 mmol	12 h	RT	Rühren	Trimethylsilylcyanid	Keine Rkt.
i	$[Et_3NH][B_{12}Br_{12}]$ 1 gr, 0.77 mmol		xs. TMSCN 6 mL, 48.0 mmol	7 d	RT	UV-Lampe 1 W	Trimethylsilylcyanid	Keine Rkt.
j	$[Bu_4N]_2[B_{12}I_{12}]$ 684 mg, 0.36 mmol		$(Bu_4N)CN$, 2.91 gr, 10.8 mmol	7 d	RT	UV-Lampe 150 W	Acetonitril, 15 mL	Umsetzung im NMR ^a
k	$K_2[B_{12}I_{12}]$ 1.00 gr, 0.58 mmol	18-Krone-6, 5.35 gr, 20.2 mmol	KCN 973 mg, 17.3 mmol	4 d	RT	UV-Lampe 150 W	Acetonitril, 10 mL	Umsetzung im NMR ^a
l	$Na_2[B_{12}I_{12}]$ 1.00 gr, 0.58 mmol		NaCN, 5.77 gr, 118 mmol	3 d	RT	UV-Lampe 150 W	Ethanol, 40 mL	Reaktion ^{c, d}
m	$Na_2[B_{12}I_{12}]$ 1.00 gr, 0.58 mmol		NaCN 2.90 gr, 59.0 mmol	3 d	RT	UV-Lampe 150 W	Methanol, 30 mL	Reaktion ^{c, d}
n	$Na_2[B_{12}I_{12}]$ 1.00 gr, 0.58 mmol		NaCN 2.90 gr, 59.0 mmol	3 d	RT	UV-Lampe 150 W	Tetrachlorethan 30 mL	Keine Rkt., Zersetzung ^{b, c}
o	$Na_2[B_{12}I_{12}]$ 1.00 gr, 0.58 mmol		NaCN 2.90 gr, 59.0 mmol	3 d	RT	UV-Lampe 150 W	Acetonitril 30 mL	Reaktion

^a = Kein Edukt im ¹¹B-NMR-Spektrum mehr beobachtbar. ^b = Zersetzung des Lösungsmittels, ^c = Bildung von $B(OH)_3/B(OH)_4$, ^d = Produkte nicht definierbar.

Es wurde mehrfach versucht, von den Produkten in Experiment **j** bzw. **k** ein ESI-MS-Spektrum in verschiedenen Lösungsmitteln zu erhalten. Jedoch führte keine Messung zu einem aussagekräftigem ESI-MS-Spektrum. Es konnten in den erhaltenen MS-Spektren keine Isotopenverteilungen, die auf *closo*-Dodekaboraten hindeuten, erkannt werden. Bei Experiment **k**, welches ausgehend vom Kaliumsalz $K_2[B_{12}I_{12}]$ und 18-Krone-6 in Acetonitril, durchgeführt wurde, konnte ebenso kein aussagekräftiges MS-Spektrum erhalten werden. In beiden Experimenten **j** und **k** (Abbildung 4.1) kann im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Umsetzung des Eduktes ($[B_{12}I_{12}]^{2-}$, $\delta(^{11}B) = 16.0$) beobachtet werden.

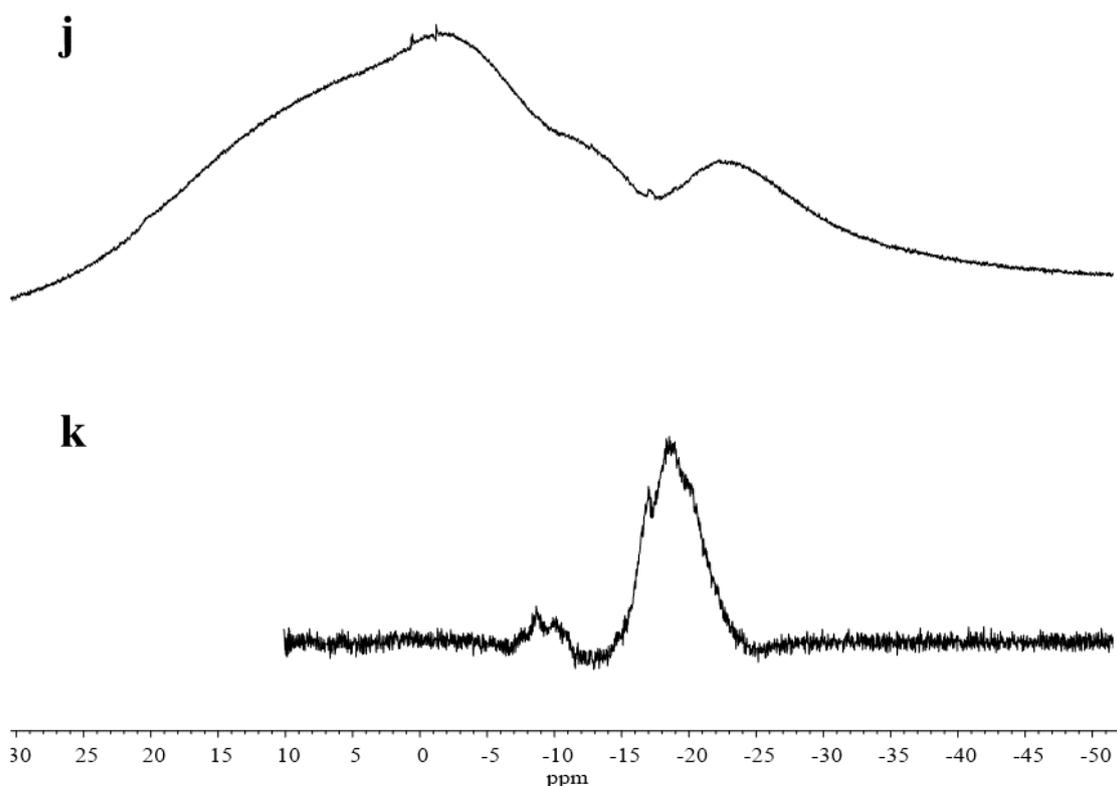


Abbildung 4.1: ^{11}B -NMR Spektren (128.38 MHz, D_2O , 300 K) von den Experimenten **j** und **k**.

Da es sich um sehr breite Resonanzen handelt, ist davon auszugehen, dass die Reaktionen auch bei Reaktionszeiten von vier bzw. sieben Tagen nicht sehr weit fortgeschritten waren. Die breiten Resonanzen in den NMR-Spektren deuten auf eine Vielzahl von verschiedenen substituierten *closo*-Dodekaboraten hin. Zudem war die Aufarbeitung in beiden Fällen schwierig und im Falle von Versuch **j** nicht möglich. Es wurde versucht, das $[NBu_4]$ -Kation mittels Ionenaustauschersäule zu entfernen und als Triethylammoni-

umsatz mithilfe von Triethylamin auszufällen. Trotz mehrfachen konditionieren der Ionenaustauschersäule mit einer halb konz. Salzsäure-Acetonitril-Gemisch konnte nur maximal ein Doppelsalz von den Anionen bestehend aus $[\text{NBu}_4]^+$ und $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ im Verhältnis 1:1 erhalten werden. Weiterhin wurde bei Versuch **k** ein schwarzer Feststoff gebildet, welcher aus 18-Krone-6 entstanden ist, dass sich somit bei UV-Bestrahlung zersetzte. Aus diesen Gründen wurden diese Experimente nicht weiterverfolgt.

Auf diesen Versuchen aufbauend wurden weitere Lösungsmittel, die bei Metallcyaniden Löslichkeiten aufzeigen, untersucht. Die minimalen Löslichkeiten von NaCN in Alkoholen wurde ausgenutzt und ein Versuch in Tetrachlorethan gemacht (Tabelle 4.1 **l-o**). Bei dem Versuch **n** konnte ebenfalls eine Zersetzung des Lösungsmittels zu einem schwarzen Feststoff beobachtet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 4.2, **n**) kann nur Edukt bei -16 ppm wiedergefunden werden. Bei den Versuchsansätzen in den Alkoholen **l** und **m** sowie bei dem Experiment mit Acetonitril (**o**) kann im ^{11}B -NMR-Spektrum kein Edukt mehr beobachtet werden.

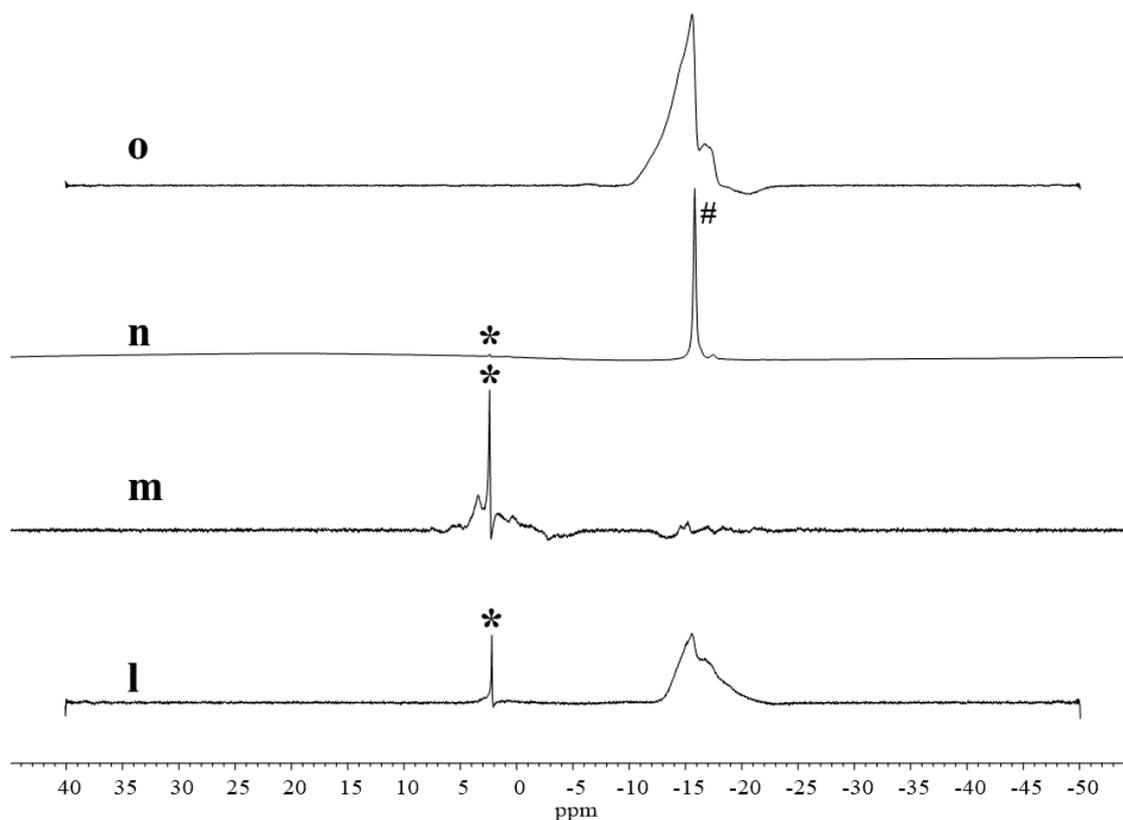


Abbildung 4.2: ^{11}B -NMR Spektren (192.59 MHz, D_2O , 300 K) von den Experimenten **o**, **n**, **m** und **l**, * = $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, # = $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$.

Es können mehrere sehr breite Resonanzen, die auf eine Reaktion hindeuten, beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum von Versuch **o** konnten zahlreiche Resonanzen beobachtet werden, die auf eine Zersetzung des Lösungsmittels durch Addition von Cyanid bzw. Halogen während der Synthese hindeutet. Bei diesen Proben wurde ebenfalls mehrfach eine ESI-MS-Analyse durchgeführt, aber auch bei mehrmaligen Messen der Proben konnten keine aussagekräftigen Spektren erhalten werden. Auffallend ist, dass bei den Versuchen **l** - **n** Borsäure bei der Verschiebung 2.2 ppm entstanden ist. Das Borsäure bzw. das Borat $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ bei den Experimenten unter UV-Bestrahlung entsteht, wurde bei mehreren Experimenten beobachtet und in nachfolgenden Kapiteln ausführlich erörtert. Die NMR-Spektren in Abbildung 4.2 zeigen, dass das Natriumsalz des iodierten *closo*-Dodekaborats in organischen Lösungsmitteln erstmalig minimale Reaktivitäten zeigen.

Da bei allen bisherigen Versuchen in organischen Lösungsmitteln keine bzw. eine geringe Umsetzung beobachtet wurden, wurden Versuche in Wasser und unter UV-Bestrahlung in Anlehnung an Trofimenkos Beobachtungen^[51,86] durchgeführt. Diese Ergebnisse zeigten im Vergleich zu den bisherigen Versuchen eine sehr hohe Reaktivität, ergaben die besten Ergebnisse und werden in den folgenden Kapiteln ausführlich beschrieben.

4.2 Cyanisierungsexperimente nach Trofimenko

4.2.1 Percyanisierung ausgehend $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ (Nr. 1)

Trofimenko hat bei seinen Percyanisierungen beschrieben, dass die Reaktivität der halogenierten *closo*-Dodekaboraten in der siebten Hauptgruppe aufsteigend ($\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$), abnimmt. Dabei untersuchte er die bromierten und die chlorierten Anionen. Aus diesem Grund wurden in Anlehnung die Beobachtungen von Trofimenko^[86,51] mit einer 1 Watt-Niederdruck-Quecksilberdampflampe, die im Arbeitskreis zur Verfügung stand, zuerst ausgehend von den iodierten und bei späteren Experimenten vom bromierten *closo*-Dodekaborat durchgeführt. Hierzu wurde in Versuch $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ in Wasser gelöst, mit einem hohen Überschuss Kaliumcyanid (189 Äq.) versetzt und mit UV-Licht über einem Zeitraum von 5 Wochen bestrahlt. Es wurden nach ein und zwei Wochen eine NMR- und eine ESI-MSI-Probe entnommen. Abbildung 4.3 zeigt, dass die Percyanisierung des Dodeka-iodo-dodekaborates $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ trotz der hohen eingesetzten Menge Kaliumcyanid sehr

langsam voranschreitet (vergleiche Abbildung 4.3). Das $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ -Anion kann im ^{11}B -NMR-Spektrum bei der Verschiebung -16.0 ppm auch nach 12 Tagen Reaktionszeit beobachtet werden. Weiterhin können im ^{11}B -NMR im Bereich im $\delta(^{11}\text{B}) = 2$ bis -4 mehrere Signale, die auf hydroxylierte Borverbindungen hindeuten, beobachtet werden.^[130] Im ^{11}B -Spektrum können zudem im Bereich -16.0 bis -25.0 ppm weitere Signale beobachtet werden, die sich im späteren Verlauf als teilcyanisierte *closo*-Dodekaborate herausstellen. Ein aufgenommenes ESI-MS Spektrum (Abbildung 4.4) spiegelt die im NMR beobachteten Ergebnisse wieder. Im ESI-MS-Spektrum ist nach sechs Tagen Reaktionszeit mehrheitlich das Edukt von $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ bei 827 m/z im Reaktionsgemisch vorhanden. Zudem kann eine Mono- und Dicyanisierung bei 776 m/z und 725 m/z am Anion beobachtet werden.

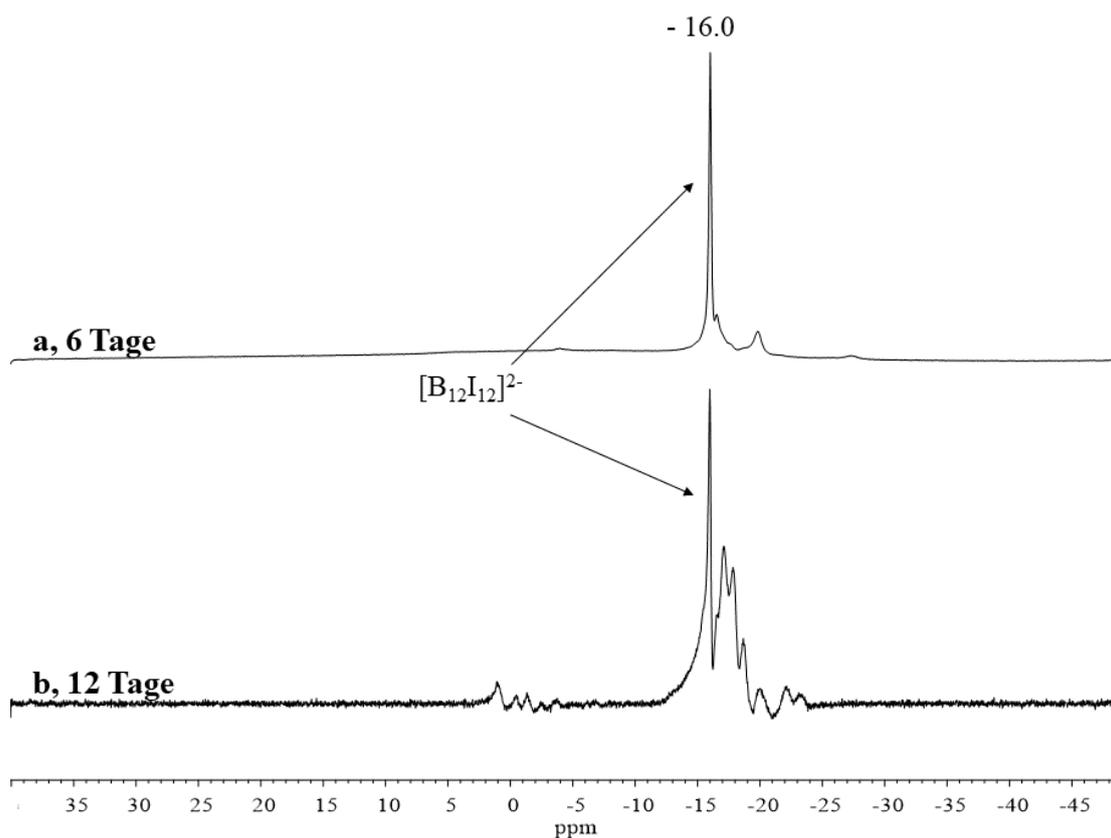


Abbildung 4.3: ^{11}B -NMR Spektren (128.38 MHz, D_2O , 300 K) von dem Experiment 4.3.1 nach 6 Tagen **a** und nach 12 Tagen **b**.

Neben den teilcyanisierten *closo*-Dodekaboraten kann auch eine Hydroxylierung des Anions, welches durch das Lösungsmittel Wasser hervorgerufen wird, bei den gefundenen Massen von 717 m/z $[\text{B}_{12}\text{I}_{10}(\text{OH})_2]^{2-}$ und bei 772 m/z $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{OH})]^{2-}$ beobachtet werden. Außer den beschriebenen Signalen können im ESI-MS Spektrum weitere nicht zuordenbare Signale beobachtet werden. Es wird vermutet, dass es sich dabei um gemischt substituierte *closo*-Dodekaborate mit unbekanntem Substitutionsgraden handelt. Obwohl sich bei diesem Versuch ein starker Überschuss von Kaliumcyanid in der Probe befunden hat, stellt die Hydroxylierung durch das Lösungsmittel des Anions eine starke Konkurrenzreaktion zur Cyanisierung dar. Die Substitution von *closo*-Dodekaboraten wurde von Trofimenko mittels Licht beschrieben^[51,86]. Es wird davon ausgegangen, dass in einer $\text{S}_{\text{N}}1$ -ähnlichen Reaktion ein Halogenid unter UV-Bestrahlung abgespalten wird (vergleiche Abbildung 1.17). Dadurch entsteht ein freies „ B^{+} “, welches durch ein Nukleophil angegriffen werden kann. Zur genaueren Untersuchung der Substitution wurden von Knapp et. al. 2011 quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Es wurde beschrieben, dass das Wassermolekül eine Coulomb-Anziehung und HOMO-LUMO-Wechselwirkungen mit der freien B^{+} -Einheit erfährt und sich so an die Anionoberfläche annähert bzw. koordiniert. Über einen mit den benachbarten Halogenen fünfgliedrigen Übergangszustand bildet sich unter Eliminierung eines neutralen HX-Moleküls (X = Halogen) und unter Ausbildung einer BOH-Bindung eine neue freie B^{+} -Einheit.^[131]

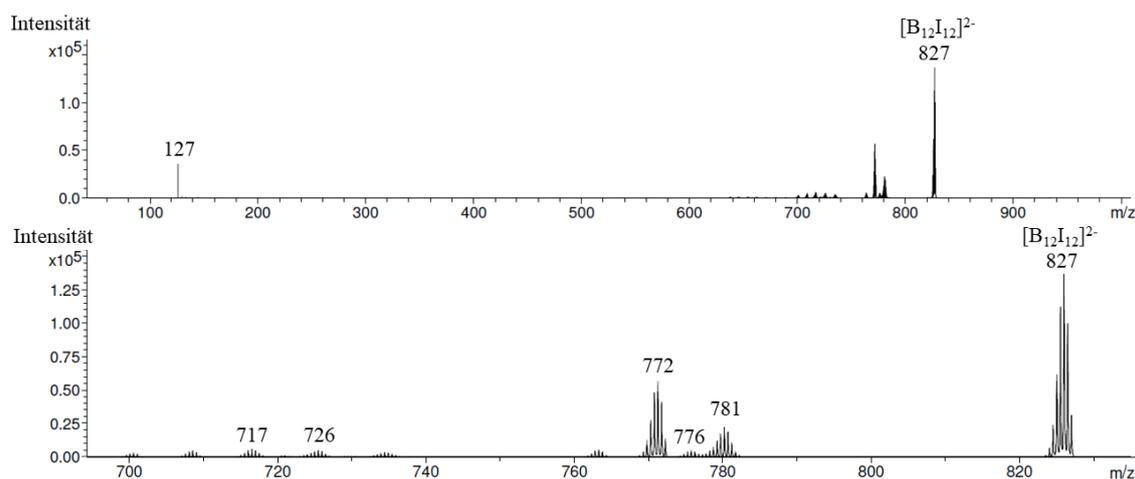


Abbildung 4.4: MS-ESI (neg.) von Versuchsansatz 4.3.1. Gefundene Verbindungen [m/z]: 127 $\frac{1}{2} \text{I}_2$, 717 $[\text{B}_{12}\text{I}_{10}(\text{OH})_2]^{2-}$, 726 $[\text{B}_{12}\text{I}_{10}(\text{CN})_2]^{2-}$, 772 $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{OH})]^{2-}$, 776 $[\text{B}_{12}\text{I}_{11}(\text{CN})]^{2-}$, 827 $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$.

Die Hydroxylierung wurde bei allen halogenierten *closo*-Dodekaboraten beobachtet bzw. postuliert.^[131] Die Reaktion wurde nach 22 Tagen unter UV-Bestrahlung beendet. Es wurde versucht die Anionen mittels Triethylamin als Triethylammoniumsalz, welches keinen Erfolg zeigte, zu fällen. Anschließend wurde Silbernitrat als Fällungsreagenz hinzugegeben. Es bildete sich ein schwarzer Feststoff der nach einer NMR-Untersuchung, aufgrund fehlender Borsignale im ¹¹B-NMR-Spektrum, verworfen werden konnte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden daraufhin im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit Acetonitril extrahiert. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und ein blassblauer Feststoff wurde erhalten und untersucht. Im ESI-MS Spektrum konnte eine große Anzahl an Verbindungen nachgewiesen werden. Erstmals konnte das vollständig cyanierte *closo*-Dodekaborat [B₁₂(CN)₁₂]²⁻ mit der Masse 221 m/z (Abbildung 4.5) beobachtet werden. Wie aus den vorherigen NMR- und ESI-MS Spektren zu sehen, können hydroxylierte bzw. mehrfach hydroxylierte *closo*-Dodekaborate bei den Signalen 208, 212 und 217 m/z beobachtet werden. Erneut können zu den zugeordneten Massen weitere Verbindungen beobachtet werden die nicht eindeutig zugeordnet werden können.

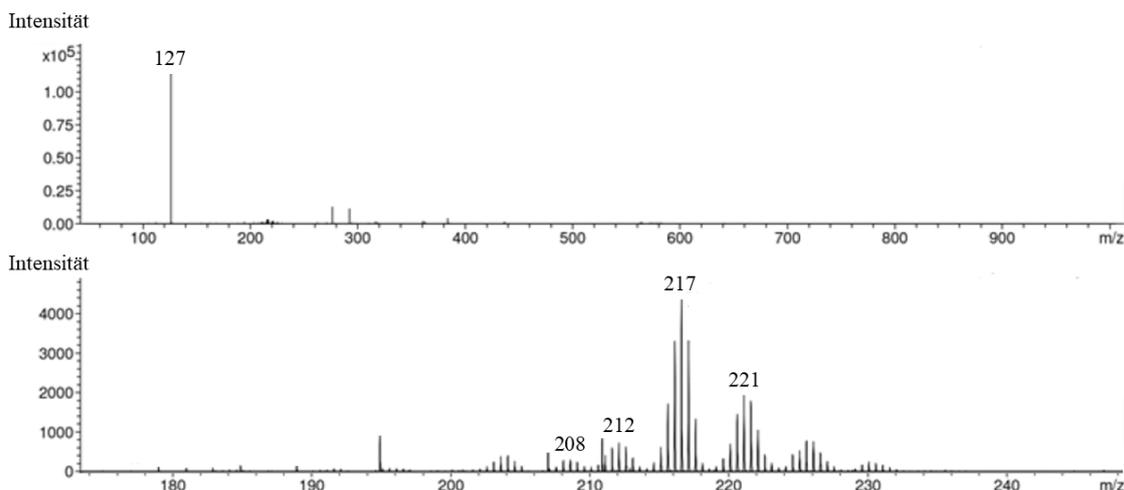


Abbildung 4.5: MS-ESI (neg.) von Versuchsansatz 4.3.1. Gefundene Verbindungen [m/z]: 127 $\frac{1}{2} \text{I}_2$, 208 [B₁₂(CN)₉(OH)₃]²⁻, 212 [B₁₂(CN)₁₀(OH)₂]²⁻, 217 [B₁₂(CN)₁₁(OH)]²⁻, 221 [B₁₂(CN)₁₂]²⁻.

Da bei der Reaktion mit der 1 Watt UV-Lampe erst nach mehreren Wochen das vollständig cyanierte *closo*-Dodekaborat in den NMR-Spektren gefunden werden konnte, wurde die Überlegung getroffen, für die Synthese des zwölfmal cyanierten *closo*-Dodekaborates eine leistungsstärkere UV-Lampe kommerziell zu erwerben. Hierzu wurde für eine

optimierte Lampenauswahl vom $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ sowie vom $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ ein Absorptionsspektrum (Abbildung 4.6) aufgenommen.

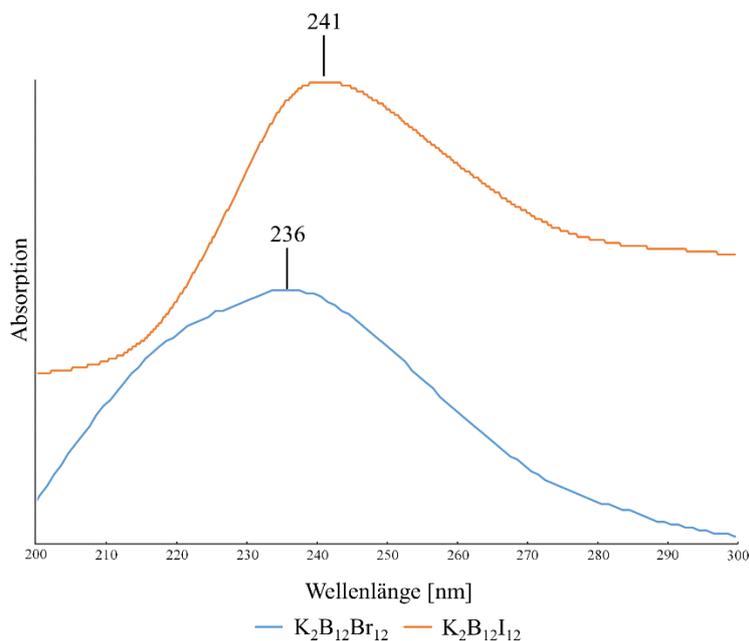


Abbildung 4.6: Absorptionsspektren von $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ und $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$, $c = 0.005 \text{ M}$.

Die Absorptionsmaxima des $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ -Salzes liegt bei 241 nm und des bromierten *closo*-Dodekaborates $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ bei 236 nm. Beide Absorptionsmaxima befinden sich somit im UV-A-Bereich. Da die in diesem Kapitel verwendete UV-Lampe nur bei der Wellenlänge 254 nm UV-Licht und nicht im Bereich der Absorptionsmaxima der Salze ausstrahlt, kann dies der Grund sein, weshalb die Reaktionszeit verlängert war. Nach dem Erhalt der Absorptionsspektren wurde sich für eine 150 Watt Mitteldruck-Quecksilberdampflampe TQ 150 der Firma Heraeus entschieden, die für alle weiteren Experimente die in den folgenden Kapiteln diskutiert werden, Verwendung fand.

4.2.2 Percyanisierung ausgehend $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ (Nr. 2)

Im Folgenden werden Ergebnisse beschrieben, die mit der stärkeren TQ-150 UV-Lampe erhalten wurden. Sie verliert nach Angaben des Verkäufers nach 1000 Betriebsstunden 20 % an Leistung. Bei der Durchführung dieses Versuches war die stärkere UV-Lampe bereits seit ca. 600 Betriebsstunden in Benutzung.

Im folgenden Experiment wurden 200 Äquivalente Kaliumcyanid in 70 mL und 1.00 g. $K_2[B_{12}I_{12}]$ gelöst und für drei Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Während der Reaktion bildete sich ein weißer Niederschlag. Dass während der UV-Bestrahlung ein sehr feiner Niederschlag gebildet wurde, wurde oft bei den Percyanisierungen in Wasser beobachtet. Dieser konnte aber mittels Filtration nicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Das Reaktionsgemisch wurde mit Salzsäure versetzt und alle flüchtigen Bestandteile bei 120 °C entfernt. Der Rückstand wurde in 80 mL gelöst und mit Triethylamin versetzt. Wie in Kapitel 4.3.1 konnten keine Triethylammoniumsalze erhalten werden. Erst bei Einsatz von Tetrabutylammoniumbromid konnte ein weißer Niederschlag (174 mg) erhalten werden. Das aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt, im Vergleich zum Experiment 4.3.1, scharf abgegrenzte Resonanzen im Bereich von hydroxylierten Borverbindungen bei 5 ppm^[124], sowie stärkere Signale bei -20 ppm (Abbildung 4.6). Mithilfe des ^{11}B , ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (Abbildung 4.7) konnten zwei Verbindungen zweifelsfrei nachgewiesen werden. Da alle B-CN-Gruppen beim $[B_{12}(CN)_{12}]^{2-}$ -Anion identisch sind, wird für das Anion auch nur ein Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum erwartet. Dies wird auch nur durch ein Signal des $[B_{12}(CN)_{12}]^{2-}$ -Anions im aufgenommenen ^{11}B , ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum bei $\delta(^{11}B) = -18.1$ ersichtlich. Die Resonanz zeigt zu keinem weiteren Signal Crosspeaks und kann somit eindeutig dem $[B_{12}(CN)_{12}]^{2-}$ -Anion zugeordnet werden.

Percyanisierung des closo-Dodekaborats

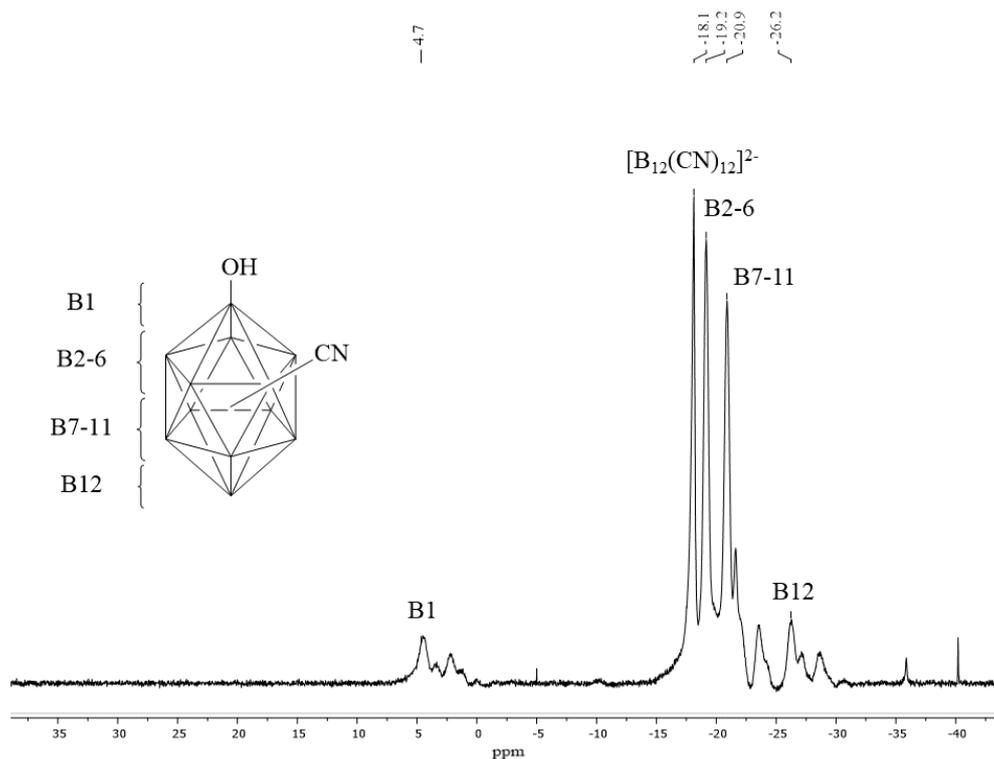


Abbildung 4.6: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.83 MHz, CD_3CN , 298 K) von der Verbindung $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}_{12}(\text{CN})_{(12-x)}(\text{OH})_x]$ ($x = 0 - 4$).

Weiterhin kann eine zweite Verbindung, die bereits im ESI-MS beobachtet wurde, NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Es handelt sich um das mono-hydroxylierte percyanisierte $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{OH}]^{2-}$ -Anion. Es können in beiden erhaltenen Spektren (Abbildung 4.6/7) ein Verhältnis von 1:5:5:1 für die Resonanzen des monohydroxylierten Anions beobachtet werden. Die Verschiebung für die B-OH-Einheit befindet sich bei 4.7 ppm. Das Signal korreliert zu fünf Boratomen bei der Verschiebung -19.2 ppm, welches zu dem benachbarten Fünfring B7-11, korreliert. Das zur B-OH-Einheit antipodale Boratom ist im Verhältnis zu den anderen nachgewiesenen Boratomen mit -26.2 ppm stärker hochfeldverschoben. Im ^{11}B , ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum sind im Bereich der hydroxylierten Boratomen ($\delta(^{11}\text{B}) = 0 - 5$ ppm) weitere Signale und Korrelationen zu anderen Boratomen zu erkennen. Es handelt sich vermutlich um höhergradige hydroxylierte und percyanisierte Anionen. Da diese ab einer Dihydroxylierung, aufgrund einer *ortho*-, *meta*- und *para*-Substitution, drei verschiedene Isomere bilden können, ist aufgrund der zahlreichen Verbindungen eine genauere Zuordnung zu den erhaltenen Spektren schwierig.

Percyanisierung des *closo*-Dodekaborats

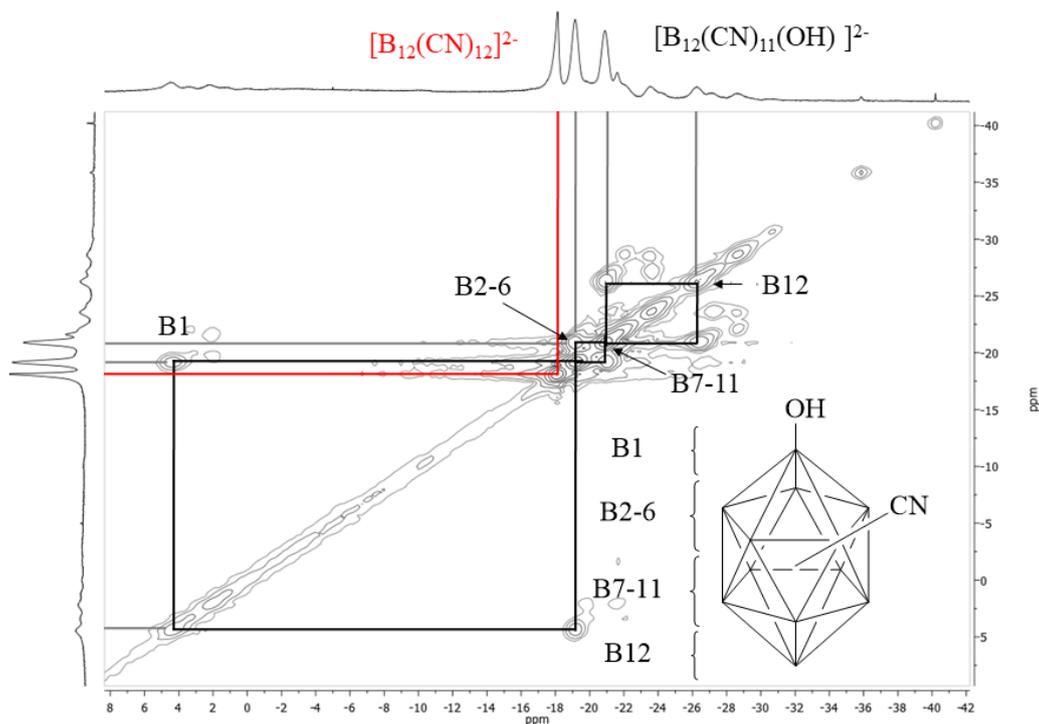


Abbildung 4.7: ^{11}B , ^{11}B -COSY NMR (128.83 MHz, CD_3CN , 298 K) von der Verbindung $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}_{12}(\text{CN})_{(12-x)}(\text{OH})_x]^{2-}$ ($x = 0 - 4$).

Das dazugehörige ESI-MS-Spektrum (Abbildung 4.8a-c) spiegelt die im NMR beobachteten Ergebnisse wieder. Das Tetrabutylammoniumsalz ist ein Gemisch aus dem vollständig substituierten *closo*-Dodekaborat-Anion $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ und besteht zusätzlich aus vier teilhydroxylierten Anionen der Formel $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}_{12}(\text{CN})_{(12-x)}(\text{OH})_x]^{2-}$ ($x = 1 - 4$). Wie in Kapitel 4.3.1 kann somit eine Hydroxylierung des Eduktes als Nebenreaktion beobachtet werden. Zur genauen Überprüfung des synthetisierten $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ -Anions wurde das Isotopenverhältnis Abbildung 4.8b mit dem simulierten Isotopenverhältnis von $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ verglichen. Es konnte durch Überlagern des gemessenen Spektrums mit dem simulierten die Existenz des Anions bewiesen werden (vergleiche Abbildung 4.8b/c).

Quantenchemische Berechnungen haben für das percyanisierte *closo*-Dodekaborate $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ eine hohe chemische Stabilität (vertikale Ionisierungsenergie) mit 5.3 eV für die Abstraktion des ersten Elektrons postuliert.^[52] Hierzu wurde die Verbindung im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes von Gao-Lei Hou, Xue-Bin Wang und

Jonas Warneke an der Pacific Northwest National Laboratory mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht.^[132] Die Arbeitsgruppe konnte den quantenchemisch berechneten Wert für die vertikale Ionisierungsenergie von 5.3 eV mit experimentell erhaltenen Werten für die vertikale mit 5.75 eV und für die adiabatische Ionisierungsenergie mit 5.55 eV übertreffen. Aber auch für das mono-hydroxylierte percyanisierte *closo*-Dodekaborat $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{OH})]^{2-}$ wurde eine sehr hohe vertikale Ionisierungsenergie von 5.23 eV erhalten.^[132] Durch die erhaltenen Ergebnisse wird bewiesen, dass der Austausch von Halogenid in *closo*-Dodekaboraten durch Pseudohalogenide die Stabilität der Anionen immens erhöht. Da ausgehend vom iodierten Anion eine vollständige Percyanisierung durch die Hydroxylierung behindert wird, wurde versucht das Salzgemisch $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}_{12}(\text{CN})_{(12-x)}(\text{OH})_x]$ ($x = 0 - 4$) mithilfe von Cellulose Dünnschichtchromatographie Folien und einem geeigneten Lösungsmittelgemisch zu trennen. Es wurden verschiedene Lösungsmittelgemische mit Dichlormethan-Wasser und Acetonitril-Wasser getestet. Keine der überprüften Gemische wiesen eine optimale Trennung der verschieden substituierten Anionen auf. Dass eine Auftrennung der zahlreichen Verbindungen im Gemisch als schwierig anzusehen ist, wurde anhand den ähnlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften der Anionen untereinander und durch die hohe Anzahl der Isomere vermutet.

Percyanisierung des closo-Dodekaborats

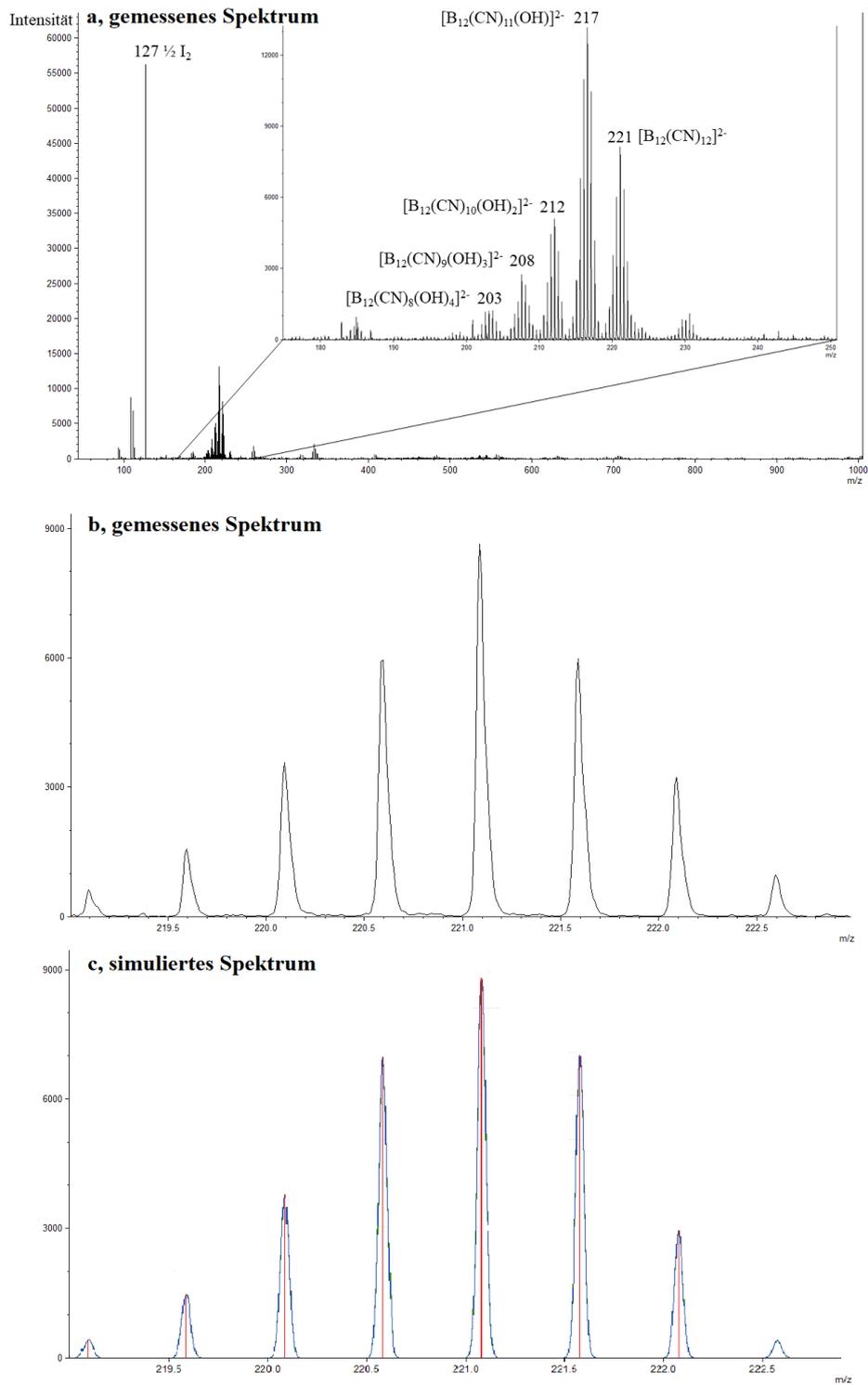


Abbildung 4.8: a) ESI-MS-Spektrum (neg.) von Versuchsansatz 4.3.2 der Verbindung $[Bu_4N][B_{12}(CN)_{(12-x)}(OH)_x]$ ($x = 0 - 4$), b/c Vergleich des Isotopenverhältnisses von dem gemessenen $[B_{12}(CN)_{12}]^{2-}$ -Spektrum mit dem simulierten.

Bei den Gemischen konnte immer nur ein Spot beobachtet werden der je nach Lösungsmittelgemisch sich teilweise über die gesamte DC-Folie erstreckte. Daher war eine Trennung mittels Säulenchromatographie nicht möglich.

4.2.3 Percyanisierung ausgehend $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ (Nr. 3)

Da sich in Kapitel 4.3.2 und in weiteren Versuchen sehr oft ein feiner nicht abzutrennender farbloser Feststoff während der Reaktion bildete, wurde die Menge an Kaliumcyanid auf 150 Äquivalente reduziert, um die Konzentration der Ionen und damit einhergehend das Löslichkeitsprodukt aller Ionen in Wasser herabzusetzen. Es wurde 1.00 g $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ in 30 mL Wasser gelöst und 150 Äquivalenten Kaliumcyanid unter UV-Licht für drei Tage bestrahlt. Im Vergleich zum vorherigen Versuch wurde hierfür die neue 150 Watt Mitteldruck-Quecksilberdampflampe mit bis dato null Betriebsstunden verwendet. Bei diesem Experiment konnte ebenfalls die Bildung von einem farblosen Feststoff, obwohl die Gesamtkonzentration geringer war, beobachtet werden. Dieser Feststoff konnte erstmals abfiltriert, getrocknet und mittels NMR- und MS-ESI- Spektroskopie untersucht werden. Es stellte sich heraus, dass die geringe Menge (36 mg) des erhaltenen Feststoffes laut ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 4.9) hauptsächlich das $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ -Anion bei der Verschiebung - 18.1 ppm beinhaltete. Zudem konnten bei der Borverschiebung -16.5 und -17.7 ppm zwei Peaks mit demselben Signalverhältnis beobachtet werden. Diese und die zahlreichen kleinen Resonanzen ($\delta(^{11}\text{B}) = -19$ bis -27) konnten mit den erhaltenen 1D- und 2D-Spektren nicht genauer charakterisiert werden. Da bei dem Versuchsansatz vom Natriumsalz und Kaliumcyanid ausgegangen wurde, konnten im ^1H -NMR keine Resonanzen beobachtet werden, was den Schluss zulässt, dass es sich bei dem Feststoff um das Alkalisalz des percyanisierten Anions handelt. Eine Flammenfärbung der Probe ergab eine kräftige orange Flamme. Dies deutet auf ein aufgefallenes Natriumsalz der Probe hin.

Percyanisierung des *closo*-Dodekaborats

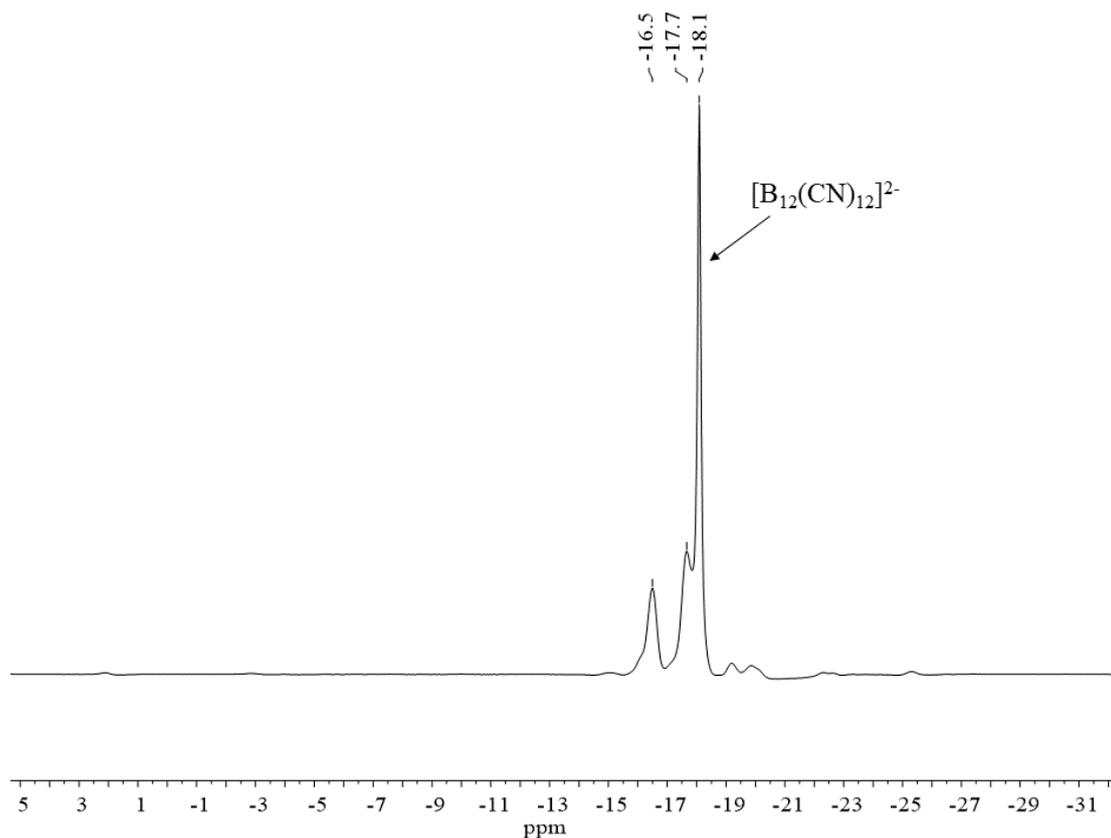


Abbildung 4.9: ^{11}B -NMR-Spektrum (192.59 MHz, D_2O , 298 K) von der Verbindung $\text{Na}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-x}\text{I}_x]$ ($x = 0 - 2$).

Die ESI-MS-Untersuchung des Feststoffes (Abbildung 4.10) ergab, dass es sich bei dem Feststoff um drei Hauptprodukte handelt. Es konnte hauptsächlich das vollständig percyanisierte Anion (221 m/z $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$), das zehnfach (321 m/z $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{I}_2]^{2-}$) sowie das elffach (271 m/z $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^{2-}$) cyanisierte *closo*-Dodekaborat mittels ESI-MS Spektrum (Abbildung 4.10) nachgewiesen werden. Interessant ist, dass es sich überwiegend nicht um hydroxylierte, sondern um teiliodierte percyanisierte Anionen, handelt. Da sich diese drei Anionen als Alkalisalze aus der Lösung abgeschieden haben, scheinen diese Verbindungen in Wasser schwerlöslich zu sein. Das schlechte Löslichkeitsverhalten konnte beim Anfertigen von Kristallisationsansätze von dieser Probe bestätigt werden. Weiterhin konnten auch in Spuren bei 217 und 212 m/z das mono- bzw. dihydroxylierte Anion nachgewiesen werden. Ebenfalls im Spektrum zu finden ist das mono chlorierte percyanisierte Anion bei 226 m/z zu finden. Da bei der Synthese kein Chlor als Substituent verwendet wurde, kann das nachgewiesene teilchlorierte Anion nur durch Verunreinigungen, die vom Kaliumcyanid stammen, entstanden sein.

Percyanisierung des closo-Dodekaborats

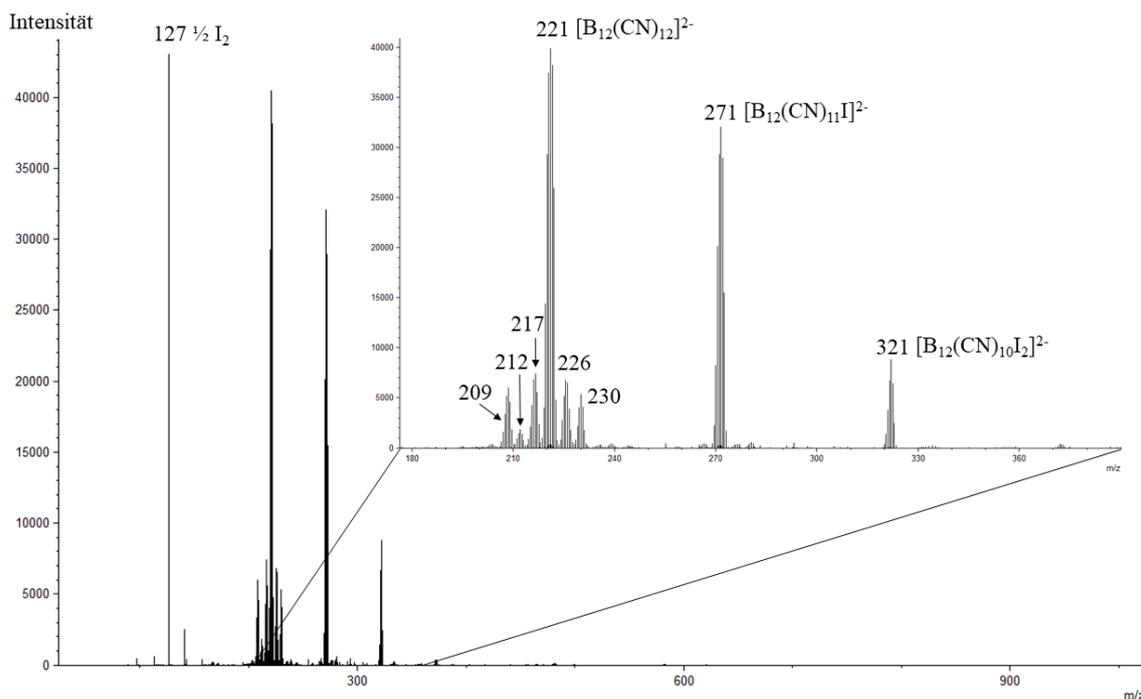


Abbildung 4.10: MS-ESI (neg.) von Versuchsansatz 4.2.3. Gefundene Verbindungen des Natriumsalzes [m/z]: $127 \frac{1}{2} I_2$, $212 [B_{12}(CN)_{10}(OH)_2]^{2-}$, $217 [B_{12}(CN)_{11}(OH)]^{2-}$, $221 [B_{12}(CN)_{12}]^{2-}$, $226 [B_{12}(CN)_{11}Cl]^{2-}$, $271 [B_{12}(CN)_{11}I]^{2-}$, $321 [B_{12}(CN)_{10}I_2]^{2-}$.

Das Signal bei 209 m/z konnte keinem Anion korrekt zugewiesen werden, aber es wird vermutet, dass es sich um das trihydroxylierte perchlorierte Anion mit der Masse zu Ladung-Verhältnis 208 m/z handelt.

Das Filtrat der Filtration wurde mit Tetrabutylammoniumbromid versetzt und es konnte ein farbloser Feststoff (289 mg) erhalten werden. Im ^{11}B -NMR wurde erneut das vollständig cyanisierte Anion bei -18.1 ppm nachgewiesen. Zudem konnten bei den Verschiebungen -20.9, -23.8 und -35.5 ppm drei weitere Resonanzen beobachtet werden. Diese konnten anhand den NMR-Spektren nicht genauer charakterisiert werden und wurden aus diesem Grund nicht abgebildet. Eine ESI-MS Untersuchung von dieser Probe ergab, dass es sich mehrheitlich um das mono-hydroxylierte perchlorierte $[B_{12}(CN)_{11}(OH)]^{2-}$ bei 217 m/z (Abbildung 4.11) handelt. Weiterhin konnte das di- (212 m/z, $[B_{12}(CN)_{10}(OH)_2]^{2-}$) und trihydroxylierte (208 m/z, $[B_{12}(CN)_9(OH)_3]^{2-}$) Anion gefunden werden.

Percyanisierung des closo-Dodekaborats

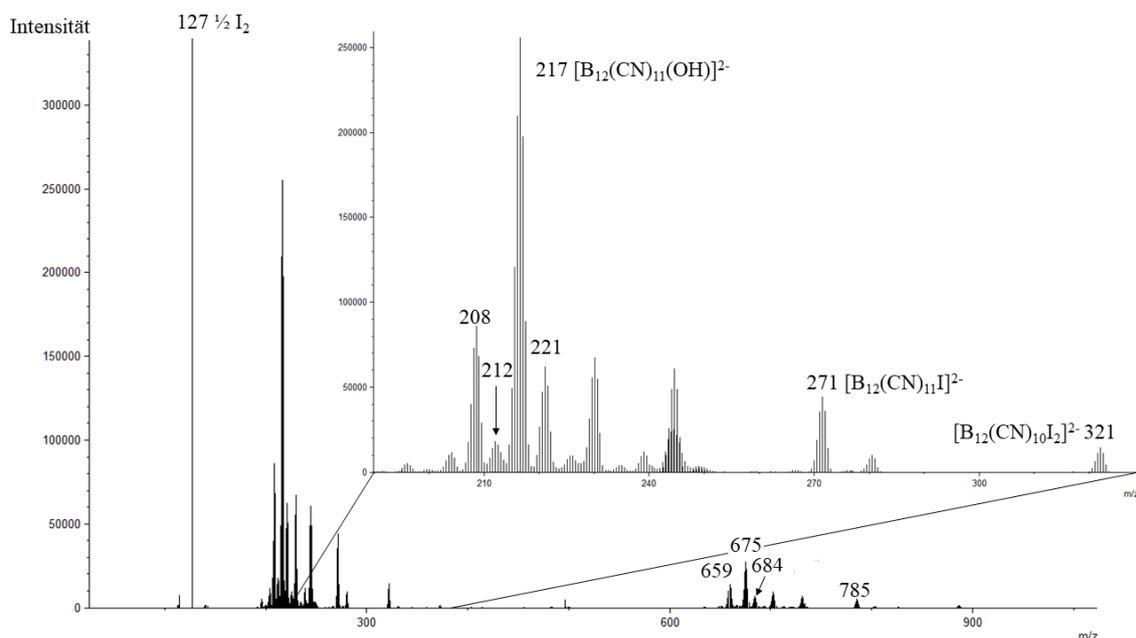


Abbildung 4.11: MS-ESI (neg.) von Versuchsansatz 4.2.3. Gefundene Verbindungen des Tetra-butylammoniumsalzes [m/z]: $127 \frac{1}{2} \text{I}_2$, $208 [\text{B}_{12}(\text{CN})_9(\text{OH})_3]^{2-}$, $212 [\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}(\text{OH})_2]^{2-}$, $217 [\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{OH})]^{2-}$, $221 [\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$, $271 [\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^{2-}$, $321 [\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{I}_2]^{2-}$, $659 [\text{NBu}_4][\text{B}_{12}(\text{CN})_9(\text{OH})_3]^-$, $675 [\text{NBu}_4][\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{OH})]^-$, $684 [\text{NBu}_4][\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^-$, $785 [\text{NBu}_4][\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^-$.

Weiterhin können eine große Anzahl an verschiedenen Verbindungen im Spektrum (Abbildung 4.11) beobachtet werden. Diese konnten nicht erfolgreich zugeordnet werden. Im Bereich 650 - 785 m/z können Signale, die auch bei anderen Experimenten gefunden wurden, beobachtet werden. Es handelt sich um die einfach negativ geladenen $[\text{NBu}_4]$ -Salze der Anionen aus dem Bereich 208 - 271 m/z.

Bei einem zu 4.2.3 identischen Versuch wurde ausgehend vom Kaliumsalz $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ unter denselben Bedingungen die Reaktion geführt. Im aufgenommenen ESI-MS-Spektrum beider Tetra-butylammoniumsalzgemische kann eindeutig beobachtet werden, dass ausgehend vom Kaliumsalz (Abbildung 4.12, schwarzes Spektrum) der Anteil von teiliodierten perchlorinierten Anionen ($271 \text{ m/z } [\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^{2-}$, $321 \text{ m/z } [\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{I}_2]^{2-}$) geringer ist. Dies führt zu dem Schluss, dass das Natriumsalz der perchlorinierten Anionen, im Vergleich zum Kaliumsalz, deutlich unlöslicher in Wasser ist. Die These wird dadurch bestärkt, dass bei dem Versuchsansatz ausgehend vom $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ kein weißer Feststoff ausgefallen ist. Durch den direkten Vergleich ist davon auszugehen, dass es sich bei dem

Percyanisierung des closo-Dodekaborats

ausgefallenen Alkalisalz (Abbildung 4.10) bei dem Versuch 4.2.3 das Natrium und nicht um das Kaliumsalz handelt.

Ein Nachweis, ob zuerst Iod oder Iodid während der Reaktionen entsteht, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Es wurde von mehreren Reaktionsansätzen ein Iod-Stärke-Nachweis durchgeführt, der stark positiv ausgefallen ist. Es gibt mehrere Publikationen die belegen, dass Iodide unter UV-Bestrahlung zu elementaren Iod oxidiert werden.^[133]

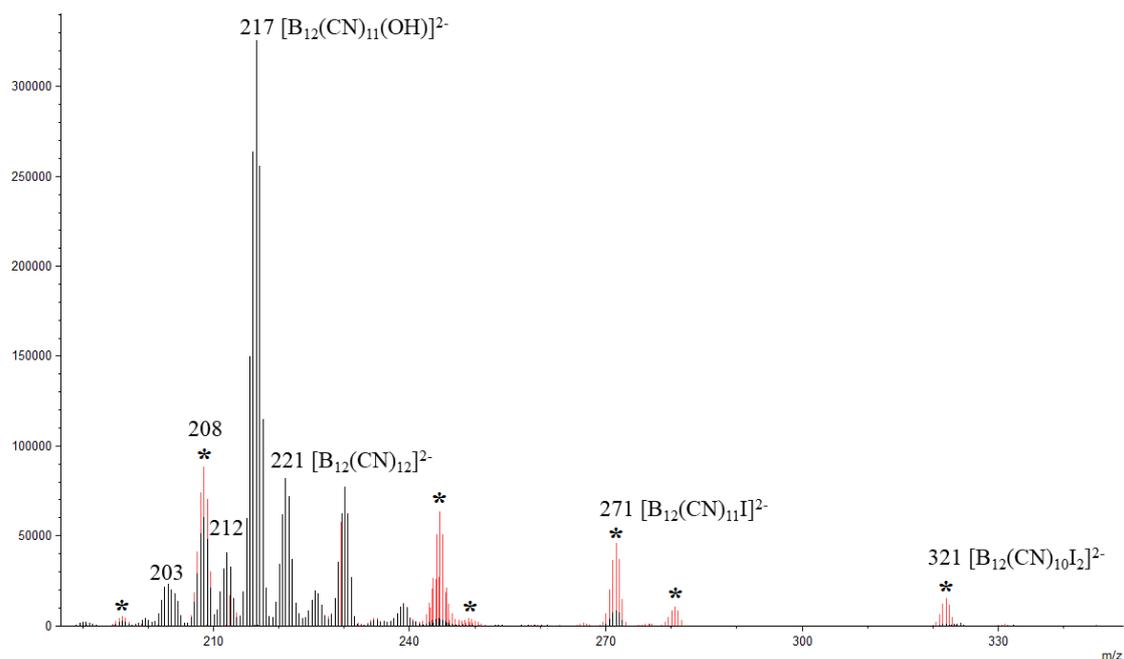


Abbildung 4.12: MS-ESI (neg.) vom Versuchsansatz 4.2.3 ($\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$, rot = *) und ausgehend vom $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ (schwarz). Gefundene Verbindungen der Tetrabutylammoniumsalze [m/z]: 203 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_8(\text{OH})_4]^{2-}$, 208 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_9(\text{OH})_3]^{2-}$, 212 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}(\text{OH})_2]^{2-}$, 217 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{OH})]^{2-}$, 221 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$, 271 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^{2-}$, 321 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{I}_2]^{2-}$.

Daher ist es nicht möglich, zu beweisen, ob die Reaktion nach Trofimenko auf einem radikalischen oder nach einem $\text{S}_\text{n}1$ -ähnlichen Reaktionsweg verläuft.

4.3 Percyanisierung ausgehend $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$

4.3.1 Percyanisierung ausgehend $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ (Nr. 4)

Parallel zu den Versuchen in Kapitel 4.3.1 wurden Percyanisierungen ausgehend vom bromierten *closo*-Dodekaborat $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ durchgeführt. Da die NMR-Spektren in Kapitel 4.3.1 wenig Aussagekraft besaßen, wurden bei diesem Versuch nur MS-ESI (neg.) Spektren aufgenommen. Bei diesem Experiment wurden 1.13 g. (0.97 mmol) $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ und 12.5 g. (190 mmol) Kaliumcyanid mit Rührfisch in einem Quarz-Reagenzglas für 6 Wochen mit einer 1 Watt Niederdruck-Quecksilberdampf Lampe bestrahlt.

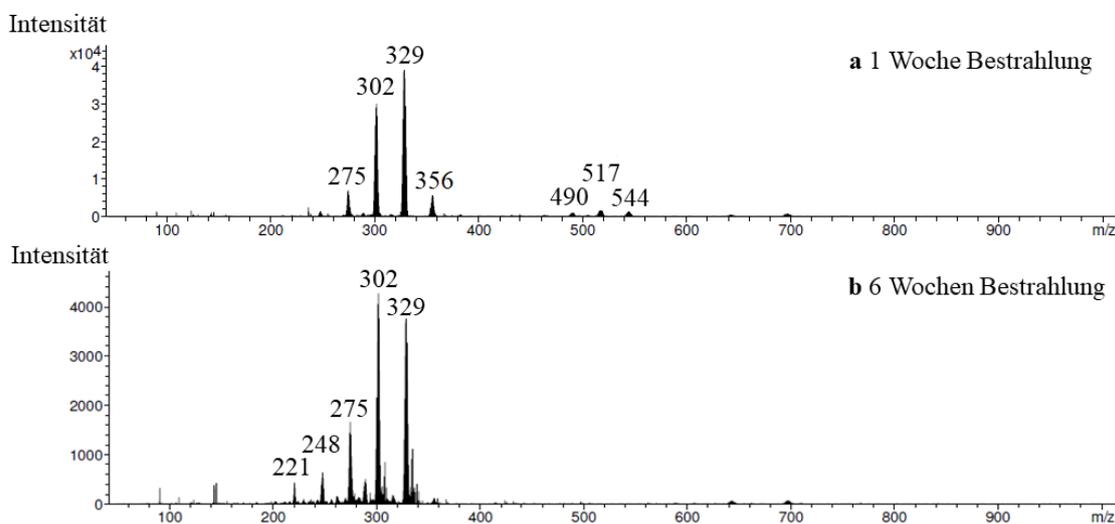


Abbildung 4.13: MS-ESI (neg.) von Versuchsansatz 4.3.1. Gefundene Verbindungen der Reaktionskontrollen [m/z]: **a:** 275 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{Br}_2]^{2-}$, 302 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_9\text{Br}_3]^{2-}$, 329 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_8\text{Br}_4]^{2-}$, 356 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_7\text{Br}_5]^{2-}$, 490 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_2\text{Br}_{12}]^{2-}$, 517 $[\text{B}_{12}(\text{CN})\text{Br}_{11}]^{2-}$, 544 $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$; **b:** 221 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$, 248 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{Br}]^{2-}$, 275 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{Br}_2]^{2-}$, 302 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_9\text{Br}_3]^{2-}$, 329 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_8\text{Br}_4]^{2-}$.

Die Reaktionskontrolle nach einer Woche (Abbildung 4.13a) konnte noch Edukt $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ bei 544 m/z beobachtet werden. Zudem konnte das mono- und di cyanisierte *closo*-Dodekaborat bei 517 und 490 m/z nachgewiesen werden. Das nächsthöhere nachgewiesene teilcyanisierte Anion ist der 7-fach cyanisierte bromierte Anion $[\text{B}_{12}(\text{CN})_7\text{Br}_5]^{2-}$ bei 356 m/z. Da die drei bis sechsfach cyanisierten Zwischenpro-

dukte nicht detektiert wurden, kann hieraus geschlossen werden, dass diese Zwischenprodukte gegenüber der Substitution mit Cyanid eine höhere Reaktivität aufzeigen. Weiterhin kann nach einer Woche UV-Bestrahlung das sieben- (356 m/z), acht- (329 m/z), neun- (302 m/z) und zehnfach (275 m/z) cyanisierte *closo*-Dodekaborat nachgewiesen werden. Eine höhere Substitution des Anions konnte zu diesem Zeitpunkt nicht beobachtet werden. Dies spiegelt die langsame Reaktivität des bromierten im Vergleich zum iodierten Eduktes wieder und bestätigt die Beobachtungen von Trofimenko.^[86,51] Interessant ist, dass kaum unerwünschte Nebenprodukte beobachtet wurden. In der Probe wurde keine Hydroxylierung des Eduktes, im Vergleich bei dem Einsatz von dem $[B_{12}I_{12}]^{2-}$, beobachtet. Da die Radien der Bromatome, im Vergleich zu Iodatomen, deutlich kleiner sind, könnte darin der Grund dafür liegen, weshalb keine Hydroxylierung beobachtet wurden.^[119] Die Iodatome scheinen die Übergangszustände bei der Hydroxylierung, im Vergleich zu den Bromatomen, deutlich zu begünstigen. Hieraus kann geschlossen werden, dass eine mögliche Hydroxylierung des Anions mit aufsteigen der siebten Hauptgruppe (I>Br>Cl>F) deutlich abnimmt.

Erst bei der Reaktionskontrolle nach mehreren Wochen kann das erwünschte vollständig cyanisierte $[B_{12}(CN)_{12}]^{2-}$ bei 221 m/z im ESI-MS Spektrum nachgewiesen werden. Weiterhin können die acht- bis elffach teilcyanisierten und teilbromierten Zwischenprodukte identifiziert werden. Trotz der langen Reaktionszeit konnte ein vollständige Percyanisierung nicht beobachtet werden, was den Schluss zulässt, dass die Reaktivität der Anionen mit jeder zusätzlichen Substitution des Cyanids abnimmt.

Im Gegensatz zu der Aufarbeitung der iodierten Reaktionsansätze (Kapitel 4.3.1 - 3), war bei diesem Reaktionsansatz eine Fällung der Anionen als Tri- bzw Tetraalkylammonium- sowie als Tetraphenylphosphonium-Salzen möglich.

4.3.2 Percyanisierung ausgehend $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ (Nr. 5)

In diesem Experiment wurden 2.00 g. (1.71 mmol) $K_2[B_{12}Br_{12}]$ mit 22.3 g. (343 mmol) Kaliumcyanid in 90 mL Wasser gelöst und wie in Kapitel 4.3.2 für drei Stunden mit einer 150 Watt UV-Lampe (600 Betriebsstunden) bestrahlt. Während der Reaktion konnte ein farbloser Feststoff (470 mg) erhalten werden. Dieses konnte aus dem Reaktionsgemisch erfolgreich entfernt werden und wurde bei 120 °C über Nacht getrocknet. Das Filtrat

wurde mit Tetrabutylammoniumbromid versetzt, aber es konnte kein weißer Niederschlag beobachtet werden. Dies lässt den Schluss zu, dass in der löslichen Fraktion keine *closo*-Dodekaborate mehr vorhanden sind. Zur Kontrolle vom Filterkuchen wurde ein ^1H -NMR-Spektrum von dem Feststoff in D_2O aufgenommen. Es konnten keine Signale beobachtet werden. Es zeigt somit, dass es sich bei dem ausgefallenen Feststoff um Kaliumsalze von teilcyanisierten *closo*-Dodekaborate handelt. Zur Bestätigung, dass es sich um die Kaliumsalze handelt, wurde eine Flammprobe mittels Kobaltglases durchgeführt. Es konnte eine starke kaminrote Flammenfärbung beobachtet und somit Kalium in der Probe nachgewiesen werden. Nicht nur die Alkalisalze der teilcyanisierten und iodierten (Kapitel 4.2.3) sind in Wasser schwerlöslich, sondern mit diesem Versuch bewiesen, ebenfalls die teilcyanisierten und bromierten Anionen. Zusätzlich wurde ein ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 4.14) aufgenommen, welches mehrere Resonanzen, unter anderem auch ein Singulett bei -18.1 ppm für das $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ -Anion, aufweist. Die zusätzlichen Resonanzen im Bereich -9 bis -22 ppm sind stark verbeitert. Dies deutet auf ein Stoffgemisch mit mehreren Verbindungen hin.

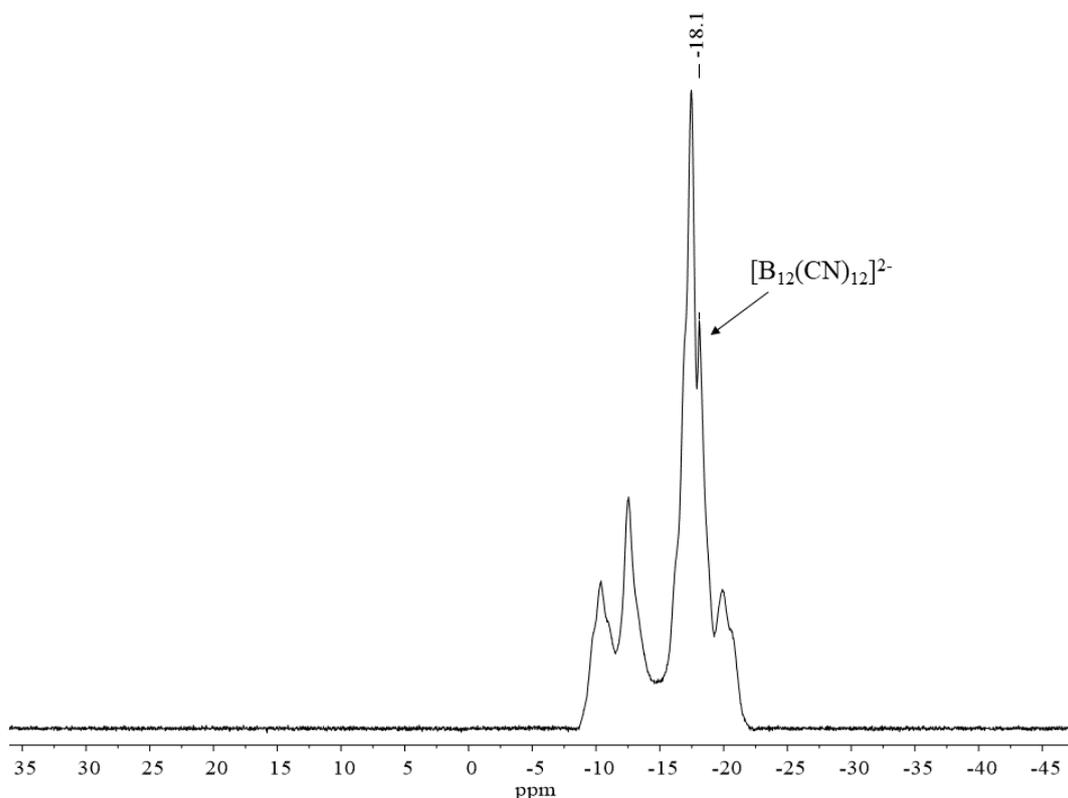


Abbildung 4.14: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, D_2O , 298 K) von der Verbindung $\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-x}\text{Br}_x]$ ($x = 0 - 5$).

Percyanisierung des closo-Dodekaborats

Ein aufgenommenes ^{11}B , ^{11}B -COSY Spektrum zeigt zahlreiche Crosspeaks untereinander, aber aufgrund der zahlreichen Crosspeaks und der stark überlagernden Signale war eine Zuordnung dieser nicht möglich.

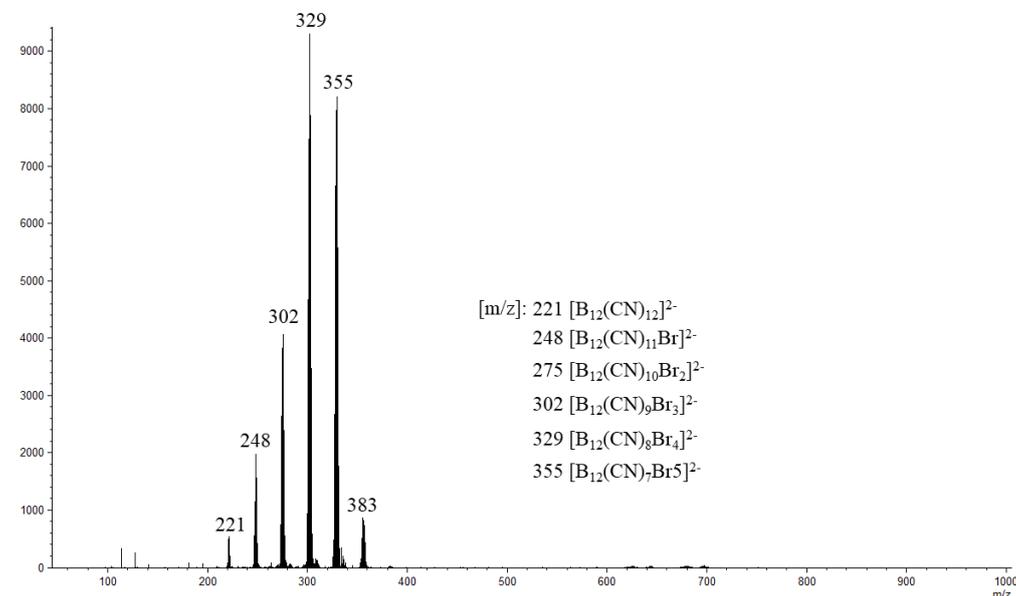


Abbildung 4.15: MS-ESI (neg.) von Versuchsansatz 4.3.2. mit einer Reaktionszeit von 3 Stunden. Gefundene Verbindungen [m/z]: 221 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$, 248 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{Br}]^{2-}$, 275 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{Br}_2]^{2-}$, 302 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_9\text{Br}_3]^{2-}$, 329 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_8\text{Br}_4]^{2-}$, 355 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_7\text{Br}_5]^{2-}$.

Wird das dazugehörige ESI-MS (neg.) Spektrum (Abbildung 3.15) betrachtet, kann eine große Anzahl von verschiedenen höhergradige cyanisierten Anionen der Form $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-x}\text{Br}_x]^{2-}$ ($x = 0-5$) beobachtet werden. Im Vergleich zu den hydroxylierten und iodierten Anionen können bei diesem ESI-MS Spektrum keine Verunreinigungen (vergleiche 4.13b) beobachtet werden. Im Vergleich zu der 1 Watt Niederdruck-Quecksilberdampflampe konnte bei diesem Experiment die Reaktionszeit durch den Einsatz einer stärkeren und auf die Absorption abgestimmten UV-Lampe stark verkürzt werden.

4.3.3 Percyanisierung ausgehend $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ (Nr. 6)

In diesem Versuch wurde die Reaktionszeit, im Vergleich zum vorherigen Experiment in Kapitel 4.3.2, auf drei Tage verlängert. Ziel war es, mit der erhöhten Reaktionszeit ein voranschreiten der Percyanisierung zu erzielen. Hierzu wurde 1.00 g. $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$, mit 5.64 g. Kaliumcyanid und mit einem Rührfisch in ein Quarz-Reagenzglas vorgelegt. Die Feststoffe wurden in 40 mL dest. Wasser gelöst und mit UV-Licht (150 Watt) für drei

Tage bestrahlt und mit Tetrabutylammoniumbromid ausgefällt. Der erhaltene Feststoff wurde mittels ESI-MS (neg.) untersucht. Im aufgenommenen ESI-MS Spektrum konnte im Vergleich zum Experiment mit drei Stunden Reaktionszeit deutlich mehr Verbindungen im Spektrum nachgewiesen werden. Durch die zahlreichen neuen kleinen Signale im Bereich 205 - 320 m/z ist zu erkennen, dass mit verlängerter Reaktionszeit mehr Nebenprodukte im Reaktionsgemisch zu finden sind (vergleiche Abbildung 4.15/16). Die Anteile der gefundenen Massen im ESI-MS-Spektrum Abbildung 4.16 für die cyanisierten und bromierten Anionen hat sich, im Vergleich zu Versuchsansatz 4.3.2 Abbildung 4.15, nicht verändert. In dem Experiment mit drei Tagen Reaktionszeit sind in erster Linie Anionen mit Wasserstoff als Substituent neu hinzugekommen (vergleiche Tabelle 4.2). Wie die Substitution durch ein Wasserstoff an das Anion erfolgt ist, kann nicht erklärt werden. Diese Beobachtung wurde unter Verwendung von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ ebenfalls von Trofimenco beobachtet. Dieser konnte im Gegensatz zu den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse auch eine zweifache Hydrierung $[\text{B}_{12}(\text{CN})_9\text{BrH}_2]^{2-}$ des Anions beobachten. Als einzige Wasserstoffquelle kommt Wasser in Frage. Dieses ist aber durch den gebundenen Sauerstoff partiell positiv geladen und kann nicht ohne weiteres an das Anion substituieren. Für eine erfolgreiche Substitution wird ein Wasserstoff, welches partiell negativ geladen bzw. ein Hydrid ist, benötigt.

Weiterhin konnte auch bei dem Einsatz von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$, im Vergleich zum $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ -Anion, eine Mono-Hydroxylierung des Anions bei 270 m/z nun beobachtet werden. Höhergradige Substitutionen, wie es beim Gebrauch vom iodierten Edukt der Fall war, von OH-Gruppen können im ESI-MS-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Da im Spektrum zahlreiche Signale vorhanden sind, die nicht zugeordnet werden konnten, ist es möglich, dass es sich um höhergradige gemischt substituierte hydroxylierte Anionen handelt.

Percyanisierung des *closo*-Dodekaborats

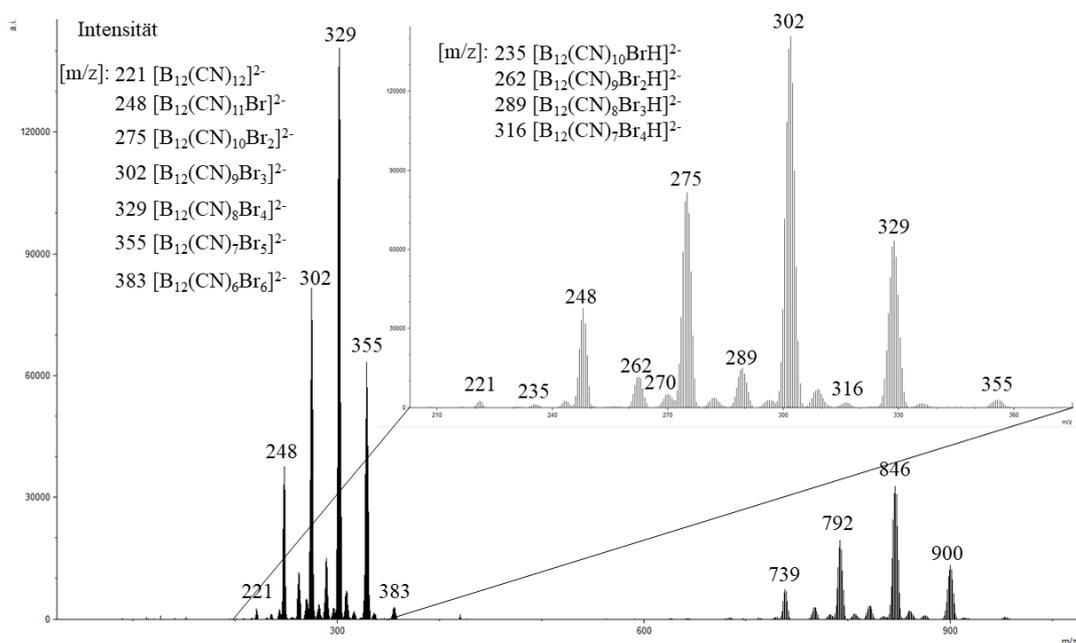


Abbildung 4.16: MS-ESI (neg.) von Versuchsansatz 4.3.3. mit einer Reaktionszeit von drei Tagen. Gefundene Verbindungen sind der Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Tabelle 4.2: In der Probe aus Experiment 4.3.3 im ESI-MS (neg.) gefundene Anionen.

[m/z]	Anion	[m/z]	An ion	[m/z]	Anion
221	$[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$	235	$[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{BrH}]^{2-}$	270	$[\text{B}_{12}(\text{CN})_9\text{Br}_2\text{OH}]^{2-}$
248	$[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{Br}]^{2-}$	262	$[\text{B}_{12}(\text{CN})_9\text{Br}_2\text{H}]^{2-}$		
275	$[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{Br}_2]^{2-}$	289	$[\text{B}_{12}(\text{CN})_8\text{Br}_3\text{H}]^{2-}$	739	$[\text{NBu}_4][\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{Br}]^{-}$
302	$[\text{B}_{12}(\text{CN})_9\text{Br}_3]^{2-}$	316	$[\text{B}_{12}(\text{CN})_7\text{Br}_4\text{H}]^{2-}$	792	$[\text{NBu}_4][\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{Br}_2]^{-}$
329	$[\text{B}_{12}(\text{CN})_8\text{Br}_4]^{2-}$			846	$[\text{NBu}_4][\text{B}_{12}(\text{CN})_9\text{Br}_3]^{-}$
355	$[\text{B}_{12}(\text{CN})_7\text{Br}_5]^{2-}$			900	$[\text{NBu}_4][\text{B}_{12}(\text{CN})_9\text{Br}_3]^{-}$

4.4 Kontrollversuche mit UV-Licht ohne Cyanid

In den vorherigen beschriebenen Kapiteln zur Cyanisierung der halogenierten *closo*-Dodekaborate mit Kaliumcyanid wurde die Hydroxylierung und die Hydrierung, die auch von Trofimenko bereits beschrieben wurde, der Anionen beobachtet. Für ein besseres Verständnis unter welchen Umständen die Hydroxylierung und weitere Nebenreaktionen stattfinden, wurden Kontrollversuche ausgehend von den halogenierten Kaliumsalzen (Kapitel: 4.4.1 $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$, Kapitel 4.4.2 $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$) in Wasser, in Abwesenheit von Kaliumcyanid, bei unterschiedlichen pH-Werten und mittels UV-Bestrahlung durchgeführt. Die in den Experimenten erhaltenen Ergebnisse werden in den beiden folgenden Kapiteln erläutert.

4.4.1 UV-Experimente ohne Cyanid ausgehend von $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$

Die Experimente ausgehend vom iodierten perhalogenierten Anion wurden mit 500 mg Kaliumsalz $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ in 20 mL destilliertem Wasser mit einer Reaktionszeit von 18 Stunden durchgeführt. Zum Einstellen des niedrigen pH-Wertes 1 wurden zwei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure in das Reaktionsgefäß zugegeben. Für den pH-Wert 14 wurde ein Pellet Kaliumhydroxid (200 mg, 85 %) in das Reaktionsgefäß hinzugefügt und gelöst. Anschließend wurden alle Reaktionsgefäß unter starkem rühren bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt. Bei dem Versuch **a** in Abbildung 3.17 kann Edukt bei der Borverschiebung -16.1 ppm beobachtet werden. Es ist mittels dem ^{11}B -NMR-Spektrum ersichtlich, dass im sauren Milieu das iodierte Anion substituiert wird und dadurch die zahlreichen Resonanzen zu erklären sind. Es handelt es sich um Anionen der Form $[\text{B}_{12}\text{I}_{12-x}(\text{OH})_x]^{2-}$ ($x = 0 - 5$) (vergleiche Abbildung 4.19a). Im ESI-MS Spektrum ist zu erkennen, dass sich mit jeder Substitution einer Hydroxylgruppe die Menge der entsprechenden Verbindungen verringert. Dies bestätigt die Beobachtungen aus den Percyanisierungsversuchen, dass die Reaktivität des Anions mit jeder weiteren Substitution verringert. Bei der Borverschiebung $\delta(^{11}\text{B}) = 19.5$ ppm kann zusätzlich eine sehr schwache Resonanz, die auf entstandene Borsäure ($\text{B}(\text{OH})_3$) hindeutet, beobachtet werden. Vergleicht man das ^{11}B -NMR-Spektrum mit dem bei pH 7 durchgeführten Kontrollversuch (vergleiche Abbildung 4.17a/b) so fällt auf, dass deutlich weniger Resonanzen und das Signal für das Edukt bei -16.1 deutlich stärker ausgeprägt ist. Dies lässt den Schluss zu, dass die Reaktivität des Eduktes bei pH 7 deutlich abgenommen hat.

In Abbildung 4.17c (bei pH 14 durchgeführt) kann kein Edukt bei $\delta(^{11}\text{B}) = -16.1$ mehr identifiziert werden. Somit hat sich das vollständig iodierte Anion zu dem Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 1.9$ zersetzt. Scharf abgegrenzte Resonanzen sind bei Borverbindungen zu finden, die eine hohe Symmetrie aufweisen. Die Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum für Borsäure im Sauren Milieu wird für gewöhnlich bei einer Verschiebung von 20 ppm beobachtet. Da die Reaktion im alkalischen Milieu durchgeführt wurde, ist das Signal von Borsäure bzw. Borat $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ deutlich hochfeldverschobener zu erkennen. In der Literatur wurde oft die pH-Abhängigkeit der Borverschiebung von Verbindungen beschrieben.^[134–137] Je basischer die Reaktionslösung, desto stärker verschiebt sich die Bor-Resonanz ins Hochfeld.^[134–137] Um die These zu bestätigen wurde versucht, die Probe im NMR-Rohr mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure zu versetzen. Beim Hinzufügen

der Säure konnte eine starke exotherme Reaktion, die bei üblichen Säure-Base-Reaktionen zu erwarten ist, beobachtet werden. Zusätzlich hat sich die Probe im NMR-Rohr stark erhitzt, sodass das NMR-Rohr explodiert ist. In Kapitel 4.4.2 wurde in Parallelversuchen ausgehend vom bromierten Edukt $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ ebenfalls die Bildung von Borsäure beobachtet. Die die alkalische Probe konnte erfolgreich angesäuert werden und es wurde eine Verschiebung der ^{11}B -NMR Resonanz von 2.3 auf 19.2 ppm, der für eine Borsäure im charakteristischen NMR-Bereich ($\delta(^{11}\text{B}) = 21.2 \text{ ppm}^{[134]}$) liegt, beobachtet (Abbildung 4.20a/b). In einem zu dem Experiment 4.4.1 dazugehörigen aufgenommenen ESI-MS-Spektrum (neg.) (Abbildung 4.19a) können hydroxylierte iodierte *closo*-Dodekaborate anhand ihrer Masse zu Ladung Verhältnisses charakterisiert werden.

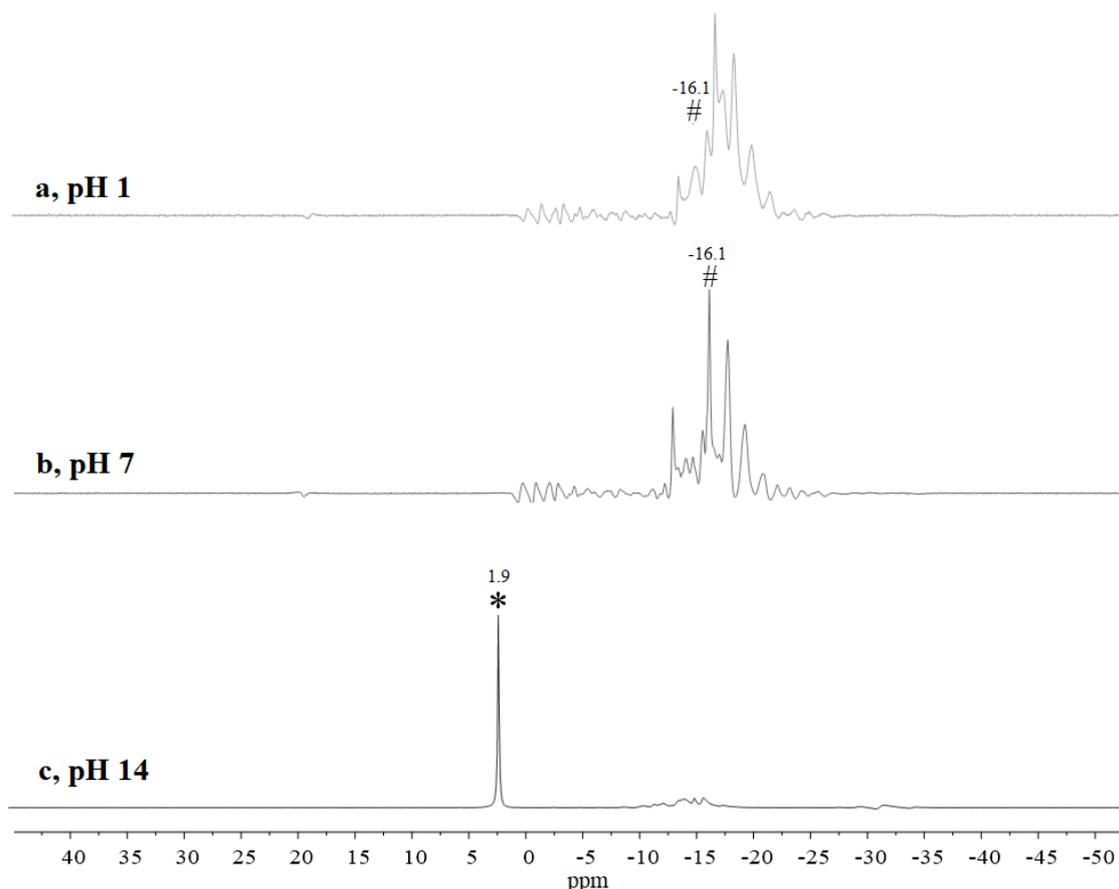


Abbildung 4.17: ^{11}B -NMR Spektren (192.59 MHz, 300 K, D_2O) der Kontrollversuche mit jeweils 500 mg $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$, 20 mL dest. Wasser, UV-Licht/Reaktionszeit 18 Stunden. a) pH 1: zwei Tropfen konz. H_2SO_4 , b) pH 7: kein Zusatz, c) pH 14: ein Pellet KOH (200 mg, 85 %). * = Borsäure ($\text{B}(\text{OH})_3$ bzw. Borat $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ $\delta(^{11}\text{B}) = 1.9$, $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ $\delta(^{11}\text{B}) = -16.1$.

Somit kann bei allen drei Experimenten die geringste Reaktivität des Edukts mit dem Lösungsmittel bei pH 7 beobachtet werden. Die ESI-MS Spektren von Versuch bei pH 1 und pH 7 (Abbildung 4.19) zeigen identische substituierte Verbindungen der Form $[\text{B}_{12}\text{I}_{12-x}(\text{OH})_x]^{2-}$ ($x = 0 - 5$) auf. Dabei kann eine bis zu fünffache Substitution des Anions mit Hydroxylgruppen bei 552 m/z beobachtet werden. Bis zu einer fünffachen Substitution wurde ebenfalls bei den Cyanisierungsversuchen ausgehend vom $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ beobachtet. Höhere Substitutionsraten von Hydroxylgruppen wurden nicht beobachtet.

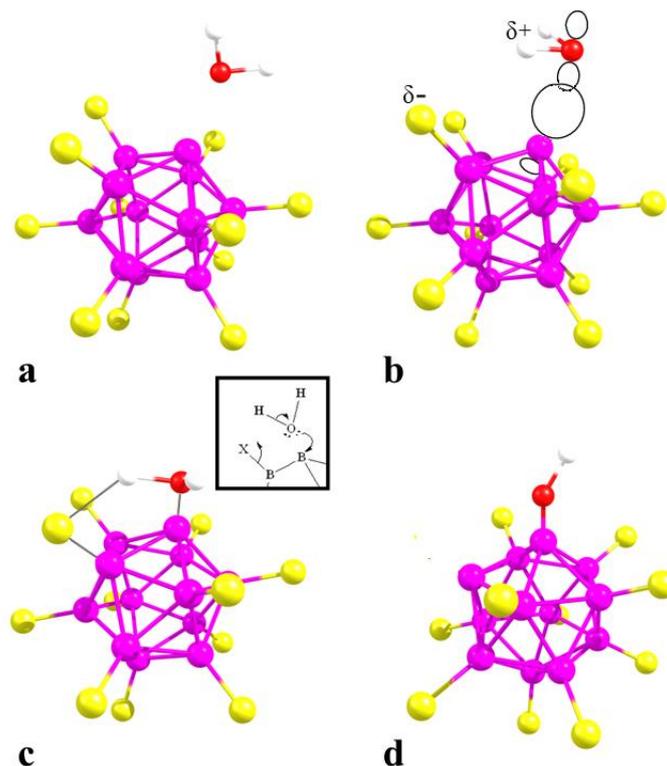


Abbildung 4.18: Von Knapp et. al. postulierter Halogen-Hydroxyl-Austausch (gelb = Halogen, pink = Bor), **a**) Annäherung des Wassermoleküls an das Anion, **b**) Koordination durch Coulomb-Wechselwirkungen, **c**) Fünfgliedriger Übergangszustand, **d**) Abspaltung von HX und Bildung eines neuen „B⁺“-Zentrums.^[131]

Ein weiterer Grund, weshalb nur eine maximale Substitution von fünf Hydroxylgruppen am Anionen beobachtet wurde, ist das der fünfgliedrige Übergangszustand, der von Knapp et al.^[131] bei der Hydroxylierung beschrieben wurde, von benachbarten Hydroxylgruppen bzw. Substituenten behindert wird (siehe Abbildung 4.18). Aus diesem Grund konnte eine sechsfache Hydroxylierung des Anions in den Experimenten nicht beobachtet werden.

Percyanisierung des closo-Dodekaborats

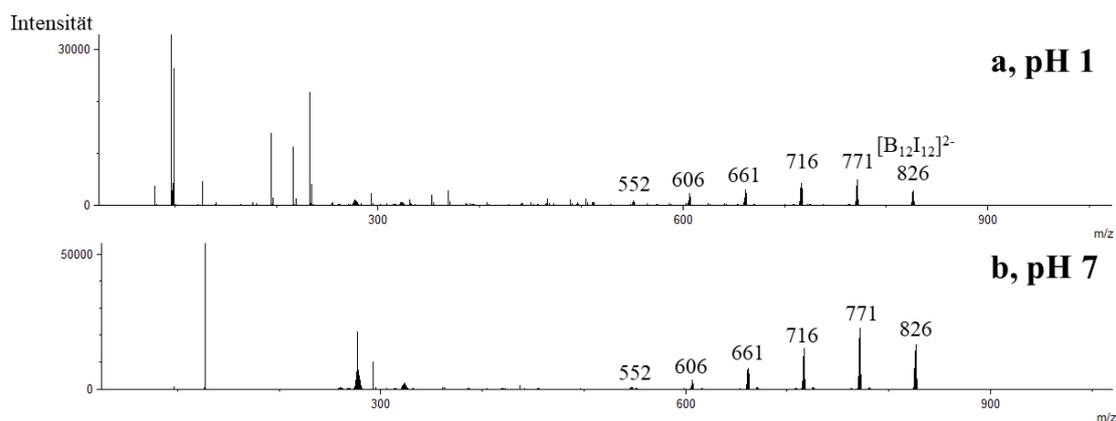


Abbildung 4.19: ESI-MS-Spektrum(neg.) der Kontrollversuche bei pH 1 (a) und pH 7 (b). Gefundene Verbindungen [m/z]: 552 $[B_{12}I_7(OH)_5]^{2-}$, 606 $[B_{12}I_8(OH)_4]^{2-}$, 661 $[B_{12}I_9(OH)_3]^{2-}$, 716 $[B_{12}I_{10}(OH)_2]^{2-}$, 771 $[B_{12}I_{11}(OH)]^{2-}$, 826 $[B_{12}I_{12}]^{2-}$.

Ein ESI-MS Spektrum von dem Versuch bei pH 14 konnte trotz mehrmaliger Messung der Probe nicht erhalten werden.

Es zeigt sich, dass eine Reaktionsführung im alkalischen Milieu nicht durchgeführt werden sollte, da dabei eine komplette Zersetzung des Eduktes beobachtet wurde. Da bei dem bei pH 7 durchgeführten Experiment der Anteil an dem Edukt, mittels ^{11}B -NMR-Spektrum, im Vergleich zum Versuch bei pH 1 am größten ist, sollten weitere Cyanisierungsversuche nur bei pH 7 durchgeführt werden. Nach Erhalt der Ergebnisse aus den Kontrollversuchen, ist davon auszugehen, dass eine Vermeidung der Hydroxylierung am Anion nicht verhindert werden kann.

4.4.2 UV-Experimente ohne Cyanid ausgehend von $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$

Die Experimente ausgehend des bromierten perhalogenierten Anions wurden mit 250 mg Kaliumsalz $K_2[B_{12}Br_{12}]$ in 20 mL destilliertem Wasser mit einer Reaktionszeit von 18 Stunden durchgeführt.

Percyanisierung des closo-Dodekaborats

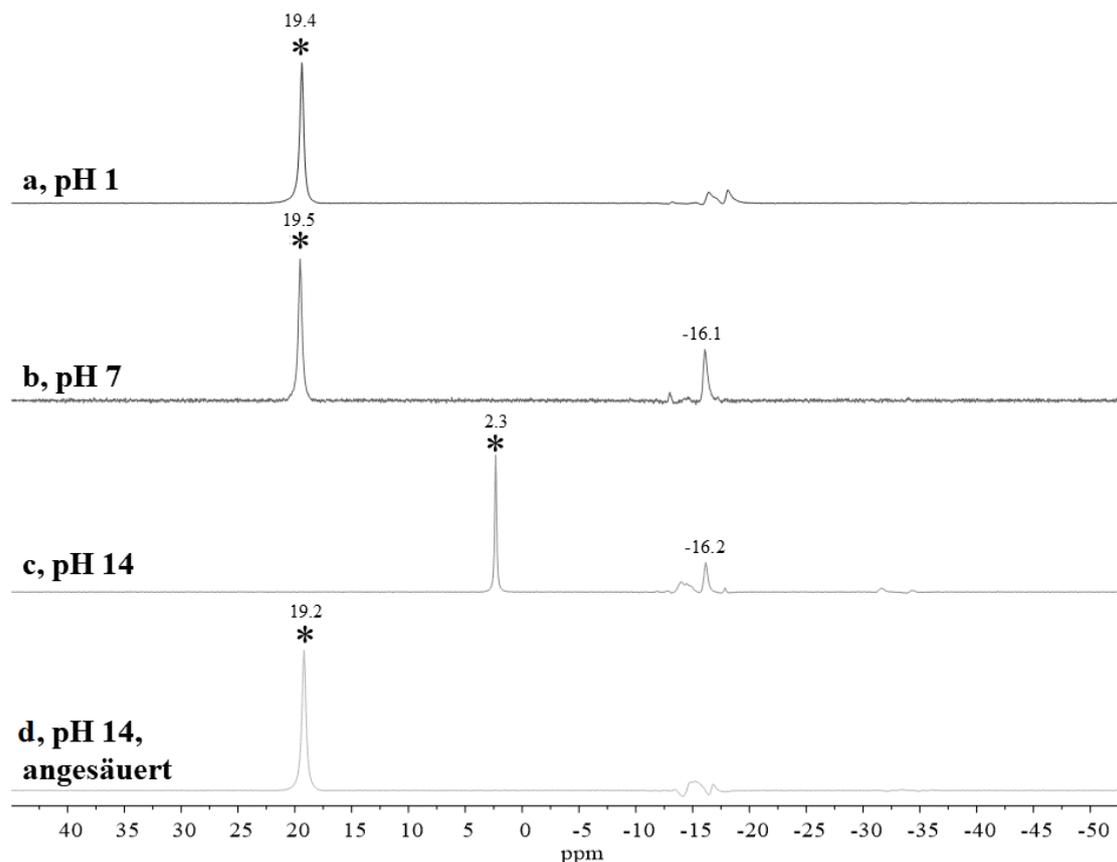


Abbildung 4.20: ^{11}B -NMR Spektren (192.59 MHz, 300 K, D_2O) der Kontrollversuche mit jeweils 250 mg $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$, 25 mL dest. Wasser, UV-Licht/Reaktionszeit 18 Stunden. **a)** pH 1: zwei Tropfen konz. H_2SO_4 , **b)** pH 7: kein Zusatz, **c)** pH 14: ein Pellet KOH (200 mg, 85 %), **d)** Probe **c** + zwei Tropfen HCl. * = Borat $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ bzw. Borsäure $\text{B}(\text{OH})_3$ $\delta(^{11}\text{B}) = 2.3, 19.2, 19.4, 19.5$.

Zum Einstellen des niedrigen pH-Wertes 1 wurden zwei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure in das Reaktionsgefäß zugegeben. Für den pH-Wert 14 wurde ein Pellet Kaliumhydroxid (200 mg, 85 %) in das Reaktionsgefäß hinzugefügt und gelöst. Anschließend wurden alle Reaktionsgefäß unter starkem rühren bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt.

Bei allen drei durchgeführten Reaktionsansätze (pH 1, pH 7, pH 14; Abbildung 4.20) mit dem bromierten Anion $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ kann eine teilweise Zersetzung des Anions zu Borsäure beobachtet werden. Diese Resonanzen können eindeutig durch die charakteristische Verschiebung bei 19.4 bzw. 19.5 ($\text{B}(\text{OH})_3$) im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet und nachgewiesen werden. Bei dem Versuch war ebenfalls bei pH 14 ist Borat $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ bei der

Verschiebung 2.3 ppm zu erkennen. Da wie im vorherigen Kapitel bereits beschrieben, die Verschiebung von Borsäure pH abhängig ist, wurde die Probe mit zwei Tropfen HCl vorsichtig angesäuert und es wurde erneut ein ^{11}B -NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 4.20d). Die Resonanz hat sich durch das Ansäuern von 2.3 auf 19.2 ppm stark tieffeldverschoben und kann dadurch eindeutig als Borsäure identifiziert werden. Bei allen drei Versuchen kann kein Edukt bei -13.0 ppm mehr nachgewiesen werden. Es können mehrere Singulets bzw. Multipletts im Bereich -15.0 bis 20.0 ppm beobachtet werden. Eine genauere Aufklärung dieser Resonanzen war nicht möglich.

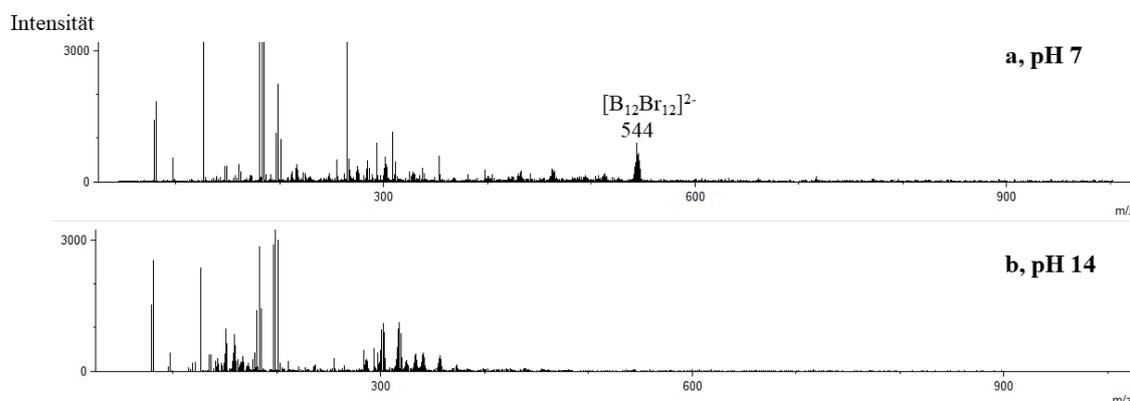


Abbildung 4.21: ESI-MS (neg.) Spektrum der Kontrollversuche bei pH 7 (a) und pH 14 (b). Gefundene Verbindungen [m/z]: 544 $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$.

Von allen drei Proben wurden ebenfalls ESI-MS (neg.) aufgenommen. Jedoch wurde bei der Probe bei pH 1 nur Grundrauschen beobachtet. In 4.20a kann das Edukt in Form von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ bei 544 m/z nachgewiesen werden. Da im ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 4.20 b) bei -13.0 ppm kein Edukt nachweisbar ist, handelt es sich um Spuren des Edukts die nur mittels Massenspektrometrie nachweisbar sind. Es sind weitere kleinere Isotopensignale bei die auf *closo*-Dodekaboratanionen hinweisen beobachtet werden. Diese können aufgrund ihrer sehr schwachen Ausprägung und zum Teil starken Überlagerung mit anderen Signalen nicht eindeutig charakterisiert werden. Mithilfe der Mass-Calculator-Funktion im Programm *mmass* konnte durch Probieren kein Anion identifiziert werden. Das ESI-MS-Spektrum vom Experiment bei pH 14 zeigt kein Edukt und keine Hydroxylierungs- oder Hydrierungsprodukte. Was den Schluss zulässt, dass das Anion bei alkalischen Milieu sich zum Borat zersetzt.

Bei allen Percyanisierungsexperimenten konnte eine Bildung von Borsäure nicht beobachtet werden. Der Unterschied zu diesen durchgeführten Versuchen ist das fehlende Kaliumcyanid. Da bei Abwesenheit von Kaliumcyanid das Anion sich direkt zu Borsäure zersetzt und dies bei den Percyanisierungen bei keinem Versuch beobachtet wurde, gibt dies einen Indiz, dass die hohe Ionenkonzentration durch Kaliumcyanid das Zersetzen zu Borsäure verhindert. Bei von Eike Menzel im Rahmen eines Forschungspraktikums durchgeführten Fluorierungsversuchen ausgehend vom $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ und $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ mittels Kaliumfluorid in Wasser unter UV-Bestrahlung konnten ebenfalls keine Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Durch diese Erkenntnisse kann eindeutig nachgewiesen werden, dass eine hohe Ionenkonzentration durch KCN oder KF in Wasser die Zersetzung von halogenierten Anionen unter UV-Licht Bestrahlung verhindert werden kann.

4.5 Kristallstruktur von $\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Im Jahr 2016 publizierten Zhao, Zhou und Jena^[52] eine quantenchemische Vorhersage der Eigenschaften des $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ -Anions. Aus diesem Grund besteht ein Interesse, die in der Literatur theoretisch berechneten Bindungsparameter mit experimentellen Werten zu vergleichen. Für einen Vergleich der Bindungsparameter wurde versucht von den erhaltenen Produktgemischen $\text{A}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-x}(\text{OH})_x]$, $\text{A}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-y}\text{I}_y]$ und $\text{A}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-x}\text{Br}_x]$ ($\text{A} = \text{TBA}, \text{K}, \text{Na}, x = 0 - 5, y = 0 - 2$) Kristalle zu erhalten. Es zeigte sich, dass die Alkalisalze aus Wasser bei langsamen Einengen amorph ausfallen. Versuche mittels Diffusion von Acetonitril und Diethylether das in Wasser gelöste Salz zu kristallisieren waren nicht erfolgreich. Die hydroxylierten und percyanisierten Anionen zeigten gegenüber den iodierten percyanisierten Anionen eine deutlich bessere Löslichkeit in Wasser. Beim Durchführen der Versuche fielen die Alkalisalze von den iodierten/bromierten percyanisierten Anionen aus dem Reaktionsgemisch aus, während die teilhydroxylierten und cyanisierten Salze größtenteils im Reaktionsgemisch verblieben sind. Die Tetrabutylammoniumsalze wiesen in organischen Lösungsmitteln z.B. Acetonitril, entgegen den Erwartungen, eine geringe Löslichkeit. Es wurde deshalb versucht Kristalle mittels langsamen Einengens zu erhalten. Wie bei den Alkalisalzen konnte nur ein amorpher Feststoff aus Acetonitril erhalten werden.

Percyanisierung des closo-Dodekaborats

Nach Abschluss der experimentellen Arbeiten konnte Marc Nierstenhöfer aus dem Produktgemisch $\text{Na}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-x}\text{I}_x]$ ($x = 0 - 2$, Kapitel 4.2.3) kubische, farblose Kristalle züchten. Dafür wurde das Gemisch in Wasser (pH 14, 1M KOH) gelöst und mittels Diffusion von Dichlormethan in Wasser über mehrere Tage kristallisiert.

Die erhaltenen Einkristalle kristallisieren in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}c$. Die Elementarzelle besitzt ein Volumen von 6046.3 \AA^3 und verfügt über die folgenden Zellparameter $a = b = c = 18.2178(11) \text{ \AA}$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

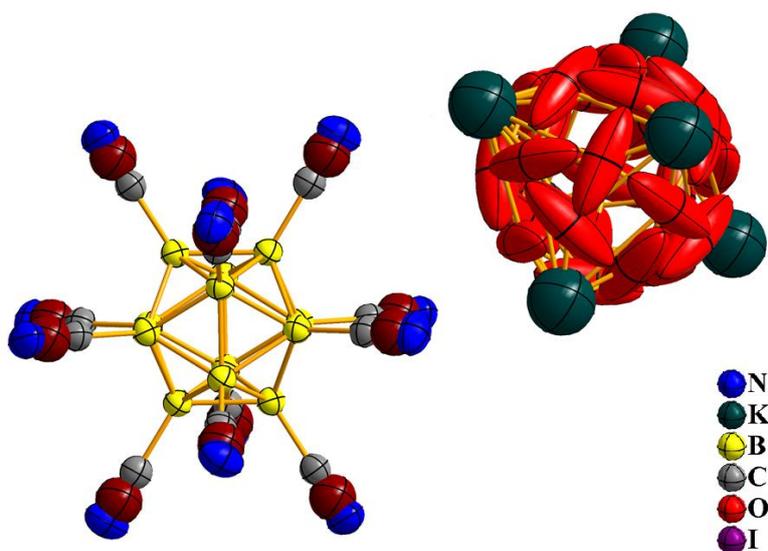


Abbildung 4.22: Teil der Kristallstruktur von dem Mischkristall von $\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$. Die fehlgeordneten Iodatome der Verbindung $\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ weisen eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 4 % auf und sind braun gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungsparameter: Bindungslängen [pm] = $d(\text{B}-\text{C})$ 155.1(4), $d(\text{C}-\text{N})$ 108.6(6) pm, $d(\text{B}-\text{I})$ 218.5(10) pm. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die Formeleinheit der Kristallstruktur von $\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ beinhaltet eine B-CN bzw. B-I-Einheit (Abbildung 4.22). Die Kristallstruktur weist eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 96 % für das Anion $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^-$ und 4 % für das Anion $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^{2-}$ auf. Die B-I-Einheit bzw. das Iodatome ist aufgrund der hohen Symmetrie über alle zwölf Boratome delokalisiert. Die fehlgeordneten Kaliumatome (Abbildung 4.22), die zu 33.33 % (1/3) besetzt sind, bilden zusammen formal ein Oktaeder. Die in der Kristallstruktur befindlichen Wassermoleküle sind ebenfalls fehlgeordnet.

Percyanisierung des closo-Dodekaborats

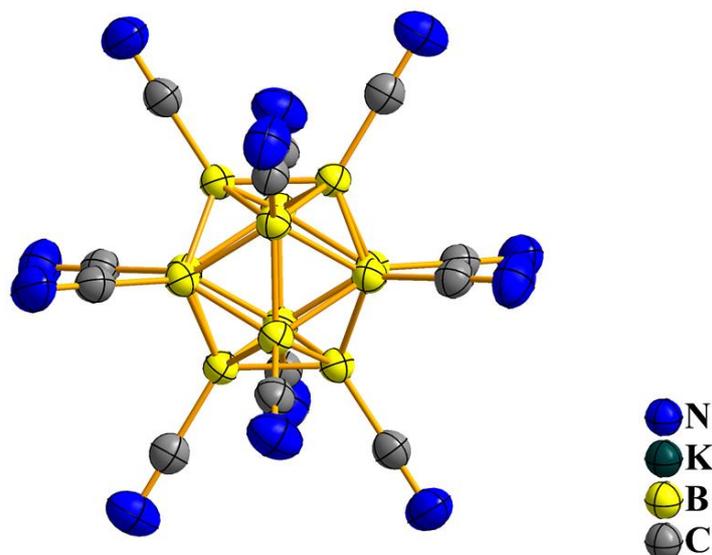


Abbildung 4.23: Anion in der Kristallstruktur von $\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ohne Fehlorderungen. Bindungslängen (in pm) = $d(\text{B}-\text{C})$ 155.1(4), $d(\text{C}-\text{N})$ 108.6(6). Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die gemessenen B-B-Bindungslängen mit 177.3(4)/177.6(2) pm sind kürzer als in der Literatur mit 180 pm ($[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$)^[52] quantenchemisch beschrieben. Der in dieser Arbeit mit der Methode PBE0 und mit dem Basissatz def2-TZVPP erhaltene B-B-Bindungsabstand von 178.8 pm stimmt besser mit dem Experiment überein. Das Gegenteil ist bei der B-C-Bindungslänge mit 155.1(4) pm zu beobachten. Die quantenchemische berechnete Bindungslänge ist 1.5 pm kürzer ($d(\text{B}-\text{C}) = 153.6$ pm, PBE0/def2-TZVPP). Außergewöhnlich ist, dass die experimentell gemessene C-N-Bindungslänge mit 108.6(6) pm deutlich kürzer, im Vergleich zu den quantenchemischen berechneten C-N-Abständen ist. Der experimentell erhaltene C-N-Abstand ist gegenüber dem berechneten C-N-Abstand um 6.5 pm und zur Literatur um 7.5 pm (180 pm^[52]) verkürzt. Wird der C-N-Abstand mit anderen in der Literatur experimentell bestimmten C-N-Abständen für Dreifachbindungen verglichen ($d(\text{C}-\text{N})$: 113.6 - 115.5 pm^[138], 113.1 - 114.1 pm^[102]), so ist dieser um mindestens 4.6 pm kürzer. Eine solche massive Verkürzung der Bindung kann nur durch Probleme mit der Kristallstruktur erklärt werden.

Tabelle 4.3: Vergleich der Bindungsparameter des $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ -Anions mit berechneten Werten.

Bindungsparameter	$\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]$	Berechnet	Literatur ^[52]
		(PBE0/def2-TZVPP)	(B3LYP/6-31+G(D,p))
d(B-B) [pm]	177.3(4)	178.8	180
	177.6(2)		
d(B-C) [pm]	155.1(4)	153.6	154
d(C-N) [pm]	108.6(6)	115.1	116
$\sphericalangle(\text{B-B-C})$ [°]	121.67(15)	121.7	-
	121.75(7)		
	121.75(15)		
$\sphericalangle(\text{B-C-N})$ [°]	179.0(7)	180.0	-

Closo-Dodekaborate folgen nicht der Oktettregel und sind somit Elektronenmangelverbindungen. Tetracyanoborate $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, die die Oktettregel erfüllen und somit keine Elektronenmangelverbindungen sind, weisen mit einem C-N-Bindungsabstand von 113.1(3) pm^[102] einen deutlich längeren Bindungsabstand auf. Der kürzeste K-N-Abstand beträgt in der Kristallstruktur 295.7(5) pm und ist 12.3 pm länger als die Summe des Ionenradius von Kalium und dem van-der-Waals-Radius von Stickstoff ($d(\text{N-K}) = 288$ pm)^[139]. Daher kann eine Wechselwirkung der Kaliumionen mit dem Stickstoff bzw. der Cyanideinheit in der Kristallstruktur stattfinden. Da die Verkürzung der C-N-Bindungslänge beim $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ gegenüber der Literatur (vergleiche Tabelle 4.3) und den quantenchemischen Bindungsparametern stark abweicht ist die Verkürzung durch eine fehlerbehaftete Kristallstruktur zu erklären. Wird die B-B-C-Bindungswinkel mit der PBE0-Methode berechneten Werte (121.7°) mit den experimentellen erhaltenen Bindungswinkeln ($121.67(15)$, $121.75(5)$, $121.75(15)$) verglichen, so zeigen diese geringfügige Abweichungen (vergleiche Tabelle 4.3). Da die Abweichungen innerhalb der Fehlertoleranz liegen, sind die erhaltenen Bindungswinkel mit den berechneten Werten als identisch zu betrachten. Die Abweichung des B-C-N-Bindungswinkels im Vergleich zu dem quantenchemischen Winkel beträgt 1° und ist mit 179° annähernd linear.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Zunahme von umweltschädlichen, leichtflüchtigen Gasen in der Luft, wie Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffdisulfid oder auch Schwefeldioxid, nimmt dramatische Ausmaße an.^[42–44,47] Daher besteht allgemeines Interesse daran, diese Moleküle aus der Luft zu fixieren oder bestenfalls zu aktivieren und zu verwertbaren Ressourcen für die Industrie umzusetzen. In der Literatur sind nur wenige Beispiele bekannt, bei denen eine Bindungsaktivierung bei milden Reaktionsbedingungen und eine weitere Umsetzung beobachtet wurde.^[14,34]

Da die Bindungsaktivierung und die weitere Umsetzung von Kohlenstoffdisulfid kaum erforscht sind, wurde daher im ersten Teil der Arbeit primär die Aktivierung von Kohlenstoffdisulfid mithilfe von wasserstoffverbrückten Silylsalzen und die anschließende Umsetzung mit Silanen untersucht. Es konnte bei der Umsetzung von CS₂ mit der Verbindung [Et₃SiS-H-SiEt₃][Me₃NB₁₂Cl₁₁] das trisilylierte Sulfoniumsalz der Form [(Et₃Si)₃S][Me₃NB₁₂Cl₁₁] erhalten werden. Zur genaueren Untersuchung zur Bildung des trisilylierte Produktes wurden mehrere Experimente mit verschiedenen Äquivalenten des Kohlenstoffdisulfids, Triethylsilans und des Edukts ([Et₃Si-H-SiEt₃][A]) durchgeführt.

Zur Aufklärung der ersten Reaktionsschritte wurden Tieftemperaturexperimente durchgeführt. Dadurch, dass die Experimente bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden, konnten Salze der CS₂-insertierten Verbindungen [R₃SiSC(H)SSiR₃][Me₃NB₁₂Cl₁₁] R = Alkyl NMR-spektroskopisch im ²⁹Si-Verschiebungsbereich von 46.2 - 53.5 ppm nachgewiesen werden. Dieser Verschiebungsbereich ist charakteristisch für silylierte Sulfonium- sowie Oxoniumsalze und wurde durch CO₂-analoge Verbindungen bereits in der Literatur ausführlich beschrieben. Zusätzlich zu den CS₂-Experimenten wurden analoge Experimente mit CO₂ durchgeführt. Es konnte das von Müller et al. beschriebene [Et₃SiOC(H)OSiEt₃]⁺-Kation sowie das Disiloxan (Et₃Si)₂O kristallografisch nachgewiesen werden.

Eine Anhebung der Reaktionstemperatur bei den Insertionsversuchen führte zu einem Fortschreiten der Reaktion, welches eine Temperaturabhängigkeit für die Insertionsreaktion und die anschließende weitere Umsetzung belegt.

Bei den durchgeführten Versuchen konnte belegt werden, dass das Proton bei den CS₂-insertierten Verbindungen [R₃SiSC(H)SSiR₃][Me₃NB₁₂Cl₁₁] R = Alkyl mit 11.49 ppm im Fall von R = Et im ¹H-NMR deutlich stärker tieffeldverschoben ist und dadurch eine stärkere Acidität im Vergleich zur Literatur ([Et₃SiO)₂CH][TPFPB], ¹H-NMR: 7.03 ppm) aufweist.

In weiteren Versuchen konnten monosilylierte Sulfoniumverbindungen der Form [R₃SiS(H)Me][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (R = Et, ⁱPr) erhalten werden. Quantenchemische Berechnungen belegen, dass die monosilylierten Sulfoniumsalze als unerwünschte Additionsprodukte einer Nebenreaktion aus dem postulierten Methylensulfoniumsalz [R₃SiSCH₂][Me₃NB₁₂Cl₁₁] und Wasserstoff entstanden sein müssen. Die Arbeitsgruppe um Müller hat eine solche Additionsreaktion in Form einer analogen Hydrosilylierungsreaktion beschrieben. Diese führte ausgehend vom Sauerstoffanalog [R₃Si-CH₂][(C₆F₄)₄B]^[34] zu disilylierten Oxoniumsalzen. Die Bildung von Wasserstoff konnte jedoch nur in einer Probe im NMR-Rohr spektroskopisch nachgewiesen werden. Wird anstelle von Wasserstoff Silan an das Methylensulfoniumsalz [R₃SiSCH₂][Me₃NB₁₂Cl₁₁] R = Alkl hydrosilyliert, werden disilylierte Sulfoniumsalze erhalten. Diese konnten an mehreren Beispielen [(R₃Si)₂SMe][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (R = Me, Et, ^tBu) mit verschiedenen großen Substituenten röntgenografisch sowie spektroskopisch nachgewiesen werden. Der bisherige Reaktionsweg ist analog zu dem von Müller et. al postulierten für Kohlenstoffdioxid mit Silanen und zeigt, dass sich das CS₂ in der Reaktionsfolge ähnlich verhält. Die Arbeitsgruppe um Müller beschrieb, dass die disilylierten Sauerstoffanaloge mit Wasser zu Methanol hydrolysiert werden können. Da bereits identische Umsetzungen zwischen CS₂ und CO₂ mit Silylsalzen beobachtet wurden, wäre es von Interesse zu untersuchen, zu welchen Produkten die disilylierten Sulfoniumsalze hydrolysiert werden können. Kann die Bildung von Methanol oder die Bildung des Schwefelanalogs Methanthiol beobachtet werden?

Da bei mehreren Versuchen beim Einsatz von ^tButylgruppen nicht das trisilylierte Pendant zu [(Et₃Si)₃S][Me₃NB₁₂Cl₁₁] sondern nur das disilylierte Sulfoniumsalz erhalten werden konnte, wäre es für weitere Experimente interessant, gemischtsubstituierte Sulfoniumkationen zu synthetisieren und den Grund dafür zu verifizieren, dass ^tButylgruppen für trisilylierte Sulfoniumionen sterisch zu groß und nicht existent sind.

In der weiteren Reaktionsfolge reagieren die disilylierten Salze unter Ausbildung von Methan mit einem Äquivalent Silan zu den trisilylierten Sulfoniumsalzen $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ **78**. Dabei konnte die Synthese des trisilylierten Sulfoniumsalzes **78** mehrmals reproduziert werden. Zusätzlich konnte im ^1H - und ^{13}C -NMR die Existenz von Methan in der Probe nachgewiesen werden, die durch Reduktion des im CS_2 befindlichen Kohlenstoffs gebildet wurde.

Es konnte NMR-spektroskopisch und quantenchemisch belegt werden, dass beide Schwefelatome im CS_2 zum trisilylierten Sulfoniumsalz $[(\text{R}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ $\text{R} = \text{Alkyl}$ reagieren. Das erste Äquivalent des trisilylierten Sulfoniumsalzes wird durch das in der Reaktionsabfolge gebildete Hexaalkyldisilathian $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{S}$ mittels einem freien Trialkylsilylkation generiert. Die Substitutionsreaktion des Hexaalkyldisilathians mit einem Trialkylsilylkation wurde bereits in der Literatur^[38] beschrieben und konnte durch das in den NMR-Spektren nachgewiesene Hexaethylidisilathian $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{S}$ bestätigt und anhand quantenchemischer Berechnungen mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H_r = -196.2 \text{ kJ/mol}$ verifiziert werden. Das zweite Äquivalent des trisilylierten Sulfoniumsalzes $[(\text{R}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ $\text{R} = \text{Alkyl}$ wird in einer Hydrosilylierungsreaktion aus dem disilylierten Sulfoniumsalz $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ und einem Trialkylsilan unter Ausbildung von Methan gebildet. Dieser Reaktionsschritt konnte anhand von NMR-Spektren von Methan im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

Bei allen Experimenten mit Alkyleinheiten, die kleiner als i Propylgruppen waren, konnten Alkyl austauschreaktionen beobachtet werden. Ethylgruppen wurden durch Wasserstoff oder Ethyl- durch Methylgruppen ausgetauscht. Bei größeren Alkylgruppen am Silizium wurde kein Austausch beobachtet. Solche Austauschreaktionen unter Alkylgruppen sind in der Literatur bis dato nicht bekannt. Müller et al. haben hierzu 2012 den Austausch von Aryl- durch Alkylgruppen bei Silylkationen beschrieben. Es wurde postuliert, dass der Austausch durch sterischen Anspruch behindert wird.^[34] Mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen, dass nur bei Ethyl- und nicht bei i Propyl- oder t Butylgruppen ein Austausch beobachtet wurde, bestätigen sich die Annahmen von Müller, dass die Austauschreaktionen rein sterische Gründe haben müssen.

Zuletzt konnte bei allen silylierten Sulfoniumkationen eine, im Vergleich zur Summe der Kovalent-Radien und im Vergleich zu Literaturdaten, bis zu 19 pm längere Si-S-Bindung beobachtet werden. Primär kann die Verkürzung der Si-S-Bindungen beim trisilylierten Kation $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}]^+$ durch eine stärkere Coulombanziehung durch das negativ geladene Schwefelatom (NBO-Ladung von Schwefel: -0.564) mit den partiell positiv geladenen Siliziumatomen (NBO-Ladungen von den Siliziumatomen: $\approx +1.70$) erklärt werden. Da das Schwefelatom bei dem monosilylierten Sulfoniumion $[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}]^+$ mit +0.205 partiell positiv geladen ist, erfährt die Si-S-Bindung eine Coulombabstoßung, was wiederum zu einer Verlängerung der Bindung führt. Zudem ist die Si-S-Bindung beim trisilylierten Produkt $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ mit \varnothing 225.72(7) pm kürzer als bei der monosilylierten Verbindung $[\text{Et}_3\text{SiS}(\text{H})\text{Me}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ 229.84(12) ppm. Obwohl der sterische Anspruch der Substituenten beim trisilylierten Produkt $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ stark gewachsen ist, kann die Verkürzung nur mittels London-Dispersion-Wechselwirkungen der Alkylgruppen untereinander plausibel erklärt werden.

Anhand den experimentell und quantenchemisch berechneten Ergebnissen konnte belegt werden, dass sich Kohlenstoffdisulfid ähnlich wie Kohlenstoffdioxid in der Bindungsaktivierung und bei der weiteren Umsetzung verhält. Es konnte jedoch nur bei der Verwendung von Triethylsilylgruppen eine vollständige Trisilylierung des Sulfoniumions beobachtet werden. Es wäre für weitere Experimente daher von Interesse, größere Alkylgruppen zu testen. Abschließend könnten gezielt gemischtsubstituierte trisilylierte Sulfoniumsalze synthetisiert werden.

Im zweiten Teil der Arbeit konnten ausgehend von Alkalimetallsalzen der Form $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}; \text{X} = \text{I}, \text{Br}$) mittels UV-Bestrahlung und Kaliumcyanid in Wasser das vollständig cyanisierte *closo*-Dodekaborat $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ erstmals synthetisiert werden. Es war zudem erstmals möglich, das zwölfmal cyanisierte Anion $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ mittels NMR-Spektren ($\delta(^{11}\text{B}) = -18.1$), ESI-MS-Spektren (221 m/z) und mittels Einkristallstrukturanalyse zu charakterisieren. Bei Verwendung des iodierten Edukts $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ konnten Gemische aus teil-, vollcyanisierten- und hydroxylierten Anionen der Form $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-x}(\text{OH})_x]^{2-}$ ($x = 0 - 4$) erhalten werden. Mittels 2D-NMR Spektren konnte nicht nur das vollständig cyanisierte, sondern auch das mono-hydroxylierte percyanisierte An-

ion $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{OH}]^{2-}$ im NMR-Spektrum charakterisiert werden. Die Probe wurde als Tetrabutylammoniumsalz in einem gemeinsamen Forschungsprojekts von Xue-Bin auf seine chemische Stabilität mithilfe von Photoelektronenspektroskopie untersucht. Es wurde die höchste vertikale Ionisierungsenergie (eng.: vertical detachment energy) gemessen, die jemals für ein zweiwertiges Anion für das erste Elektron von 5.75 eV erzielt wurde. Die gemessene vertikale Ionisierungsenergie liegt höher als die in dieser Arbeit quantenchemisch berechnete Energie (5.28 eV, PBE0/def2-TZVPP; 5.3 eV^[52], B3LYP-6-31+G(d,p)).

Bei mehreren, ausgehend vom $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$, durchgeführten Reaktionen konnte ein in Wasser oftmals schwerlöslicher Niederschlag beobachtet werden. Dieser konnte nach NMR- und ESI-MS-Analysen als Alkalimetallsalze der percyanisierten und iodierten *closo*-Dodekaborate der Form $\text{M}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-x}\text{I}_x]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}; x = 0 - 2$) identifiziert werden.

Beim Einsatz des bromierten Eduktes $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ konnte eine maximale einfache Hydroxylierung des Anions beobachtet werden. Eine höhere Substitution durch Hydroxydgruppen konnte nicht nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass die Hydroxylierung durch Coulomb-Wechselwirkungen mit einem „nackten“ Boratom verläuft, welches durch Spaltung der B-X-Bindung $\text{X} = \text{Halogen}$ induziert wird. Da die Substitution von einem Cyanid mit dem $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ deutlich langsamer als beim $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ verläuft, wurde die Reaktionszeit verlängert. Bei längerer Reaktionszeit wurde die Bildung zahlreicher Nebenprodukte, die teilweise charakterisiert werden konnten, beobachtet. Festgestellt wurde anstelle einer Hydroxylierung eine Hydrierung der Form $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11-x}\text{Br}_x\text{H}]^{2-}$ ($x = 1 - 4$) des Anions. Die Substitution des Anions mit Hydriden wurde bereits 1966 von Trofimenko beobachtet.^[51,86] Weiterhin konnten im Bereich von 739 bis 900 m/z Verbindungen beobachtet werden, bei denen es sich um einfach positiv geladene TBA-Salze der Anionen handelt.

Wie bei der Verwendung des iodierten Eduktes konnte während der Reaktion, ausgehend vom $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$ ein Niederschlag beobachtet werden. Es wurde ebenfalls das Alkalisalz der Form $\text{K}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-x}\text{Br}_x]$ ($x = 0 - 5$) erhalten. Da bei mehreren Versuchen die Alkalimetallsalze der cyanisierten, sowie iodierten und bromierten Anionen ausgefallen

sind, zeigt dies die geringe Löslichkeit dieser Verbindungen im Vergleich zu den hydroxylierten und percyanisierten Anionen in Wasser. Die hydroxylierten und percyanisierten Anionen wurden als Tetrabutylammoniumsalz nach dem Entfernen des Feststoffes aus dem Reaktionsgemisch erhalten.

Die Reaktivität der halogenierten Edukte $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ ($X = I, Br$) in der siebten Hauptgruppe nahm mit größer werdenden Elektronegativitätsdifferenzen zwischen Bor und Halogen, ab. Der Grund liegt darin, dass die Bor-Halogen-Bindung bei großen Elektronegativitätsdifferenzen deutlich stärker ist und somit mehr Energie für die Spaltung einer B-Br-Bindung als für eine B-I-Bindung aufgewendet werden muss. Weiterhin zeigten ESI-MS-Spektren, dass die Reaktivität mit jeder weiteren Substitution einer Cyanideinheit am Anion abnimmt. Durch Variation der Cyanidkonzentration wurde deutlich, dass sie wenig Einfluss auf das Voranschreiten der Reaktion hat. Den größten Einfluss hatten die Stärke und der speziell auf die Reaktion abgestimmte UV-Bereich der eingesetzten UV-Lampe. Bei Einsatz der auf die Reaktion angepassten kommerziell erworbenen UV-Lampe wurde die Reaktionszeit von Wochen auf wenige Stunden reduziert.

Zuletzt konnte von Marc Nierstenhöfer durch Überschichten der Probe $K_2[B_{12}(CN)_{12-x}I_x]$ ($x = 0 - 2$) mit Dichlormethan das vollständig percyanisierte $[B_{12}(CN)_{12}]^{2-}$ -Anion aus alkalischem Wasser als Kaliumsalz erhalten werden. Die erhaltene Kristallstruktur $K_2[B_{12}(CN)_{12}] \cdot 6 H_2O$ beinhaltet neben dem Anion und den Kationen sechs Wassermoleküle. Die Kaliumatome und die Wassermoleküle waren fehlgeordnet und wiesen eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 33 % auf.

Bei Gebrauch von Wasser wurden Hydroxylierungen oder Hydrierungen der halogenierten Edukte beobachtet. Daraus resultierend ist Wasser für zukünftige Synthesen nicht geeignet. Die halogenierten Edukte setzten sich ebenfalls in Acetonitril und Alkoholen um. Daran könnten zukünftige Forschungsschwerpunkte anknüpfen. Durch die Abwesenheit von Wasser kann eine Hydroxylierung der Anionen ausgeschlossen werden. Dies würde zu einer Minimierung der zahlreichen Nebenprodukte und zu einer gezielteren Synthese führen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

Verwendete Chemikalien

Die Lösungsmittel 1,2-Difluorbenzol (Fluorochem), *n*-Pentan HPLC (VWR Chemicals), Acetonitril (AWD Scientific), Acetonitril *deut.* (Fisher Scientific), Wasser *deut.* (Deutero) Dichlormethan *deut.* (Roth), Benzol *deut.* (Sigma-Aldrich) wurden kommerziell erhalten. Die Reagenzien Diethylsilan, Triisobutylsilan, Triisopropylsilan, Ethyldimethylsilan und Triethylsilan wurden von Sigma-Aldrich bezogen. Bei Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurden die Lösungsmittel und die entsprechenden Silane sieben Tage über Calciumhydrid (Merck) gerührt und auf Molsieb (4 Å, Roth) kondensiert und gelagert. Die Feststoffe wurden drei Tage im Hochvakuum bei 80 °C getrocknet. Dischwefelkohlenstoff (Merck) wurde in einem Schlenkgefäß über Molsieb (4 Å, Roth) gelagert und wurde ohne weitere Aufbereitung verwendet. Die weiteren Reagenzien Kaliumhydroxid (Grüssing, 85 %), Natriumhydroxid (Fisher Scientific), Tetrabutylammoniumbromid (EGA-Chemie), Triethylamin (Merck), Kupfer(I)cyanid (Marquat, 98 %), Kaliumcyanid (VWR Chemicals, 98 %), Natriumcyanid (J. T. Baker Chemicals), Trimethylsilylcyanid (VWR Chemicals) wurden ohne weitere Aufbereitung verwendet. Das verwendete Tritylsalz $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[3,16]

Allgemeine Arbeitstechniken

Bei der Synthese von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurde unter inerten Bedingungen gearbeitet. Diese konnten durch Benutzung einer Vakuum-Schlenklinie und durch Arbeiten an einer Glovebox (O_2 -Gehalt < 1 ppm, H_2O -gehalt < 0.5 ppm) mit einer Stickstoffatmosphäre gewährleistet werden. Als Reaktionsgefäße wurden H-förmige Schlenkgefäße mit Glasfritte (4 Å) und J. Young-Hähnen verwendet. Die Messung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen NMR-Proben erfolgte in speziellen NMR-Röhrchen (5 mm Durchmesser) mit J. Young-Hahn. Alle Glasgeräte wurden im Trockenschrank bei 120°C gelagert und vor dem Benutzen eine Viertelstunde evakuiert.

Infrarotspektroskopie

Alle Infrarotspektren wurden mit einem Bruker ALPHA P FT-IR Spektrometer mit Diamant-ATR-System in einem Wellenzahlbereich von 4000 - 400 cm^{-1} in der Glovebox (Stickstoffatmosphäre) aufgenommen.

Kernspinresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker AVANCE 400 oder einem BRUKER AVANCE III 600 Kernresonanzspektrometer mit einem 5 mm Breitband-Invers Messkopf mit automatischer Frequenzabstimmung aufgenommen.

Als deuterierte Lösungsmittel dienten Acetonitril (CD_3CN), Wasser (D_2O), Benzol (C_6D_6) und Dichlormethan (CD_2Cl_2). Die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel wurden auf die in der Literatur^[116] bekannten die Lösungsmittelsignale referenziert.

Tabelle 6.1: NMR-Standards und die entsprechenden Frequenzen für das Bruker Avance III 600 und Bruker Avance 400.

Kern	Standard	Messfrequenz (MHz)	Messfrequenz (MHz)
		Bruker Avance III 600	Bruker Avance 400
^1H	Tetramethylsilan (TMS)	600.14	400.13
^{13}C	TMS	150.92	100.62
^{11}B	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_3$	192.54	128.37
^{29}Si	TMS	119.24	79.49

Zur genauen strukturellen Zuordnung wurden zweidimensionale ^1H -, ^{13}C -, HSQC und ^1H , ^{13}C -HMBC, ^{11}B , ^{11}B -COSY, ^1H , ^{29}Si -HMBC, ^1H , ^{29}Si -HSQC Messungen sowie DEPT-Analysen genutzt.

Arbeiten mit Gasen und leichtflüchtigen Reagenzien

Die Zugabe von Dischwefelkohlenstoff, Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid wurde mittels Schlenklinie beziehungsweise mithilfe von Spritzen durchgeführt. Zur genauen Bestimmung der Stoffmenge in der Gasphase wurde die Schlenklinie auf einen Druck von 1×10^{-3} mbar evakuiert und im statischen Vakuum wurde Schwefeldioxid bis auf einen Druck von 0 bar (Atmosphärendruck) in die Schlenklinie zugeführt. Das in der

Schlenklinie befindliche Gas wurde in einen austarierten Schlenkkolben mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Dieser Vorgang wurde insgesamt zehn Mal durchgeführt und der Kolben anschließend gewogen. Die Differenz des Taragewichtes wurde durch die Anzahl der Vorgänge subtrahiert und man erhält die Stoffmenge für einen Atmosphärendruck. Für die verwendete Schlenklinie wurde eine Stoffmenge von 8 mmol für ein Volumen von 1×10^{-3} bis 0 bar (Atmosphärendruck) ermittelt.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem Bruker Daltonics micrOTOF Spektrometer (ESI-MS, 70 eV) aufgenommen und mit dem frei zugänglichen Programm mMass^[140] bearbeitet. Die Proben wurden in einem Acetonitril-/Wasser-Gemisch (1:1) gelöst.

Röntgenkristallografische Untersuchungen

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden an einem Diffraktometer der Marke Oxford Diffraction Gemini E Ultra mit einem EOS CCD Flächendetektor, einem Vier-Kreis-Kappa-Goniometer und einer Molybdänröhre ($K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) gemessen. Die Datenreduktion, empirische Absorptionskorrektur und Skalierung erfolgte mit dem Programm CrysAlis Pro.^[141] Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle wurden im Stickstoffgegenstrom mit einem nicht fluorierten Paraffinöl (Nujol) aus dem Reaktionsansatz entnommen, ausgewählt und umgehend bei 150 Kelvin gekühlt. Die Strukturen wurden mit SHELXS^[142,143] (direkte Methode) gelöst und mit SHELXL^[142,143] mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert. Die Strukturlösung bzw. Verfeinerung der Einkristallstrukturmessungen wurden mit Olex2^[144] durchgeführt. Alle Atome (ausgenommen Wasserstoff) der berechneten Strukturen wurden anisotrop verfeinert. Grafische Darstellungen der Kristallstrukturen wurden mit Diamond 3.0^[145] erstellt.

Quantenchemische Berechnungen

Die von Marc Nierstenhöfer quantenchemisch berechneten Molekülstrukturen wurden mit den Programmpaketen GAUSSIAN-09 und GAUSSIAN-16 mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt.^[146] Die für die quantenchemischen Berechnungen benötigte Funktionale B3LYP, M06 und PBE0^[147] und der Basissatz def2-TZVPP^[148] waren für G16 in dem Programm enthalten. Die für die quantenchemischen Berechnungen benötigte Funktional PBE0 und Basissatz für G09 wurden aus der Literatur^[149] entnommen

und händisch eingefügt. Testberechnungen mit denselben Basissätzen von G09 und G16 und derselben Methode führten bei den Bindungsparametern zu exakt identischen Ergebnissen. Der einzige Unterschied zwischen den Versionen beinhaltet nur die verkürzte Rechenzeit. Daher sind die Ergebnisse beider GAUSSIAN-Versionen miteinander vergleichbar. Durch das Fehlen von imaginären Frequenzen sind alle Strukturen auf der Energiehyperfläche Minima. Die berechneten Strukturen wurden mit Chemcraft^[150] visualisiert.

UV-Bestrahlung

Die ersten Bestrahlungsversuche wurden mit einer im Arbeitskreis bereitstehenden Niederdruck-Quecksilber-Dampflampe mit einer Leistung von 1 Watt von einem unbekanntem Hersteller durchgeführt. Die später eingesetzte 150 Watt Mitteldruckdampflampe (TQ 150, Heraeus) und das dazugehörige Netzteil wurde von UV-Technik (www.uvtechnik.com) kommerziell erworben. Die Reaktionen wurden in Quarz-Reagenzgläsern mit einem Fassungsvermögen von 50 und 100 mL durchgeführt. Die verwendeten *closio*-Dodekaboratsalze $M_2[B_{12}I_{12}]$ und $M_2[B_{12}Br_{12}]$ ($M = Na, K$) wurden mittels Literaturbekanntem Synthesen hergestellt.^[71,80,87] Die organischen Bu_4N - und Et_3NH -Verbindungen wurden mittels Literaturbekanntem Salzmetathesereaktionen hergestellt.^[80,92,97]

Mikrowelle

Die Mikrowellenreaktionen wurden mit dem zum Gerät Monowave 300 Microwave Synthesis Reactor der Firma Anton Paar durchgeführt. Für die Synthesen wurden die dazugehörigen Hochdruckreaktionsgefäßen mit einem Fassungsvermögen von 25 mL und PTFE-Deckel verwendet. Die Reaktionen wurden aus Sicherheitsgründen maximal eine Stunde bei 200 - 230°C und bei einem Maximaldruck von 13 Bar gerührt.

UV/VIS-Spektroskopie

Das aufgenommene Absorptionsspektrum von $K_2[B_{12}Br_{12}]$ und $K_2[B_{12}I_{12}]$ wurde mit einem Perkin Elmer Lambda EZ 210 UV/VIS-Spektrometer aufgenommen. Die verwendeten Lösungen besaßen in beiden Fällen eine Molarität von 0.005 M.

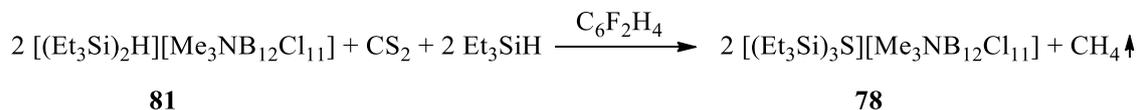
Cellulose DC-Folien

Die verwendeten DC-Folien Polygram Cel 300 40 x 80 mm, Schicht 0.1 mm Cellulose, Layer 0.1 mm Layer wurden von der Firma Macherey-Nagel bezogen.

Experimenteller Teil

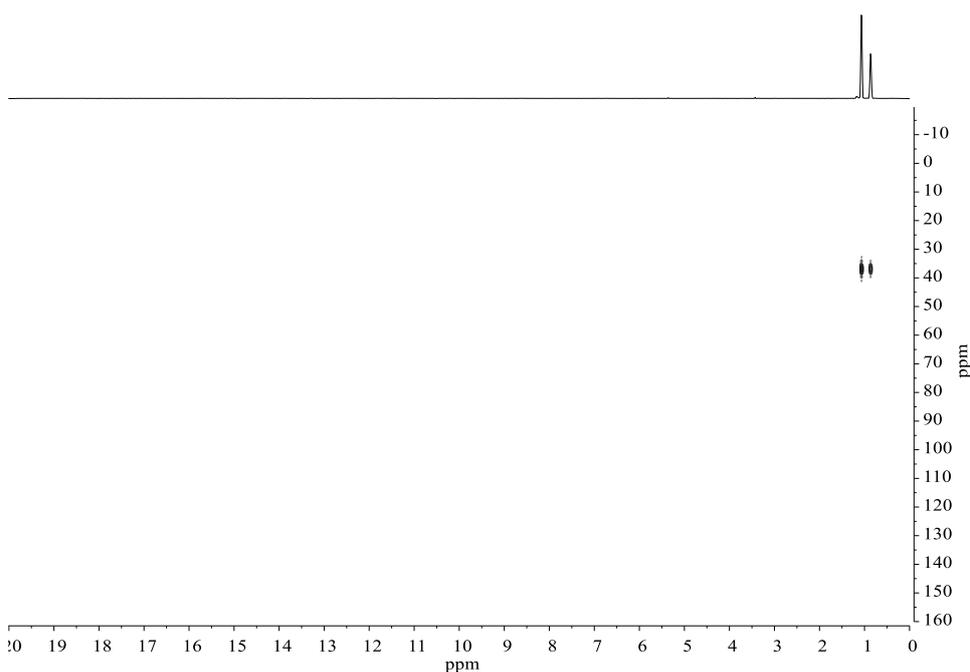
6.2 Silylierte Chalkogenexperimente

6.2.1 Darstellung von $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (78)



$[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (190 mg, 0.23 mmol) wurde in 5 mL 1,2-Difluorbenzol in einem H-förmigen *J. Young* Reaktionsgefäß vorgelegt. CS_2 (0.14 mL, 2.30 mmol) wurde in das Reaktionsgefäß kondensiert und auf 0 °C erwärmt. Zuletzt wurde das Triethylsilan (0.15 mL, 0.92 mmol) im Stickstoffgegenstrom langsam hinzuge tropft und für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und nochmals für drei Stunden gerührt. Anschließend wurde durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in die Reaktionslösung kristallisiert. Das Lösungsmittel wurde mittels Filtration über eine Pore 4 Fritte entfernt. $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde in Form farbloser Kristalle (22 mg, 0.02 mmol, 9 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 0.82$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 18H, Si- CH_2CH_3), 1.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 27H, Si- CH_2CH_3), 3.39 (s, 9H, N(CH_3) $_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 6.6$ (Si- CH_2CH_3), 7.5 (Si- CH_2CH_3), 57.6 (N(CH_3) $_3$); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 36.9$;



^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = -15.5$ (s, 1B, B12) -13.8 (s, 5B, B7-11), -10.9 (s, 5B, B2-6), -9.6 (s, 1B, B1); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2958$ (w), 2922 (s), 2876 (w), 2853 (w), 1488 (w), 1465 (s), 1412 (vw), 1379 (vw), 1234 (vw), 1124 (vw), 1020 (vs), 951 (s), 820 (w), 750 (s), 683 (w), 675 (w), 611 (w), 578 (s), 544 (vs), 489 (s), 435 (w), 425 (w) cm^{-1} .

Kristallstruktur: acvm37

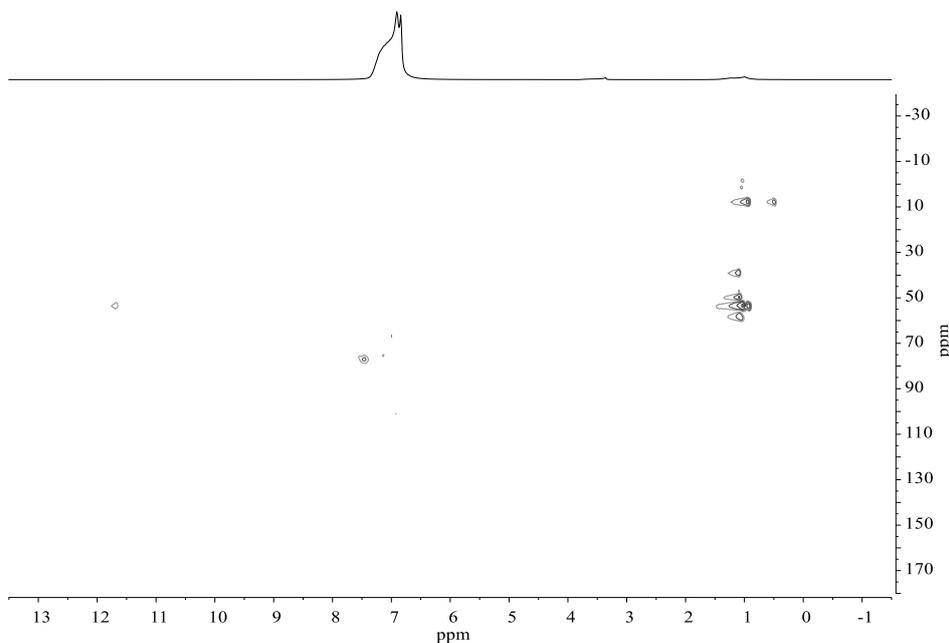
6.2.2 Experiment I, $[\text{Et}_3\text{SiSC}(\text{H})\text{SSiEt}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (85), $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{S}$ (83)

Das verwendete $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde nach der Literaturvorschrift^[3,16] synthetisiert.

$[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (150 mg, 0.19 mmol) wurde in 5 mL 1,2-Difluorbenzol in einem H-förmigen J.Young-Reaktionsgefäß vorgelegt. CS_2 (0.06 mL, 0.09 mmol) wurde in das Reaktionsgefäß bei 77 K kondensiert, auf 253 K erwärmt und für eine Stunde gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 3 - 4 mL *n*-Pentan zwei Mal gewaschen. Der farblose Feststoff wurde in der Glovebox in ein J.Young-NMR-Röhrchen überführt. An der Schlenklinie wurden 9 Teile 1,2-Difluorbenzol und 1 Teil C_6D_6 in das NMR-Röhrchen kondensiert. Die NMR-Probe wurde kurz vor der Messung aufgetaut, für 10 Sekunden geschüttelt und im vorgekühlten (253 K) NMR-Gerät vermessen.

^1H -NMR ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 253 K): $\delta = 0.50$ ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Si}$) $_2\text{S}$, 0.93 [$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiS}$] $_2\text{CH}^+$, 0.94 ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Si}$) $_2\text{S}$, 1.04 [$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiS}$] $_2\text{CH}^+$, 3.36 ($[(\text{H}_3\text{C})_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$); 11.58 [$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiS}$] $_2\text{CH}^+$); ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 253 K): $\delta = 56.7$ ($[(\text{CH}_3)_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$); ^{29}Si -NMR ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 253 K): $\delta = 7.9$ ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Si}$) $_2\text{S}$, 39.0, 49.8, 53.5 [$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiS}$] $_2\text{CH}^+$, 58.2, 77.1;

Experimenteller Teil



^{11}B -NMR ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 253 K): $\delta = -15.1$ (s, 1B, B12) -8.8 (s, 1B, B1), -10.2 (s, 5B, B2-6), -13.3 (s, 5B, B7-11).

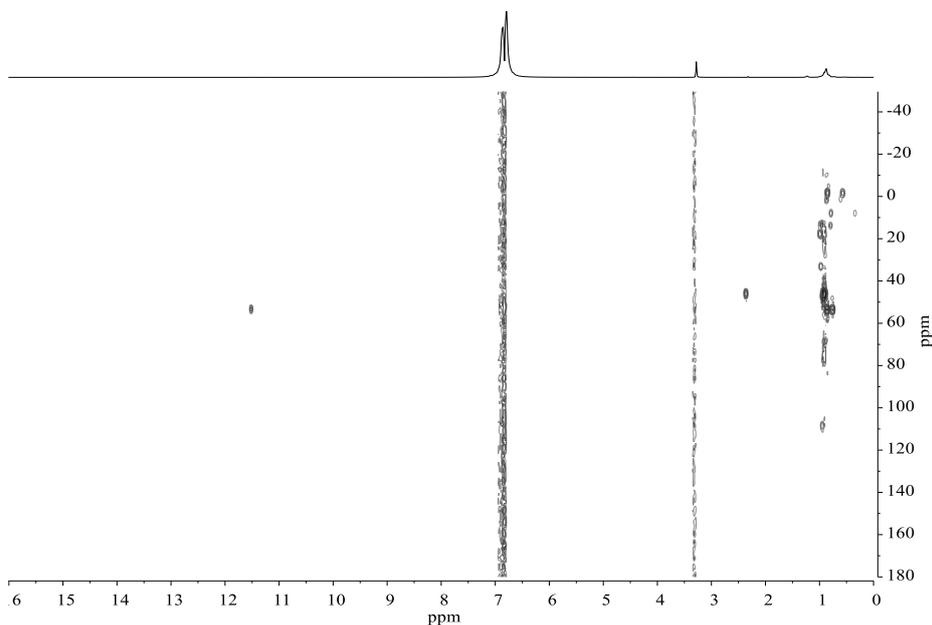
6.2.3 Experiment II, $[\text{Et}_3\text{SiSC}(\text{H})\text{SSiEt}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (85), $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (88), $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{S}$ (83)

Das verwendete $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde nach Literaturvorschrift^[3,16] synthetisiert. $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (205 mg, 0.25 mmol) wurde in 5 mL 1,2-Difluorbenzol in einem H-förmigen *J. Young* Reaktionsgefäß vorgelegt. CS_2 (0.15 mL, 2.50 mmol) wurde in das Reaktionsgefäß bei 77 K kondensiert, auf 243 K erwärmt und für zwei Stunden gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der farblose Feststoff wurde in der Glovebox in ein *J. Young*-NMR-Röhrchen überführt. An der Schlenklinie wurde nun 9 Teile 1,2-Difluorbenzol und 1 Teil C_6D_6 in das NMR-Röhrchen kondensiert. Die NMR-Probe wurde kurz vor der Messung aufgetaut, für 10 Sekunden geschüttelt und in das vorgekühlte NMR-Gerät zur Analyse zugeführt.

^1H -NMR ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 243 K): $\delta = 0.76$ $[\text{((CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiS)}_2\text{CH}]^+$, 0.86 $[\text{((CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiS)}_2\text{CH}]^+$, 0.91 $[\text{((CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Si)}_2\text{SMe}]^+$, 1.04 $[\text{((CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiS)}_2\text{CH}]^+$, 3.29 $[\text{((H}_3\text{C})}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$, 11.49 $[\text{((CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiS)}_2\text{CH}]^+$; ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 243 K): 11.2 $[\text{((CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Si)}_2\text{SCH}_3]^+$ $\delta = 56.5$ $[\text{((H}_3\text{C})}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{12}]^-$; ^{29}Si -NMR

Experimenteller Teil

($C_6H_4F_2/C_6D_6$, 243 K): $\delta = -1.6$, 7.9 ($(CH_3CH_2)_3Si)_2S$, 13.7, 17.8, 33.3, 46.3
[[$(CH_3CH_2)_3Si)_2SCH_3$] $^+$, 53.6 [[$(CH_3CH_2)_3Si)_2CH$] $^+$, 68.3, 108.7;

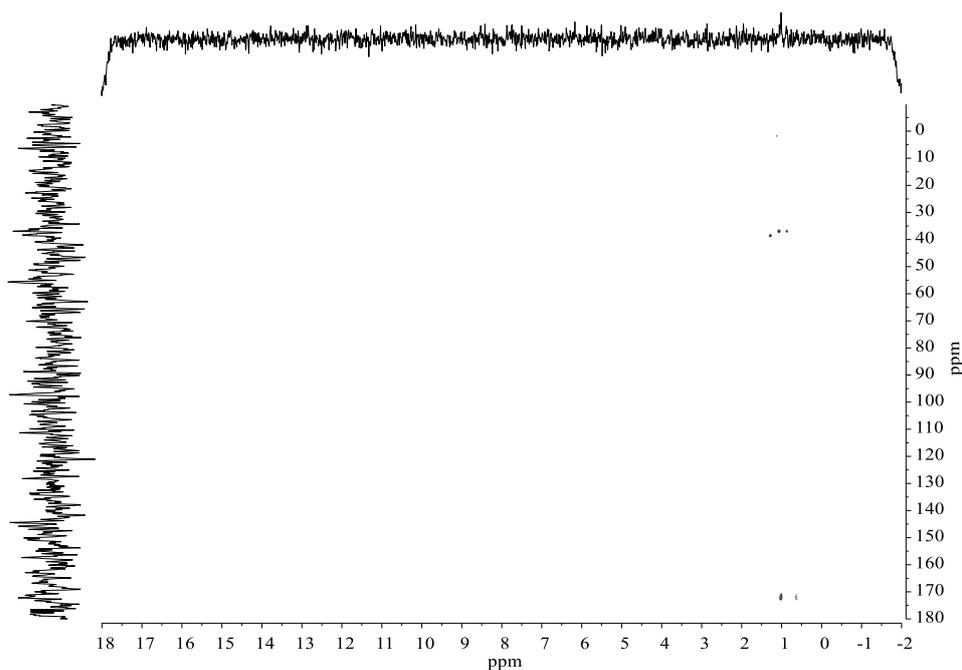


^{11}B -NMR ($C_6H_4F_2/C_6D_6$, 243 K): $\delta = -9.3$ (s, 1B, B1), -10.5 (s, 5B, B2-6), -13.6 (s, 5B, B7-11), -15.5 (s, 1B, B12).

6.2.4 Experiment III, $[Et_3SiS(H)Me][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ (89)

Das verwendete $[(Et_3Si)_2H][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ wurde nach Literaturvorschrift^[3,16] synthetisiert. $[(Et_3Si)_2H][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ (77 mg, 0.10 mmol) wurde in 5 mL 1,2-Difluorbenzol in einem H-förmigen J. Young-Reaktionsgefäß vorgelegt. CS_2 (0.01 mL, 0.10 mmol) wurde in das Reaktionsgefäß bei 77 K kondensiert und auf Raumtemperatur erwärmt. Zuletzt wurde das Triethylsilan (0.03 mL, 0.19 mmol) auf die Probe kondensiert und für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in die Reaktionslösung kristallisiert. Das Lösungsmittel wurde mittels Filtration über eine Pore 4 Fritte entfernt. Das $[Et_3SiS(H)Me][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ wurde in Form farbloser Kristalle erhalten und röntgenografisch untersucht.

^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 2.3$, 36.8, 38.5, 172.4.



Kristallstruktur: acvm56

6.2.5 Experiment IV, [ⁱPr₃SiS(H)Me][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (90), [ⁱPr₃SiS)₂C(H)][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (91) und [ⁱPr₃Si(C₆D₆)] [Me₃NB₁₂Cl₁₁] (92)

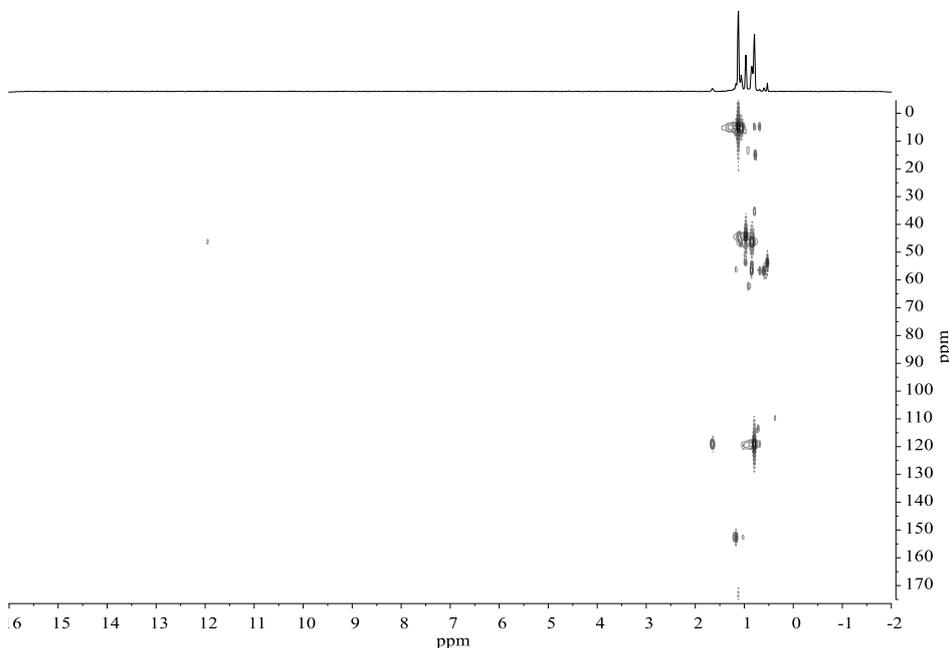
Das verwendete [ⁱPr₃Si)₂H][Me₃NB₁₂Cl₁₁] wurde nach Literaturvorschrift^[3,16] bei einer Reaktionszeit von vier Stunden synthetisiert.

[ⁱPr₃Si)₂H][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (150 mg, 0.17 mmol) wurde in 5 mL 1,2-Difluorbenzol in einem H-förmigen J. Young-Reaktionsgefäß vorgelegt. CS₂ (0.01 mL, 0.13 mmol) wurde in das Reaktionsgefäß bei 77 K kondensiert und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde das ⁱPropylsilan (0.03 mL, 0.17 mmol) auf die Probe ebenfalls bei 77 K kondensiert und für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in die Reaktionslösung kristallisiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und die sauberen Kristalle für Analysen dem Reaktionsgefäß entnommen. Das [ⁱPr₃Si)₂H][Me₃NB₁₂Cl₁₁] wurde in Form farbloser Kristalle erhalten und röntgenografisch untersucht.

¹H-NMR (C₆D₆, 298 K): δ = 0.80 [(CH₃)₂CH)₃Si(C₆D₆)⁺, 0.85 [(CH₃)₂CH)₃Si)₂CH]⁺, 1.07 [(CH₃)₂CH)₃Si)₂CH]⁺, 1.65 [(CH₃)₂CH)₃Si(C₆D₆)⁺, 2.62[(CH₃)₃NB₁₂Cl₁₁]⁺; 11.96 [(CH₃)₂CH)₃Si)₂CH]⁺; ¹³C-NMR (C₆D₆, 298 K): δ = 17.5 [(CH₃)₂CH)₃Si(C₆D₆)⁺, 17.5

Experimenteller Teil

$[(\text{CH}_3)_2\text{CH})_3\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6)]^+$, 56.2 $[(\text{CH}_3)_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$; ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 298 K): $\delta = 4.9, 5.0, 13.4, 15.0, 35.0, 44.3, 46.2$ $[(\text{CH}_3)_2\text{CH})_3\text{Si})_2\text{CH}]^+$, 53.7, 56.7, 62.2, 119.1 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH})_3\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6)]^+$, 152.6,



^{11}B -NMR (C_6D_6 , 298 K): $\delta = -8.1$ (s, 1B, B1), -10.5 (s, 5B, B2-6), -13.2 (s, 5B, B7-11), -14.4 (s, 1B, B12).

Kristallstruktur: acvm611

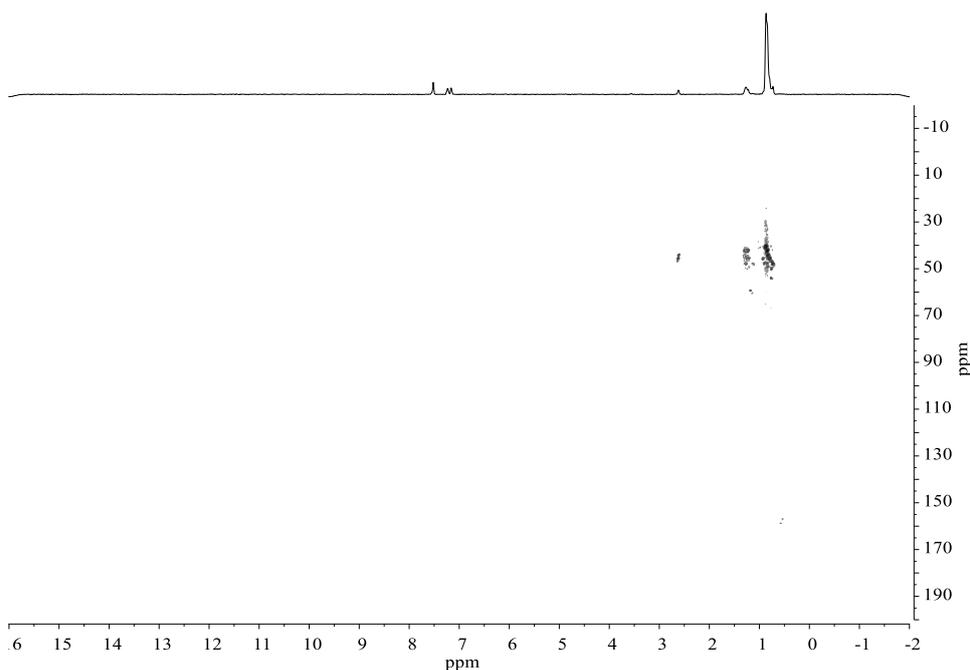
6.2.6 Experiment V, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (96)

Das verwendete $[(\text{Me}_2\text{EtSi})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde nach Literaturvorschrift^[3,16] mit einer Reaktionszeit von zwei Stunden synthetisiert.

$[(\text{Me}_2\text{EtSi})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (220 mg, 0.29 mmol) wurde in 5 mL 1,2-Difluorbenzol in einem H-förmigen J. Young-Reaktionsgefäß vorgelegt. CS_2 (0.18 mL, 2.90 mmol) wurde in das Reaktionsgefäß bei 77 K kondensiert und auf 0 °C erwärmt. Zuletzt wurde das Ethyldimethylsilan (0.15 mL, 0.35 mmol) im Stickstoffgegenstrom langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für drei Tage gerührt. Anschließend wurde durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in die Reaktionslösung kristallisiert. Das Lösungsmittel mittels Filtration über eine Pore 4 Fritte entfernt. Das $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde in Form farbloser Kristalle erhalten und röntgenografisch untersucht.

Experimenteller Teil

^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 300 k): $\delta = 34.0, 42.1, 44.3, 45.5, 45.8, 46.6, 47.8, 49.9, 53.7, 59.3$.



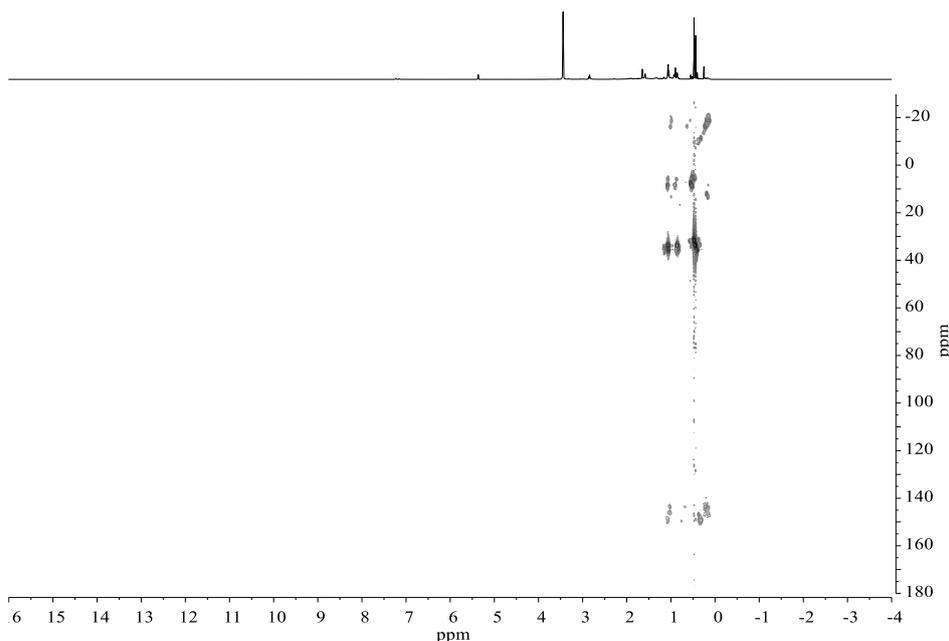
Kristallstruktur: acvm74kl

6.2.7 Experiment VI, $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (78), $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}(\text{SiEt}_2\text{H})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (109)

Das verwendete $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde nach Literaturvorschrift^[3,16] synthetisiert. $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (350 mg, 0.43 mmol) wurde in 5 mL 1,2-Difluorbenzol in einem H-förmigen J. Young-Reaktionsgefäß vorgelegt. CS_2 (0.02 mL, 0.22 mmol) wurde in das Reaktionsgefäß bei 77 K kondensiert und auf Raumtemperatur erwärmt. Zuletzt wurde das Triethylsilan (0.05 mL, 0.43 mmol) im Stickstoffgegenstrom langsam hinzuge tropft und für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in die Reaktionslösung kristallisiert. Das Lösungsmittel mittels Filtration über eine Pore 4 Fritte entfernt. Die Mischkristalle von $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ und $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{S}(\text{SiEt}_2\text{H})][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurden in Form farbloser Kristalle erhalten und röntgenografisch untersucht.

^{29}Si -NMR (C_2Cl_2 , 300 k): $\delta = -15.0, -10.7, 119.0$ (Et_3Si)S, 7.5, 8.5, 31.6, 33.7, 35.6, 36.8, 144.2, 149.9.

Experimenteller Teil



Kristallstruktur: acvm101

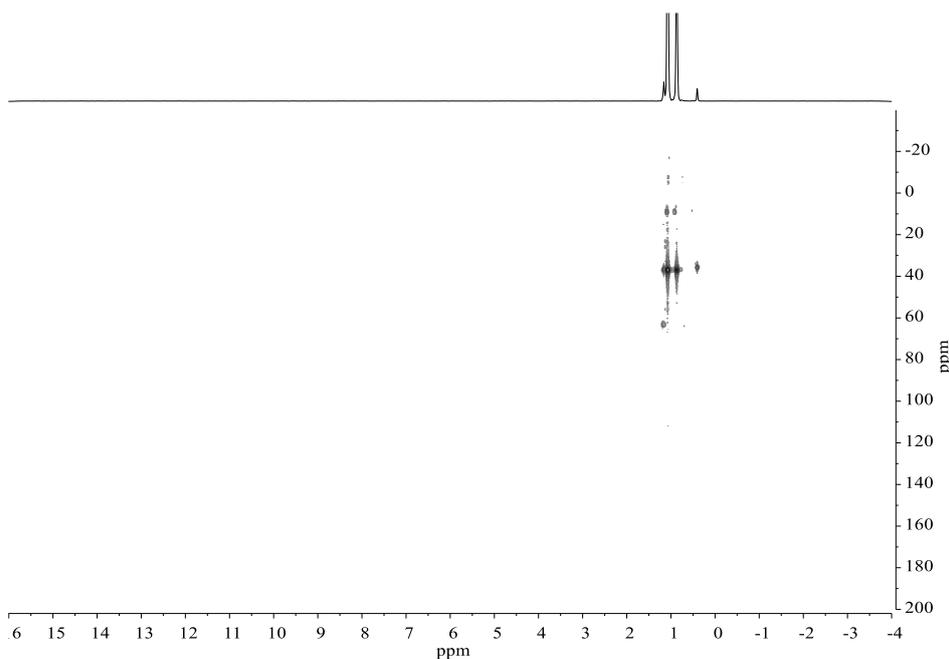
6.2.8 Experiment VII, [(Et₃Si)₂SMe][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (88), [(Et₃Si)₃S][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (78), (Et₃Si)₂S (83)

Das verwendete [(Et₃Si)₂H][Me₃NB₁₂Cl₁₁] wurde nach Literaturvorschrift^[3,16] mit einer Reaktionszeit von zwei Stunden synthetisiert.

[[Et₃Si)₂H][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (350 mg, 0.43 mmol) wurde in 5 mL 1,2-Difluorbenzol in einem H-förmigen J. Young-Reaktionsgefäß vorgelegt. CS₂ (0.09 mL, 0.43 mmol) wurde in das Reaktionsgefäß kondensiert und auf 0 °C erwärmt. Zuletzt wurde das Triethylsilan (0.1 mL, 0.86 mmol) im Stickstoffgegenstrom langsam hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für drei Tage gerührt. Anschließend wurde durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in die Reaktionslösung kristallisiert. Das Lösungsmittel mittels Filtration über eine Pore 4 Fritte entfernt. Die Kristalle von [(Et₃Si)₃S][Me₃NB₁₂Cl₁₁] und [(Et₃Si)₂SMe][Me₃NB₁₂Cl₁₁] wurden in Form farbloser Kristalle erhalten und röntgenografisch untersucht.

²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 300 K): $\delta = 9.0$ (Et₃Si)₂S, 35.7, 36.8, 36.9 [(Et₃Si)₃S]⁺, 63.2.

Experimenteller Teil



Kristallstruktur: acvm99.2.2

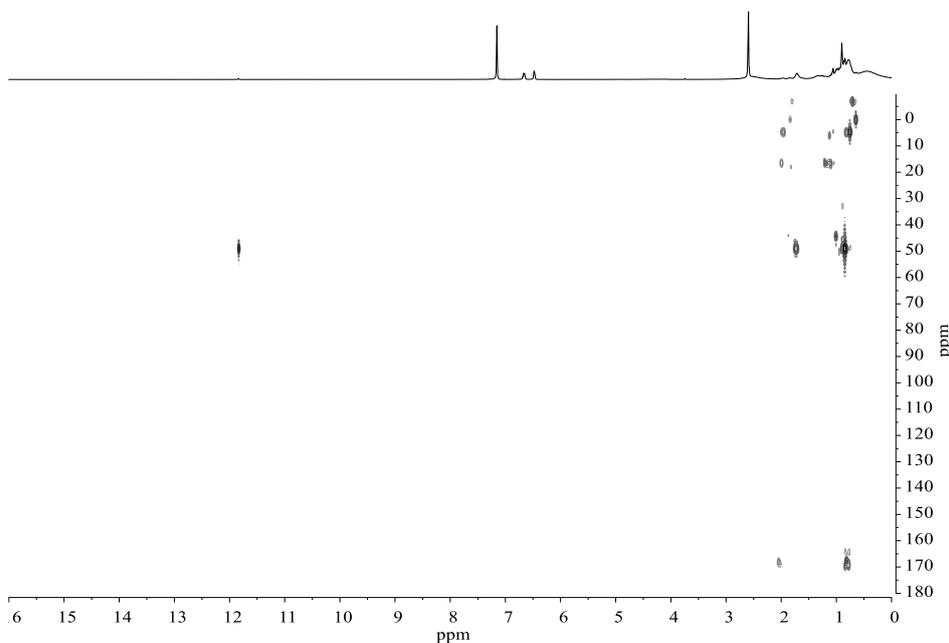
6.2.9 Experiment VIII, [(^tBu₃Si)₂SMe][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (108)

Das verwendete [(^tBu₃Si)₂H][Me₃NB₁₂Cl₁₁] wurde nach Literaturvorschrift^[3,16] mit einer Reaktionszeit von sechs Stunden synthetisiert.

[(^tBu₃Si)₂H][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (176 mg, 0.18 mmol) wurde in 5 mL 1,2-Difluorbenzol in einem H-förmigen J. Young-Reaktionsgefäß vorgelegt. CS₂ (0.01 mL, 0.18 mmol) wurde in das Reaktionsgefäß bei 77 K kondensiert und auf 0 °C erwärmt. Zuletzt wurde das ^tButylsilan (0.03 mL, 0.35 mmol) im Stickstoffgegenstrom langsam hinzuge tropft und für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in die Reaktionslösung kristallisiert. Das Lösungsmittel mittels Filtration über eine Pore 4 Fritte entfernt. Die Kristalle von [(^tBu₃Si)₂SMe][Me₃NB₁₂Cl₁₁] wurde in Form farbloser Kristalle erhalten und röntgenografisch untersucht.

²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, 300 k): $\delta = -6.9, 0.0, 4.7, 16.5, 44.3, 49.0, [({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{CH}]$, 167.9.

Experimenteller Teil



Kristallstruktur: acvm95.2

6.2.10 Experiment IX, $[\text{Et}_3\text{SiOC}(\text{H})\text{OSiEt}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot (\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$ (110)

Das verwendete $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde nach Literaturvorschrift^[3,16] mit einer Reaktionszeit von zwei Stunden synthetisiert.

$[[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (150 mg, 0.19 mmol) wurde in 5 mL 1,2-Difluorbenzol in einem H-förmigen *J. Young* Reaktionsgefäß vorgelegt. CO_2 (7 atm., 56.0 mmol) wurde in das Reaktionsgefäß bei 77 K kondensiert und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. **VORSICHT EXPLOSIONSGEFAHR!** Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für drei Tage gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und 5 mL 1,2-Difluorbenzol in das Schlenkrohr mit dem Rückstand kondensiert. Anschließend wurde durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in die Reaktionslösung kristallisiert. Das Lösungsmittel mittels Filtration über eine Pore 4 Fritte entfernt. Die Kristalle von $[\text{Et}_3\text{SiOC}(\text{H})\text{OSiEt}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot (\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$ wurde in Form farbloser Kristalle erhalten und röntgenografisch untersucht.

Kristallstruktur: acvmco2.2

6.3 Durchgeführte Percyanisierungsexperimente

6.3.1 Durchgeführte Experimentansätze aus Kapitel 4

Die für die in den folgenden Kapiteln eingesetzten Stoffmengen sind der Tabelle 6.2 zu entnehmen.

Tabelle 6.2: Zu Trofimenko^{51,50j} alternativ durchgeführte Experimente.

=	Edukt	Zusatz	CN-Quelle	Rkt.-Zeit	Temp. [°C]	Methode	Lösungsmittel	Ergebnis
a	$K_2[B_{12}Br_{12}]$ 406 mg, 0.35 mmol	-	CuCN 542 mg, 6.00 mmol	1h	230	Mikrowelle	Dimethylformamid, 15 mL	Keine Rkt.
b	$K_2[B_{12}Br_{12}]$ 406 mg, 0.35 mmol	$Pd(OAc)_2$	CuCN 542 mg, 6.00 mmol	1h	200	Mikrowelle	Dimethylformamid, 15 mL	Keine Rkt.
c	$K_2[B_{12}Br_{12}]$ 406 mg, 0.35 mmol		$KAg(CN)_2$ 1.29 gr, 6.00 mmol	1h	200	Mikrowelle	Acetonitril, 15 mL	Keine Rkt.
d	$K_2[B_{12}Br_{12}]$ 406 mg, 0.35 mmol		CuCN 542 mg, 6.00 mmol	1h	200	Mikrowelle	Acetonitril, 15 mL	Keine Rkt.
e	$K_2[B_{12}Br_{12}]$ 400 mg, 0.23 mmol		CuCN 0.69 gr, 7.70 mmol	1 h	200	Mikrowelle	Dimethylformamid, 15 mL	Keine Rkt.
f	$[TBA]_2[B_{12}H_{12}]$ 1.00 gr, 0.47 mmol		CuCN 0.168 g, 1.87 mmol	21 d	153	Rühren	Dimethylformamid, 100 mL	Keine Rkt.
g	$K_2[B_{12}Br_{12}]$ 100 mg, 0.06 mmol		TMSCN 4 mL, 32.0 mmol	7 d	118	Rühren	Trimethylsilylcyanid (TMSCN)	Keine Rkt.
h	$[Et_3NH][B_{12}Br_{12}]$ 1.00 gr, 0.77 mmol		xs. TMSCN 4 mL, 32.0 mmol	12 h	RT	Rühren	Trimethylsilylcyanid	Keine Rkt.
i	$[Et_3NH][B_{12}Br_{12}]$ 1 gr, 0.77 mmol		xs. TMSCN 6 mL, 48.0 mmol	7 d	RT	UV-Lampe 1 W	Trimethylsilylcyanid	Keine Rkt.
j	$[Bu_4N][B_{12}H_{12}]$ 684 mg, 0.36 mmol		$(Bu_4N)CN$, 2.91 gr, 10.8 mmol	7 d	RT	UV-Lampe 150 W	Acetonitril, 15 mL	Umsetzung im NMR ^e
k	$K_2[B_{12}Br_{12}]$ 1.00 gr, 0.58 mmol	18-Krone-6, 5.35 gr, 20.2 mmol	KCN 973 mg, 17.3 mmol	4 d	RT	UV-Lampe 150 W	Acetonitril, 10 mL	Umsetzung im NMR ^e
l	$Na_2[B_{12}H_{12}]$ 1.00 gr, 0.58 mmol		NaCN, 5.77 gr, 118 mmol	3 d	RT	UV-Lampe 150 W	Ethanol, 40 mL	Reaktion ^{c, d}
m	$Na_2[B_{12}H_{12}]$ 1.00 gr, 0.58 mmol		NaCN 2.90 gr, 59.0 mmol	3 d	RT	UV-Lampe 150 W	Methanol, 30 mL	Reaktion ^{c, d}
n	$Na_2[B_{12}H_{12}]$ 1.00 gr, 0.58 mmol		NaCN 2.90 gr, 59.0 mmol	3 d	RT	UV-Lampe 150 W	Tetrachlorethan 30 mL	Keine Rkt., Zersetzung ^{b, c}
o	$Na_2[B_{12}H_{12}]$ 1.00 gr, 0.58 mmol		NaCN 2.90 gr, 59.0 mmol	3 d	RT	UV-Lampe 150 W	Acetonitril 30 mL	Reaktion

a = Kein Edukt im ¹¹B-NMR-Spektrum mehr beobachtbar. *b* = Zersetzung des Lösungsmittels, *c* = Bildung von $B(OH)_3/B(OH)_4$; *d* = Produkte nicht definierbar.

6.3.1.1 Reaktionen unter Mikrowellenbestrahlung (a-e)

Die Edukte für die Mikrowellenbestrahlung wurden im Vakuum bei 50 °C für 24 Stunden getrocknet. Unter Stickstoffatmosphäre wurden alle Feststoffe (Mengen aus Tabelle 6.2 entnehmen) und ein Rührfisch in den für die Mikrowelle gehörenden 25 mL Reaktionskolben eingefüllt und mit einem PFTE-Deckel verschlossen. Die trockenen Lösungsmittel waren im Arbeitskreis in Schlenkkolben vorhanden und wurden über Molsieb 4 Å gelagert. Das Lösungsmittel wurde an der Schlenklinie mithilfe einer zuvor mit drei Mal stickstoffgasgespülten Spritze aufgezogen. Der PFTE-Deckel wurde seitlich ein wenig geöffnet und das Lösungsmittel wurde in den Reaktionskolben gespritzt. Beim Einfüllen des Lösungsmittels wurde ein Schlauch mit einem Stickstoffstrom auf den teilweise geöffneten Reaktionskolben, zur Wahrung der Stickstoffatmosphäre, gehalten.

Bei allen Versuchen konnte keine Umsetzung des Eduktes im NMR-Spektrum beobachtet werden.

6.3.1.2 Experiment (f)

In einem zuvor drei Mal ausgeheizten 250 mL Dreihalskolben mit aufgesetzten Rückflusskühler und Rührfisch wurde unter Stickstoffgegenstrom, die bei 50 °C für 24 Stunden im Hochvakuum getrockneten, Feststoffe vorgelegt. Das benötigte Dimethylformamid wurde mit stickstoffgespülten 25 mL-Spritzen und mithilfe eines Septums in den Reaktionskolben gespritzt. Das Ölbad wurde nun langsam auf 180 °C hochgeheizt und das Reaktionsgemisch für 21 Tage bei der Siedetemperatur von Dimethylformamid (153 °C) gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand für eine NMR und ESI-MS-Analyse zugeführt.

Bei dem Versuch konnte keine Umsetzung des Eduktes im NMR-Spektrum beobachtet werden.

6.3.1.3 NMR-Versuch (g)

In ein NMR-Rohr mit J. Young-Verschluss wurde das $K_2[B_{12}I_{12}]$ vorgelegt und mit der vorgegebenen Menge Trimethylsilylcyanid versetzt. Das NMR-Rohr wurde mittels Ölbad auf 118 °C für 7 Tage erhitzt. Das Trimethylsilylcyanid wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in D_2O gelöst und zur NMR-Analyse zugeführt.

Bei dem Versuch konnte keine Umsetzung des Eduktes im NMR-Spektrum beobachtet werden.

6.3.1.4 Reaktionen mit Trimethylsilylcyanid (h, i)

h: In einem 50 mL Reaktionskolben wurde das Edukt mit einem Rührfisch vorgelegt und mittels Eisbadkühlung gekühlt. Danach wurde das Trimethylsilylcyanid langsam zuge tropft und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine ESI-MS-Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen.

i: Nachdem keine Umsetzung beim Experiment **h** beobachtet wurde, wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL Acetonitril und mit weiteren 6 ml Trimethylsilylcyanid versetzt, in ein Quarz-Reagenzglas überführt und für sieben Tage mit UV-Licht bestrahlt. Nun wurde eine Probe aus dem Reaktionsgemisch für ein ESI-MS-Spektrum entnommen.

6.3.1.5 Reaktionen mit $[Bu_4N]_2[B_{12}I_{12}]$ (j)

Die benötigten Feststoffe (Mengen und Edukte aus Tabelle 6.2 entnehmen) wurden gemäß der Versuchstabelle in 10 mL Acetonitril gelöst und in ein Quarz-Reagenzglas überführt. Anhaftungen am Reagenzglas wurden mit 5 mL Acetonitril runtergespült und für sieben Tage unter UV-Bestrahlung gerührt. Der dabei gebildete Feststoff und das Filtrat wurden abfiltriert und der ESI-MS- und NMR-Analyse zugeführt.

^{11}B NMR (128.38 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = -1.3, -17.2, -23.0$.

6.3.1.6 Reaktionen mit 18-Krone-6 (k)

In einem Quarz-Reagenzglas werden alle Feststoffe (Mengen und Edukte aus Tabelle 6.2 entnehmen) vorgelegt und mit der entsprechenden Menge Acetonitril versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für vier Tage unter UV-Lichtbestrahlung gerührt. Der entstandene schwarze Feststoff (Keine Signale im ^{11}B -Spektrum) wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde fünf Mal durch eine drei Mal konditionierte Ionenaustauschersäule (Aceton/Wasser 7:3) gesült und die Lösungsmittel entfernt. Beide Fraktionen wurden nun der MS-ESI- sowie der NMR-Analyse zugeführt.

^{11}B NMR (128.38 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = -9.5, -10.3, -16.9, -18.6$.; ESI-MS (m/z): 287, 303.

6.3.1.7 Reaktionen mit verschiedenen Alkoholen und Tetrachlorethan (l-o)

In einem Quarz-Reagenzglas wurden alle Feststoffe mit einem Rührfisch vorgelegt und mit der entsprechenden Menge des benötigten Lösungsmittels versetzt. Die Reaktionsansätze wurden für drei Tage unter UV-Licht bestrahlt und anschließend das Lösungsmittel entfernt und der ESI-MS- bzw. NMR-Analyse zugeführt.

6.3.1.8 Percyanisierung ausgehend $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ in Wasser (Nr. 1),



Das beschriebene Experiment aus Kapitel 4.2.1 wurde wie folgt durchgeführt:

1.67 gr. (0.97 mmol) $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$, 3.96 gr. (0.06 mol) KCN und ein Magnetrührfisch wurden in einem Quarz-Reagenzglas vorgelegt. Die Feststoffe wurden in 30 mL destilliertem Wasser gelöst und mit einer 1 Watt Niederdruck-Quecksilberdampfampe für eine Woche bei Raumtemperatur bestrahlt. Nachdem eine Probe zur Reaktionskontrolle entnommen wurde, wurde weiter Kaliumcyanid (4.03 gr., 0.06 mol) hinzugegeben. Nach einer weiteren Woche UV-Bestrahlung wurde eine zweite Probe zur Reaktionskontrolle entnommen

und erneut Kaliumcyanid (3.97 gr., 0.06 mol) zugeführt. Anschließend wurde für eine weitere Woche unter UV-Licht Bestrahlung und bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde versucht, die Anionen mittels Triethylamin als Triethylammoniumsalze auszufällen. Da kein Feststoff ausfiel, wurde Silbernitrat als alternatives Fällungsreagenz hinzugegeben. Es ist ein schwarzer Feststoff entstanden, der nach NMR-Untersuchungen, keine Borverbindungen beinhaltete und verworfen wurde. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mehrfach mit Acetonitril extrahiert und das Extrakt am Rotationsverdampfer eingedampft. Der erhaltene blassblaue Feststoff wurde ESI-MS-spektrometrisch untersucht.

ESI-MS [m/z]: 203 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_8(\text{OH})_4]^{2-}$, 208 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_9(\text{OH})_3]^{2-}$, 212 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}(\text{OH})_2]^{2-}$, 216 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{OH})]^{2-}$, 221 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$.

6.3.1.9 Percyanisierung ausgehend $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ (Nr. 2), $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-y}(\text{OH})_y]$ ($y = 0 - 3$)

Das beschriebene Experiment aus Kapitel 4.2.2 wurde wie folgt durchgeführt:

In einem Quarz-Reagenzglas mit Rührfisch wurden $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ (1.00 gr., 0.58 mmol) und Kaliumcyanid (7.52 gr., 115 mmol) vorgelegt und in 70 mL destillierten Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für drei Stunden mit UV-Licht (150 W.) bei Raumtemperatur bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 4 °C gekühlt und 14.4 mL konzentrierte Salzsäure zugegeben. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei 120 °C über Nacht entfernt. Der Rückstand wurde in 40 mL dest. Wasser gelöst und mit Tetrabutylammoniumbromid (0.93 gr., 2.89 mmol) versetzt und für 30 Minuten gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und bei 120 °C über Nacht getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_3CN , 298 K): $\delta = 0.97$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 12H, CH_2CH_3), 1.31-1.44 (m, 8H, CH_2CH_3), 1.56-1.65 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.12-3.03 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CD_3CN , 298 K): $\delta = 13.8$ (s, CH_2CH_3), 20.3 (s, CH_2CH_3), 24.3 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 59.4 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); $^{11}\text{B-NMR}$ (128.83 MHz, CD_3CN , 298 K): $\delta = -18.1$ $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$, -26.4 (s, 1B, $\text{B}_{12}(\text{CN})$), -20.9 (s, 5B, $\text{B}(7-11)(\text{CN})$), -19.1 (s, 5B, $\text{B}(2-6)(\text{CN})$), 4.3 (s, 1B, $\text{B}_{12}\text{-OH}$); ESI-MS (m/z):

203 $[\text{B}_{12}(\text{OH})_4(\text{CN})_8]^{2-}$, 208 $[\text{B}_{12}(\text{OH})_3(\text{CN})_9]^{2-}$, 212 $[\text{B}_{12}(\text{OH})_2(\text{CN})_{10}]^{2-}$,
217 $[\text{B}_{12}(\text{OH})_1(\text{CN})_{11}]^{2-}$, 221 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$.

6.3.1.10 Percyanisierung ausgehend $[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]^{2-}$ (Nr. 3),

$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-x}(\text{OH})_x]$ ($x = 0 - 4$) und $\text{Na}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-x}(\text{I})_x]$
($x = 0 - 2$),

Das beschriebene Experiment aus Kapitel 4.2.3 wurde wie folgt durchgeführt:

Ausgehend vom $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$:

In einem Quarz-Reagenzglas mit Rührfisch wurden $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$ (1.00 gr., 0.59 mmol) und Kaliumcyanid (5.64 gr., 86.6 mmol) vorgelegt und in 30 mL destilliertem Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 Stunden bei Raumtemperatur mit UV-Licht (150 Watt) bestrahlt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit einer Pore 4 Glasfritte abfiltriert ($\text{Na}_2[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12-x}\text{I}_x]$, $x = 0 - 2$). Das Filtrat wurde auf 4 °C gekühlt und mit Tetrabutylammoniumbromid (761 mg, 2.36 mmol) versetzt und für 30 Minuten gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und bei 120 °C über Nacht getrocknet.

Natriumsalz (36 mg):

^{11}B -NMR (192.59 MHz, D_2O , 298 K): $\delta = -18.1$ $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$; IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3628$ (w), 3388 (s), 2238 (vw), 1622 (vs), 1397 (w), 1195 (vs), 1148 (vs), 1116 (vw), 1009 (w), 980 (w), 909 (vw), 861 (vw), 832 (w), 710 (s), 663 (s), 639 (s), 604 (w), 447 (br. vs) cm^{-1} . Raman (1000 Scans, 150 mW): $\tilde{\nu} = 3025$ (73), 2244 (37), 2076 (33) cm^{-1} ; MS ESI neg. (m/z): 127 $\frac{1}{2}$ I_2 , 212 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}(\text{OH})_2]^{2-}$, 217 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}(\text{OH})]^{2-}$, 221 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$, 226 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{Cl}]^{2-}$, 226 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{Cl}_2]^{2-}$, 271 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{I}]^{2-}$, 321 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{I}_2]^{2-}$.

Tetrabutylammoniumsalz (289 mg):

^1H -NMR (600.27 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 0.97$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 12H, CH_2CH_3), 1.31-1.44 (m, 8H, CH_2CH_3), 1.56-1.65 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.03-3.12 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C -NMR (150.95 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 13.8$ (s, CH_2CH_3), 20.3

Experimenteller Teil

(s, CH₂CH₃), 24.3 (s, CH₂CH₂CH₃), 59.4 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃); ¹¹B-NMR (128.83 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = -18.2 [B₁₂(CN)₁₂]²⁻; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3154 (br. w), 2976 (vw), 1655 (s), 1488 (vs), 1365 (vs), 1086 (vs), 1037 (vs), 885 (vs), 862 (vs), 843 (vs), 909 (vw), 795 (vs), 707 (s), 670 (vs), 593 (vs), 443 (vs) cm⁻¹. Raman (1000 Scans, 150 mW): $\tilde{\nu}$ = 3044 (15), 2226 (37), 100 (22) cm⁻¹; MS ESI neg. (m/z): 127 ½ I₂, 208 [B₁₂(CN)₉(OH)₃]²⁻, 212 [B₁₂(CN)₁₀(OH)₂]²⁻, 217 [B₁₂(CN)₁₁(OH)]²⁻, 221 [B₁₂(CN)₁₂]²⁻, 271 [B₁₂(CN)₁₁I]²⁻, 321 [B₁₂(CN)₁₀I₂]²⁻.

Kristalle ausgehend vom Na₂[B₁₂(CN)_{12-x}(I)_x]-Salz (x = 0 - 2):

Eine Spatelspitze der Verbindung Na₂[B₁₂(CN)_{12-x}(I)_x] (x = 0 - 2) wurden in drei Milliliter 1M Kaliumhydroxidlösung gelöst. Die Suspension wurde filtriert und mit Dichlormethan in einem Rollrandglas überschichtet. Nach mehreren Tagen konnten farblose kubische Mischkristalle der Verbindung K₂[B₁₂(CN)₁₂] und K₂[B₁₂(CN)₁₁I] 96/4 erhalten werden.

Kristallstruktur: acmnp0cn_naoh_ch2cl2

Ausgehend vom K₂[B₁₂I₁₂]:

In einem Quarz-Reagenzglas mit Rührfisch wurden K₂[B₁₂I₁₂] (1.00 gr., 0.58 mmol) und Kaliumcyanid (5.64 gr., 86.6 mmol) vorgelegt und in 30 mL destilliertem Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 Stunden bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 4 °C gekühlt und mit Tetrabutylammoniumbromid (761 mg, 2.36 mmol) versetzt und für 30 Minuten gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und bei 120 °C über Nacht getrocknet.

Tetrabutylammoniumsalz (331 mg):

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2967 (vs), 2939 (vs), 2877 (vs), 2482 (vw), 2231 (vw), 2205 (vw), 2166 (vw), 2079 (vw), 1696 (w), 1652 (w), 1487 (s), 1468 (vs), 1283 (w), 1236 (w), 1151 (vs), 1114 (vs), 1065 (s), 1058 (s), 1030 (s), 1007 (w), 990 (w), 925 (s), 882 (vs), 800 (s), 736 (vs), 642 (s), 597 (w), 571 (w), 532 (w) cm⁻¹. Raman (1000 Scans, 150 mW): $\tilde{\nu}$ = 2972 (6), 2940 (7), 2880 (8), 2229 (13), 1469 (15), 1452 (15), 96 (21) cm⁻¹; MS ESI neg. (m/z): 127 ½ I₂, 203 [B₁₂(CN)₈(OH)₄]²⁻, 208 [B₁₂(CN)₉(OH)₃]²⁻, 212 [B₁₂(CN)₁₀(OH)₂]²⁻, 217 [B₁₂(CN)₁₁(OH)]²⁻, 221 [B₁₂(CN)₁₂]²⁻, 271 [B₁₂(CN)₁₁I]²⁻.

6.3.1.11 Percyanisierung ausgehend $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ (Nr. 4)

Das beschriebene Experiment aus Kapitel 4.3.1 wurde wie folgt durchgeführt:

In einem Quarz-Reagenzglas mit Rührfisch wurden $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ (1.13 gr., 0.97 mmol) und Kaliumcyanid (12.53 gr., 190 mmol) vorgelegt und in destilliertem Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für sechs Wochen bei Raumtemperatur mit UV-Licht (1 W.) bestrahlt. Jede Woche wurde zur Kontrolle des Reaktionsansatzes bis zur siebten Woche eine Probe entnommen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Salzsäure versetzt und alle flüchtigen Bestandteile bei 90 °C entfernt. Die Blausäuredämpfe wurden durch mit Wasserstoffperoxid gefüllte Waschflaschen zur Neutralisation geleitet. Der Rückstand wurde in wenig dest. Wasser aufgenommen und mit 0.30 mL (2.13 mmol) Triethylamin gefällt. Der farblose Feststoff wurde bei 120 °C über Nacht getrocknet.

ESI-MS [m/z] gefunden: 221 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}]^{2-}$, 248 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{Br}]^{2-}$, 275 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{Br}_2]^{2-}$, 290 $[\text{B}_{12}\text{Br}_3(\text{CN})_8\text{H}]^{2-}$, 302.0 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_9\text{Br}_3]^{2-}$, 328.9 $[\text{B}_{12}(\text{CN})_8\text{Br}_4]^{2-}$.

IR (32 Scans, Diamant ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3127 (mb), 2986 (w), 2233 (vw), 1473 (s), 1455 (s), 1404 (m), 1396 (m), 1357 (w), 1292 (vw), 1288 (w), 1145 (m), 1111 (s), 1082 (w), 1026 (m), 982 (m), 958 (m), 946 (s), 920 (m), 835 (w), 792 (m), 731 (vw), 635 (m).
Raman (1000 Scans, 80 mW): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2982 (w), 2937 (w), 2878 (vw), 2232 (vs), 1451 (w), 1138 (vw), 1084 (w), 878 (vw), 718 (vw).

6.3.1.12 Percyanisierung ausgehend $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ (Nr. 5)

Das beschriebene Experiment aus Kapitel 4.3.2 wurde wie folgt durchgeführt:

In einem Quarz-Reagenzglas mit Rührfisch wurden $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ (2.00 gr., 1.71 mmol) und Kaliumcyanid (22.3 gr., 343 mmol) vorgelegt und in 90 mL destilliertem Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur mit UV-Licht (150 Watt) bestrahlt. Während der Reaktion bildete sich ein farbloser Niederschlag der abfiltriert wurde. Der Filterkuchen (470 mg) wurde bei 120 °C über Nacht getrocknet und den NMR- und ESI-MS-Analysen zugeführt.

^{11}B -NMR (128.38 MHz, D_2O , 300 K): $\delta = -18.1$ [$\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}$] $^{2-}$; MS ESI neg. (m/z): 221 [$\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}$] $^{2-}$, 248 [$\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{Br}$] $^{2-}$, 275 [$\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{Br}_2$] $^{2-}$, 302 [$\text{B}_{12}(\text{CN})_9\text{Br}_3$] $^{2-}$, 329 [$\text{B}_{12}(\text{CN})_8\text{Br}_4$] $^{2-}$, 355 [$\text{B}_{12}(\text{CN})_7\text{Br}_5$] $^{2-}$.

6.3.1.13 Percyanisierung ausgehend [$\text{B}_{12}\text{Br}_{12}$] $^{2-}$ (Nr. 6)

Das beschriebene Experiment aus Kapitel 4.3.3 wurde wie folgt durchgeführt:

In einem Quarz-Reagenzglas mit Rührfisch wurden $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$ (1.00 gr., 0.86 mmol) und Kaliumcyanid (5.64 gr., 86.6 mmol) vorgelegt und in 40 mL destilliertem Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für drei Tage bei Raumtemperatur mit UV-Licht (150 Watt) bestrahlt. Anschließend wurden 1.11 gr. (3.44 mmol) Tetrabutylammoniumbromid zum Reaktionsgemisch zugegeben und für 30 Minuten gerührt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde abfiltriert und bei 120 °C über Nacht getrocknet.

^{11}B -NMR (192.59 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = -18.1$ [$\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}$] $^{2-}$; IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2968$ (vs), 2937 (s), 2879 (vs), 2235 (w), 1984 (vw), 1653 (vw), 1559 (vw), 1469 (vs), 1384 (vs), 1318 (vw), 1245 (w), 1146 (w), 1112 (vs), 1064 (w), 1037 (w), 981 (s), 948 (s), 925 (s), 881 (s), 796 (w), 738 (s), 633 (w), 580 (s), 568 (s), 528 (w) cm^{-1} . Raman (1000 Scans, 150 mW): $\tilde{\nu} = 2974$ (3), 2938 (4), 2878 (4), 2231 (11), 1456 (5), 1318 (5), 1276 (5), 1153 (5), 1110 (5), 1064 (5), 881 (5), 399 (7), 342 (8), 223 (8), 193 (8), 93 (13) cm^{-1} ; ESI-MS neg. (m/z): 221 [$\text{B}_{12}(\text{CN})_{12}$] $^{2-}$, 248 [$\text{B}_{12}(\text{CN})_{11}\text{Br}$] $^{2-}$, 275 [$\text{B}_{12}(\text{CN})_{10}\text{Br}_2$] $^{2-}$, 302 [$\text{B}_{12}(\text{CN})_9\text{Br}_3$] $^{2-}$, 329 [$\text{B}_{12}(\text{CN})_8\text{Br}_4$] $^{2-}$, 355 [$\text{B}_{12}(\text{CN})_7\text{Br}_5$] $^{2-}$.

6.3.2 Kontrollversuche ohne Cyanid

6.3.2.1 Kontrollversuche ohne Cyanid ausgehend $[B_{12}I_{12}]^{2-}$

Das beschriebene Experiment aus Kapitel 4.4.1 wurde wie folgt durchgeführt:

Es wurden drei Stammlösungen mit jeweils 500 mg (0.29 mmol) $K_2[B_{12}I_{12}]$ in 20 mL dest. Wasser in einem Quarz-Reagenzglas vorgelegt. Für den Versuch bei pH 1 wurden zwei Tropfen konz. H_2SO_4 zur Stammlösung zugegeben. Für den Versuch im alkalischen Milieu (pH 14) wurde ein Pellet 200 mg KOH (85 %, 3 mmol) zur Stammlösung zugefügt. Alle drei Versuchsansätze wurden bei Raumtemperatur für 18 Stunden unter starkem rühren mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand den Analysen zugeführt.

pH 1:

^{11}B -NMR (192.59 MHz, D_2O , 300 K): $\delta = 19.1 B(OH)_3$, -0.3, -1.4, -2.6, -2.8, -3.4, -4.4, -4.8, -5.9, -7.5, -8.9, -11.4, -12.9, -13.0, -15.1, -16.1 $[B_{12}I_{12}]^{2-}$, -16.8, -17.6, -18.5, -20.1, -21.8, -23.9, -25.2, -26.7, -37.0; ESI-MS (neg.) m/z: 552 $[B_{12}I_7(OH)_5]^{2-}$, 606 $[B_{12}I_8(OH)_4]^{2-}$, 661 $[B_{12}I_9(OH)_3]^{2-}$, 716 $[B_{12}I_{10}(OH)_2]^{2-}$, 771 $[B_{12}I_{11}(OH)]^{2-}$, 826 $[B_{12}I_{12}]^{2-}$.

pH 7:

^{11}B -NMR (192.59 MHz, D_2O , 300 K): $\delta = 19.1 B(OH)_3$, 0.6, -0.6, -1.4, -1.6, -3.8, -3.9, -4.6, -5.1, -6.7, -8.2, -11.0, -12.1, -12.8, -13.4, -14.0 -14.6, -15.5, -16.1 $[B_{12}I_{12}]^{2-}$, -16.6, -17.0, -17.8, -19.2, -20.9, -22.1, -23.2, -24.3, -25.7, -30.9, -33.8; ESI-MS (neg.) m/z: 552 $[B_{12}I_7(OH)_5]^{2-}$, 606 $[B_{12}I_8(OH)_4]^{2-}$, 661 $[B_{12}I_9(OH)_3]^{2-}$, 716 $[B_{12}I_{10}(OH)_2]^{2-}$, 771 $[B_{12}I_{11}(OH)]^{2-}$, 826 $[B_{12}I_{12}]^{2-}$.

pH 14:

^{11}B -NMR (192.59 MHz, D_2O , 300 K): $\delta = 1.9 B(OH)_4^-$, -10.9, -11.7, -12.7, -14.9, -15.61, -16.1 $[B_{12}I_{12}]^{2-}$, -17.8, -30.3, -32.4.

6.3.2.2 Kontrollversuche ohne Cyanid ausgehend $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$

Das beschriebene Experiment aus Kapitel 4.4.2 wurde wie folgt durchgeführt:

Es wurden drei Stammlösungen mit jeweils 250 mg (0.21 mmol) $K_2[B_{12}Br_{12}]$ in 20 mL dest. Wasser in einem Quarz-Reagenzglas vorgelegt. Für den Versuch bei pH 1 wurden

Experimenteller Teil

zwei Tropfen konz. H_2SO_4 zur Stammlösung zugegeben. Für den Versuch im alkalischen Milieu (pH 14) wurde ein Pellet 200 mg KOH (85 %, 3 mmol) zur Stammlösung zugefügt. Alle drei Versuchsansätze wurden bei Raumtemperatur für 18 Stunden unter starkem rühren mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand den Analysen zugeführt.

pH 1:

^{11}B -NMR (192.59 MHz, D_2O , 300 K): $\delta = 19.4$ $\text{B}(\text{OH})_3$, -13.1 $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^2$, -15.4 , -16.5 , -18.1 , -34.3 .

pH 7:

^{11}B -NMR (192.59 MHz, D_2O , 300 K): $\delta = 19.4$ $\text{B}(\text{OH})_3$, -13.1 $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^2$, -14.6 , -16.3 , -34.3 ; ESI-MS (neg.) m/z: 400, 431, 432, 462, 464, 495, 513, 544 $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$, 545 $\text{H}[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^-$.

pH 14:

^{11}B -NMR (192.59 MHz, D_2O , 300 K): $\delta = 2.3$ $\text{B}(\text{OH})_4^-$, -12.9 , -14.1 , -14.5 , -16.2 , -17.9 , -32.1 , -34.9 .

A Anhang

Kristallstrukturen



Tabelle A.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung [(Et₃Si)S(H)Me][Me₃NB₁₂Cl₁₁] · ½ C₆F₂H₄ (89).

Dateiname	Acvm56	
Summenformel	C ₁₃ H ₃₀ B ₁₂ Cl ₁₁ FNSSi	
Molmasse	799.20	
Temperatur	150(1)	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pccn	
Zelldimension	a = 3032.34 (15) pm	α = 90°
	b = 1582.33 (8) pm	β = 90°
	c = 1423.65 (7) pm	γ = 90°
Zellvolumen	6830.9 (6) Å ³	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.554 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.009 mm ⁻¹	
F(000)	3208.0	
Kristallgröße	0.12 × 0.05 × 0.04 mm	
Gemessener 2θ-Bereich	4.694 bis 51.992°	
Indexbereich	-33 ≤ h ≤ 37, -13 ≤ k ≤ 19, -	
	17 ≤ l ≤ 16	
Anzahl der gemessenen Reflexe	19210	
Unabhängige Reflexe	6696 [R _{int} = 0.0431, R _{sigma} = 0.0446]	
Daten / Restraints/ Parameter	6696/66/434	
Goodnes-of-fit an F ²	1.053	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.459, wR ₂ = 0.1146	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0628, wR ₂ = 0.1233	
Größte Diff. zwischen Maximum und Minimum	1.63/-1.08 Å ⁻³	

Anhang

Tabelle A.2: Fraktionale Atomkoordinaten der Verbindung [(Et₃Si)S(H)Me][Me₃NB₁₂Cl₁₁] · ½ C₆F₂H₄ (**96**).

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl10	3887.5(3)	5631.5(5)	9798.7(5)	31.42(19)
Cl7	3374.2(2)	3428.1(5)	6626.2(5)	28.23(18)
Cl3	4160.0(3)	4395.4(5)	5133.1(5)	30.12(19)
Cl5	4685.5(3)	6642.9(5)	8442.7(6)	31.9(2)
Cl9	4875.1(3)	4479.0(5)	8978.5(6)	34.4(2)
Cl6	3499.4(3)	6961.4(5)	7943.1(7)	37.0(2)
Cl12	3803.8(3)	3404.4(5)	8991.8(5)	33.6(2)
Cl2	3154.1(3)	5534.6(6)	5954.3(6)	35.8(2)
Cl4	5115.1(2)	5126.7(6)	6639.5(6)	34.0(2)
Cl8	4563.9(2)	3165.5(5)	7011.6(6)	29.07(19)
Cl11	2962.7(2)	4979.0(5)	8344.3(6)	35.7(2)
Si1	6781.7(3)	5740.9(6)	7415.2(7)	37.3(2)
S1	6098.1(3)	6366.0(5)	7473.5(6)	30.3(2)
N1	4253.0(9)	6640.1(16)	5955.0(18)	29.2(6)
B7	3711.8(10)	4272(2)	7052(2)	18.5(6)
C8	6976.2(11)	5588(2)	8616(3)	39.2(9)
B3	4101.4(10)	4794(2)	6303(2)	19.3(7)
B11	3510.7(10)	5016(2)	7886(2)	22.1(7)
C9	7077.7(13)	6400(3)	9168(3)	48.0(10)
B10	3958.6(11)	5328(2)	8600(2)	21.8(7)
C10	5855.4(11)	6065(2)	8587(2)	40.0(9)
F1	2732.0(18)	8203(4)	7147(4)	86.1(18)
B5	4353.0(11)	5850(2)	7880(2)	21.0(7)
C2	4506.6(18)	6351(3)	5113(3)	72.4(15)
B1	4147.1(11)	5883(2)	6674(2)	21.6(7)
B4	4554.6(10)	5120(2)	7027(2)	20.6(7)
B2	3618.1(11)	5334(2)	6704(2)	21.9(7)
B12	3919.1(11)	4261(2)	8214(2)	20.7(7)
C5	6956.7(15)	6632(3)	5727(3)	42.8(14)
C1	3844.7(16)	7023(3)	5559(4)	80.1(17)
B9	4439.4(10)	4782(2)	8209(2)	21.1(7)
C3	4501(2)	7331(3)	6399(3)	91(2)
C6	6660.1(15)	4756(3)	6801(3)	52.7(11)
B8	4286.2(10)	4140(2)	7244(2)	18.9(7)
B6	3777.2(11)	6003(2)	7663(2)	21.5(7)
C7	6296.5(15)	4232(3)	7227(4)	67.2(14)

Anhang

C4	7088.0(13)	6577(3)	6756(3)	33.2(12)
C13	2628(2)	7865(4)	4663(5)	43(2)
C11	2628(2)	7861(4)	6329(5)	29.5(17)
C12	2756(3)	8228(5)	5494(7)	36.9(18)
C4B	6911(8)	6109(16)	6182(16)	27(7)
C5B	7149(11)	6910(20)	6340(30)	44(9)
F3	2500	7500	7382(11)	118(6)
C16	2757(6)	8095(12)	5034(14)	40(5)
C14	2500	7500	6433(13)	20(5)
C15	2747(6)	8071(11)	5980(13)	36(5)
C17	2500	7500	4555(17)	38(6)
F4	2971(6)	8447(12)	6584(17)	83(6)

Tabelle A.3: Atomkoordinaten anhand der Kristallstruktur quantenchemisch optimierte Struktur für das Kation $[(\text{Et}_3\text{Si})\text{S}(\text{H})\text{Me}]^+$ (PBE0/def2-TZVPP, C_1).

Atom	x	y	z
Si	0.425533000000	0.002698000000	-0.472960000000
S	-0.647319000000	-0.080660000000	1.591494000000
C	-0.654708000000	1.056253000000	-1.564873000000
H	-1.631628000000	0.577074000000	-1.682898000000
H	-0.190976000000	0.983426000000	-2.557883000000
C	-0.802058000000	2.524002000000	-1.168923000000
H	-1.421697000000	3.058824000000	-1.889255000000
H	-1.274566000000	2.646831000000	-0.190490000000
H	0.162289000000	3.032194000000	-1.130907000000
C	-2.429164000000	-0.007539000000	1.293645000000
H	-2.675201000000	0.759959000000	0.565595000000
H	-2.723178000000	-0.989610000000	0.929391000000
H	-2.912592000000	0.184934000000	2.249190000000
C	2.900498000000	-0.002412000000	1.022517000000
H	2.402936000000	-0.139982000000	1.985421000000
H	3.157577000000	-0.991717000000	0.642142000000
H	3.835333000000	0.523363000000	1.218041000000
C	0.528799000000	-1.793668000000	-0.945380000000
H	1.170332000000	-2.306532000000	-0.222528000000
H	1.095952000000	-1.797591000000	-1.885876000000
C	-0.786655000000	-2.548527000000	-1.129027000000
H	-1.452517000000	-2.052826000000	-1.837426000000
H	-0.602562000000	-3.554057000000	-1.508062000000
H	-1.323123000000	-2.665322000000	-0.184281000000
C	2.040951000000	0.782046000000	0.031406000000
H	1.848621000000	1.796194000000	0.396484000000
H	2.588718000000	0.922316000000	-0.910078000000

H -0.440056000000 1.204375000000 1.934759000000

[(ⁱPr₃Si)S(H)Me][Me₃NB₁₂Cl₁₁] · ½ C₆F₂H₄ (90)

Tabelle A.4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung [(ⁱPr₃Si)S(H)Me][Me₃NB₁₂Cl₁₁].

Dateiname	acvm61		
Summenformel	C ₁₆ H ₃₆ B ₁₂ Cl ₁₁ NSSiF		
Molmasse	840.27		
Temperatur	150 (1)		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	Pccn		
Zelldimension	a = 3245.88 (16) pm	α = 90°	
	b = 1608.32 (5) pm	β = 90°	
	c = 1438.06 (9) pm	γ = 90°	
Zellvolumen	7507.3 (6) Å ³		
Z	8		
Berechnete Dichte	1.488 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	0.922 mm ⁻¹		
F(000)	3392.0		
Kristallgröße	0.15 x 0.04 x 0.03 mm		
Gemessener 2θ-Bereich	4.002 to 51.998°		
Indexbereich	-30 ≤ h ≤ 40, -12 ≤ k ≤ 19, -17		
	≤ l ≤ 17		
Anzahl der gemessenen Reflexe	27268		
Unabhängige Reflexe	7365 [R _{int} = 0.0384, R _{sigma} = 0.0388]		
Daten / Restraints/ Parameter	7365/102/589		
Goodnes-of-fit an F ²	1.087		
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0705, wR ₂ = 0.1720		
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0952, wR ₂ = 0.1826		
Größte Diff. zwischen Maximum und Minimum	1.05/-0.62 Å ⁻³		

Tabelle A.5: Fraktionale Atomkoordinaten der Verbindung [(ⁱPr₃Si)S(H)Me][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (90).

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl7A	6022.0(14)	4359.5(18)	9806(3)	44.7(9)
Cl2A	5234.8(14)	3396(3)	8523(4)	46.5(8)
Cl9A	6530.6(16)	6387(3)	6581(4)	45.1(9)
Cl10	5430.7(12)	6772.4(17)	6978(2)	42.8(8)
Cl3A	6325(2)	2950(3)	8036(3)	52.3(10)

Anhang

Cl5A	5752.6(13)	5493(4)	5157(3)	51.1(9)
Cl6A	4856.1(14)	4926(3)	6741(2)	52.6(9)
Cl12	6160.1(19)	6506(2)	8912(3)	54.9(11)
Cl11	5122.8(18)	5573(2)	8995(4)	53.6(10)
Si1	6698.0(5)	5761.4(9)	2420.3(10)	47.0(4)
Cl8A	6890(2)	4849(4)	8304(5)	60.3(11)
Cl4A	6673.6(11)	4261(3)	5967(3)	58.5(9)
S1A	6055.9(10)	6475.6(14)	2370.2(15)	51.8(9)
N1	5610.5(15)	3299(3)	6041(3)	53.8(12)
B2	5565.2(15)	4120(3)	7923(4)	32.9(11)
B5	5814.8(16)	5094(3)	6330(3)	34.7(11)
B4	6252.5(17)	4511(3)	6707(4)	39.0(12)
B10	5678.4(17)	5780(3)	7249(3)	34.1(11)
B1	5740.3(16)	4040(3)	6724(4)	35.9(11)
B6	5390.2(16)	4849(3)	7078(4)	35.0(11)
C16	7330.9(18)	2286(4)	4173(5)	66.2(16)
B7	5954.7(17)	4609(3)	8599(3)	34.2(11)
B9	6203.1(17)	5575(3)	7016(4)	36.9(12)
B3	6093.7(16)	3904(3)	7700(4)	37.5(12)
B12	6024.7(18)	5634(3)	8178(3)	37.7(12)
B11	5524.1(17)	5190(3)	8222(4)	36.3(12)
B8	6377.7(17)	4841(3)	7864(4)	38.8(12)
C15	7139(2)	2056(4)	4945(6)	73.3(19)
C8A	6931(3)	6564(5)	3206(5)	54(2)
C13	6214(2)	4300(4)	2432(6)	84(2)
C5A	6870.5(19)	5682(4)	1206(4)	36.4(15)
C11A	6497(2)	4802(4)	3032(5)	46.2(19)
C12	6878(2)	4258(4)	3378(5)	79(2)
C7	7243(2)	5094(4)	1103(6)	78(2)
C6A	6958(3)	6506(5)	759(5)	49.1(19)
F1	7158(3)	2067(4)	6599(5)	204(4)
C10A	6774(4)	6585(6)	4189(6)	68(3)
C14	7307(3)	2275(4)	5771(5)	90(3)
C1B	5134(6)	3253(15)	5940(20)	108(9)
C2B	5676(9)	2450(12)	6467(19)	95(8)
C3B	5853(9)	3276(17)	5153(17)	110(9)
C1A	5388(7)	2657(11)	6496(12)	111(7)
C2A	5994(5)	2848(10)	5682(15)	114(6)
C3A	5392(6)	3605(8)	5201(10)	99(6)
Cl6B	4908(8)	5000(20)	6730(20)	131(12)
Cl7B	6108(9)	4189(19)	9714(16)	114(8)

Anhang

C13B	6342(9)	2852(16)	7840(20)	116(10)
C11	6293(11)	6320(20)	8920(20)	103(9)
C18B	6911(9)	4599(18)	8080(20)	79(8)
C12	5234(9)	5480(17)	9070(20)	89(8)
C13	5553(8)	6734(14)	7070(18)	113(9)
C19B	6587(8)	6179(16)	6418(17)	59(5)
C14B	6627(8)	4001(16)	5816(18)	111(8)
C15B	5735(8)	5255(18)	5156(14)	84(8)
C12B	5246(9)	3313(17)	8370(20)	102(10)
C5B	7194(13)	5720(20)	1460(30)	107(12)
C11B	6624(9)	4599(11)	2580(20)	76(8)
C9	7414(3)	6404(6)	3206(8)	120(3)
S1B	6286(4)	6690(5)	2249(6)	80(3)
C4	5842(2)	6233(5)	1264(5)	80(2)
C6B	7195(13)	6720(20)	1050(30)	100(11)
C8B	7089(9)	6170(20)	3289(18)	77(8)
C10B	6987(14)	6360(30)	4150(30)	106(14)

Tabelle A.6: Atomkoordinaten anhand dem Einkristall quantenchemisch optimierte Struktur für das Kation $[(\text{Pr}_3\text{Si})\text{S}(\text{H})\text{Me}]^+$ (PBE0/def2-TZVPP, C_1).

Atom	x	y	z
Si	0.153427000000	-0.001150000000	-0.019808000000
C	0.519918000000	1.809858000000	-0.363642000000
H	0.475111000000	1.900853000000	-1.456681000000
C	-0.744877000000	-1.942762000000	1.853894000000
H	-1.495322000000	-2.285258000000	1.135576000000
H	0.139875000000	-2.568449000000	1.720644000000
H	-1.137389000000	-2.149457000000	2.852119000000
C	1.235058000000	-1.257340000000	-0.912227000000
H	0.662015000000	-2.194340000000	-0.908574000000
C	-0.408550000000	-0.457770000000	1.715311000000
H	-1.319492000000	0.126805000000	1.897437000000
C	0.615691000000	-0.022774000000	2.772120000000
H	1.577613000000	-0.522156000000	2.642706000000
H	0.791623000000	1.053473000000	2.764107000000
H	0.247725000000	-0.284774000000	3.766834000000
C	2.537270000000	-1.526086000000	-0.147439000000
H	3.165333000000	-0.635974000000	-0.081917000000
H	2.362520000000	-1.889559000000	0.866151000000
H	3.116131000000	-2.290214000000	-0.671389000000
C	1.519609000000	-0.867358000000	-2.363679000000

Anhang

H	0.61370000000	-0.71725400000	-2.95725600000
H	2.10553400000	0.05211900000	-2.42338600000
H	2.09887800000	-1.65206300000	-2.85529300000
C	-0.52143600000	2.75474600000	0.23623700000
H	-1.53048100000	2.56962500000	-0.14191800000
H	-0.55452700000	2.68769700000	1.32586100000
H	-0.27778800000	3.78920000000	-0.01618800000
C	1.93823700000	2.20197100000	0.06765000000
H	2.08143500000	2.11371400000	1.14598100000
H	2.70559900000	1.60203100000	-0.42333100000
H	2.12407800000	3.24527300000	-0.19771900000
S	-1.77581800000	-0.25212700000	-1.33191100000
C	-3.24630900000	-0.06908700000	-0.29726600000
H	-3.15772900000	-0.64171200000	0.62127100000
H	-3.34479300000	0.99214300000	-0.07896000000
H	-4.10078400000	-0.39743300000	-0.88556900000
H	-1.75142600000	-1.59454900000	-1.41834700000

[(Me₃Si)₂SMe][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (96)

Tabelle A.7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung [(Me₃Si)₂SMe][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (96).

Dateiname	Acvm74kl	
Summenformel	C ₁₀ H ₃₀ B ₁₂ Cl ₁₁ NSSi ₂	
Molmasse	772.26	
Temperatur	149.8 (10)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimension	a = 2702.10 (11) pm b = 986.13 (5) pm c = 2606.42 (15) pm	α = 90° β = 92.903 (4)° γ = 90°
Zellvolumen	6936.2 (6) Å ³	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.479 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.020 mm ⁻¹	
F(000)	3104.0	
Kristallgröße	0.17 x 0.16 x 0.12 mm	
Gemessener 2θ-Bereich	5.354 to 51.992°	
Indexbereich	-32 ≤ h ≤ 33, -12 ≤ k ≤ 11, - 33 ≤ l ≤ 33	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30520	
Unabhängige Reflexe	6794 [R _{int} = 0.0550, R _{sigma} = 0.0405]	

Anhang

Daten / Restraints/ Parameter	7559/0/353
Goodnes-of-fit an F^2	1.017
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0769$, $wR_2 = 0.1867$
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1057$, $wR_2 = 0.2030$
Größte Diff. zwischen Maximum und Minimum	$1.00/-0.55 \text{ \AA}^{-3}$

Tabelle A8: Fraktionale Atomkoordinaten der Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (**96**).

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl11	1855.7(5)	3329.8(13)	2210.9(6)	50.5(4)
Cl3	777.1(6)	8420.1(15)	690.3(6)	62.5(5)
Cl5	2630.0(4)	5815.9(14)	1689.6(6)	49.8(4)
Cl10	2017.1(6)	3503.7(13)	833.1(6)	55.0(4)
Cl6	1770.8(6)	6651.8(16)	2720.2(5)	58.3(4)
Cl4	2032.2(6)	6981.8(15)	436.5(6)	57.8(4)
Cl9	907.8(7)	5107.7(17)	227.0(6)	68.5(5)
Cl12	812.4(6)	2749.5(15)	1300.8(8)	67.9(5)
Cl2	652.2(7)	8351(2)	2075.5(7)	78.4(6)
Cl8	74.3(5)	5801(2)	1232.1(8)	77.1(6)
S1	1106.6(6)	-352(2)	3657.3(7)	66.2(5)
Cl7	657.4(6)	4852(2)	2465.6(8)	81.4(6)
Si2	1342.9(7)	-1331(2)	4402.3(8)	68.4(5)
Si1	716.4(7)	1648(2)	3744.3(8)	73.1(6)
B5	1971.6(19)	5962(5)	1578(2)	31.4(11)
N1	1878.1(19)	8980(4)	1610.7(19)	49.6(12)
B4	1687(2)	6507(5)	973(2)	36.6(12)
B3	1096(2)	7197(6)	1095(2)	40.3(13)
B10	1670(2)	4752(5)	1158(2)	36.8(12)
B1	1625(2)	7536(5)	1540(2)	35.6(12)
B6	1559(2)	6358(6)	2066(2)	36.7(12)
B11	1593(2)	4673(5)	1826(2)	36.4(12)
B2	1023(2)	7136(7)	1766(2)	43.7(14)
B9	1139(2)	5520(6)	861(2)	43.6(14)
B7	1013(2)	5389(7)	1946(2)	43.7(14)
B12	1083(2)	4387(6)	1384(3)	44.1(14)
B8	731(2)	5889(7)	1352(3)	48.5(16)
C4	327(3)	1612(10)	4295(3)	93(3)
C11	612(3)	-1476(10)	3434(3)	92(3)
C7	790(3)	-1651(8)	4765(3)	80(2)
C1	1914(4)	9456(8)	2143(3)	90(3)

Anhang

C3	2413(3)	8990(8)	1470(5)	113(4)
C8	1782(3)	-135(9)	4715(3)	89(3)
C2	1625(4)	10017(7)	1292(4)	106(4)
C9	1661(4)	-2895(10)	4181(4)	115(4)
C5	371(4)	1782(10)	3131(3)	96(3)
C6	1243(4)	2921(12)	3809(5)	141(5)

Tabelle A.9: Atomkoordinaten anhand der Kristallstruktur quantenchemisch optimierte Struktur für das Kation $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SMe}]^+$ (PBE0/def2-TZVPP, C_1).

Atom	x	y	z
S	-0.000665000000	0.709214000000	-0.721604000000
Si	-1.899911000000	-0.272012000000	0.041443000000
Si	1.902164000000	-0.264196000000	0.040647000000
C	1.706042000000	-0.696023000000	1.835168000000
H	1.452527000000	0.169094000000	2.450091000000
H	2.664290000000	-1.080584000000	2.198089000000
H	0.960982000000	-1.475909000000	1.997534000000
C	-0.026482000000	2.347041000000	0.053341000000
H	-0.956325000000	2.833316000000	-0.235252000000
H	0.809522000000	2.914360000000	-0.349003000000
H	0.043359000000	2.276266000000	1.135948000000
C	-2.055162000000	0.085867000000	1.855666000000
H	-1.236740000000	-0.331419000000	2.442531000000
H	-2.982522000000	-0.375222000000	2.209929000000
H	-2.130708000000	1.154180000000	2.064451000000
C	-1.678314000000	-2.067349000000	-0.368641000000
H	-1.436143000000	-2.222602000000	-1.421374000000
H	-2.626041000000	-2.578397000000	-0.173965000000
H	-0.917704000000	-2.549893000000	0.246486000000
C	-3.198432000000	0.566035000000	-0.984220000000
H	-3.246615000000	1.641766000000	-0.806503000000
H	-4.174867000000	0.150924000000	-0.716731000000
H	-3.044213000000	0.395968000000	-2.050787000000
C	3.167675000000	1.059430000000	-0.260799000000
H	3.167238000000	1.402328000000	-1.296897000000
H	4.155007000000	0.633270000000	-0.057613000000
H	3.047098000000	1.919938000000	0.398817000000
C	2.083915000000	-1.728249000000	-1.081687000000
H	1.283079000000	-2.458328000000	-0.960445000000
H	3.025074000000	-2.231979000000	-0.841951000000
H	2.127362000000	-1.428089000000	-2.129921000000

$[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{SMe}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (88)

Tabelle A.10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung [(Et₃Si)₂SMe][Me₃NB₁₂Cl₁₁].

Dateiname	Acvm99.2.2		
Summenformel	C ₁₆ H ₄₂ B ₁₂ Cl ₁₁ NSSi ₂		
Molmasse	856.41		
Temperatur	150.1 (2)		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /c		
Zelldimension	a = 1246.42 (7) pm	α = 90°	
	b = 1613.08 (9) pm	β = 101.876 (5)°	
	c = 1990.33 (10)pm	γ = 90°	
Zellvolumen	3916.1(4) Å ³		
Z	4		
Berechnete Dichte	1.453 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	0.911 mm ⁻¹		
F(000)	1744.0		
Kristallgröße	0.35 x 0.22 x 0.21 mm		
Gemessener 2θ-Bereich	4.78 to 59.14°		
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 17, -22 ≤ k ≤ 13, -		
	26 ≤ l ≤ 26		
Anzahl der gemessenen Reflexe	21300		
Unabhängige Reflexe	7700 [R _{int} = 0.0274, R _{sigma} = 0.0355]		
Daten / Restraints/ Parameter	7700/0/398		
Goodnes-of-fit an F ²	1.034		
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0366, wR ₂ = 0.0827		
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0518, wR ₂ = 0.0883		
Größe Diff. zwischen Maximum und Minimum	1.98/-0.87 Å ⁻³		

Tabelle A11: Fraktionale Atomkoordinaten der Verbindung

[(Et₃Si)₂SMe][Me₃NB₁₂Cl₁₁].

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl2	5516.8(5)	6651.9(4)	2625.8(3)	21.22(13)
Cl8	2948.2(5)	7222.0(4)	1543.7(3)	25.33(14)
Cl6	5076.3(5)	6325.5(4)	4382.9(3)	23.10(14)
Cl7	3756.5(5)	7955.0(4)	3342.9(3)	26.02(14)
Cl5	3020.1(5)	4568.0(4)	4315.0(3)	27.69(15)
Cl4	2131.9(5)	3884.3(4)	2509.1(3)	27.82(15)
S1	2487.0(5)	2337.8(4)	5046.3(3)	21.31(14)
Cl3	3814.7(5)	5100.2(4)	1477.2(3)	25.42(15)
Cl10	531.2(5)	5242.6(5)	3238.4(3)	30.74(16)
Cl9	984.9(5)	5577.3(4)	1487.7(3)	29.72(16)
Cl12	914.3(5)	7348.1(4)	2623.8(3)	32.18(16)

Anhang

Cl11	2276.6(5)	6718.3(5)	4389.4(3)	31.06(16)
Si1	2661.3(6)	1204.2(5)	4427.5(4)	25.42(17)
Si2	740.4(6)	2691.5(5)	5044.1(4)	29.52(18)
N1	5071.6(16)	4511.3(12)	3239.1(10)	18.5(4)
C1	5984(2)	4701.8(18)	2880.4(14)	30.2(6)
B2	4266(2)	6225.6(16)	2792.8(12)	14.4(5)
C10	3091(2)	2025.7(18)	5922.1(13)	31.9(6)
B6	4052(2)	6066.8(17)	3642.7(13)	16.5(5)
B1	4103(2)	5178.5(17)	3097.6(13)	16.2(5)
C8	2037(2)	290.8(17)	4766.8(15)	33.6(7)
B3	3435(2)	5494.9(17)	2240.8(13)	17.1(6)
C4	4175(2)	1107.5(19)	4578.6(16)	35.3(7)
C2	4660(2)	3665.2(17)	2997.9(17)	38.1(7)
B5	3073(2)	5243.6(18)	3610.5(13)	18.3(6)
B10	1812(2)	5590.3(18)	3084.0(14)	20.2(6)
C3	5605(2)	4424(2)	3988.6(13)	38.2(7)
B8	3000(2)	6553.5(17)	2264.3(13)	17.0(6)
B9	2035(2)	5747.2(18)	2235.9(13)	18.9(6)
C13	928(2)	3410(2)	5786.9(15)	37.0(7)
C5	4782(3)	1857(2)	4381.8(17)	42.4(8)
B4	2675(2)	4899.3(17)	2739.9(13)	17.6(6)
B7	3380(2)	6899.9(17)	3130.4(13)	17.2(6)
C15	-92(3)	1788(2)	5163.7(16)	39.2(7)
C6	1992(3)	1516(2)	3542.4(13)	39.0(7)
C11	295(3)	3193(2)	4180.9(15)	39.7(7)
B11	2650(2)	6304.5(19)	3637.6(13)	19.7(6)
B12	2000(2)	6610.7(18)	2787.2(14)	20.2(6)
C12	-714(3)	3713(2)	4137.9(17)	46.2(8)
C9	2610(3)	-527(2)	4666(2)	52.6(9)
C7	2050(3)	825(3)	3022.4(16)	55.6(10)
C16	67(3)	1467(2)	5887.6(18)	56.1(10)
C14	1703(3)	4132(2)	5774.7(17)	41.8(8)

Tabelle A12: Atomkoordinaten in der Gasphase quantenchemisch optimierte Struktur für das Kation $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{SMe}]^+$ (PBE0/def2-TZVPP, C_1).

Atom	x	y	z
------	---	---	---

Anhang

Si	-1.960878000000	0.301469000000	-0.123502000000
S	-0.127528000000	-1.033098000000	-0.382766000000
Si	1.839005000000	-0.028591000000	0.170640000000
C	-0.311629000000	-2.298703000000	0.904002000000
H	-0.221994000000	-1.867762000000	1.897865000000
H	0.462568000000	-3.044736000000	0.739686000000
H	-1.287547000000	-2.762165000000	0.782404000000
C	-2.317768000000	0.393916000000	1.708493000000
H	-2.409014000000	-0.616488000000	2.117736000000
H	-1.468299000000	0.857156000000	2.218676000000
C	-3.727445000000	-1.956595000000	-0.649152000000
H	-2.943760000000	-2.702760000000	-0.795534000000
C	-3.280406000000	-0.572847000000	-1.113208000000
H	-4.133123000000	0.119245000000	-1.098033000000
H	-2.958045000000	-0.606400000000	-2.158045000000
C	-1.484358000000	1.940113000000	-0.882734000000
H	-2.279600000000	2.632289000000	-0.578580000000
H	-0.582812000000	2.317527000000	-0.390403000000
C	3.654774000000	1.527359000000	-1.374339000000
H	3.855539000000	2.209640000000	-0.547299000000
C	-3.601041000000	1.181765000000	1.996601000000
H	-4.473860000000	0.721462000000	1.529871000000
C	3.168536000000	-2.382780000000	-0.851303000000
H	2.235098000000	-2.863572000000	-1.152555000000
C	2.217783000000	0.995163000000	-1.346094000000
H	2.038279000000	0.370653000000	-2.227226000000
H	1.510400000000	1.825977000000	-1.414686000000
C	2.863285000000	1.404452000000	2.421285000000
H	3.405216000000	2.100338000000	1.779698000000
C	2.988354000000	-1.487933000000	0.372842000000
H	3.952196000000	-1.045423000000	0.654758000000
H	2.685456000000	-2.071127000000	1.248179000000
C	-1.335429000000	1.965450000000	-2.403119000000

Anhang

H	-0.569991000000	1.271514000000	-2.756480000000
C	1.568719000000	0.908867000000	1.767545000000
H	0.900024000000	1.753186000000	1.573152000000
H	1.036671000000	0.205934000000	2.466555000000
H	-3.537723000000	2.211050000000	1.638906000000
H	-3.792361000000	1.223884000000	3.069573000000
H	-4.013603000000	-1.967281000000	0.404678000000
H	-4.592268000000	-2.295481000000	-1.220775000000
H	-1.057290000000	2.961721000000	-2.749745000000
H	-2.269137000000	1.699876000000	-2.900271000000
H	3.839003000000	2.076735000000	-2.298372000000
H	4.389312000000	0.721551000000	-1.324695000000
H	2.645041000000	1.926897000000	3.353577000000
H	3.537621000000	0.580879000000	2.661249000000
H	3.531989000000	-1.819588000000	-1.712510000000
H	3.892422000000	-3.173810000000	-0.651934000000

[('Bu₃Si)₂SMe][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (108)

Tabelle A.13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung [('Bu₃Si)₂SMe][Me₃NB₁₂Cl₁₁].

Dateiname	Acvm95.2	
Summenformel	C ₂₈ H ₆₆ B ₁₂ Cl ₁₁ NSSi ₂	
Molmasse	1024.72	
Temperatur	150(1)	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁	
Zelldimension	a = 1952.94 (3) pm b = 1955.44 (5) pm c = 2622.29 (5) pm	α = 90° β = 90° γ = 90°
Zellvolumen	10014.2 (3) Å ³	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.359 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.725 mm ⁻¹	
F(000)	4256.0	
Kristallgröße	0.12 x 0.05 x 0.04 mm	
Gemessener 2θ-Bereich	4.282 bis 54°	

Anhang

Indexbereich	-24 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 15, -33 ≤ l ≤ 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	23639
Unabhängige Reflexe	13562 [R _{int} = 0.0286, R _{sigma} = 0.0453]
Daten / Begrenzung/ Parameter	13562/1/1024
Goodnes-of-fit an F ²	1.035
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0381, wR ₂ = 0.0835
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0475, wR ₂ = 0.0871
Größte Diff. zwischen Maximum und Minimum	0.57/-0.31 Å ⁻³
Flackparameter	0.01 (4)

Tabelle A14: Fraktionale Atomkoordinaten der Verbindung [(⁶Bu₃Si)₂SMe][Me₃NB₁₂Cl₁₁].

Atom	x	y	z	U(eq)
Si3	6871.5(6)	1039.7(7)	6505.0(5)	14.5(3)
Cl19	4199.0(6)	4847.6(7)	5516.4(5)	23.0(3)
Cl9	5567.5(6)	11057.2(8)	2759.3(5)	27.7(3)
Si1	4375.7(6)	4120.9(7)	3788.2(5)	14.7(3)
S1	4643.4(6)	5095.5(6)	3357.9(5)	15.6(3)
Cl5	4525.7(6)	11609.5(7)	3784.4(6)	29.2(3)
Cl24	4537.1(5)	4829.9(7)	6922.0(5)	24.2(3)
Cl18	1961.0(6)	3408.0(7)	6567.9(5)	22.4(3)
Si4	6805.6(6)	-965.8(7)	6416.3(5)	14.6(3)
Cl4	3933.1(6)	10214.1(7)	2887.5(5)	25.1(3)
S2	7110.2(5)	1.0(6)	6845.8(5)	14.6(3)
Cl21	3175.5(6)	5832.1(7)	7533.2(5)	25.7(3)
Cl6	5122.9(7)	10761.2(9)	4975.3(5)	32.9(4)
Cl14	2622.6(6)	3960.9(7)	5308.5(5)	21.5(3)
Cl10	6283.3(7)	11374.4(8)	4034.7(6)	34.4(4)
Cl15	2731.0(6)	5901.0(7)	5304.4(5)	26.8(3)
Cl12	6890.2(6)	9921.8(9)	3269.5(5)	32.3(4)
Si2	4434.4(7)	6097.6(7)	3759.3(6)	17.4(3)
Cl20	3905.1(6)	6371.5(7)	6297.8(6)	27.0(3)
Cl16	2150.3(6)	6529.3(7)	6568.3(5)	24.9(3)
Cl22	3082.6(6)	3969.3(7)	7528.5(5)	23.3(3)
Cl8	5418.5(7)	9231.9(8)	2582.6(5)	29.4(3)
Cl17	1568.1(6)	4987.8(7)	7319.9(5)	21.4(3)
Cl23	3730.7(6)	3362.5(7)	6277.9(5)	22.5(3)
Cl3	4273.5(7)	8529.7(7)	3465.6(6)	30.4(3)
Cl11	6542.0(6)	9713.0(9)	4667.4(5)	37.2(4)

Anhang

CI7	6038.3(7)	8379.5(8)	3749.8(6)	37.3(4)
CI2	4928.2(7)	8829.8(8)	4781.2(5)	31.8(3)
C19	5579(2)	5102(3)	3331(2)	22.2(12)
N2	1292.3(18)	5015(2)	5954.0(17)	17.1(10)
C52	7474(2)	-1112(3)	5912(2)	19.7(11)
C56	8048(2)	-33(3)	6860(2)	19.6(12)
B20	3387(2)	5624(3)	6360(2)	14.2(12)
N1	3650.2(18)	10029(2)	4254.2(17)	19.9(10)
B5	4854(3)	10757(3)	3797(2)	15.5(12)
C24	5049(2)	3989(3)	4281(2)	20.2(12)
B17	2233(2)	4954(3)	6844(2)	14.4(12)
B24	3692(3)	4876(3)	6656(2)	14.3(12)
B16	2487(3)	5692(3)	6475(2)	13.6(12)
B10	5751(3)	10650(3)	3899(2)	19.9(14)
C49	5300(2)	-947(3)	6417(2)	25.3(13)
C29	4945(2)	3432(3)	2867(2)	22.3(12)
C32	5931(2)	1011(3)	6359(2)	22.1(12)
C2	3625(3)	10024(3)	4826(2)	33.5(16)
B4	4589(2)	10103(3)	3358(2)	15.3(12)
B7	5632(3)	9196(3)	3767(2)	21.6(14)
C36	7479(3)	1106(3)	5954(2)	24.1(12)
B9	5406(3)	10500(3)	3286(2)	15.2(12)
B15	2784(3)	5388(3)	5872(2)	14.2(12)
B14	2731(3)	4471(3)	5869(2)	12.9(12)
C48	5958(2)	-777(3)	6116(2)	21.0(12)
C28	4347(2)	3494(3)	3250(2)	20.3(12)
B19	3533(2)	4881(3)	5986(2)	15.5(12)
B11	5879(3)	9846(3)	4194(2)	20.9(14)
B8	5336(3)	9610(3)	3202(2)	16.3(12)
C53	7532(2)	-1859(3)	5727(2)	20.1(11)
C20	3519(2)	4307(3)	4077(2)	21.9(12)
C47	7133(3)	-2036(3)	7820(2)	32.4(14)
C30	4731(3)	3003(4)	2414(2)	39.5(16)
C12	3131(2)	6824(3)	3810(2)	27.2(13)
C43	8252(2)	1956(3)	7026(2)	26.9(13)
C33	5499(2)	1647(3)	6451(2)	20.4(12)
C13	2354(2)	6729(3)	3839(2)	34.9(15)
B22	2991(2)	4457(3)	6957(2)	15.1(12)
C18	5327(3)	7180(3)	2506(2)	33.8(14)
B1	4418(2)	10000(3)	4030(2)	14.9(12)
C25	5121(2)	3251(3)	4476(2)	20.8(12)

Anhang

C1	3265(2)	10644(3)	4088(2)	28.6(14)
C54	6867(3)	-2125(3)	5504(2)	30.6(13)
C37	7556(3)	1811(3)	5702(2)	23.0(12)
C46	8026(2)	-1864(3)	7148(2)	27.4(13)
C16	4821(3)	6679(3)	2751.9(19)	23.2(12)
B12	6046(3)	9948(3)	3538(2)	19.3(14)
C3	3237(2)	9423(3)	4082(2)	29.2(14)
C34	5717(3)	2258(3)	6132(2)	31.7(14)
C31	5587(3)	3119(3)	3110(2)	28.7(14)
C55	8105(3)	-1914(3)	5327(2)	34.7(14)
C26	5727(3)	3179(4)	4826(3)	43.8(18)
C45	7352(2)	-1594(3)	7362.6(19)	18.3(11)
C50	5147(3)	-1707(3)	6408(2)	35.5(16)
C11	3472(2)	6124(3)	3768(2)	24.9(12)
C23	2694(3)	3396(3)	3805(3)	42.7(17)
B18	2395(3)	4200(3)	6476(2)	15.5(12)
C8	5165(3)	6741(3)	4591(2)	24.6(12)
C27	4478(3)	2981(3)	4737(2)	34.1(15)
C44	6775(2)	-1577(3)	6964.2(19)	17.5(11)
B13	2062(3)	4969(3)	6170(2)	14.3(12)
C40	7010(2)	1604(3)	7067(2)	20.1(11)
C51	4687(2)	-549(3)	6204(3)	34.6(15)
C15	4903(2)	6707(3)	3337.1(19)	21.2(11)
C35	4737(2)	1500(3)	6349(2)	24.8(12)
C9	5933(3)	6720(4)	4493(2)	42.8(17)
C17	4099(3)	6837(3)	2579(2)	35.1(14)
C21	2878(2)	4138(3)	3760(2)	32.3(15)
C42	7604(3)	2081(3)	7835(2)	34.6(15)
C41	7685(2)	1653(3)	7358(2)	21.8(12)
C38	8302(3)	1955(4)	5554(2)	35.4(15)
C4	944(2)	5657(3)	6122(2)	25.0(13)
C22	2267(3)	4582(4)	3935(3)	44.7(18)
B3	4735(3)	9285(3)	3648(2)	19.1(13)
B23	3300(2)	4157(3)	6356(2)	14.9(12)
C14	3375(3)	7237(3)	4276(2)	35.9(15)
B2	5065(3)	9440(3)	4275(2)	20.2(13)
B21	3035(2)	5359(3)	6959(2)	15.7(13)
C39	7101(3)	1858(4)	5229(2)	43.8(18)
C5	860(2)	4429(3)	6131(2)	27.0(14)
C6	1264(3)	5008(3)	5379(2)	32.6(15)
C10	5031(3)	6886(4)	5150(2)	45.2(18)

Anhang

B6	5146(3)	10344(3)	4365(2)	21.2(14)
C7	4815(3)	6074(3)	4409(2)	29.2(14)

Tabelle A15: Atomkoordinaten anhand der Kristallstruktur quantenchemisch optimierte Struktur für das Kation $[(^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{SMe}]^+$ (PBE0/def2-TZVPP, C_1).

Atom	x	y	z
Si	1.991102000000	0.233609000000	-0.157385000000
S	0.074461000000	-0.034618000000	1.080924000000
Si	-1.914549000000	-0.201682000000	-0.025548000000
C	0.209600000000	-1.700629000000	1.781318000000
H	0.108872000000	-2.457821000000	1.007657000000
H	-0.582205000000	-1.808809000000	2.519546000000
H	1.174017000000	-1.789796000000	2.273793000000
C	2.267983000000	-1.385032000000	-1.063722000000
H	1.938573000000	-2.218240000000	-0.435060000000
H	1.601831000000	-1.384502000000	-1.936004000000
C	3.400443000000	-0.073486000000	2.476255000000
H	2.420044000000	-0.161522000000	2.960514000000
C	3.220547000000	0.717401000000	1.173960000000
H	4.190807000000	0.784036000000	0.661057000000
H	2.959497000000	1.751301000000	1.426498000000
C	1.564084000000	1.631222000000	-1.333453000000
H	2.210126000000	1.489663000000	-2.208586000000
H	0.555525000000	1.418888000000	-1.704370000000
C	4.297870000000	0.704651000000	3.431957000000
H	5.292853000000	0.842948000000	3.000441000000
H	4.417615000000	0.172842000000	4.377747000000
H	3.888226000000	1.692410000000	3.651493000000
C	-3.627162000000	1.896484000000	-1.028212000000
H	-4.182439000000	1.849041000000	-0.085804000000
C	-3.701857000000	3.329731000000	-1.537466000000
H	-3.266379000000	4.031781000000	-0.823465000000
H	-4.737295000000	3.628699000000	-1.711242000000
H	-3.163479000000	3.434830000000	-2.483619000000

Anhang

C	-3.913063000000	-0.712264000000	3.730845000000
H	-4.955535000000	-0.641335000000	3.409148000000
H	-3.842518000000	-0.268024000000	4.725429000000
H	-3.664380000000	-1.772238000000	3.818080000000
C	3.707606000000	-1.666337000000	-1.533019000000
H	4.351981000000	-1.689937000000	-0.647981000000
C	-2.995923000000	0.003673000000	2.746400000000
H	-1.968986000000	-0.091301000000	3.120411000000
C	3.963838000000	-1.469171000000	2.249079000000
H	3.346967000000	-2.074653000000	1.580478000000
H	4.058363000000	-2.008415000000	3.193372000000
H	4.962196000000	-1.411552000000	1.807286000000
C	3.776851000000	-3.036982000000	-2.193779000000
H	3.435257000000	-3.825488000000	-1.519782000000
H	4.799049000000	-3.274266000000	-2.494364000000
H	3.151764000000	-3.067677000000	-3.090580000000
C	-2.164732000000	1.513953000000	-0.739356000000
H	-1.722090000000	2.257040000000	-0.068555000000
H	-1.598698000000	1.573668000000	-1.676364000000
C	3.103042000000	3.587887000000	-0.888812000000
H	3.772126000000	2.977160000000	-0.281462000000
H	3.167055000000	4.612860000000	-0.519892000000
H	3.487113000000	3.582381000000	-1.912761000000
C	-2.687244000000	-2.727364000000	-1.347019000000
H	-3.673010000000	-2.404302000000	-0.991827000000
C	4.239454000000	-0.591927000000	-2.471620000000
H	3.603007000000	-0.491848000000	-3.355553000000
H	5.242313000000	-0.847048000000	-2.817557000000
H	4.306616000000	0.389211000000	-1.993299000000
C	-3.078739000000	-0.674816000000	1.370276000000
H	-4.085837000000	-0.518740000000	0.957345000000
H	-3.000416000000	-1.759171000000	1.497310000000
C	-2.189229000000	-3.827132000000	-0.419781000000

Anhang

H	-2.885803000000	-4.666751000000	-0.401412000000
H	-2.064794000000	-3.486893000000	0.610575000000
H	-1.224242000000	-4.209931000000	-0.766108000000
C	-3.326538000000	1.488113000000	2.697915000000
H	-4.347724000000	1.646643000000	2.341053000000
H	-2.650413000000	2.045571000000	2.046962000000
H	-3.257537000000	1.928290000000	3.693993000000
C	1.662019000000	3.092915000000	-0.865732000000
H	1.287178000000	3.167972000000	0.163133000000
C	0.797857000000	3.993368000000	-1.740848000000
H	1.122529000000	3.941110000000	-2.783647000000
H	0.873689000000	5.035056000000	-1.423320000000
H	-0.255220000000	3.708631000000	-1.703481000000
C	-4.286408000000	0.941180000000	-2.013888000000
H	-5.315882000000	1.241872000000	-2.214411000000
H	-4.319701000000	-0.088631000000	-1.644690000000
H	-3.753817000000	0.935022000000	-2.969224000000
C	-2.866132000000	-3.273131000000	-2.758640000000
H	-1.907529000000	-3.598874000000	-3.172043000000
H	-3.280882000000	-2.518237000000	-3.429580000000
H	-3.539240000000	-4.132503000000	-2.764377000000
C	-1.735171000000	-1.516437000000	-1.363972000000
H	-1.874686000000	-0.961448000000	-2.298597000000
H	-0.701538000000	-1.877280000000	-1.400135000000

[(Et₃Si)₃S][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (78)

Tabelle A.16: Kristalldaten von [(Et₃Si)₃S][Me₃NB₁₂Cl₁₁].

Dateiname	acvm37krist
Summenformel	C ₂₁ H ₅₄ B ₁₂ Cl ₁₁ NSSi ₃
Molmasse	956.65
Temperatur	150(1)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$

Anhang

	a = 976.82(3)	$\alpha = 84.283(3)^\circ$
Zelldimension	b = 1385.26(4)	$\beta = 89.539(3)^\circ$
	c = 1700.20(7)	$\gamma = 84.382(3)^\circ$
Zellvolumen	2278.19(13) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.395 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.816 mm ⁻¹	
F(000)	984.0	
Kristallgröße	0.2 x 0.12 x 0.12 mm	
Gemessener 2 θ -Bereich	4.004 bis 53°	
Indexbereich	- 11 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 20	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18539	
Unabhängige Reflexe	9429 [R _{int} = 0.0211, R _{sigma} = 0.0336]	
Daten / Begrenzung/ Parameter	9429/0/454	
Goodnes-of-fit an F ²	1.053	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0321, wR ₂ = 0.0797	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0400, wR ₂ = 0.0842	
Größte Diff. zwischen Maximum und Minimum	0.47 / -0.31 Å ⁻³	

Tabelle A17: Fraktionale Atomkoordinaten der Verbindung [(Et₃Si)₃S][Me₃NB₁₂Cl₁₁].

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl7	5939.3(4)	3815.4(3)	864.6(3)	29.18(11)
S1	5348.6(5)	2714.4(3)	6828.0(3)	25.70(11)
Cl2	8693.8(5)	5101.9(3)	1445.7(3)	30.27(11)
Cl12	5553.6(4)	1764.9(4)	2445.2(3)	32.67(12)
Cl5	11552.4(5)	1340.2(3)	2960.0(3)	33.18(12)
Cl3	9123.3(5)	3292.6(4)	-99.5(3)	32.47(11)
Cl6	10093.4(5)	3853.7(4)	3354.5(3)	32.48(11)
Cl4	10753.7(5)	930.5(3)	858.8(3)	33.97(12)
Cl8	7207.8(5)	1304.1(3)	557.1(3)	34.22(12)
Cl9	8644.5(5)	91.3(3)	2406.0(3)	34.80(12)
Cl11	6506.7(5)	4112.8(4)	2954.1(3)	34.66(12)
Cl10	8257.0(5)	1835.2(4)	3901.5(3)	37.97(13)
Si3	4012.8(5)	2242.3(4)	5891.0(3)	26.51(12)
Si1	7579.2(5)	2393.7(4)	6496.9(3)	29.47(13)
Si2	4886.6(6)	1967.2(4)	8030.6(3)	31.64(13)
N1	11803.7(14)	3342.3(11)	1419.4(9)	24.1(3)
C20	4755(2)	2770.0(17)	4949.8(11)	34.9(5)
C8	7806(2)	1207.5(14)	6072.6(12)	33.4(4)
C18	4053(2)	888.5(15)	6021.5(13)	36.6(5)
C10	5686(2)	2689.5(14)	8738.2(12)	36.8(5)

Anhang

C15	5657(2)	184.5(15)	8926.1(13)	39.4(5)
C1	12532(2)	3650.6(17)	2110.8(13)	39.3(5)
C2	12730.0(19)	2536.9(16)	1111.0(14)	40.6(5)
B3	8981.6(19)	2947.0(14)	944.5(12)	20.3(4)
B1	10330.3(19)	2981.7(14)	1655.2(12)	19.9(4)
B4	9804.7(19)	1819.3(14)	1397.7(12)	21.1(4)
B5	10128(2)	1991.4(14)	2411.6(12)	21.8(4)
C16	2253(2)	2832.4(16)	6040.9(13)	38.3(5)
B12	7177.9(19)	2196.9(14)	2165.6(12)	22.1(4)
B2	8777.0(19)	3803.9(14)	1673.0(12)	20.0(4)
B7	7355.9(19)	3170.3(14)	1416.7(12)	20.6(4)
C12	2976(2)	2135.6(17)	8084.9(13)	42.9(5)
C9	9298(2)	948.7(18)	5809.8(13)	42.3(5)
B6	9473.5(19)	3212.5(15)	2584.5(12)	21.3(4)
B8	7983.1(19)	1961.1(14)	1257.6(12)	21.1(4)
B11	7654(2)	3326.1(15)	2421.0(12)	22.3(4)
C6	7931(2)	3435.2(17)	5769.3(14)	44.0(6)
B10	8492(2)	2213.9(15)	2878.3(12)	23.3(4)
C14	5601(3)	670.3(15)	8089.2(13)	46.8(6)
C21	3807(2)	2799(2)	4236.6(13)	48.7(6)
C11	5240(3)	3785.1(16)	8648.1(14)	49.2(6)
B9	8694(2)	1375.5(14)	2160.0(12)	21.8(4)
C4	8629(2)	2350.1(18)	7409.6(14)	44.5(5)
C19	3262(3)	477.8(19)	5381.4(16)	55.8(7)
C17	2137(3)	3915.4(18)	6142.5(18)	57.8(7)
C3	11731(2)	4187(2)	792.7(17)	62.3(9)
C7	7319(3)	4450.5(18)	5936.5(19)	68.4(8)
C13	2425(3)	1866(2)	8913.7(16)	71.9(9)
C5	8923(3)	3299(2)	7707.9(16)	65.6(8)

Tabelle A18: Atomkoordinaten anhand der Kristallstruktur quantenchemisch optimierte Struktur für das Kation $[(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{S}]^+$ (PBE0/def2-TZVPP, C_1).

Atom	x	y	z
S	-0,014275000000	0,087879000000	-0,518828000000
Si	1,590318000000	-1,428045000000	0,013226000000
Si	0,516691000000	2,149949000000	0,258812000000
Si	-2,075686000000	-0,590788000000	0,143287000000
C	3,204718000000	-0,509387000000	-0,240519000000
H	3,119798000000	0,102027000000	-1,142963000000

Anhang

H	3,361156000000	0,186957000000	0,588238000000
C	1,081694000000	1,986175000000	2,036139000000
H	0,256040000000	1,597952000000	2,639854000000
H	1,875409000000	1,235604000000	2,090167000000
C	1,272065000000	-1,990385000000	1,771198000000
H	1,246176000000	-1,111099000000	2,421630000000
H	0,267587000000	-2,423150000000	1,811085000000
C	-3,258258000000	0,375715000000	-0,933855000000
H	-4,257410000000	0,073627000000	-0,594645000000
H	-3,188517000000	1,440287000000	-0,698712000000
C	-3,610652000000	-0,535818000000	2,567365000000
H	-3,810658000000	-1,607545000000	2,546206000000
H	-4,424729000000	-0,036152000000	2,039263000000
C	1,389521000000	-2,795886000000	-1,243902000000
H	2,189327000000	-3,509004000000	-1,005870000000
H	0,459956000000	-3,336536000000	-1,052027000000
C	-2,117087000000	-2,411636000000	-0,298118000000
H	-1,691019000000	-2,524726000000	-1,299564000000
H	-1,466739000000	-2,973195000000	0,377942000000
C	1,585016000000	3,311185000000	2,617126000000
H	2,433548000000	3,705486000000	2,054795000000
H	1,913153000000	3,180583000000	3,649336000000
H	0,807225000000	4,076985000000	2,621632000000
C	1,884852000000	2,765058000000	-0,863066000000
H	1,912282000000	3,847034000000	-0,676871000000
H	2,836640000000	2,387079000000	-0,479237000000
C	-2,242969000000	-0,198336000000	1,966965000000
H	-1,452596000000	-0,724134000000	2,510885000000
H	-2,038978000000	0,868547000000	2,101266000000
C	4,412981000000	-1,442900000000	-0,373570000000
H	5,326453000000	-0,864619000000	-0,519948000000
H	4,313624000000	-2,113003000000	-1,228861000000
H	4,559304000000	-2,060824000000	0,512992000000

Anhang

C	-3,128077000000	0,144278000000	-2,437244000000
H	-2,147899000000	0,448208000000	-2,810177000000
H	-3,879421000000	0,713712000000	-2,986223000000
H	-3,263795000000	-0,906715000000	-2,699107000000
C	-1,039740000000	3,183361000000	0,139655000000
H	-1,857888000000	2,665992000000	0,648586000000
H	-0,821537000000	4,049121000000	0,778703000000
C	2,288911000000	-3,005384000000	2,301319000000
H	3,288796000000	-2,575980000000	2,374743000000
H	2,353573000000	-3,891529000000	1,667199000000
C	1,484246000000	-2,379365000000	-2,709410000000
H	2,427610000000	-1,875065000000	-2,928384000000
H	0,678329000000	-1,697550000000	-2,987697000000
H	1,421965000000	-3,247573000000	-3,366983000000
C	1,776157000000	2,505431000000	-2,363536000000
H	2,614498000000	2,958650000000	-2,894688000000
H	0,860204000000	2,918681000000	-2,786175000000
H	1,780978000000	1,438119000000	-2,592096000000
C	-3,529202000000	-3,006572000000	-0,276830000000
H	-3,505470000000	-4,054582000000	-0,579081000000
H	-4,199579000000	-2,487023000000	-0,963476000000
H	-3,978818000000	-2,966050000000	0,715635000000
C	-1,473148000000	3,670535000000	-1,240317000000
H	-0,712503000000	4,307138000000	-1,693962000000
H	-2,388111000000	4,261497000000	-1,173399000000
H	-1,663776000000	2,846898000000	-1,930594000000
H	2,009063000000	-3,342555000000	3,300479000000
H	-3,659549000000	-0,219668000000	3,610418000000

[(Et₃Si)₂S(SiEt₂H)][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (109)

Tabelle A.19: Kristalldaten von [(Et₃Si)₂S(SiEt₂H)][Me₃NB₁₂Cl₁₁].

Anhang

Dateiname	Acvm101	
Summenformel	C _{19.58} H _{51.17} B ₁₂ Cl ₁₁ NSSi ₃	
Molmasse	936.77	
Temperatur	152(4)	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Zelldimension	a = 1408.64(4) pm	α = 90 °
	b = 1711.38(5) pm	β = 90 °
	c = 1331.59(9) pm	γ = 90 °
Zellvolumen	4352.4(2) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.430 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.852 μ/mm ⁻¹	
F(000)	1923.0	
Kristallgröße	0.31 x 0.17 x 0.15 mm	
Gemessener 2θ-Bereich	5.102 bis 55.99 °	
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 17, -22 ≤ k ≤ 14, -23 ≤	
	l ≤ 22	
Anzahl der gemessenen Reflexe	23048	
Unabhängige Reflexe	9945 [R _{int} = 0.0236, R _{sigma} =	
	0.0363]	
Daten / Restraints/ Parameter	9945/6/475	
Goodnes-of-fit an F ²	1.047	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0347, wR ₂ = 0.0765	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0442, wR ₂ = 0.0807	
Größte Diff. zwischen Maximum und Minimum	0.57/-0.35 Å ⁻³	
Flackparameter	0.00 (2)	

Tabelle A20: Fraktionale Atomkoordinaten der Verbindung [(Et₃Si)₂S(SiEt₂H)][Me₃NB₁₂Cl₁₁].

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl8	3764.4(6)	5289.1(5)	2036.2(5)	28.04(19)
Cl12	3498.9(6)	4321.5(5)	3832.4(5)	28.54(19)
S1	120.0(6)	3500.6(5)	3630.3(5)	23.17(18)
Cl2	3637.7(7)	7359.6(6)	2318.5(5)	34.6(2)
Cl7	2160.7(6)	6108.2(6)	3406.0(6)	34.1(2)
Cl10	5510.4(8)	4893.1(6)	4988.5(6)	37.6(2)
Cl9	5844.5(7)	4519.7(6)	3029.1(6)	36.0(2)
Cl3	5917.7(7)	6295.8(6)	2036.6(6)	36.9(2)
Cl11	3276.0(8)	5849.8(6)	5243.3(5)	35.8(2)
Cl6	3225.4(8)	7649.0(6)	4353.0(6)	39.9(2)
Cl4	7044.2(6)	6097.7(7)	3876.8(7)	44.2(3)
Cl5	5396.5(9)	6941.3(6)	5306.4(5)	41.1(3)
Si3	-404.7(7)	3627.8(6)	2472.4(5)	25.5(2)

Anhang

Si1	-232.9(8)	2293.0(6)	4010.2(7)	33.9(3)
Si2	-492.6(8)	4436.9(7)	4346.5(6)	33.2(2)
N1	5635(2)	7862.7(17)	3474.8(18)	31.4(7)
C18	400(3)	4345(2)	2049(2)	31.8(8)
B11	3937(3)	5986(2)	4419(2)	21.8(8)
B8	4191(3)	5713(2)	2869(2)	19.6(7)
B9	5194(3)	5344(2)	3344(2)	21.6(8)
C16	-1672(3)	3901(3)	2472(3)	43.8(11)
C2	5992(3)	8003(3)	2709(2)	42.3(10)
B1	5146(3)	7029(2)	3564(2)	22.5(8)
B6	3980(3)	6912(2)	3977(2)	22.9(8)
C8	-1478(3)	2086(3)	3772(3)	48.5(12)
B5	5007(3)	6552(2)	4439(2)	23.8(8)
B3	5257(3)	6259(2)	2879(2)	21.9(8)
B10	5041(3)	5526(2)	4296(2)	22.3(8)
C15	-2010(3)	4646(3)	5320(3)	56.5(14)
B12	4056(3)	5248(2)	3743(2)	20.1(7)
B4	5788(3)	6150(2)	3766(2)	24.6(8)
B2	4148(3)	6745(2)	3011(2)	19.8(7)
B7	3415(3)	6111(2)	3536(2)	20.7(8)
C17	-1988(3)	4285(4)	1775(3)	56.4(14)
C12	-384(4)	5319(2)	3750(3)	47.7(11)
C1	4950(4)	8506(2)	3640(3)	48.7(12)
C11	1327(4)	4638(4)	4949(3)	66.6(17)
C14	-1723(3)	4192(3)	4630(3)	48.7(12)
C6	-16(4)	2281(3)	5011(3)	53.4(13)
C19	1451(3)	4205(4)	2176(3)	64.4(16)
C3	6456(4)	7984(3)	3988(3)	59.6(15)
C10	309(3)	4472(3)	5149(2)	48.6(12)
C9	-1731(5)	1252(4)	3930(4)	94(3)
C4A	529(8)	1647(6)	3410(5)	45(2)
C13	-405(5)	6085(3)	4179(4)	79(2)
C7	1017(5)	2309(4)	5240(4)	89(2)
C5A	1524(7)	1900(6)	3228(6)	71(3)
C20	-166(12)	2632(7)	2090(7)	40(4)
C21	877(17)	2464(11)	1880(11)	77(7)
C5B	1792(18)	2020(20)	3820(20)	134(16)
C4B	800(20)	1745(17)	3714(16)	61(7)

K₂[B₁₂(CN)₁₂] · 6 H₂O

Tabelle A.21: Kristalldaten von $K_2[B_{12}(CN)_{12}] \cdot 6 H_2O$.

Dateiname	acmnp0cn_naoh	
Summenformel	$C_{11.52}B_{12}I_{0.48}K_2N_{11.52}O_6$	
Molmasse	664.53	
Temperatur	150(1)	
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	<i>Fm-3c</i>	
Zelldimension	a = 18.2178(11) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 18.2178(11) pm	$\beta = 90^\circ$
	c = 18.2178(11) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	6046.3(11) Å ³	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.460 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.852 μ/mm ⁻¹	
F(000)	2570.0	
Kristallgröße	0.13 x 0.1 x 0.07 mm	
Gemessener 2θ-Bereich	6.326 bis 58.528 °	
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 23, -13 \leq k \leq 25, -15 \leq$	
	$l \leq 13$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	1269	
Unabhängige Reflexe	345 [$R_{int} = 0.0183, R_{sigma} = 0.0186$]	
Daten / Restraints/ Parameter	345/0/37	
Goodnes-of-fit an F^2	1.099	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0410, wR_2 = 0.1105$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0539, wR_2 = 0.1179$	
Größte Diff. zwischen Maximum und Minimum	0.17/-0.23	

Tabelle A22: Fraktionale Atomkoordinaten der Verbindung $K_2[B_{12}(CN)_{12}] \cdot 6 H_2O$.

Atom	x	y	z	U(eq)
N001	7014(3)	3743(4)	5000	60(2)
K00	7500	2500	4075.1(12)	49.1(6)
B003	5788.6(11)	4513.3(11)	5000	30.7(5)
C1	6512.5(19)	4065(2)	5000	38.8(9)
O1	7892(14)	2029(6)	3473(7)	230(20)
I1	6805(6)	3875(6)	5000	42(2)

Tabelle A23: Quantenchemisch optimierte Atomkoordinaten der Struktur $[B_{12}(CN)_{12}]^{2-}$ (I_h , PBE0/def2-TZVPP).

Atom	x	y	z
B	0.000000000000	0.000000000000	1.700551000000

Anhang

B	-1.446575000000	0.470021000000	0.760510000000
B	-1.446575000000	-0.470021000000	-0.760510000000
B	0.000000000000	-1.521019000000	-0.760510000000
B	0.894033000000	-1.230530000000	0.760510000000
B	0.000000000000	1.521019000000	0.760510000000
B	-0.894033000000	1.230530000000	-0.760510000000
B	0.000000000000	0.000000000000	-1.700551000000
B	1.446575000000	-0.470021000000	-0.760510000000
B	1.446575000000	0.470021000000	0.760510000000
B	0.894033000000	1.230530000000	-0.760510000000
B	-0.894033000000	-1.230530000000	0.760510000000
C	-2.753149000000	-0.894552000000	-1.447416000000
C	-1.701540000000	-2.341969000000	1.447416000000
C	0.000000000000	-2.894833.00.000	-1.447416000000
C	2.753149000000	-0.894552000000	-1.447416000000
C	1.701540000000	-2.341969000000	1.447416000000
C	0.000000000000	0.000000000000	3.236521000000
C	-2.753149000000	0.894552000000	1.447416000000
C	0.000000000000	0.000000000000	-3.236521000000
C	1.701540000000	2.341969000000	-1.447416000000
C	-1.701540000000	2.341.9690000000	-1.447416000000
C	0.000000000000	2.89.8330000000	1.447416000000
C	2.753149000000	0.894552000000	1.447416000000
N	0.000000000000	3.924150000000	1.962075000000
N	3.732.089.000.000	1.212.6290000000	1.962075000000
N	-2.306558000000	3.174704000000	-1.962075000000
N	2.306558000000	3.174704000000	-1.962075000000
N	3.732089000000	-1.212629000000	-1.962075000000
N	0.000000000000	0.000000000000	4.387334000000
N	-3.732089000000	1.212620000000	1.962075000000
N	-2.306558000000	-3.174704000000	1.962075000000
N	0.000000000000	-3.924150000000	-1.962075000000
N	0.000000000000	0.000000000000	-4.387334000000

Anhang

N	2.306558000000	-3.174704000000	1.962075000000
N	-3.732089000000	-1.212629000000	-1.962075000000

 $[(^i\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{SMe}]^+$ -Kation

Tabelle A24: Quantenchemisch optimierte Atomkoordinaten der Struktur $[(^i\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{SMe}]^+$ (C_1 , PBE0/def2-TZVPP).

Atom	x	y	z
Si	2.140212000000	0.035486000000	-0.014322000000
S	0.000678000000	-0.357798000000	-0.822679000000
Si	-2.077667000000	0.059528000000	0.084289000000
C	0.006999000000	0.564155000000	-2.383007000000
H	-0.110073000000	1.632135000000	-2.219822000000
H	-0.805147000000	0.178782000000	-2.991839000000
H	0.948206000000	0.360065000000	-2.885869000000
C	2.614643000000	1.725185000000	-0.715443000000
H	2.418292000000	1.669076000000	-1.791475000000
C	3.124679000000	-1.312839000000	-2.364663000000
H	2.153192000000	-1.567282000000	-2.796255000000
C	3.085102000000	-1.374294000000	-0.838616000000
H	4.107057000000	-1.190302000000	-0.474253000000
C	2.187916000000	-0.027073000000	1.871663000000
H	1.932182000000	0.990340000000	2.190261000000
C	-3.833494000000	-1.535916000000	1.582286000000
H	-4.343100000000	-0.609067000000	1.851247000000
C	4.118958000000	1.980717000000	-0.554368000000
H	4.734098000000	1.172759000000	-0.954869000000
C	-3.226419000000	-1.332802000000	-2.190064000000
H	-2.303385000000	-1.418931000000	-2.767899000000
C	-2.331569000000	-1.350030000000	1.321534000000
H	-1.887244000000	-0.989167000000	2.256468000000
C	-1.164480000000	1.934805000000	2.061386000000
H	-0.130722000000	1.678020000000	1.830052000000

Anhang

C	-3.281950000000	-0.044969000000	-1.370194000000
H	-4.211334000000	-0.090748000000	-0.778925000000
C	1.238334000000	-0.991150000000	2.572984000000
H	0.193906000000	-0.785312000000	2.342326000000
C	-2.089898000000	1.780181000000	0.858903000000
H	-1.743614000000	2.456919000000	0.066605000000
H	4.392484000000	2.127792000000	0.492070000000
H	4.395392000000	2.894215000000	-1.086540000000
H	3.428812000000	-0.335942000000	-2.746588000000
H	3.837482000000	-2.045725000000	-2.750042000000
H	1.354187000000	-0.903923000000	3.656384000000
H	1.442239000000	-2.030275000000	2.310788000000
H	-3.977030000000	-2.235839000000	2.408852000000
H	-4.342084000000	-1.957212000000	0.712679000000
H	-1.173073000000	2.968988000000	2.414772000000
H	-1.487573000000	1.308877000000	2.896299000000
H	-3.303764000000	-2.225826000000	-1.569501000000
C	2.668849000000	-2.766160000000	-0.366458000000
H	1.639592000000	-2.993539000000	-0.654732000000
H	3.307340000000	-3.524134000000	-0.826960000000
H	2.751448000000	-2.887061000000	0.714076000000
C	3.634543000000	-0.296234000000	2.313325000000
H	3.943980000000	-1.314674000000	2.070540000000
H	4.357988000000	0.387232000000	1.866919000000
H	3.710323000000	-0.185463000000	3.397734000000
C	-3.515695000000	2.202126000000	1.238266000000
H	-4.228064000000	2.110056000000	0.417351000000
H	-3.892625000000	1.613815000000	2.077338000000
H	-3.518339000000	3.247395000000	1.556784000000
C	-3.408303000000	1.190768000000	-2.262129000000
H	-2.596495000000	1.268148000000	-2.985281000000
H	-4.335082000000	1.133503000000	-2.838196000000
H	-3.435426000000	2.123665000000	-1.697609000000

Anhang

C	-1.687260000000	-2.692248000000	0.980519000000
H	-2.084464000000	-3.111282000000	0.054582000000
H	-0.604360000000	-2.627148000000	0.872088000000
H	-1.893434000000	-3.413027000000	1.775804000000
C	1.809419000000	2.889711000000	-0.145564000000
H	2.088303000000	3.821928000000	-0.643029000000
H	0.731962000000	2.760642000000	-0.268726000000
H	2.003399000000	3.027031000000	0.920585000000
H	-4.054168000000	-1.358517000000	-2.903039000000

***i*Pr₃SiH**

Tabelle A25: Quantenchemisch optimierte Atomkoordinaten der Struktur *i*Pr₃SiH (C₃, PBE0/def2-TZVPP).

Atom	x	y	z
Si	0.000000000000	0.000000000000	0.702188000000
H	0.000000000000	0.000000000000	2.201370000000
C	1.299760000000	1.295381000000	0.211676000000
H	2.179048000000	1.014650000000	0.806905000000
C	1.724836000000	1.306219000000	-1.254914000000
H	2.140460000000	0.347547000000	-1.570429000000
H	0.890409000000	1.536799000000	-1.921370000000
H	2.493224000000	2.067055000000	-1.427385000000
H	0.000000000000	3.042512000000	0.104554000000
H	1.669858000000	3.416834000000	0.516246000000
H	0.600279000000	2.707897000000	1.728218000000
C	0.471953000000	-1.773316000000	0.211676000000
H	-0.210811000000	-2.394436000000	0.806905000000
C	1.894502000000	-2.095154000000	0.668670000000
C	0.268801000000	-2.146861000000	-1.254914000000
H	-0.769245000000	-2.027466000000	-1.570429000000
H	0.885702000000	-1.539516000000	-1.921370000000
H	0.543510000000	-3.192723000000	-1.427385000000

Anhang

H	2.634893000000	-1.521256000000	0.104554000000
H	2.124136000000	-3.154556000000	0.516246000000
H	2.044968000000	-1.873806000000	1.728218000000
C	-1.771713000000	0.477935000000	0.211676000000
H	-1.968237000000	1.379785000000	0.806905000000
C	-2.761708000000	-0.593110000000	0.668670000000
C	-1.993637000000	0.840642000000	-1.254914000000
H	-1.371215000000	1.679919000000	-1.570429000000
H	-1.776111000000	0.002717000000	-1.921370000000
H	-3.036734000000	1.125668000000	-1.427385000000
H	-2.634893000000	-1.521256000000	0.104554000000
H	-3.793994000000	-0.262277000000	0.516246000000
H	-2.645247000000	-0.834091000000	1.728218000000

***i*Pr₃SiSi*i*Pr₃**

Tabelle A26: Quantenchemisch optimierte Atomkoordinaten der Struktur *i*Pr₃SSI*i*Pr₃ (*D*₃, PBE0/def2-TZVPP).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Si	0.000000000000	0.000000000000	1.213018000000
Si	0.000000000000	0.000000000000	-1.213018000000
C	-1.687677000000	0.692272000000	-1.819256000000
H	-1.843819000000	1.587369000000	-1.204037000000
C	-2.853658000000	-0.252756000000	-1.531120000000
C	-1.734120000000	1.146721000000	-3.278667000000
H	-0.998265000000	1.921228000000	-3.496523000000
H	-1.557799000000	0.322507000000	-3.972481000000
H	-2.720749000000	1.560153000000	-3.514759000000
H	-2.774083000000	-1.181239000000	-2.102150000000
H	-3.804425000000	0.213560000000	-1.809703000000
H	-2.922067000000	-0.524978000000	-0.476625000000
C	0.244313000000	-1.807707000000	-1.819256000000

Anhang

H	-0.452793000000	-2.390479000000	-1.204037000000
C	1.645722000000	-2.344962000000	-1.531120000000
C	-0.126029000000	-2.075152000000	-3.278667000000
H	-1.164700000000	-1.825137000000	-3.496523000000
H	0.499601000000	-1.510347000000	-3.972481000000
H	0.009242000000	-3.136314000000	-3.514759000000
H	2.410025000000	-1.811807000000	-2.102150000000
H	1.717265000000	-3.401509000000	-1.809703000000
H	1.915677000000	-2.268095000000	-0.476625000000
C	1.443364000000	1.115435000000	-1.819256000000
H	2.296612000000	0.803110000000	-1.204037000000
C	1.207936000000	2.597718000000	-1.531120000000
C	1.860149000000	0.928432000000	-3.278667000000
H	2.162965000000	-0.096091000000	-3.496523000000
H	1.058199000000	1.187840000000	-3.972481000000
H	2.711507000000	1.576161000000	-3.514759000000
H	0.364058000000	2.993046000000	-2.102150000000
H	2.087161000000	3.187949000000	-1.809703000000
H	1.006389000000	2.793073000000	-0.476625000000
C	-1.443364000000	1.115435000000	1.819256000000
H	-2.296612000000	0.803110000000	1.204037000000
C	-1.207936000000	2.597718000000	1.531120000000
C	-1.860149000000	0.928432000000	3.278667000000
H	-2.162965000000	-0.096091000000	3.496523000000
H	-1.058199000000	1.187840000000	3.972481000000
H	-2.711507000000	1.576161000000	3.514759000000
H	-0.364058000000	2.993046000000	2.102150000000
H	-2.087161000000	3.187949000000	1.809703000000
H	-1.006389000000	2.793073000000	0.476625000000
C	-0.244313000000	-1.807707000000	1.819256000000
H	0.452793000000	-2.390479000000	1.204037000000
C	-1.645722000000	-2.344962000000	1.531120000000
C	0.126029000000	-2.075152000000	3.278667000000

Anhang

H	1.164700000000	-1.825137000000	3.496523000000
H	-0.499601000000	-1.510347000000	3.972481000000
H	-0.009242000000	-3.136314000000	3.514759000000
H	-2.410025000000	-1.811807000000	2.102150000000
H	-1.717265000000	-3.401509000000	1.809703000000
H	-1.915677000000	-2.268095000000	0.476625000000
C	1.687677000000	0.692272000000	1.819256000000
H	1.843819000000	1.587369000000	1.204037000000
C	2.853658000000	-0.252756000000	1.531120000000
C	1.734120000000	1.146721000000	3.278667000000
H	0.998265000000	1.921228000000	3.496523000000
H	1.557799000000	0.322507000000	3.972481000000
H	2.720749000000	1.560153000000	3.514759000000
H	2.774083000000	-1.181239000000	2.102150000000
H	3.804425000000	0.213560000000	1.809703000000
H	2.922067000000	-0.524978000000	0.476625000000

[Et₃SiOC(H)OSiEt₃][Me₃NB₁₂Cl₁₁] (110)·(Et₃Si)₂O

Tabelle A.27: Kristalldaten von [Et₃SiOC(H)OSiEt₃][Me₃NB₁₂Cl₁₁]·(Et₃Si)₂O.

Dateiname	acvmCO2.2	
Summenformel	C ₃₁ H ₇₄ B ₂₄ Cl ₂₂ N ₂ O ₃ Si ₄	
Molmasse	1674.62	
Temperatur	149.8(4)	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	P4 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Zelldimension	a = 1414.73(3) pm	α = 90 °
	b = 1414.73(3) pm	β = 90 °
	c = 3766.53(10) pm	γ = 90 °
Zellvolumen	7538.6(3) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.475 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.894 μ/mm ⁻¹	
F(000)	3392.0	
Kristallgröße	0.15 x 0.1 x 0.1 mm	
Gemessener 2θ-Bereich	5.196 bis 51.99 °	
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 17, -46 ≤	
	l ≤ 46	

Anhang

Anzahl der gemessenen Reflexe	38814
Unabhängige Reflexe	7395 [$R_{\text{int}} = 0.0356$, $R_{\text{sigma}} = 0.0266$]
Daten / Restraints/ Parameter	7395/0/477
Goodnes-of-fit an F^2	1.098
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0399$, $wR_2 = 0.0892$
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0455$, $wR_2 = 0.0920$
Größte Diff. zwischen Maximum und Minimum	$0.59/-0.36 \text{ \AA}^{-3}$
Flackparameter	0.02(2)

Tabelle A28: Fraktionale Atomkoordinaten der Verbindung $[\text{Et}_3\text{SiOC}(\text{H})\text{O}-\text{SiEt}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot (\text{Et}_3\text{Si})_2\text{O}$.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl11	4362.2(9)	1341.3(8)	4926.9(3)	28.4(3)
Cl7	2240.2(8)	2338.3(9)	4536.2(3)	29.4(3)
Cl2	4500.3(9)	2861.0(8)	4195.5(3)	30.4(3)
Cl6	5972.0(8)	709.6(9)	4252.1(3)	31.9(3)
Cl8	1103.2(9)	493.1(10)	3998.2(3)	36.0(3)
Cl12	2227.8(9)	-117.9(9)	4838.4(3)	35.4(3)
Cl3	2457.5(9)	2329.5(9)	3581.5(3)	32.8(3)
Cl10	4574.2(10)	-1105.8(9)	4640.7(3)	36.8(3)
Cl5	4825.4(10)	-1180.5(9)	3688.3(3)	39.4(3)
Cl4	2593.0(10)	-212.2(10)	3306.9(3)	38.0(3)
Cl9	2549.3(11)	-1639.2(9)	4064.9(4)	42.0(3)
Si1	5604.4(11)	3824.7(13)	5410.0(4)	43.1(4)
O3	8578(2)	8578(2)	5000	33.5(11)
N1	4767(3)	1307(3)	3400.1(10)	27.1(9)
Si2	9654(2)	9148(3)	4860.3(9)	46.6(8)
Si3	8474(3)	7459(2)	4798.2(10)	49.3(8)
C4	3987(4)	3987(4)	5000	32.7(16)
C3	5744(4)	900(4)	3386.8(14)	39.6(13)
B3	3039(4)	1445(4)	3842.4(13)	22.7(11)

Anhang

B5	4181(4)	-236(4)	3892.6(13)	25.8(11)
B1	4188(4)	965(4)	3738.2(13)	24.3(11)
B12	2905(4)	250(4)	4461.9(13)	24.8(11)
C1	4897(5)	2351(4)	3389.5(16)	47.4(15)
B2	4024(4)	1702(4)	4125.5(12)	20.9(10)
B6	4732(4)	661(4)	4156.2(13)	23.6(11)
B11	3934(4)	953(4)	4505.7(13)	23.1(10)
B9	3056(4)	-488(4)	4088.1(14)	28.0(12)
B10	4038(4)	-231(4)	4366.1(13)	25.1(11)
B8	2353(4)	551(4)	4054.7(13)	26.0(11)
B4	3131(4)	237(4)	3704.7(14)	26.2(11)
O2	4490(5)	3512(5)	5239.0(18)	30.1(15)
B7	2898(4)	1443(4)	4315.4(13)	22.7(10)
O1	4759(5)	4284(5)	5096.7(19)	38.9(17)
C13	9344(6)	10182(5)	4658(2)	64(2)
C8	6399(5)	5083(5)	5904(2)	70(2)
C7	5619(5)	5003(5)	5642(2)	67(2)
C5	6510(6)	3690(7)	5071(3)	101(3)
C6	6717(8)	2840(8)	4912(3)	121(4)
C10	5043(10)	2909(9)	6045(3)	50(3)
C9	5739(10)	2812(9)	5735(4)	43(3)
C12	5741(11)	2550(10)	5947(5)	60(4)
C11	5072(11)	2965(9)	5687(4)	55(4)
C21	8077(11)	7819(10)	4354(4)	65(4)
C20	7559(13)	6892(13)	5077(5)	87(6)
C2	4296(4)	1027(5)	3061.8(13)	48.9(16)
C19	9710(20)	6930(30)	4819(8)	78(8)
C17	10431(13)	7455(13)	4587(5)	63(5)
C18	10060(30)	7130(20)	4728(7)	102(17)

Abkürzungsverzeichnis

C16	10157(10)	8183(11)	4590(3)	56(3)
C15	8724(11)	10057(12)	4278(4)	68(4)
C22	7040(7)	8032(9)	4401(4)	160(7)
C14	8610(11)	10596(10)	4503(3)	56(3)

Energien der berechneten Strukturen

Tabelle A29: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Energien (1 atm., 298 K, a = Aus den Kristallkoordinaten optimierte Struktur).

Struktur	Energie in Hartree	Energie in kJ/mol	Symmetrie
Et ₃ SiH	-527.246157	-1384284.8	<i>C</i> ₃
[Et ₃ Si] ⁺	-526.385148	-1382024.2	<i>C</i> ₃
Et ₃ SiSiEt ₃	-1053.321841	-2765496.5	<i>D</i> ₃
[Et ₃ SiS=C=S] ⁺	-1360.608878	-3572278.6	<i>C</i> ₁
[Et ₃ SiSCHSSiEt ₃] ⁺	-1887.928605	-4956756.6	<i>C</i> ₂
[Et ₃ SiSCH ₂] ⁺	-963.09428	-2530219.1	<i>C</i> ₁
(Et ₃ Si) ₂ S	-1451.45509	-3810795.3	<i>C</i> ₁
[(Et ₃ Si) ₃ S] ⁺	-1977,901381	-5193015.8	<i>C</i> ₁
[Et ₃ SiS(H)Me] ⁺	-964.928016	-2533418.5	<i>C</i> ₁
[(Et ₃ Si) ₂ SMe] ⁺	-1491.05028	-3914752.5	<i>T</i> _d
CH ₄	-40.426852	-106140.7	<i>D</i> ^{*h} _h
CS ₂	-834.194834	-2190178.5	<i>D</i> ^{*h} _h
H ₂	-1.155132	-3032.7991	<i>D</i> ^{*h} _h
[(Et ₃ Si) ₂ H] ^{+a}	-1053.678047	-2766431.7	<i>D</i> ₃
[ⁱ Pr ₃ SiS(H)Me] ^{+a}	-1082.665841	-2842539.2	<i>C</i> ₁
[(ⁱ Pr ₃ Si) ₂ SMe] ⁺	-1726.513095	-4532960.5	<i>C</i> ₁
ⁱ Pr ₃ SiH	-644.982059	-1693400.5	<i>C</i> ₃
ⁱ Pr ₃ SiSi ⁱ Pr ₃	-1288.785031	-3383705.4	<i>D</i> ₃
[(Me ₃ Si) ₂ SMe] ^{+a}	-1255.585838	-3296540.6	<i>C</i> ₁
[(^t Bu ₃ Si) ₂ SMe] ^{+a}	-1962.037625	-5151329.8	<i>C</i> ₁
[(Et ₃ Si) ₃ S] ^{+a}	-1977.914967	-5193015,7	<i>C</i> ₁
[B ₁₂ (CN) ₁₂] ²⁻	-1411.624774	-3706220,8	<i>I</i> _h

Abkürzungsverzeichnis

ESI-MS	Elektronenspray-Ionisation Massenspektrometrie
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation

HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Abb.	Abbildung
c	Konzentration
M	Molarität
deut.	deutert
Hz	Hertz
MHz	Mega-Hertz
mmol	Millimol
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
ppm	parts per millions
pm	Pikometer
ν	Wellenzahl
cm^{-1}	Reziproke Zentimeter
z. B.	Zum Beispiel
bzw.	Beziehungsweise
vw	very weak
w	weak
s	strong
vs	very strong
br.	breit/broad
gr.	Gramm
Kap.	Kapitel
VDE	vertical detachment energy

Literaturverzeichnis

- [1] a) F. Kehrman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, 55, 507; b) P. Walden, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, 35, 2018.
- [2] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 173.
- [3] C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, H. Scherer, C. P. Sindlinger, B. Wegener, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 13783.
- [4] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1393.
- [5] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, 13, 2430.
- [6] J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 383.
- [7] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, 260, 1917.
- [8] C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, 262, 402.
- [9] S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, 32, 7478.
- [10] M. F. Ibad, P. Langer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 21016.
- [11] J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3237.
- [12] P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1531.
- [13] A. Schäfer, M. Reissmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 12636.
- [14] M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5223.
- [15] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 2066.
- [16] C. Bolli, *Dissertation*, Wuppertal, **2014**.
- [17] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, 297, 825.
- [18] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 325.
- [19] J. B. Lambert, G. A. Olah, G. Rasul, X. Y. Li, H. A. Buchholz, G. Sandford, G. K. Prakash, *Science* **1994**, 263, 983.
- [20] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245.
- [21] N. Lühmann, H. Hirao, S. Shaik, T. Müller, *Organometallics* **2011**, 30, 4087.
- [22] H. Großekappenberg, N. Lühmann, W. Saak, T. Müller, *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, 641, 2543.

Literaturverzeichnis

- [23] A. Y. Khalimon, Z. H. Lin, R. Simionescu, S. F. Vyboishchikov, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *119*, 4614.
- [24] T. Müller, in *Struct. Bond.*, Ed.: D. Scheschkewitz, Springer, Berlin, **2014**, *155*, 107 ff.
- [25] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 400.
- [26] T. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 155.
- [27] T. Müller, in *Science of Synthesis Knowledge Updates*, Ed.: Oestreich, Thieme Verlag, Stuttgart, **2013** Vol. 3, 1 ff.
- [28] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 635.
- [29] R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676.
- [30] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 7444.
- [31] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7276.
- [32] Z. Xie, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2519.
- [33] a) K. Yamaguchi, K. Ebitani, T. Yoshida, H. Yoshida, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4526; b) R. Becerra, J. P. Cannady, R. Walsh, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4922.
- [34] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 2981.
- [35] X. Siebers, E. I. Kohlmeyer, *Arch. Erzaufber. u. Metallhüttenwes.* **1931**, *1*, 120.
- [36] A. Haas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1014.
- [37] X. Siebers. *Dissertation*. Technische Hochschule Berlin, Berlin, **1930**.
- [38] G. K. S. Prakash, C. Bae, Q. Wang, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 7646.
- [39] P.-E. Sundell, S. Jönsson, A. Hult, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1525.
- [40] E. W. Abel, D. A. Armitage, R. P. Bush, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2455.
- [41] a) N. J. R. Kraakman, *Environ. Prog.* **2003**, *22*, 79; b) J. He, *Ecol. Econ.* **2010**, *69*, 868.
- [42] D. Guan, K. Hubacek, C. L. Weber, G. P. Peters, D. M. Reiner, *Glo. Env. Cha.* **2008**, *18*, 626.
- [43] R. J. Norby, Y. Luo, *New Phytol.* **2004**, *162*, 281.
- [44] D. S. Jenkinson, D. E. Adams, A. Wild, *Nature* **1991**, *351*, 304.

- [45] K. Kumar, C. N. Dasgupta, B. Nayak, P. Lindblad, D. Das, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 4945.
- [46] F. Solymosi, *J. Catal.* **1981**, *68*, 371.
- [47] A. M. Gadalla, B. Bower, *Chem. Eng. Sci.* **1988**, *43*, 3049.
- [48] M. R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 331.
- [49] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927.
- [50] C. Knapp, C. Schulz, *Chem. Commun.* **2009**, 4991.
- [51] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1899.
- [52] H. Zhao, J. Zhou, P. Jena, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 3704.
- [53] a) H. Poleschner, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 12838; b) C. Böing, G. Franciò, W. Leitner, *Adv. Synth. Cat.* **2005**, *347*, 1537.
- [54] U. P. Preiss, G. Steinfeld, H. Scherer, A. M. T. Erle, B. Benkmil, A. Kraft, I. Krossing, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 714.
- [55] I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1979.
- [56] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490.
- [57] a) I. Krossing, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *3*, 500; b) M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475.
- [58] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4406.
- [59] I. Krossing, I. Raabe, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5017.
- [60] T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1578.
- [61] C. Knapp, *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Ed.: K. P. J. Reddijk)*, **2013**, Elsevier, Oxford, S. 651.
- [62] T. A. Engesser, M. R. Lichtenhaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 789.
- [63] a) A. L. M. Besora, *A. Struct. Bond* **2008**, *149*; b) T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 263.
- [64] F. L. Taw, H. Mellows, P. S. White, F. J. Hollander, R. G. Bergman, M. Brookhart, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5100.
- [65] A. J. Bard, C. Zoski, *Electroanalytical Chemistry - A Series of Advances*, 25. Aufl., CRC Press, Hoboken, **2014**, 181 ff.
- [66] a) E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391; b) K. Fujiki, S.-y. Ikeda, H. Kobayashi, A. Mori, A. Nagira, J. Nie, T. Sonoda, Y. Yagupolskii, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 62.

- [67] J. C. W. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570.
- [68] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 218.
- [69] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600.
- [70] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 9. Aufl., De Gruyter, Berlin, Boston, **2015**.
- [71] H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3885.
- [72] N. T. Kuznetsov, G. S. Klimchuk, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1971**, *1971*, 645.
- [73] a) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *17*, 311; b) D. M. P. Mingos, *Nat. Phys. Sci.* **1972**, *236*, 99 EP -; c) K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792.
- [74] A. R. Pitochelli, F. M. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3228.
- [75] N. N. Greenwood, J. H. Morris, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, *11*, 338.
- [76] N. T. Kuznetsov, G. S. Klimchuk, *Russ. Zh. Neorg. Khim.* **1971**, *16*, 1218.
- [77] R. M. Adams, A. R. Siedle, J. Grant, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 461.
- [78] A. G. Massey, A. J. Park, *Proc. Chem. Soc. Lond* **1963**, *1963*, 212.
- [79] I. A. Ellis, D. F. Gaines, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3885.
- [80] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalt. Trans.* **2009**, 2687.
- [81] F. Wang, Y. Wang, X. Y. H. Wang, *Chin. J. Appl. Chem.* **1998**, *1998*, 111.
- [82] P. v. R. Schleyer, K. Najafian, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3454.
- [83] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [84] M. Lepsík, M. Srnec, J. Plešek, M. Budesínský, B. Klepetárová, D. Hnyk, B. Grüner, L. Rulíšek, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5040.
- [85] S. Körbe, P. J. Schreiber, J. Michl, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5208.
- [86] S. Trofimenko, H. N. Cripps, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 653.
- [87] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 159.
- [88] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 679.
- [89] C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, *13*, 1669.
- [90] A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 3491.

- [91] 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, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4447.
- [92] R. T. Boéré, S. Kacprzak, M. Kessler, C. Knapp, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, S. Weber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 549.
- [93] C. A. Reed, *Science* **2000**, *289*, 101.
- [94] a) J. H. Morris, H. J. Gysling, D. Reed, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 51; b) M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1299.
- [95] a) M. W. Lee, O. K. Farha, M. F. Hawthorne, C. H. Hansch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 3018; b) T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1664; c) T. Peymann, C. B. Knobler, M. Frederick Hawthorne, *Chem. Commun.* **1999**, 2039; d) O. K. Farha, R. L. Julius, M. W. Lee, R. E. Huertas, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18243.
- [96] T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1291.
- [97] P. Bertocco, C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, A. Klein, K. Stirnat, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16032.
- [98] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1015.
- [99] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 2077.
- [100] M. Zhong, H. Fang, P. Jena, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *122*, 13371.
- [101] G. Wittig, P. Raff, *Z. Naturforsch. B* **1951**, *6*, 225.
- [102] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, *626*, 560.
- [103] M. Finze, E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, J. Hung, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2005**, *24*, 5103.
- [104] H. Fang, P. Jena, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 7697.
- [105] R. van Noorden, *Nature* **2014**, *2014*, 26.
- [106] C. B. Bucur, T. Gregory, A. G. Oliver, J. Muldoon, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3578.
- [107] S. Giri, S. Behera, P. Jena, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13916.

- [108] J. Engeldinger, M. Richter, U. Bentrup, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1327.
- [109] A. J. Rosenbaum, D. H. Juers, M. A. Juhasz, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10717.
- [110] H. Wieder, M. Cardona, C. R. Guarnieri, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1979**, *92*, 99.
- [111] Y. Li, J. Yin, H. Wu, H. Deng, J. Chen, Y. Yan, X. Liu, Z. Huang, D. Jiang, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2015**, *35*, 1647.
- [112] Y. Catherine, G. Turban, *Thin Solid Films* **1980**, *70*, 101.
- [113] a) R. P. Quirk, J. Ren, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6612; b) L. Albers, M. A. Meshgi, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 3756.
- [114] M. Zhao, J. Li, E. Mano, Z. Song, D. M. Tschaen, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2564.
- [115] a) L. Salvatella, *Educación Química* **2017**, *28*, 232; b) V. W. Laurie, J. S. Muentzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2883.
- [116] 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.
- [117] a) D. Mukherjee, D. F. Sauer, A. Zanardi, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7730; b) F. J. Fernández-Alvarez, A. M. Aitani, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 611.
- [118] B. D. Matson, J. C. Peters, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1448.
- [119] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186.
- [120] J. B. Baruah, K. Osakada, T. Yamamoto, *Organometallics* **1996**, *15*, 456.
- [121] B. M. Kraft, W. W. Brennessel, A. E. Ryan, C. K. Benjamin, *Acta cryst. E* **2015**, *71*, 1531.
- [122] C. Schumacher, R. E. Schmidt, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1985**, *520*, 25.
- [123] J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12274.
- [124] C. Jenne, V. van Lessen, *Acta cryst. E* **2019**, *75*, 607.
- [125] J. Clayden, *Organic chemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2007**, 136.
- [126] B. J. Brisdon, M. F. Mahon, K. C. Molloy, P. J. Schofield, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 11.
- [127] H. Zhao, J. Zhou, P. Jena, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 3704.
- [128] M. A. Juhasz, G. R. Matheson, P. S. Chang, A. Rosenbaum, D. H. Juers, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Metal Chem.* **2015**, *46*, 583.
- [129] A. Westwood, D. Nicholls, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *245*, 97.

- [130] H. C. Beachell, D. W. Beistel, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1028.
- [131] J. Warneke, T. Dülcks, C. Knapp, D. Gabel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5712.
- [132] M. Mayer, V. van Lessen, M. Rohdenburg, G.-L. Hou, Z. Yang, R. M. Exner, E. Aprà, V. A. Azov, S. Grabowsky, S. S. Xantheas, K. R. Asmis, X.-B. Wang, C. Jenne, J. Warneke, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, *116*, 8167.
- [133] a) J. M. Gardner, M. Abrahamsson, B. H. Farnum, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16206; b) C. Karunakaran, S. Senthilvelan, S. Karuthapandian, K. Balaraman, *Catal. Comm.* **2004**, *5*, 283.
- [134] G. H. R. Janda, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *1979*, 1078.
- [135] N. Geffen, R. Semiat, M. S. Eisen, Y. Balazs, I. Katz, C. G. Dosoretz, *J. Membr. Sci.* **2006**, *286*, 45.
- [136] W. G. Henderson, M. J. How, G. R. Kennedy, E. F. Mooney, *Carbohydr. Res.* **1973**, *28*, 1.
- [137] M. J. How, G. R. Kennedy, E. F. Mooney, *J. Chem. Soc. D* **1969**, *0*, 267.
- [138] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* **1987**, S1.
- [139] a) M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806; b) L. H. Ahrens, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1952**, *2*, 155.
- [140] a) T. H. J. Niedermeyer, M. Strohal, *PLoS one* **2012**, *7*, e44913; b) M. Strohal, M. Hassman, B. Kosata, M. Kodíček, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2008**, *22*, 905; c) M. Strohal, D. Kavan, P. Novák, M. Volný, V. Havlíček, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 4648.
- [141] Paolo Alto, *CrysAlisPro*, Oxford Diffraction Ltd, **2009**.
- [142] Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, *SHELX-97 Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97)*, G. M. Sheldrick, **1997**.
- [143] G. M. Sheldrick, *Acta. Cryst. A* **2008**, *64*, 112.
- [144] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339.
- [145] a) G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, *J. Res. Nat. Inst. Stand.* **1996**, *101*, 221; b) W. T. Pennington, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 1028.

Literaturverzeichnis

- [146] a) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson et al., *Gaussian 09 Revision D.01*; b) 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 et al., *Gaussian 16 Revision A.03*, **2016**.
- [147] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396; c) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982.
- [148] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [149] a) K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045; b) D. j. Feller, *Comp. Chem.* **1996**, *17(13)*, 1571.
- [150] G. A. Zhurko, *Chemcraft*, **2006**.