

**Die Chemie der *closo*-Borate $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$
($n = 6 - 9, 11$) und $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften,

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

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

von Florian Schlüter

aus Norden

Für meine zukünftige Frau Edda

Diese Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20120524-082533-1

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20120524-082533-1>]

1. Referent: PD Dr. Eduard Bernhardt

2. Referent: Professor Dr. Helge Willner

3. Referent: Professor Dr. Maik Finze

Eingereicht am: 29.03.2012

Dissertation an der Bergischen Universität Wuppertal
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

Die vorliegende Arbeit wurde von April 2009 bis März 2012 am Institut für Anorganische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Herrn PD Dr. Eduard Bernhardt durchgeführt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. Eduard Bernhardt für die Vergabe des interessanten Themas und die Einführung in die Boratchemie. Ohne seine Hilfsbereitschaft und seine Kenntnisse wäre die Arbeit sicherlich nicht so angenehm und motivierend gewesen.

Für die Übernahme der Koreferate danke ich Herrn Professor Dr. Helge Willner und Herrn Professor Dr. Maik Finze von der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

Der Studentin Helene Kokott danke ich für die Fortschritte im Bereich der Derivatisierung von $[B_{21}H_{18}]^-$ im Rahmen eines Fortgeschrittenenpraktikums.

Allen Mitgliedern der Anorganischen Chemie in Wuppertal danke ich für die vielen Anregungen, der ständigen Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Des Weiteren danke ich Herrn Professor Dr. Reint Eujen bei Fragen zu speziellen NMR-Problemen. Frau Dr. Jane Hübner übernahm DSC- und TGA-Messungen. Herr Andreas Siebert und Frau Ilka Polanz führten die NMR-spektroskopischen Messungen durch, Herr Ralf Radon übernahm die Elementaranalysen. Ein besonderer Dank geht an Herrn Professor Oliver J. Schmitz und seinem Mitarbeiter Herrn Lukas Hyzak für die Aufnahme zahlreicher Maldi-MS-Spektren. Bei Frau Marion Litz bedanke ich mich für die Unterstützung formeller Dinge und das Korrekturlesen englischsprachiger Veröffentlichungen.

Meinen Bürokollegen und den Mitarbeitern des Arbeitskreises Mohr danke ich herzlich. Vielen Dank für die zahlreichen Anregungen, Kaffeepausen und Hilfestellungen.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden. Vor allem danke ich meiner Freundin Edda Janssen, die immer Verständnis für die langen Arbeitstage hatte und mich in allen Dingen unterstützte.

Publikationen

Artikel

F. Schlüter, E. Bernhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2462:
„Syntheses of 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ and [3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁻ – a First Straight-forward Syntheses of [CB₆]-*closo*-Clusters”

F. Schlüter, E. Bernhardt, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2580:
„Syntheses and Crystal Structures of the *closo*-Borates M₂[B₇H₇] and M[B₇H₈] (M = PPh₄, PNP, and N(*n*-Bu₄)): the Missing Crystal Structure in the Series [B_{*n*}H_{*n*}]²⁻ (*n* = 6-12)“

F. Schlüter, E. Bernhardt, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 511:
„Syntheses and Crystal Structures of the *closo*-Borate M[B₈H₉] (M = [PPh₄]⁺ and [N(*n*-Bu₄)]⁺)”

F. Schlüter, E. Bernhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 594:
“Fluorination of *closo,closo*-[B₂₁H₁₈]⁻ with *a*HF and F₂ to yield *closo,closo*-[B₂₁H_{18-x}F_{*x*}]⁻ (*x* = 1-3) and *closo,closo*-[B₂₁F₁₈]⁻“

F. Schlüter, E. Bernhardt, **2012**, Manuskript in Vorbereitung:
„Syntheses of [*arachno*-B₉H_{12-4,8}-Cl₂]⁻ by opening [*closo*-B₉H₉]²⁻“

F. Schlüter, E. Bernhardt, M. Finze, **2012**, Manuskript in Vorbereitung:
„Cyano-*closo*- and cyano-*nido*-B₁₁-cluster by multiple cluster opening and closure reactions”

Tagungsbeiträge

Oktober 2009 Vortrag über „Probleme bei der Darstellung von *conjuncto*-Bis-hexahydro-*closo*-hexaborat, [B₆H₆-B₆H₆]²⁻“ im Rahmen des Borchemikertreffens in Heigenbrücken

August 2010 Vortrag und Poster über “Syntheses of 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ and [3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁻ - a straightforward synthesis of [CB₆]-*closo*-cluster” im Rahmen der EuroBoron 5 in Edinburgh, Schottland

Oktober 2010 Vortrag über „Derivatisierung der *closo-hydro*-Borate [B₇H₇]²⁻ und [B₇H₈]⁻“ im Rahmen des Borchemikertreffens in Hirschberg-Großsachsen

- April 2011 Vortrag über „The *closo*-Borates $[B_7H_7]^{2-}$, $[B_7H_8]^-$ and $[B_{21}H_{18}]^-$ “ im Rahmen des Gastaufenthaltes in Řež am „Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic
- September 2011 Poster über “Syntheses and Crystal Structures of the “protonated” Anions $[B_7H_8]^-$ and $[B_8H_9]^-$ ” im Rahmen der IME Boron XIV in Niagara Falls, Kanada
- Oktober 2011 Vortrag über „Derivatisierung von $[B_{21}H_{18}]^-$ “ im Rahmen des Borchemikertreffens in Blaubeuren

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
<i>a</i> HF	wasserfreier Fluorwasserstoff
δ	Chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
d	Dublett
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
DME	1,2-Dimethoxyethan
e ⁻	Elektronen
EFG	elektrischer Feldgradient
eQ	Quadrupolmoment
Et	Ethyl
Gl.	Gleichung
griech.	griechisch
HCl	Salzsäure (konzentriert)
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>J</i>	Kopplungskonstante
λ	Wellenlänge
lat.	lateinisch
m	Multipllett (NMR-Spektroskopie)
Maldi-(TOF)	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-(Time-of-Flight)
mbar	Millibar
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
mL	Milliliter
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-pro-Ladungsverhältnis
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NCIS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NEt ₃	Triethylamin
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMR	nuclear magnetic resonance
OEt ₂	Etherat bzw. Diethylether
PNP	Bis(triphenylphosphine)iminium
ppm	parts per million
q	Quartett (NMR-Spektroskopie)
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
t	Triplett (NMR-Spektroskopie)
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran

Zusammenfassung

Experimentelle Arbeiten zu den „protonierten“ *closo*-Boraten $[\text{B}_n\text{H}_{n+1}]^-$ mit $n = 6 - 12$ sind im Gegensatz zu den gut untersuchten „klassischen“ *closo*-Boraten $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6, 8 - 12$) relativ selten publiziert worden. So konnten bisher nur die Kristallstrukturen von $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$ und $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ gelöst werden. Im Rahmen dieser Dissertation wurde neben einer Optimierung der Synthese die erste kristallographische Untersuchung von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ durchgeführt. Des Weiteren konnten auch die „protonierten“ Formen $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ und $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ synthetisiert werden. Diese wurden durch kristallographische Untersuchungen vollständig charakterisiert, und das dynamische Verhalten der „protonierten“ Borate wurde durch NMR-spektroskopische Messungen und den Vergleich zu theoretischen Arbeiten geklärt.

Reaktionen von weiteren *closo*-Boraten $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6, 9, 11$) mit verschiedenen Reagenzien führten zu unbekanntem Derivaten der genannten Borate. Durch Insertion des Dichlorcarbens in das $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ -Borat konnte eine erste einfache Synthese für Derivate des Monocarborats mit einer $\{\text{CB}_6\}$ -Grundstruktur gefunden werden. Darüber hinaus ist es gelungen, $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ mit HCl (g) zu $[\textit{arachno}\text{-B}_9\text{H}_{12}\text{-4,8-Cl}_2]^-$ und $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ mit einer wässrigen KCN-Lösung zu $[\textit{7-NC-nido}\text{-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ zu öffnen.

Das erste flächenverknüpfte diikosaedrische Borat $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ wurde erstmals 2007 an der Bergischen Universität Wuppertal synthetisiert. Während der Arbeit konnten erste halogenierte Derivate des Monoanions erhalten werden. Insbesondere die fluorierten Verbindungen $[\text{B}_{21}\text{H}_{18-x}\text{F}_x]^-$ ($x = 1 - 3$) wurden intensiv untersucht und sowohl Strukturanalysen durch Röntgenbeugung als auch NMR-spektroskopische Methoden führten zu einer vollständigen Charakterisierung. Vor allem Maldi-MS-Untersuchungen erlaubten eine schnelle und einfache Charakterisierung von weiteren halogenierten Derivaten $[\text{R}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]^-$ ($\text{R} = \text{Cl, Br, I}$).

Abstract

Experimental work of the “protonated” *closo*-borates $[\text{B}_n\text{H}_{n+1}]^-$ with $n = 6 - 12$ is only rarely published. In contrast to that, the “classical” *closo*-borates $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6, 8 - 12$) were studied in detail. Only the crystal structures of $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$ and $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ were investigated. As part of this PhD thesis the synthesis of $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ was optimized and the structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. Furthermore the “protonated” borates $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ and $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ were synthesized and also characterized by single-crystal X-ray diffraction. The dynamic behavior in solution was investigated by NMR-spectroscopy and this behavior was clarified by comparing with theoretical calculations.

Reactions of other *closo*-borates $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6, 9, 11$) with different reagents resulted in unknown derivatives. Dichlorocarbene subsequently inserts into the $[\text{B}_6\text{H}_6]$ -*closo*-cluster to result in a first straightforward synthesis for $\{\text{CB}_6\}$ -*closo*-Clusters in two derivatives. Also it was possible to open $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ with HCl (g) to $[\textit{arachno}\text{-B}_9\text{H}_{12}\text{-4,8-Cl}_2]^-$ and $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ with a KCN-solution to $[\textit{7-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$.

The first face-fused diicosahedral borate ion $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ was synthesized 2007 at the Bergische Universität Wuppertal. During the work first halogenated derivatives were prepared. In particular the fluorinated compounds $[\text{B}_{21}\text{H}_{18-x}\text{F}_x]^-$ ($x = 1 - 3$) were investigated and characterized by single-crystal X-ray diffraction as well as by NMR-spectroscopical methods. Especially Maldi-MS analysis led to a fast and simple characterization of other derivatives $[\text{B}_{21}\text{H}_{18-x}\text{R}_x]^-$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Eidesstattliche Erklärung

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

Wuppertal, 29.03.2012

Florian Schlüter

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	3
2. GRUNDLAGEN.....	6
2.1 Borane: Bindungsverhältnisse und Strukturen	6
2.2 Die „klassischen“ <i>closo-hydro</i>-Borcluster $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$).....	16
2.2.1 Die <i>closo-hydro</i> -Borate $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) und $[B_nH_{n+1}]^-$ ($n = 6, 7, 8$ und 10)	16
2.2.2 Die <i>closo</i> -Borate $[B_7H_7]^{2-}$ und $[B_7H_8]^-$	20
2.2.2.1 Experimentelle Arbeiten	20
2.2.2.2 Theoretische Arbeiten.....	21
2.2.3 Die <i>closo</i> -Borate $[B_8H_8]^{2-}$ und $[B_8H_9]^-$	23
2.2.4 Synthese des <i>closo</i> -Borates $[B_9H_9]^{2-}$	25
2.3 Das flächenverknüpfte diikosaedrische $[B_{21}H_{18}]^-$-Anion	28
2.4 Einführung in die Chemie der Monocarborate.....	30
2.4.1 Die <i>closo</i> -Monocarboratanionen $[CB_nH_{n+1}]^-$ ($n = 5 - 11$).....	30
2.4.2 Synthese und Chemie des $[CB_6]$ - <i>closo</i> -Clusters	34
2.5 Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden	37
2.5.1 ^{11}B -Kernresonanzspektroskopie	37
2.5.2 Strukturanalyse durch Röntgenstrahlbeugung.....	41
2.5.3 Maldi-(TOF)-Massenspektrometrie	44
2.5.4 Schwingungsspektroskopie.....	46
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	47
3.1 Die Anionen $[B_7H_7]^{2-}$ und $[B_7H_8]^-$	47
3.1.1 Synthese und Charakterisierung des $[B_7H_7]^{2-}$ - <i>closo</i> -Borats.....	47
3.1.2 Synthese und Charakterisierung des $[B_7H_8]^-$ - <i>closo</i> -Borats	55
3.1.3 Reaktionen von $[B_7H_7]^{2-}$ und $[B_7H_8]^-$ mit verschiedenen Reagenzien.....	66
3.2 Das Monoanion $[B_8H_9]^-$	68
3.2.1 Synthese von $[B_8H_9]^-$	68
3.2.2 Charakterisierung von $[B_8H_9]^-$	70
3.3 Reaktionen von $[B_9H_9]^{2-}$ mit CH_3COOH und HCl (g)	77
3.3.1 Synthese und Charakterisierung von $[B_2O(MeCO_2)_5]^-$	79

3.3.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{arachno-B}_9\text{H}_{12}\text{-4,8-Cl}_2]^-$	80
3.4	Synthese und Charakterisierung von $[\text{7-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$, ausgehend von $[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$	85
3.5	Die Monocarborate 3-DBU-closo-2-CB₆H₆ und $[\text{3-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$	92
3.5.1	Synthese von 3-DBU-closo-2-CB ₆ H ₆ und $[\text{3-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$	92
3.5.2	Charakterisierung von 3-DBU-closo-2-CB ₆ H ₆ und $[\text{3-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$	95
3.6	Neuartige Derivate mit der allgemeinen Formel $[\text{R}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]^-$ (R = F, Cl, Br und I)	103
3.6.1	Synthese und Charakterisierung von $[\text{F}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]^-$ (x = 1 – 3, 18)	107
3.6.2	Versuche zur Synthese von $[\text{R}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]^-$ (R = Cl, Br und I).....	122
4.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	129
5.	EXPERIMENTELLER TEIL	132
5.1	Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien	132
5.2	Verwendete Analysemethoden und Geräte sowie theoretische Rechnungen	132
5.3	Arbeitsvorschriften	134
5.3.1	Ausgangsverbindungen	134
5.3.2	Einzelbeschreibung der Versuche.....	136
5.3.3	Vorversuche	149
6.	KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG	156
7.	ANHANG	175
7.1	Abbildungsverzeichnis.....	175
7.2	Tabellenverzeichnis	181
8.	LITERATUR	185

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die ersten Arbeiten auf dem Gebiet der Borwasserstoffe gehen auf *Alfred Stock* und seine Mitarbeiter zurück.^[1-4] In den Jahren 1912 - 1936 leisteten sie Pionierarbeit auf dem Arbeitsfeld der ungeladenen Borwasserstoffe und konnten die Stöchiometrien der äußerst empfindlichen und toxischen Borane B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} und $B_{10}H_{14}$ bestimmen.

Die Chemie der *closo*-Borate $[B_nH_n]^{2-}$ (mit $n = 6 - 12$) begann 1954, als *Eberhardt*, *Crawford* und *Libscomb* sowie *Longuet-Higgins* und *Roberts* die Existenz der beiden Vertreter der Klasse $[B_6H_6]^{2-}$ und $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ postulierten.^[5,6] Daraufhin wurde $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ bereits 1959 von *Hawthorne* und *Pitochelli* synthetisiert.^[7] In den darauffolgenden acht Jahren wurden die anderen Vertreter in der Serie $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) (Abb. 1-1) dargestellt und charakterisiert ($[B_6H_6]^{2-}$ ^[8], $[B_7H_7]^{2-}$ ^[9], $[B_8H_8]^{2-}$ ^[9], $[B_9H_9]^{2-}$ ^[10], $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ ^[10] und $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ^[11]).

Die *closo-hydro*-Borate $[B_nH_n]^{2-}$ bzw. $[B_nH_{n+1}]^-$ ($n = 6 - 12$) finden und fanden aufgrund ihres symmetrischen Aufbaus und ihrer Bindungsverhältnisse großes Interesse sowohl bei den theoretischen als auch bei den präparativen Chemikern.

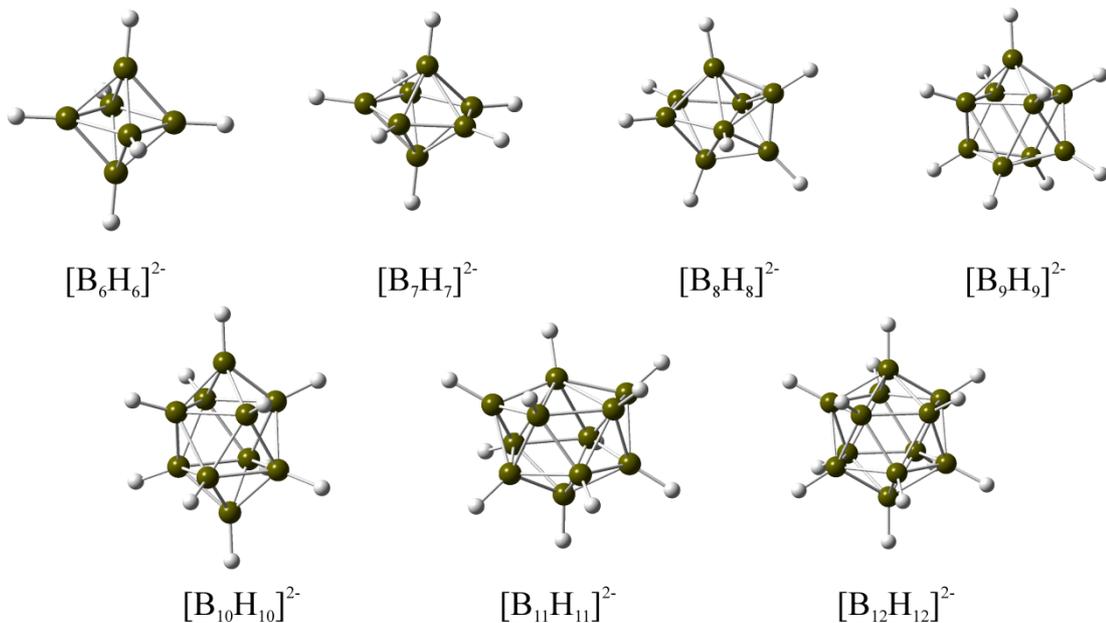


Abb. 1-1: Molekülstrukturen (berechnet) von $[B_nH_n]^{2-}$ mit $n = 6 - 12$.

Die vorgestellten *closo*-Borate können zu $[B_nH_{n+1}]^-$ ($n = 6 - 12$) protoniert werden. Jedoch waren bis heute nur die Synthesen und Kristallstrukturen von $[B_6H_7]^{-[12-15]}$ und $[B_{10}H_{11}]^{-[16,17]}$ publiziert worden. In Tab. 1-1 ist eine Übersicht der Veröffentlichungsjahre für die Synthesen und Kristallstrukturanalysen der jeweiligen Borate aufgeführt.

Tab. 1-1: Jahr der Veröffentlichung für die Synthese und der Kristallstrukturbestimmung für die jeweiligen *closo*-Borate $[B_nH_n]^{2-}$ und $[B_nH_{n+1}]^-$ ($n = 6 - 12$).

Anzahl der Boratome n	$[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$)		$[B_nH_{n+1}]^-$ ($n = 6 - 12$)	
	Jahr der Darstellung	Jahr der Kristallstrukturanalyse	Jahr der Darstellung	Jahr der Kristallstrukturanalyse
6	1964 ^[8]	1965 ^[18]	1985 ^[12]	2007 ^[12-15]
7	1967 ^{[9][a)]/2011^{[19][b)]}}	2011 ^{[19][b)]}	2011 ^{[19][b)]}	2011 ^{[19][b)]}
8	1967 ^[9]	1969 ^[20]	2012 ^{[21][b)]}	2012 ^{[21][b)]}
9	1966 ^[10]	1968 ^[22]	-	-
10	1959 ^[7]	1962 ^[23]	1973 ^[16]	2003 ^[17]
11	1966 ^[10]	1999 ^[24]	2001 ^{[25][c)]}	-
12	1960 ^[11]	1960 ^[26]	-	-

[a] $[B_7H_7]^{2-}$ noch nicht isoliert; [b] diese Arbeit; [c] vermutlich *in situ* erzeugt, keine Isolierung.

Es wird deutlich, dass vor allem die protonierten Formen erst in den letzten Jahren Gegenstand der Forschung waren und viele dieser Anionen noch nicht untersucht worden sind.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von unbekanntem protonierten *closo*-Boraten wie $[B_7H_8]^-$ und $[B_8H_9]^-$. Hierzu sollte zunächst eine optimierte Synthese für das $[B_7H_7]^{2-}$ -Dianion gefunden und dessen Kristallstruktur aufgeklärt werden.

Neben den Protonierungsreaktionen sollte die Reaktivität der *closo*-Borate $[B_6H_6]^{2-}$, $[B_9H_9]^{2-}$ und $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ gegenüber bestimmten Reagenzien untersucht werden.

Das zweite Aufgabenfeld der Dissertation waren die Synthesen der ersten Derivate von $[closo,closo-B_{21}H_{18}]^-$ (Abb. 1-2). Das diikosaedrische Monoanion wurde 2007 synthetisiert. Es ist das erste bekannte flächenverknüpfte *closo*-Borat-Anion.^[27]

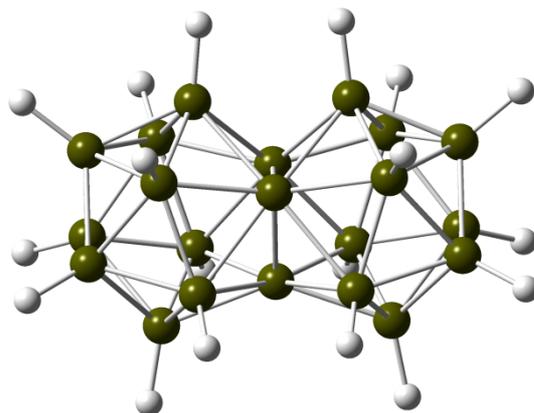
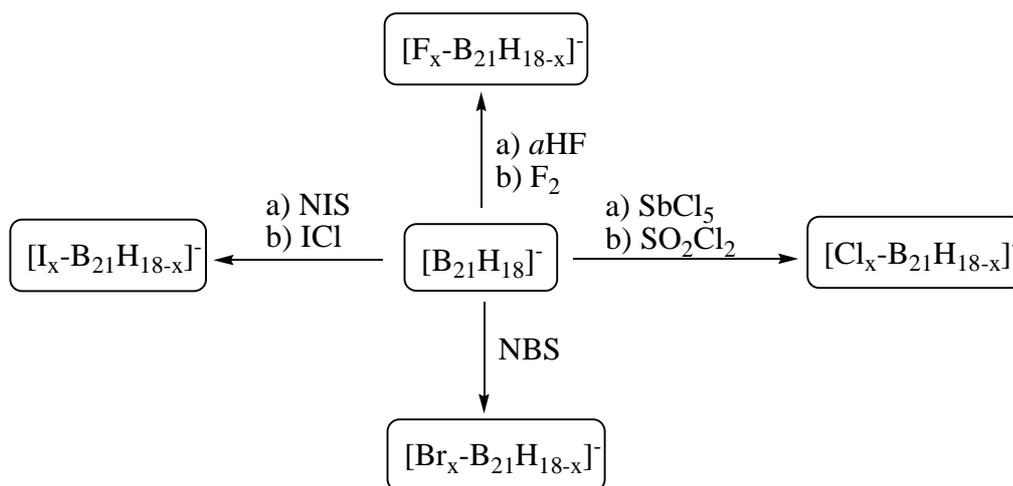


Abb. 1-2: Molekülstruktur (berechnet) von $[closo,closo-B_{21}H_{18}]^-$.

Neben einer Optimierung der Synthese sollten dieses Anion mit verschiedenen Reagenzien halogeniert und diese neuen Derivate charakterisiert werden. Eine Übersicht der möglichen Derivatisierungsreaktionen gibt Schema 1-1 wider.



Schema 1-1: Mögliche Reaktionen zur Halogenierung von $[B_{21}H_{18}]^-$.

Neben der möglichen Verwendung als schwach koordinierendes Anion könnten Derivate von $[B_{21}H_{18}]^-$ als HIV-Proteaseinhibitoren eingesetzt werden.

2. Grundlagen

2.1 Borane: Bindungsverhältnisse und Strukturen

Borane sind Elektronenmangelverbindungen, infolgedessen nicht ausreichend Elektronen vorhanden sind um Zweizentren/Zweielektronenbindungen (künftig: 2-Z/2-E-Bindung) zwischen benachbarten Atomen auszubilden.^[28] Aufgrund des Elektronenmangels werden Mehrzentrenbindungen gebildet, die durch erste Experimente 1941 von *Stitt* durch IR-spektroskopische Untersuchungen an B_2H_6 untersucht worden sind. Die erhaltenen Ergebnisse wurden jedoch so interpretiert, dass der Struktur des Diborans fälschlicherweise ein ähnlicher Aufbau wie Ethan zugeordnet worden ist.^[29] Die verbrückende Struktur für das Diboran B_2H_6 mit einer BHB 3-Z/2-E-Brückenbindung wurde von *Longuet-Higgins* 1943 postuliert.^[30]

An dem Anion $[B_2H_7]^-$, welches in Abb. 2-1 gezeigt ist, werden im Folgenden die Bindungsverhältnisse von Boranen beispielhaft dargestellt und diskutiert.^[31-33]

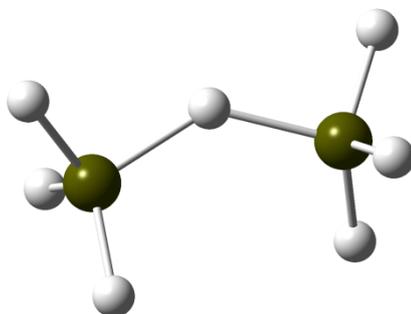


Abb. 2-1: Molekülstruktur (berechnet) von $[B_2H_7]^-$.

Die beiden Boratome sind über eine gebogene Wasserstoffbrücke verbunden ($133,65^\circ$; die im Folgenden genannten Werte sind eigenen Rechnungen entnommen: B3LYP/6-311++g(d,p))^[34]. Für diese Bindungen stehen den Boratomen je vier sp^3 -Hybridorbitale zur Verfügung. Aus drei der sp^3 -Hybridorbitale werden 2-Z/2-E-Bindungen mit den endständigen Wasserstoffatomen gebildet, die in einer Bindungslänge von $1,21 \text{ \AA}$ resultieren. Das verbrückende Wasserstoffatom wird durch eine 3-Z/2-E-Bindung an die beiden Boratome gebunden (B-H $1,32 \text{ \AA}$). An der 3-Z/2-E-Bindung sind das 1s-Orbital des Wasserstoffes sowie die sp^3 -Hybridorbitale der beiden Boratome beteiligt. Der Bor-Bor-Abstand beträgt in der berechneten Struktur

2,42 Å. Aus der Wechselwirkung der zusätzlichen Überlappung der sp^3 -Hybridorbitale resultiert die gewinkelte Struktur in $[B_2H_7]^-$.

Ein Vergleich zu dem Hydrogenfluorid-Anion $[HF_2]^-$ ($[F\cdots H\cdots F]^-$) zeigt, dass hier aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung der Elektronenpaare der Fluoratome im Gegensatz zu $[B_2H_7]^-$ eine lineare Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet wird. Die Beschreibung dieser Bindungssituation kann mithilfe der MO-Theorie erfolgen. Das $1s$ -Orbital des Wasserstoffatoms überlappt mit den p_x -Orbitalen eines Fluoridanions und des Fluoratoms. Bei den so entstandenen drei Molekülorbitalen sind das bindende, welches die Wasserstoffbrücke darstellt, und das nichtbindende besetzt, während das antibindende Orbital unbesetzt ist. Es sind vier Elektronen an diesem Bindungsmodell beteiligt. Somit ist formal eine 3-Z/4-E-Bindung ausgebildet worden.

In höheren Boranen treten neben der vorgestellten 2-Z/2-E-Bindung und der 3-Z/2-E-Bindung noch weitere Bindungstypen, die im Folgenden beschrieben werden, auf. Hierbei handelt sich um die geschlossene 3-Z/2-E bzw. um die offene 3-Z/2-E BBB-Bindung, die vergleichend mit den oben genannten 2-Z/2-E-Bindungen und der 3-Z/2-E-Bindung in Abb. 2-2 dargestellt sind.

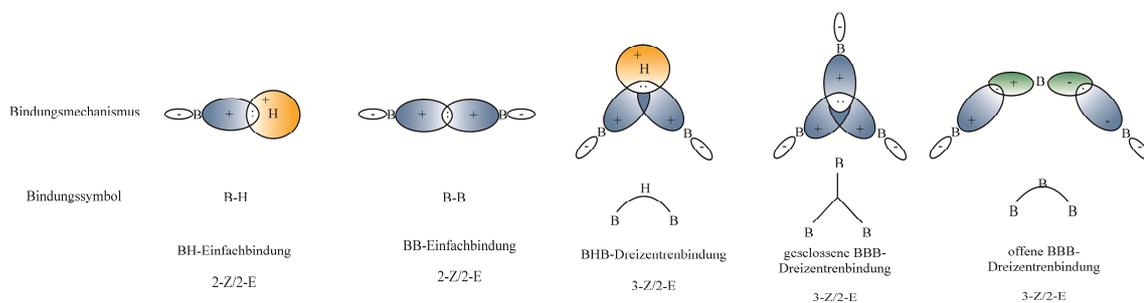


Abb. 2-2: Mögliche Bindungsarten in Boranen.^[28]

Bei der BH-Einfachbindung handelt es sich um eine 2-Z/2-E-Bindung, die sich aus der Kombination des sp^3 -Hybridorbitals eines Boratoms und dem $1s$ -Orbital eines Wasserstoffatoms zusammensetzt. Die BB-Einfachbindung wird aus zwei sp^3 -Hybridorbitale der jeweiligen Boratome gebildet, während bei der geschlossenen BBB 3-Z/2-E-Bindung drei sp^3 -Hybridorbitale der beteiligten Boratome die Bindung ausmachen. Im Falle der offenen BBB 3-Z/2-E-Bindung werden zwei sp^3 -Hybridorbitale und ein p-Atomorbital zur Bindung verwendet.

Borane können, analog zu den Kohlenwasserstoffen, in verschiedene Klassen eingeteilt werden. Eine erste Differenzierung erfolgte nach *Stock*,^[2] der die Borane nach wasserstoffreichen Borhydriden des Typs B_nH_{n+6} und den wasserstoffarmen Verbindungen des Typs B_nH_{n+4} unterschied. Dem letzt genannten Typ kann neben dem diskutierten Diboran B_2H_6 auch das Decaboran $B_{10}H_{14}$ zugeordnet werden. In den folgenden Jahren wurden geschlossene polyedrische Borane, Carborate und auch Heteroborane synthetisiert und charakterisiert, so dass von *Williams*,^[35,36] *Rudolph*^[37,38] und *Wade*^[39,40] eine Systematisierung der Strukturen entwickelt worden ist, die heute bekannten *Wade*-Regeln. Die Strukturen neutraler und ionischer Borane, sowie die der Heteroborane leiten sich aus geschlossenen Polyedern mit n Ecken, die nur durch Dreiecksflächen begrenzt sind, ab. In Abb. 2-3 sind diese geschlossenen Polyeder mit $n = 5 - 12$ Ecken sowie deren Bezeichnung zusammenfassend dargestellt.

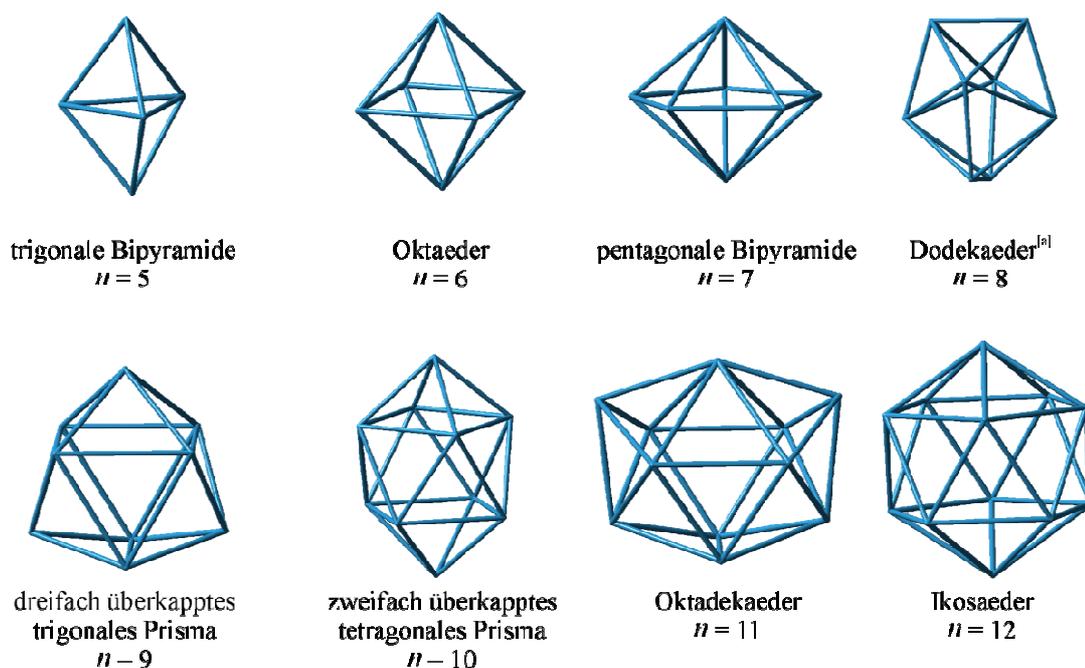


Abb. 2-3: Polyederstrukturen mit $n = 5 - 12$ Ecken; [a] dieser Begriff wird gewöhnlich verwendet, der korrekte Ausdruck laut: Bisdisphenoid.^[28]

Bei Besetzung aller n Ecken von Bor- oder Heteroatomen liegen Verbindungen in einer *closo*-Struktur^a mit der allgemeinen Formel $[B_nH_n]^{2-}$ vor, wie z.B. das Dianion

^a *closo*: von clausus (lat.) = geschlossen

closo-[B₁₂H₁₂]²⁻. Beim Entfernen einer Ecke (also *n*-1 Ecken) werden *nido*-Strukturen^a mit der allgemeinen Formel B_{*n*}H_{*n*+4} gebildet. Ein bekannter Vertreter dieses Strukturtyps ist das Decaboran *nido*-B₁₀H₁₄. Verbindungen mit der allgemeinen Formel *n*-2 Ecken werden *arachno*-Verbindungen^b genannt. Dieser Typ leitet sich aus B_{*n*}H_{*n*+6}, wie es z.B. bei *arachno*-B₄H₁₀ der Fall ist, ab. Die am weitesten geöffnete Anordnung ist die *hypho*-Struktur^c, die durch Entfernen von drei Ecken (*n*-3) erhalten wird. Ein Beispiel für eine Spezies mit der Formel B_{*n*}H_{*n*+8} ist B₁₀H₁₈.

Durch Zuhilfenahme der *Wade*-Regeln, die auf der Summe der Valenzelektronen basiert, ist es möglich den Strukturtyp anhand der Summenformel und der Ladung vorauszusagen. Zunächst wird die Gesamtelektronenzahl des Clusters mit der allgemeinen Formel B_{*n*}H_{*m*}^{*l*} (*n* = Anzahl der Boratome, *m* = Anzahl der Wasserstoffatome, *l* = Ladung) bestimmt. Zum Erhalt der Gesamtelektronenzahl werden für jedes Boratom 3 Elektronen und für jedes Wasserstoffatom 1 Elektron addiert, wobei negativen Ladungen zusätzlich addiert und die positiven Ladungen subtrahiert werden. Hieraus folgt die untenstehende Gleichung:

$$3n + m - l = \sum e^- \quad (2-1)$$

Es werden pro BH-Einheit 2 Elektronen, die sich aus einer 2-Z/2-E-Bindung zusammensetzt, von der Gesamtelektronenzahl subtrahiert um die Anzahl der Gerüstelektronen (siehe (2-2), *x* = Anzahl der Gerüstelektronen) zu erhalten.

$$3n + m - l - 2n = x \quad (2-2)$$

Aus der obenstehenden Gleichung kann die Struktur der Cluster nach dem folgenden Schema vorausgesagt werden:

^a *nido*: von nidus (lat.) = Nest

^b *arachno*: von arachnion (griech.) = Spinnennetz

^c *hypho*: von hyphasma (griech.) = Gewebe

$$\begin{array}{ll}
 2n + 2 = x & \rightarrow \text{closo} \\
 2n + 4 = x & \rightarrow \text{nido} \\
 2n + 6 = x & \rightarrow \text{arachno} \\
 2n + 8 = x & \rightarrow \text{hypho}
 \end{array}$$

An $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ und B_6H_{10} wird die Bestimmung beispielhaft durchgeführt. Die dazugehörigen Rechnungen sind in Tab. 2-1 dargestellt.

Tab. 2-1: Strukturermittlung an ausgewählten Beispielen nach den *Wade*-Regeln.

	$[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$	B_6H_{10}
Gesamtelektronen ($3n + m - l = \sum e^-$)	$3 \cdot 7 + 7 + 2 = 30$	$3 \cdot 6 + 10 = 28$
Gerüstelektronen ($3n + m - l - 2n = x$)	$30 - 2 \cdot 7 = 16$	$28 - 2 \cdot 6 = 16$
Strukturtypus		
$2n + 2 = x$		
$2n + 4 = x$	$2 \cdot 7 + 2 = 16 \rightarrow \text{closo}$	$2 \cdot 6 + 4 = 16 \rightarrow \text{nido}$
$2n + 6 = x$		
$2n + 8 = x$		

Die diskutierten Strukturbeziehungen sind von *Pretzer* und *Rudolph* in einem Schema, welches in Abb. 2-4 gezeigt ist, anschaulich dargestellt worden.^[37]

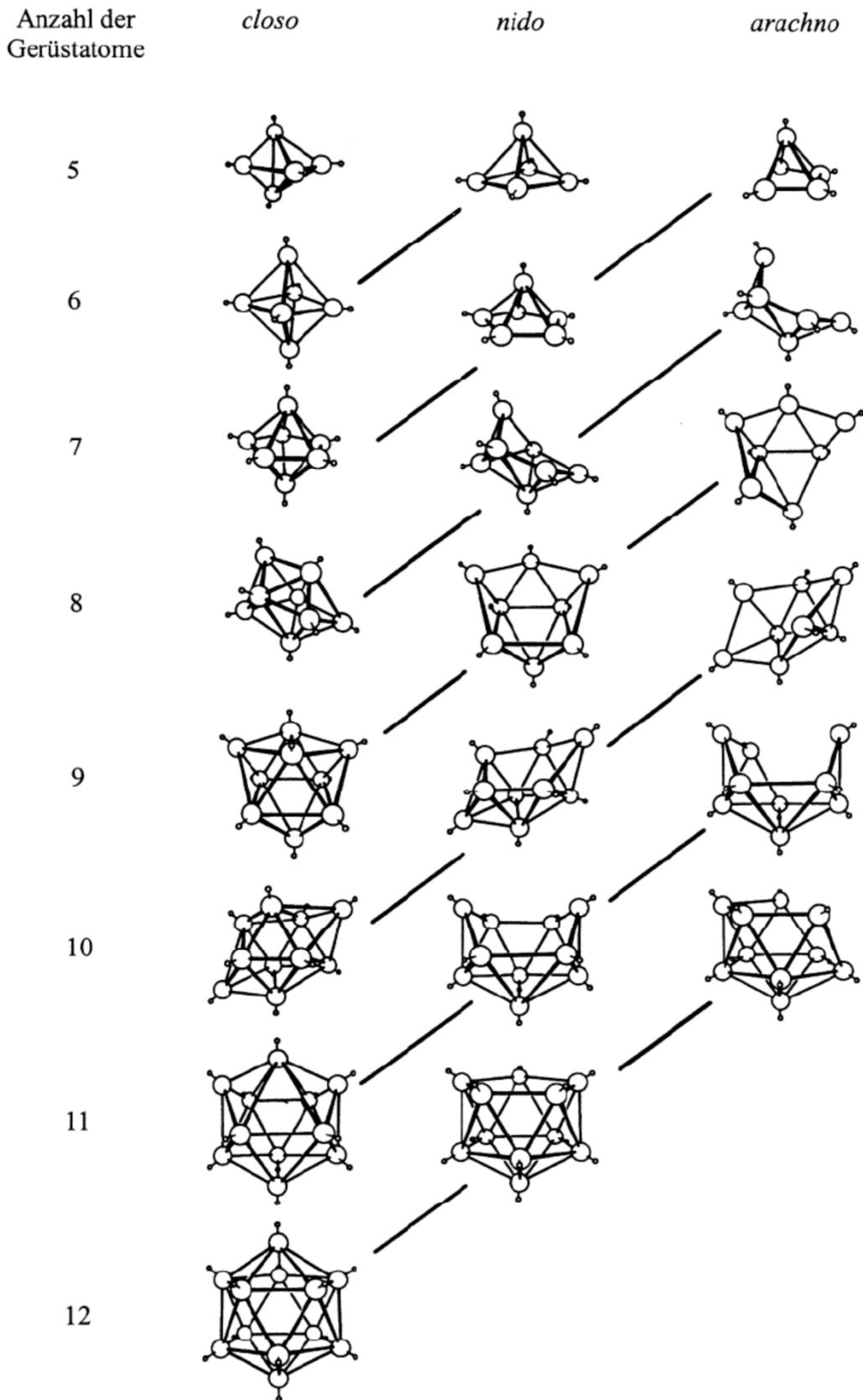


Abb. 2-4: Struktureller Zusammenhang zwischen *closo*-, *nido*- und *arachno*-Boranen nach Pretzer und Rudolph.^[37]

In der oben gezeigten Abbildung sind die grundsätzlichen Strukturtypen für *closo*-, *nido*- und *arachno*-Cluster von links nach rechts gezeigt. Die verbrückenden Wasserstoffatome und BH₂-Gruppen sind übersichtshalber nicht mit in der Abbildung aufgenommen. Die diagonalen Verbindungslinien (von links unten nach rechts oben) symbolisieren die Umwandlung zwischen *closo*-, *nido*- und *arachno*-Clustern durch Entfernen der höchst gebundenen Polyederecke. Waagrecht sind die Strukturen, die die gleiche Anzahl an Boratomen haben, jedoch eine unterschiedliche Anzahl an Gerüstelektronen aufweisen, gezeigt.

Ein weiteres Konzept wurde, da mit Hilfe der *Wade*-Regeln nicht alle isomeren Strukturen von Hetero-*nido*- und Hetero-*arachno*-Boranen erklärt werden konnten, von *Hermanek* entwickelt.^[41] Das sogenannte Seco-Prinzip (Successive Elimination of Deltahydral Edges), welches in Tab. 2-2 verdeutlicht wird, basiert nicht auf der Eliminierung von Polyederecken, wie oben beschrieben, sondern von Polyederkanten, die dann Bindungen gleichgesetzt werden können.

Tab. 2-2: Seco-Prinzip nach *Hermanek*.^[41]

	<i>closo</i>	$+2e^-$ →	<i>nido</i>	$+2e^-$ →	<i>arachno</i>
allgemeine Formel	$[B_nH_n]^{2-}$		$[B_nH_n]^{4-}$		$[B_nH_n]^{6-}$
Zahl der Kanten	$3n-6$		$3n-8$		$3n-9$
offene Facetten	keine		Fünfeck oder 2 Sechsecke		1 Sechseck

Die Eliminierung der Kanten durch Öffnen von *closo*- zu *nido*-, *arachno*- und *hypho*-Strukturen können verschiedene Isomere und Strukturen erklären. So können beispielhaft die in Abb. 2-5 gezeigten Verbindungen durch Hilfe des Seco-Prinzip hergeleitet werden. In der Abbildung ist zur besseren Übersicht nur die Grundstruktur der Polyeder angedeutet, wobei die gestrichelten Bindungen die zu entfernenden Polyederkanten symbolisieren.

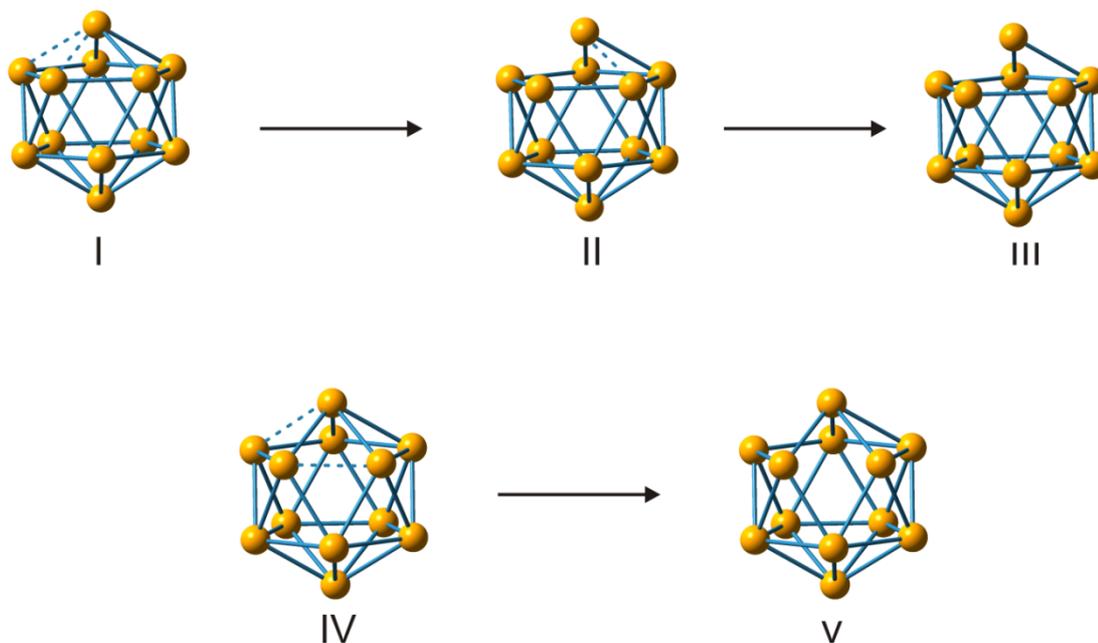


Abb. 2-5: Beispiele zur Anwendung des Seco-Prinzips (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt, sowie weitere Unterscheidung hinsichtlich Substituenten und Kohlenstoffatome unterlassen).^[41]

Die gezeigten Strukturen **III** und **V** lassen sich aus dem Icosaeder (**I** bzw. **IV**) durch entfernen der entsprechenden Polyederkanten erhalten.^[41] Die *nido*-Carborate $[\text{PhCHB}_{10}\text{H}_{10}\text{CPh}]^{-}$ ^[42] (**III**) und $(\text{CH}_3)_4\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_8$ ^[43] (**V**) sind sowohl isoliert als auch die Struktur röntgenographisch untersucht worden und können mit Hilfe des Seco-Prinzips erklärt und hergeleitet werden.

Eine weitere Ergänzung zur Klassifizierung der Borwasserstoffe gab *Jemmis et al.* mit der *mno*-Regel 2001.^[44,45] Mit Hilfe dieser Regel ist es möglich sowohl für die polyedrischen als auch für die kondensierten polyedrischen Borate die Anzahl der Gerüstelektronenpaare vorherzusagen und somit Aussagen über die Stabilität und Ladung zu treffen. Die Gleichung lautet:

$$N = m + n + o + p - q \quad (2-3)$$

N = Anzahl der Gerüstelektronenpaare, die für die Stabilität benötigt werden und Aussage über die Ladung

m = Anzahl der kondensierten Polyeder

n = Anzahl der Gerüstelektronen

o = Anzahl der verknüpfenden Atome

p = Anzahl der Atome, die zu einem *closo*-Cluster führen würden

q = Anzahl der Atome, die eine *BBB*-Dreiecksfläche überkappen

Durch die Verwendung der oben genannten Formel kann, im Vergleich zu der Herleitung der Gerüstelektronenpaare mit Hilfe der einzelnen Bestandteile des Polyeders, relativ schnell die Anzahl dieser Gerüstelektronenpaare ermittelt werden. In

Tab. 2-3 steht ν für die herkömmliche Abzählung der Elektronenpaare. Wird die Differenz von ν und N mit zwei multipliziert kann die Ladung der Verbindung berechnet werden. Die Anwendung der *mno*-Regel wird im Folgenden an den vier Beispielen $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$, $[\text{nido,nido-B}_{19}\text{H}_{22}]^{-}$,^[46-48] $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^{-}$ und $\text{Cp}^*\text{IrB}_{18}\text{H}_{20}$ ^[49,50] verdeutlicht. Während $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$, wie schon mit Hilfe der *Wade*-Regeln gezeigt, die Struktur eines klassischen *closo*-Cluster zeigt, handelt es sich bei $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^{-}$ um ein flächenverknüpftes diikosaedrisches Borat-Ion.^[27] Die gemeinsame Fläche wird, wie in Abb. 1-2 gezeigt, aus drei Boratomen gebildet. Die Berechnungen für die ausgewählten Beispiele $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$, $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^{-}$, $[\text{B}_{19}\text{H}_{22}]^{-}$,^[46-48] und $\text{Cp}^*\text{IrB}_{18}\text{H}_{20}$ ^[49,50] nach *Jemmis* sind in Tab. 2-3 zusammenfassend dargestellt. In Abb. 2-6 ist die Verbindung $\text{Cp}^*\text{IrB}_{18}\text{H}_{20}$ gezeigt.

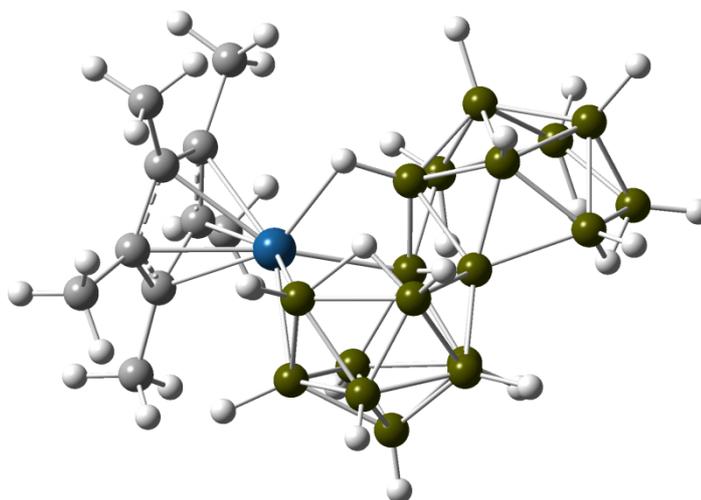


Abb. 2-6: Molekülstruktur (berechnet) der Verbindung $\text{Cp}^*\text{IrB}_{18}\text{H}_{20}$.

Tab. 2-3: Berechnung der zur Stabilität erforderlichen Gerüstelektronenpaare für ausgewählte Beispiele.

Verbindung	$N = m + n + o + p - q$	ν	Ladung ($=2 \cdot (\nu - N)$)
$[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$	$N = 1 + 7 + 0 + 0 + 0 = 8$	7	-2
$[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^{-}$	$N = 2 + 21 + 0 + 0 + 0 = 23$	22,5	-1
$\text{Cp}^*\text{IrB}_{18}\text{H}_{20}$	$N = 3 + 24 + 1 + 3 + 0 = 31$	31	0
$[\text{B}_{19}\text{H}_{22}]^{-}$	$N = 2 + 19 + 0 + 2 + 0 = 23$	22,5	-1

Im Falle des $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ liegt ein Polyhedron ($m = 1$) mit sieben Ecken ($n = 7$) vor. Somit ist die Anzahl der Gerüstelektronenpaare (N) acht, was der $n + 1$ - Regel von *Wade* entspricht. Beim Monoanion $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^{-}$ ($m = 2$, $n = 21$) erhält man 23 Gerüstelektronenpaare, die sich aus 18 BH-Einheiten, drei Boratomen und einer

negativen Ladung zusammensetzen. $\text{Cp}^*\text{IrB}_{18}\text{H}_{20}$ weist drei *nido*-Borane, die an Iridium koordinieren, auf. So werden für die Verbindung 31 Elektronenpaare ermittelt ($m = 3$, $n = 24$, $o = 1$ und $p = 3$). Das Metallboran erhält die Elektronen aus 15 BH-Einheiten (15 Elektronenpaare), fünf CMe-Einheiten (7,5 Elektronenpaare), drei Boratomen die an das Iridium gebunden sind (4,5 Elektronenpaare), fünf verbrückenden Wasserstoffatomen (2,5 Elektronenpaare) und Iridium (1,5 Elektronenpaare, für Ir^{3+}). Am letzten Beispiel wird deutlich, dass die *mno*-Regel eine Vereinfachung zur Ermittlung der Gerüstelektronenpaare darstellt.

Ein schönes Beispiel für ein Wechselspiel zwischen experimentellen und theoretischen Arbeiten ist die Verbindung $[\text{nido,nido-B}_{19}\text{H}_{22}]^-$ (Abb. 2-7).^[46-48]

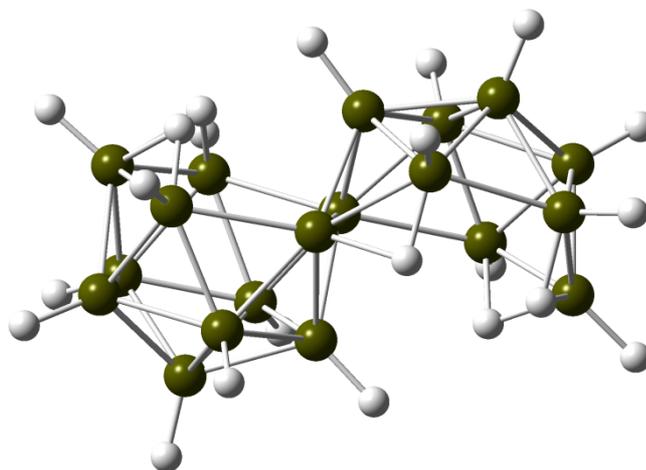


Abb. 2-7: Molekülstruktur (berechnet) der Verbindung $[\text{nido,nido-B}_{19}\text{H}_{22}]^-$.

Die erste, falsche strukturelle Charakterisierung des Anions erfolgte 2000. Hier wird noch von einem Monoanion mit der Formel $[\text{B}_{19}\text{H}_{20}]^-$ ausgegangen.^[46] Jedoch widersprachen *Jemmis et. al.* 2003 dieser Formel, da durch Zuhilfenahme der *mno*-Regel deutlich wurde, dass zwei verbrückende Wasserstoffatome fehlten, so dass das B_{19} -Boran nur als Trianion stabil sein kann.^[47] Eine Neubestimmung der Kristallstruktur 2010 bestätigten die theoretischen Überlegungen und es konnte die Struktur mit der Formel $[\text{B}_{19}\text{H}_{22}]^-$ gefunden werden.^[48]

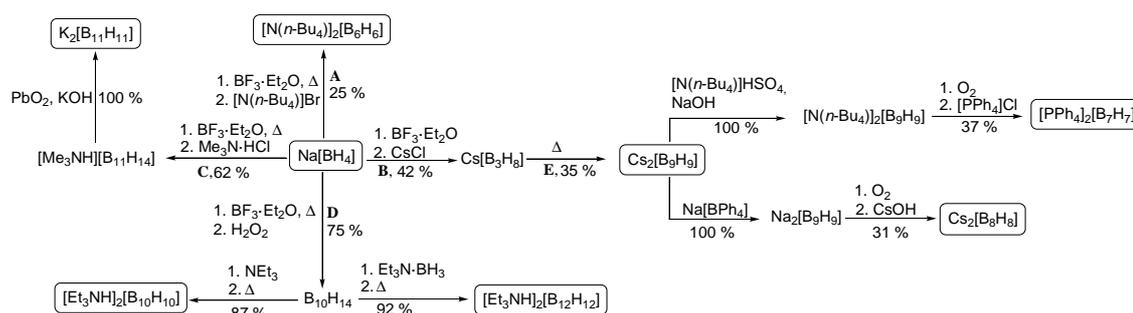
2.2 Die „klassischen“ *closo-hydro-Borcluster* $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$)

2.2.1 Die *closo-hydro-Borate* $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) und $[B_nH_{n+1}]^-$ ($n = 6, 7, 8$ und 10)

Aus der Serie der *closo*-Borate wurde $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ als erster Vertreter 1959 synthetisiert.^[7] Die weiteren Dianionen $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) wurden in den darauffolgenden acht Jahren dargestellt und charakterisiert ($[B_6H_6]^{2-}$ ^[8], $[B_7H_7]^{2-}$ ^[9], $[B_8H_8]^{2-}$ ^[9], $[B_9H_9]^{2-}$ ^[10], $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ ^[10] und $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ^[11]). Während die größeren *closo*-Borate $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ und $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ eine vielfältige Derivatchemie aufweisen, sind die kleineren *closo*-Borate mit Ausnahme von $[B_6H_6]^{2-}$ nur selten untersucht worden. Der Arbeitsgruppe *Pretz* gelang es, eine vielgefächerte Derivatchemie des $[B_6H_6]^{2-}$ -Dianions aufzubauen.^[51] Insbesondere $[B_7H_7]^{2-}$ und $[B_8H_8]^{2-}$ sind nur selten in der Literatur vertreten. So konnte eine optimierte Synthese und die erste Kristallstruktur von $[B_7H_7]^{2-}$ erst im Rahmen dieser Dissertation erhalten werden.^[19]

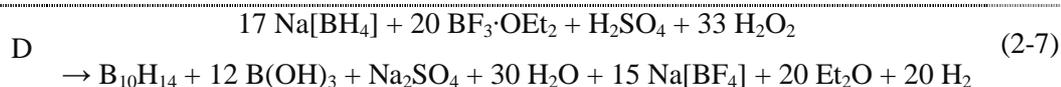
Über $[B_6H_6]^{2-}$ ^[51], $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ ^[52] und $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ^[53] sind Übersichtsartikel, die sich sowohl mit den Synthesen als auch mit den Derivaten der Anionen befassen, publiziert worden. Eine detaillierte Ausführung ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Die Synthesen der einzelnen *closo*-Borate gehen alle von $Na[BH_4]$ als Edukt aus und sind, je nach gewünschter Verbindung, unterschiedlich aufwendig darzustellen. In Schema 2-1 sind einige Synthesen der *closo*-Borate $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) mit den entsprechenden Ausbeuten gezeigt.

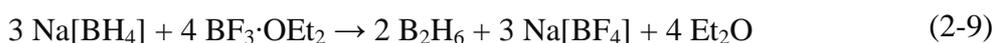


Schema 2-1: Synthese der Dianionen $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$), ausgehend von $Na[BH_4]$.

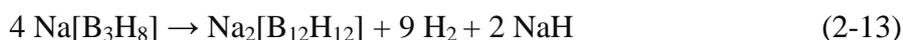
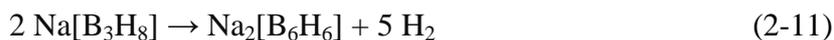
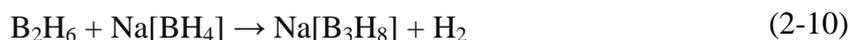
Die Reaktionsgleichungen A - E sind untenstehend für die jeweiligen Natrium- bzw. Caesiumsalze aufgeführt.



Die Synthese des $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ -*closo*-Clusters ist seit 1964 bekannt und erfolgt aus Natriumborhydrid mit Bortrifluoridetherat in Diglyme bei 100 °C.^[8,51,54] Eine Isolierung ist z.B. als Tetrabutylammoniumsalz ($[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]^+$) möglich. Das Diboran B_2H_6 wird in dem ersten Schritt intermediär aus den kommerziell erhältlichen Verbindungen $\text{Na[BH}_4\text{]}$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ erzeugt.^[54] Im Gegensatz zu der ursprünglichen Synthesevorschrift von *Boone*^[8] wird bei der optimierten Methode von *Kabbani*^[54] das Diboran *in situ* zu $\text{Na[B}_3\text{H}_8\text{]}$ umgesetzt.



Das Natriumsalz des Octahydrotriborats wird durch Pyrolyse in Diglyme bei 162 °C zu $\text{Na}_2[\text{B}_6\text{H}_6]$, $\text{Na}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ und $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ umgewandelt.



Es können Ausbeuten für das *closo*-Borat $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ von 25 % nach der Methode von *Kabbani* erzielt werden.

$[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ kann aus $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ ^[10] durch Oxidation mit Sauerstoff des Natriumsalzes von $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ erhalten werden.^[9] $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ selbst ist durch eine lösemittelfreie Pyrolyse aus $\text{Cs[B}_3\text{H}_8\text{]}$ oder $\text{Rb[B}_3\text{H}_8\text{]}$ ^[55] darstellbar. Eine optimierte Synthesemethode, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, ermöglicht die Isolierung von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ in einer vergleichsweise guten Ausbeute von 37 % im letzten Reaktionsschritt.^[19] Die größeren Cluster sind im Gegensatz zu den kleineren besser zugänglich und stabiler.

$[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ kann unter anderem aus dem Decaboran durch eine Pyrolysereaktion in Xylol und unter Zusatz von Triethylamin in einer guten Ausbeute isoliert werden.^[56] $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ kann nach einer optimierten Synthesemethode aus $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^{[57]}$ durch Oxidation mit Bleidioxid unter basischen Bedingungen in quantitativer Ausbeute erhalten werden.^[58] Frühere Arbeiten gehen von $\text{B}_{11}\text{H}_{13}(\text{SMe}_2)$ aus.^[24] $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ist das stabilste Anion von den genannten *closo*-Boraten und kann beispielsweise durch Pyrolyse des *in situ* erzeugten $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$ in Diglyme isoliert werden.^[11,53,59]

Zusammenfassend zu den Synthesen lässt sich sagen, dass die kleineren *closo*-Borate ($n = 6 - 9$) in geringen Ausbeuten und relativ aufwendig zugänglich sind. Dagegen sind die stabileren größeren *closo*-Borate ($n = 10, 11$ und 12)^[60,61] in besseren Ausbeuten zu synthetisieren.

Die Kristallstrukturen der *closo*-Borate $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ ^[18,62], $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ ^[19], $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ ^[20], $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ ^[22], $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ (z.B. $\text{Cu}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{[23,63]}$ und $\text{Cs}[\text{Na}(\text{NH}_3)_6[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]\cdot\text{NH}_3$ ^[64]), $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ ^[24] und $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (z.B. $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{[26]}$, $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ und $\text{M}_3\text{I}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ mit $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Cs}$ ^[65]) wurden untersucht. Während die ersten Kristallstrukturen von $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6, 8, 9, 10, 12$) alle zwischen 1960 und 1970 gelöst und publiziert worden sind,^[18,20,22,23,26,63] erfolgten die strukturellen Charakterisierungen von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ (2011, diese Arbeit^[19]) und $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ (1999^[24]) wesentlich später. $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ und $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ sind strukturell exzessiv analysiert worden, während die anderen *closo*-Borate der Serie weit weniger röntgenographisch charakterisiert worden sind (eine Auflistung der publizierten Kristallstrukturen von $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) würde im Rahmen der Dissertation zu weit führen; eine Tabelle mit allen Strukturen ist in^[19] aufgeführt).

Eine gute Charakterisierungsmethode, neben der Strukturanalyse durch Röntgenstrahlbeugung, ist die ^{11}B -NMR-Spektroskopie. Abb. 2-8 zeigt eine Darstellung der ^{11}B -NMR-Spektren der *closo*-Borate $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) der hier synthetisierten Tetraphenylphosphoniumsalze gezeigt.

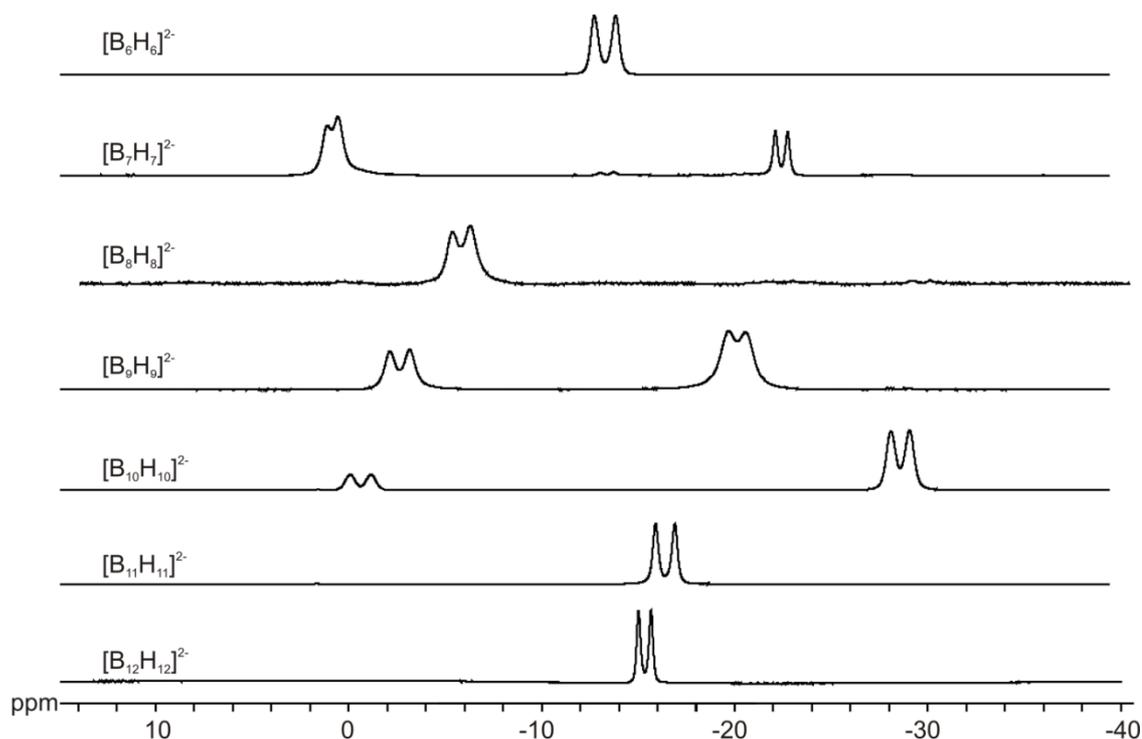


Abb. 2-8: ^{11}B -NMR-Spektren der *closo*-Borate $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) (Aufnahmen erfolgten in CD_2Cl_2).

Es wird deutlich, dass die *closo*-Borate $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) leicht zu interpretierbare ^{11}B -NMR-Spektren ergeben. Für $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ werden aufgrund der Symmetrie zwei Signale im Verhältnis 1:1 erwartet, die aber nicht beobachtet werden. $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ sollte fünf Signale im Verhältnis 1:4:2:2:1 in dem ^{11}B -NMR-Spektrum zeigen. Somit wird ein dynamisches Verhalten in Lösung für $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ und $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ deutlich. Die ^{11}B -NMR-Spektren weisen in beiden Fällen nur ein Signal auf.

Im Gegensatz zu den Dianionen $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) sind die entsprechenden protonierten Monoanionen $[\text{B}_n\text{H}_{n+1}]^-$ ($n = 6 - 12$) nur sehr selten oder gar nicht untersucht worden. Bis heute sind nur die Kristallstrukturen von $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$ ^[12-15] und $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ ^[17] publiziert worden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten jedoch $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ ^[19] und $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ ^[21] ebenfalls Beugungsexperimenten unterzogen und die Struktur bestimmt werden. Die Synthesen der protonierten *closo*-Borate $[\text{B}_n\text{H}_{n+1}]^-$ ($n = 6, 7, 8, 10$) werden im Folgenden kurz dargestellt.

$[\text{B}_6\text{H}_7]^-$ kann durch Protonierung von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_6\text{H}_6]$ mit HCl im wässrigen Medium dargestellt werden.^[51] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte eine Protonierung von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ mit $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ zu dem Monoanion $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ durchgeführt werden. Bei Verwendung von HCl zur Protonierung von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ wird neben $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ auch $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$

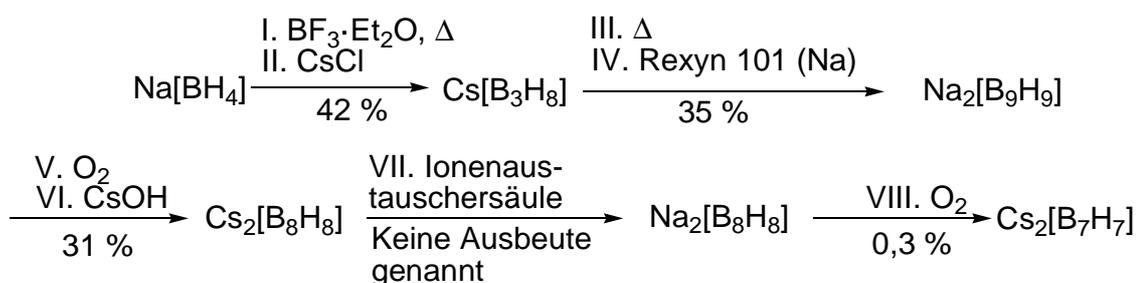
gebildet.^[19] Ebenfalls konnte während der Dissertation $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ durch Protonierungsreaktionen mit $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ oder mit HCl im wässrigen Medium erhalten werden.^[21] Um $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$, ausgehend von $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ zu synthetisieren, wird Trifluoressigsäure eingesetzt.^[16,17,66] Eine ausführliche Diskussion zu den NMR-Spektren und den Aufbau der protonierten Formen erfolgt unter 3.1.3.

2.2.2 Die *closo*-Borate $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ und $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$

Bis heute sind viele theoretische Arbeiten, die sich mit den Anionen $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ und $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ befassen, veröffentlicht worden,^[60,67-71] aber nur eine experimentelle Arbeit.^[9] Sowohl die deprotonierte Form $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ als auch die protonierte Form $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ sind nicht kristallographisch charakterisiert worden.^[60] Es liegen ^{11}B -NMR-spektroskopische Messungen von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ vor und somit ist das Boratanion teilweise charakterisiert. Jedoch war es nicht möglich Verbindungen mit diesem Anion in reiner Form zu isolieren.^[9]

2.2.2.1 Experimentelle Arbeiten

Im Jahr 1967 wurde eine Synthesevorschrift für das $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ -Dianion, die in Schema 2-2 skizziert ist, mit einer Gesamtausbeute von 0,008 % beschrieben.



Schema 2-2: Synthese von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$, startend von $\text{Na}[\text{BH}_4]$; Literatur: Schritte I, II^[55], Schritte III, IV^[10] und Schritte V, VI, VII, VIII^[9].

Im ersten Schritt wird $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ dargestellt, welches dann in einer lösemittelfreien Pyrolyse bei 230 °C im Hochvakuum zu $\text{Cs}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ umgewandelt wird. In der Vorschrift wird zunächst $\text{Na}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ aus $\text{Cs}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ mit Hilfe einer Ionenaustauschersäule synthetisiert und diese Verbindung wird in aliphatischen Ethern wie Tetrahydrofuran oder 1,2-Dimethoxyethan unter Wärmezufuhr gelöst. Beim Durchleiten von Sauerstoff färbt sich die Reaktionslösung zunächst tiefrot und $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$

wird hauptsächlich zu $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ oxidiert, welches als $\text{Na}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ aus der Lösung als weißer Feststoff ausfällt. Sowohl die stark gefärbte Lösung als auch die aufgenommenen ESR-Spektren geben Hinweise darauf, dass bei der Reaktion Radikale entstehen. Ein genauer Reaktionsmechanismus konnte aber noch nicht verifiziert werden. Das so erhaltene $\text{Na}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ kann durch ähnliche Reaktionsbedingungen weiter zu $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ oxidiert werden. Jedoch ist es nicht möglich dieses Dianion frei von anderen Boraten und/oder Zersetzungsprodukten zu isolieren. $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ wurde von den Autoren als instabilste Verbindung in der Serie $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) beschrieben und es konnte so nur durch ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchungen charakterisiert werden. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte dabei sofort nach der Synthese des Anions. Das Spektrum der diskutierten Veröffentlichung ist untenstehend (Abb. 2-9) gezeigt.

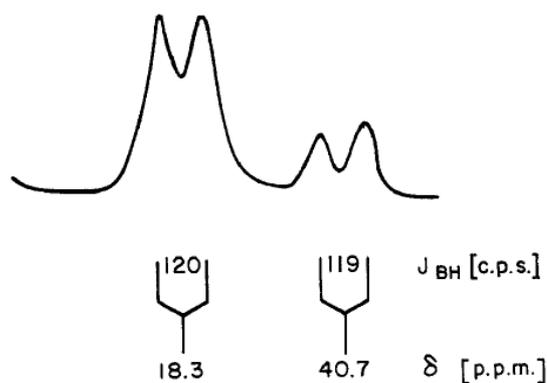


Abb. 2-9: ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ in H_2O bei 19,3 Mc; externe Referenz $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$.^[9]

Durch die damalige Referenzierung auf $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (aktuell: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) muss eine Umrechnung erfolgen. Daraus lassen sich die chemische Verschiebungen -0,3 ppm (fünf Boratome) und -22,7 ppm (zwei Boratome) herleiten. Aus diesen Daten wurde auf eine pentagonale bipyramidale Struktur geschlossen,^[9] die im Laufe dieser Arbeit kristallographisch bestätigt werden konnte.^[19]

2.2.2.2 Theoretische Arbeiten

Es gibt viele theoretische Arbeiten sowohl über die *closo*-Borate $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) wie auch über die beiden Anionen $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ und $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$.^[60,67-71] Es wird im Folgenden hauptsächlich die Literaturstelle,^[69] die neben $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ größtenteils die protonierte Form $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ behandelt, besprochen.

Das Monoanion $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ konnte erst im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert werden,^[19] es wurde jedoch unter anderem von *Mebel et al.*^[69] als ein stabiles Borat vorausgesagt, da beispielsweise die berechnete Protonenaffinität von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ höher ist als die von $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ und $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$. Neben der Ermittlung der besten Geometrie für $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ sind Rechnungen durchgeführt worden, die das dynamische Verhalten mit anderen protonierten Formen in der Serie $[\text{B}_n\text{H}_{n+1}]^-$ ($n = 6 - 12$) vergleichen. Des Weiteren wurden die chemischen Verschiebungen berechnet. Eine ausführliche Diskussion erfolgt in Kapitel 3.1.3.

Es konnten die fünf nachfolgenden möglichen Strukturen für das Monoanion $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ berechnet werden (Abb. 2-10).^[69]

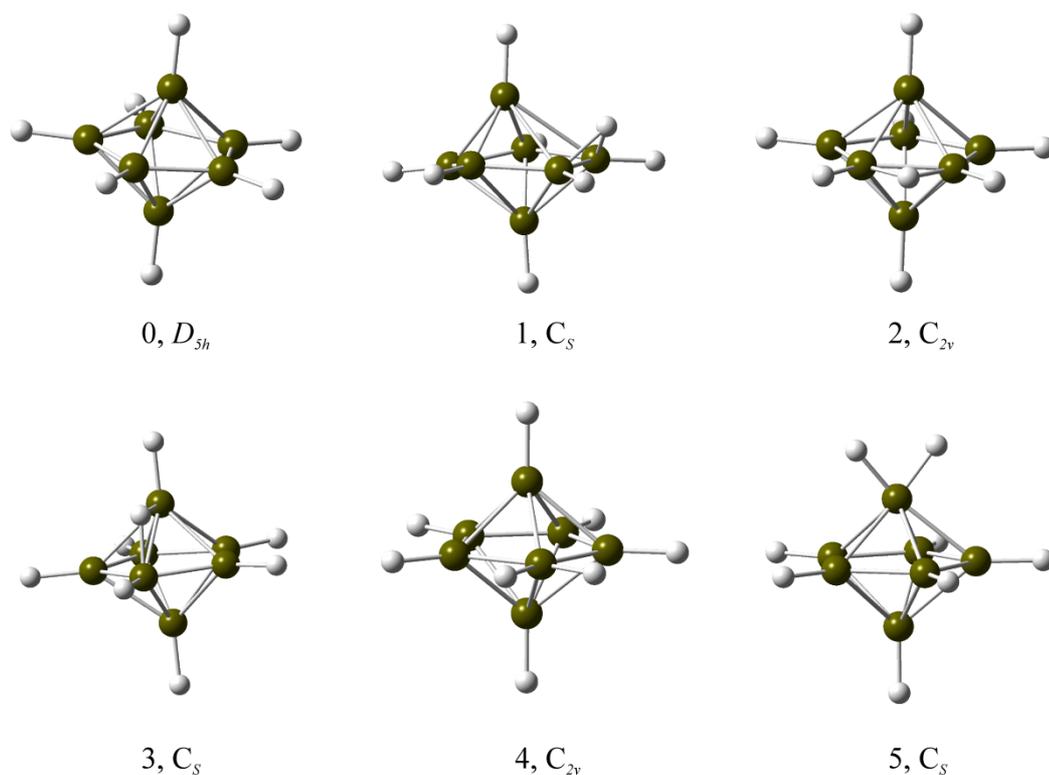


Abb. 2-10: Optimierte Strukturen für $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ (0) und $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ (1 - 5) (B3LYP/6-311++g(d,p)); in Anlehnung an^[69].

Bei den gezeigten optimierten Strukturen ist H_μ unterschiedlich an das Boratgrundgerüst gebunden. Die stabilste Geometrie weist die Struktur Nr.1 mit der C_s -Symmetrie auf. Weitere unterstützende Rechnungen sind im Rahmen der Dissertation durchgeführt worden.

2.2.3 Die *closo*-Borate $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ und $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$

Im Gegensatz zu den gut untersuchten *closo*-Borat-Anionen $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) aus den Jahren 1959 – 1967^[7-11], sind die entsprechenden protonierten Formen $[\text{B}_n\text{H}_{n+1}]^-$ ($n = 6 - 12$) vergleichsweise selten untersucht (siehe auch Kapitel 2.5.1). So war bis zu Beginn der vorliegenden Dissertation nur $[\text{B}_6\text{H}_7]^{-[13,14]}$ und $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^{-[17]}$ kristallographisch untersucht. Im Verlauf der Dissertation ist es gelungen sowohl $[\text{B}_7\text{H}_8]^{-[19]}$ und $[\text{B}_8\text{H}_9]^{-[21]}$ zu synthetisieren als auch strukturell zu charakterisieren. $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ kann in zwei Varianten, wie im folgendem Kapitel ausgeführt, zu $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ protoniert werden.

Das Monoanion ist mit der Nummerierung in Abb. 2-11 gezeigt.

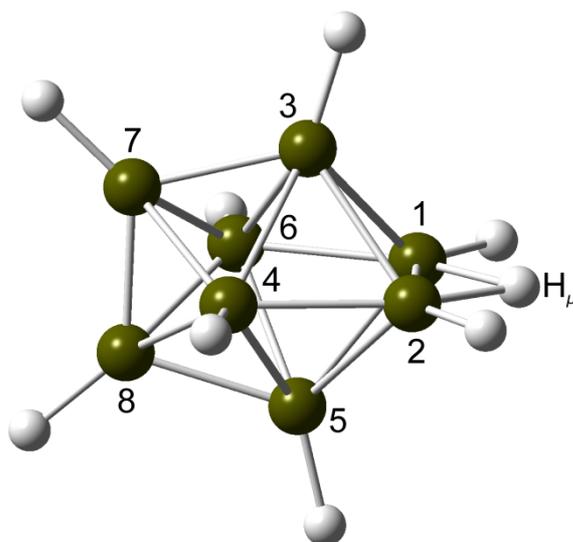
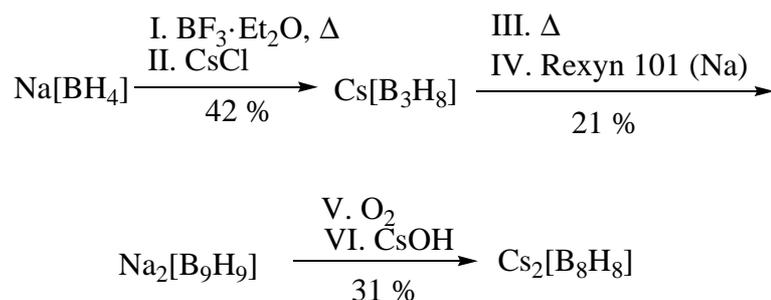


Abb. 2-11: Molekülstruktur (berechnet) und Nummerierung von $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$.

Die in der Literatur beschriebene Synthese der Ausgangsverbindung $\text{Cs}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ ist in sechs Reaktionsschritten mit einer Gesamtausbeute von ca. 3 % angegeben. Das Reaktionsschema ist in Schema 2-3 gezeigt.



Schema 2-3: Synthese von $\text{Cs}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$, startend von $\text{Na}[\text{BH}_4]$; Literatur: Schritte I, II^[55], Schritte III, IV^[10] und Schritte V, VI^[9].

Im Rahmen der Dissertation wurde Schritt IV des gezeigten Syntheseweges optimiert, wie es später näher ausgeführt wird.

Neben reiner Grundlagenforschung können kleinere *closo*-Borate als Ausgangsverbindungen für den Aufbau größerer Borate verwendet werden.^[27] Des Weiteren war bis zum heutigen Zeitpunkt das NMR-spektroskopische Verhalten von $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ nicht vollständig verstanden. Mehrere theoretische und experimentelle Arbeiten hatten dieses zum Gegenstand.^[72-76]

So konnten grundsätzlich zwei verschiedene ^{11}B -NMR-Spektren für $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ beobachtet werden: In einem 1:1 Gemisch aus Dichlormethan und Toluol wurden für $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ drei Signale in einem Intensitätsverhältnis von 2:4:2 ($\delta = -22,2, -3,6$ und $9,5$ ppm) beobachtet. Bei dem entsprechendem Caesiumsalz $\text{Cs}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ wurde in Wasser nur ein Signal ($\delta = -6,8$ ppm) im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert.^[74-76]

Ein spezieller Fall wurde bei der Messung von $\text{Na}_2[\text{B}_8\text{H}_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in 1,2-Dimethoxyethan festgestellt. Dort wurden alle genannten Signale zeitgleich beobachtet.^[74] Es wurde vermutet, dass drei mögliche isomere Formen (Abb. 2-12), die sich ineinander umwandeln können, diesen Umstand erklären.^[74-76]

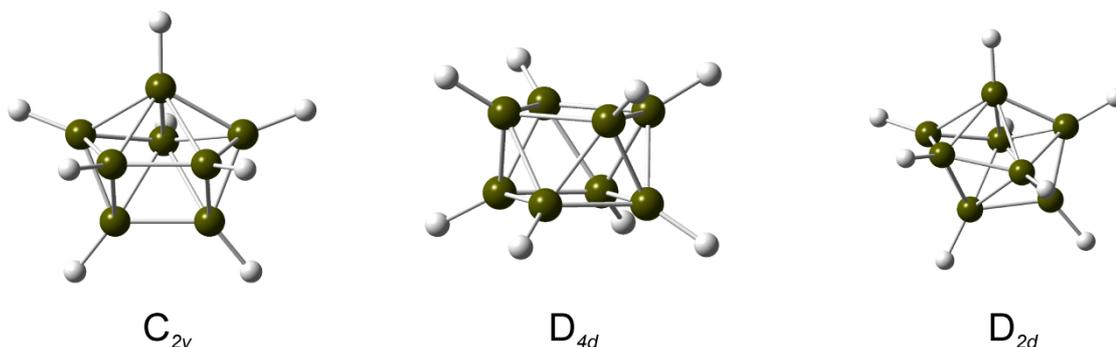


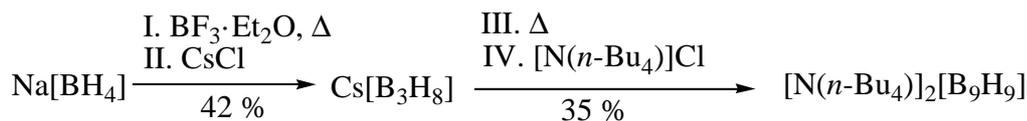
Abb. 2-12: Berechnete isomere Formen von $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$.

Die trigonale bipyramidale C_{2v} -Form könnte die drei beobachteten Dubletts mit dem genannten Intensitätsverhältnis 2:4:2 erklären. Der abgebildeten D_{4d} -Form wurde fälschlicherweise das Singulett-Signal zugeordnet.^[75] Die dynamische D_{2d} -Form, die ebenfalls das einzelne Signal erklären könnte, wurde ausgeschlossen, da der Mechanismus der Dynamik über die D_{4d} -Form verlaufen sollte. Bei dieser D_{4d} -Form wurde angenommen, dass diese in einem schnellen Gleichgewicht mit der C_{2v} -Form steht. Die fluktuierende D_{2d} -Form und die nicht fluktuierende C_{2v} -Form können jedoch nicht gleichzeitig vorliegen.^[72,75] In einer weiteren theoretischen Publikation^[73] zeigten *Kleier* und *Libscomb*, dass das dynamische Verhalten von $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ in Lösung nicht auf der D_{4d} -Form basieren kann, da diese energetisch zu hoch liegt. Sie berechneten die D_{2d} -Form als stabilstes Isomer.^[72,73]

Wie später ausgeführt wird, konnten die diskutierten NMR-Spektren eindeutig zugeordnet werden. Die protonierte Form $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ gibt drei Signale im Verhältnis 2:4:2 und die deprotonierte Form $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ konnte den Spektren mit einem Signal zugeordnet werden.

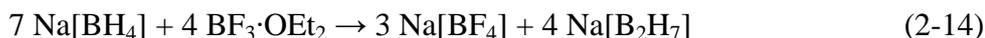
2.2.4 Synthese des *closo*-Borates $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$

Die im Rahmen dieser Dissertation gefundene optimierte Synthese von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ gelingt durch die Oxidation von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$. $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ wird in vier Reaktionsschritten (Schema 2-4) in einer Gesamtausbeute von 15 % synthetisiert.



Schema 2-4: Synthese von $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$, startend von $\text{Na[BH}_4\text{]}$; Literatur: Schritte I, II^[55] und Schritt III^[10]. Schritt IV eigene Vorschrift.

Schritt I ist die Umsetzung von $\text{Na[BH}_4\text{]}$ mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in Diglyme. Die Synthese wurde in Anlehnung an eine literaturbekannte Vorschrift^[55] im Rahmen dieser Arbeit optimiert.



Im ersten Reaktionsschritt wird $[\text{B}_2\text{H}_7]^-$ *in situ* bei Raumtemperatur gebildet. Im darauffolgenden Erwärmen auf 100 °C wandelt sich dieses in das Anion $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ um, welches als Dioxan-Addukt aus einer Diethyletherlösung isoliert werden kann.^[55] In der Literaturvorschrift erfolgt die Reaktion unter Inertbedingungen (N_2 -Schutzgas), worauf aber ohne Ausbeutenverlust verzichtet werden kann. Das Natriumborhydrid wird dennoch unter einer Schutzgasatmosphäre (Argon) in einer Trockenbox gelagert. Im Gegensatz zu der bekannten Vorschrift wird das Lösemittel der Reaktionslösung ohne vorheriges Filtrieren im Vakuum entfernt. Der so erhaltene farblose Feststoff wird in einer Soxhlet-Apparatur mit Diethylether extrahiert und das Dioxan-Addukt wird aus dem Extrakt durch Hinzufügen von 1,4-Dioxan gefällt. Durch die Verwendung der Soxhlet-Apparatur ist es möglich $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ vollständig zu extrahieren und die Methode ist, im Gegensatz zu dem mehrmaligen Waschen mit Diethylether, zeitsparend.

Schritt II, die Umsalzung, erfolgt analog der Literatur^[55] und das wesentlich stabilere $\text{Cs[B}_3\text{H}_8\text{]}$ wird in einer Ausbeute von 64 % isoliert. Es konnte eine Neubestimmung der bereits publizierten Kristallstruktur^[77] durchgeführt werden. In Abb. 2-13 ist die Struktur des Anions gezeigt.

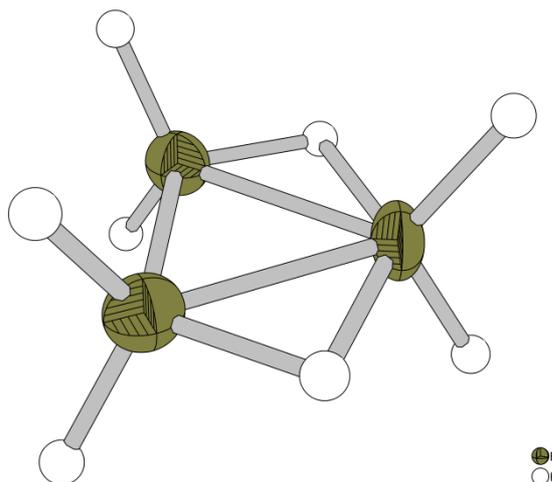
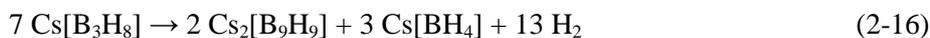


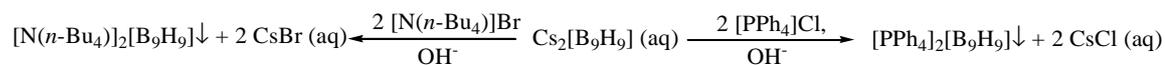
Abb. 2-13: Struktur des Anions $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ in $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Bindungslängen und -winkel sind in Übereinstimmung mit der bereits bekannten Struktur und werden aus diesem Grund nicht weiter diskutiert.

Im Reaktionsschritt III erfolgt die Pyrolyse zu $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$. Diese Reaktion wird im Hochvakuum bei 230 °C ohne Lösemittel durchgeführt.^[10] Die Ausbeute beträgt hier 35 %.



Das Kation kann in der Verbindung $\text{Cs}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$, wie in Schema 2-5 gezeigt, ausgetauscht werden.



Schema 2-5: Kationenaustausch von $\text{Cs}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$.

Unter basischen Bedingungen (NaOH) wird $\text{Cs}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ bei 60 °C in Wasser gelöst und durch Zugabe von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]\text{Br}$ bzw. $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ können die entsprechenden Verbindungen aus der wässrigen Lösung quantitativ gefällt werden.

Bis heute ist nur die Struktur von $\text{Rb}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ gelöst worden.^[22] Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen sowohl $\text{Cs}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ als auch $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ zu kristallisieren und diese

Strukturen durch Röntgenstrahlbeugung aufzuklären. Das Anion in $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ ist unten abgebildet (Abb. 2-14).

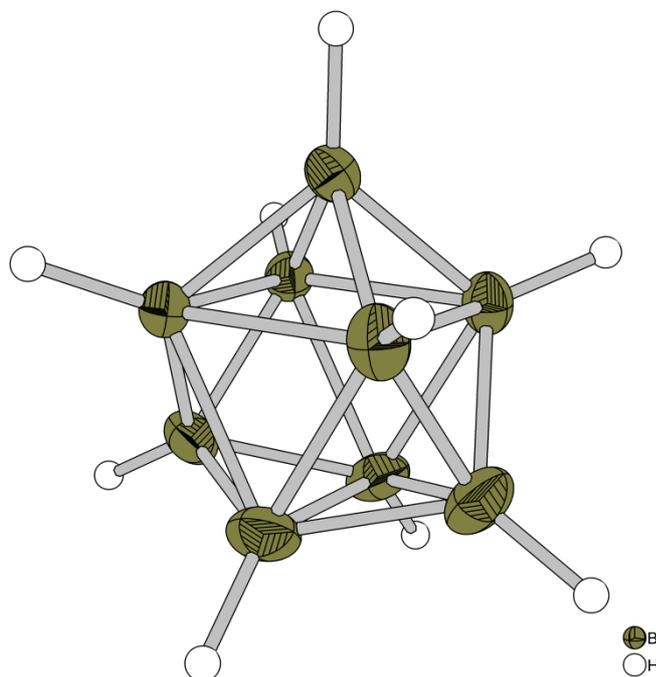


Abb. 2-14: Struktur des Anions $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ in $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die D_{3h} -Symmetrie, die schon von *Klanberg* und *Muetterties* aufgrund von NMR-spektroskopischen Untersuchungen postuliert worden ist,^[10] konnte durch die Kristallstrukturanalyse an $\text{Rb}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ von *Guggenberger* zwei Jahre später (1968) bestätigt werden.^[22] Das Dianion zeigt die Struktur eines dreifach überkappten trigonalen Prismas, das aus drei fünffach und sechs sechsfach koordinierten Boratomen zusammengesetzt wird. Die Bindungslängen zwischen den Boratomen variieren zwischen 1,70 und 1,98 Å, wobei die Bor-Borabstände innerhalb des trigonalen Prismas größer sind als die Abstände zu den überkappenden Boratomen.

Neben $\text{Cs}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ konnten auch Kristalle von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ und $\text{Cs}_3[\text{B}_3\text{H}_8][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ nach der Pyrolysereaktion durch Umkristallisieren aus der wässrigen Lösung erhalten und untersucht werden. Auf eine ausführliche Diskussion wird hier verzichtet.

2.3 Das flächenverknüpfte diikosaedrische $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ -Anion

Das diikosaedrische Monoanion $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ ist das erste flächenverknüpfte *closo*-Borat Ion und es gilt als möglicher Kandidat für ein schwach koordinierendes Anion.^[27]

Frühere theoretische Rechnungen haben gezeigt, dass dieses stabil sein sollte.^[47] Das Anion ist aus zwei *closo*-B₁₂-Fragmente, die über eine Dreiecksfläche miteinander verknüpft sind, zusammengesetzt (Abb. 2-15).

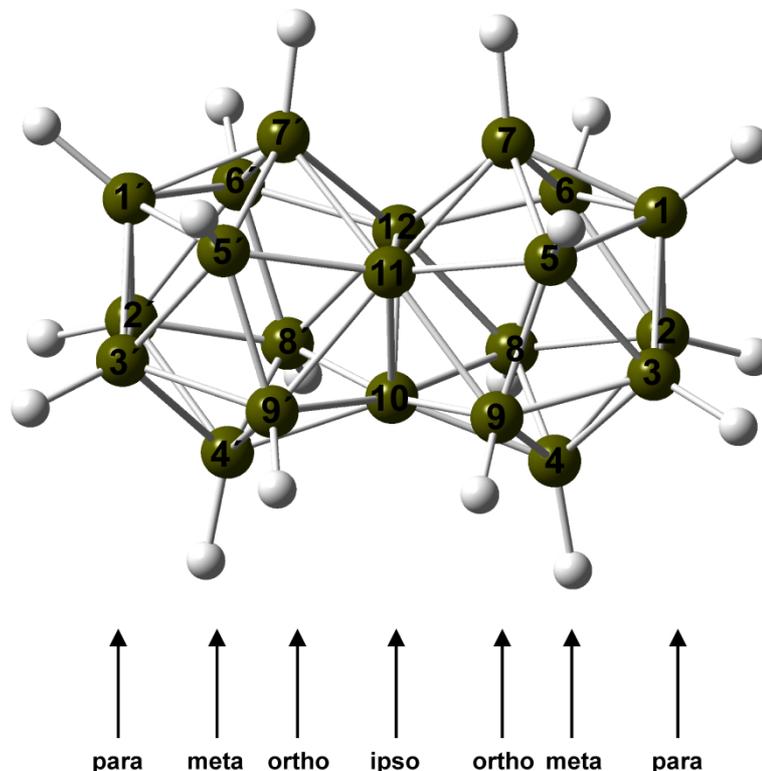
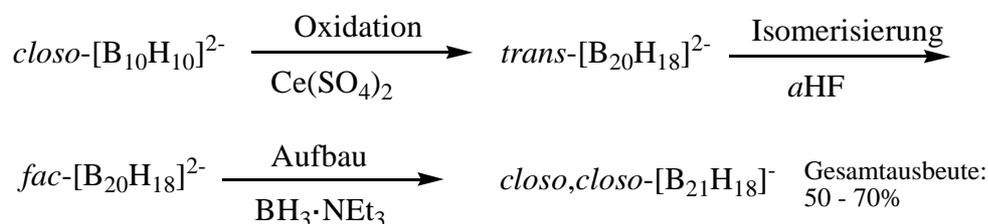


Abb. 2-15: Molekülstruktur (berechnet) und Nummerierung des Monoanions [B₂₁H₁₈]⁻.

Die drei verknüpfenden Boratome, die die Dreiecksfläche ausbilden, sind die sogenannten *ipso*-Boratome. Des Weiteren können die Boratome nach *ortho*-, *meta*- und *para*-Positionen, wie in der Abbildung oben gezeigt, unterschieden werden. Die Synthese ist in drei Schritten, ausgehend von *closo*-[B₁₀H₁₀]²⁻, in einer Gesamtausbeute von ca. 70 % möglich (Schema 2-6).^[27]



Schema 2-6: Synthese von [B₂₁H₁₈]⁻.

Der erste Schritt ist eine oxidative Knüpfung von zwei *closo*-[B₁₀H₁₀]²⁻-Boraten zu dem *trans*-[B₂₀H₁₈]²⁻-Dianion.^[78] Durch Umsetzung mit wasserfreien Fluorwasserstoff (*aHF*)

wird dieses unter Protonierung zu dem $fac\text{-}[B_{20}H_{19}]^-$ isomerisiert. Die Umlagerung könnte in Analogie zu der Öffnung des $closo\text{-}[B_{10}H_{10}]^{2-}$ unter sauren Bedingungen zu $nido\text{-}B_{10}H_{13}X$ oder zu $nido\text{-}B_{10}H_{12}X_2$ erfolgen.^[66] Durch Protonieren und Öffnen eines der beiden B_{10} -Fragmente von $trans\text{-}[B_{20}H_{18}]^{2-}$ könnte sich das zweite Fragment einbauen. Nach weiteren Umlagerungen wird das $fac\text{-}[B_{20}H_{19}]^-$ gebildet. Durch eine basische Aufarbeitung mit Triethylamin wird die wesentlich stabilere deprotonierte Form $fac\text{-}[B_{20}H_{18}]^{2-}$ erhalten (Abb. 2-16).

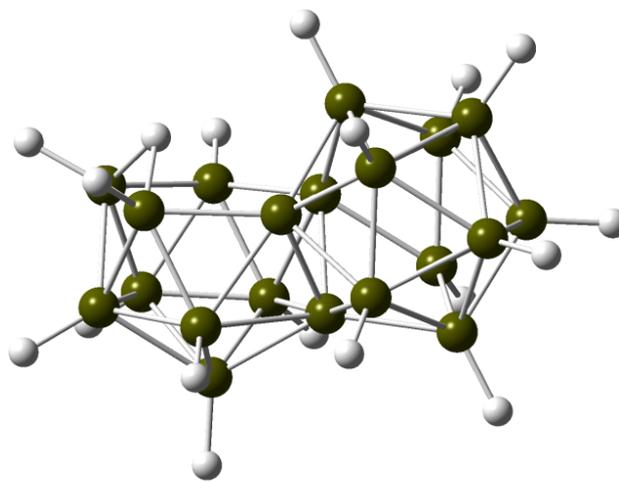


Abb. 2-16: Molekülstruktur (berechnet) von $fac\text{-}[B_{20}H_{18}]^{2-}$.

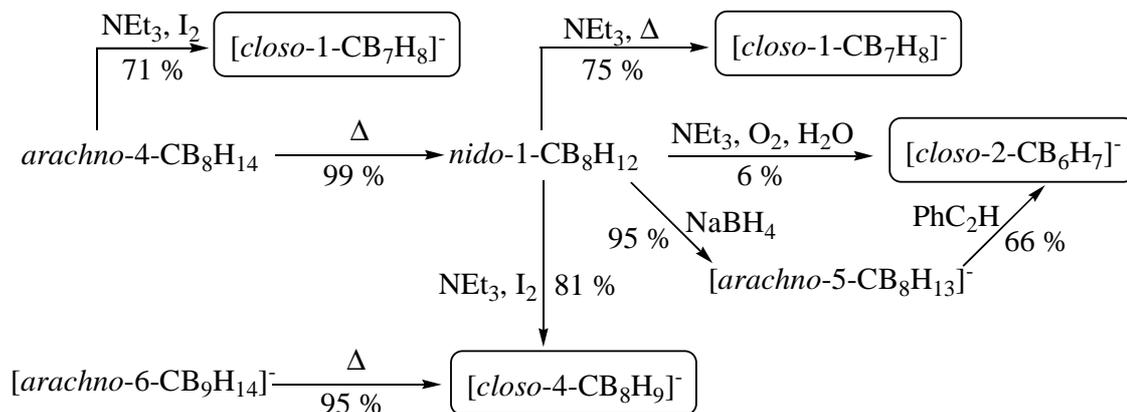
Das Dianion wird aus einem $closo\text{-}B_{12}$ - und einem $nido\text{-}B_{11}$ -Fragment, die über die erwähnte Dreiecksfläche verknüpft sind, gebildet. Im letzten Reaktionsschritt wird die offene $nido$ -Fläche durch eine Reaktion mit $BH_3 \cdot NEt_3$ mit einer BH-Einheit geschlossen. Aufgrund der kurzen $H \cdots H$ -Kontakte ($2,10 \text{ \AA}$) der $ortho$ - und $ortho'$ -Wasserstoffatome, sowohl in der berechneten als auch in der experimentellen Struktur, werden die beiden Icosaederhälften voneinander abgestoßen. Daraus resultiert eine Verlängerung der B-B-Bindungen zwischen den $ipso$ - und den $ortho$ -Boratomen ($1,90 \text{ \AA}$). Die anderen Bindungslängen ähneln denen im $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ($1,78 \text{ \AA}$).^[65]

2.4 Einführung in die Chemie der Monocarborate

2.4.1 Die $closo$ -Monocarboratanionen $[CB_nH_{n+1}]^-$ ($n = 5 - 11$)

Geladene polyedrische Borcluster, bei denen ein oder mehrere Boratome durch Kohlenstoffatome ersetzt wurden, werden der Klasse der Carborate zugeordnet.^[79] Im

Gegensatz zu den gut untersuchten Dicarboraten sind die Monocarboratanionen selten in der Literatur aufgeführt.^[79] Zudem sind viele Monocarborate des *nido*- oder *arachno*-Typs unbekannt.^[80] Im Gegensatz dazu sind die „klassischen“ *closo*-Monocarboratanionen mit der allgemeinen Formel $[\text{CB}_n\text{H}_{n+1}]^-$ relativ gut untersucht. So sind alle Verbindungen mit $n = 5 - 11$ charakterisiert und isoliert worden.^[81-85] Aus der genannten Serie der Monocarborate wurde die ungeladene, protonierte Spezies *closo*- CB_5H_7 1965 von *Onak et al.* als erste Verbindung dieser Klasse isoliert und charakterisiert.^[81] Viele der Synthesen sind aufwendig und mehrere Reaktionsschritte sind erforderlich um die *closo*-Monocarboratanionen darzustellen. In Schema 2-7 ist die Darstellung der kleineren *closo*-Monocarboraten $[\text{2-CB}_6\text{H}_7]^-$ ^[80,86], $[\text{1-CB}_7\text{H}_8]^-$ ^[83,87,88] und $[\text{4-CB}_8\text{H}_9]^-$ ^[84,87], welche alle unter anderem aus der ungeladenen Verbindung *nido*- $1\text{-CB}_8\text{H}_{12}$ ^[87,89,90] synthetisiert werden können, gezeigt.



Schema 2-7: Synthese der *closo*-Monocarborate $[\text{CB}_n\text{H}_{n+1}]^-$ ($n = 6, 7, 8$).

Die drei *closo*-Monocarborate, deren Molekülstrukturen in Abb. 2-17 abgebildet sind, können alle aus *nido*- $1\text{-CB}_8\text{H}_{12}$, welches selber aus $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (Decaboran) dargestellt wird, synthetisiert werden. Auf die Synthese des Decaborans sowie des $[\textit{closo-2-CB}_6\text{H}_7]^-$ wird in Kapitel 2.4.2 näher eingegangen.

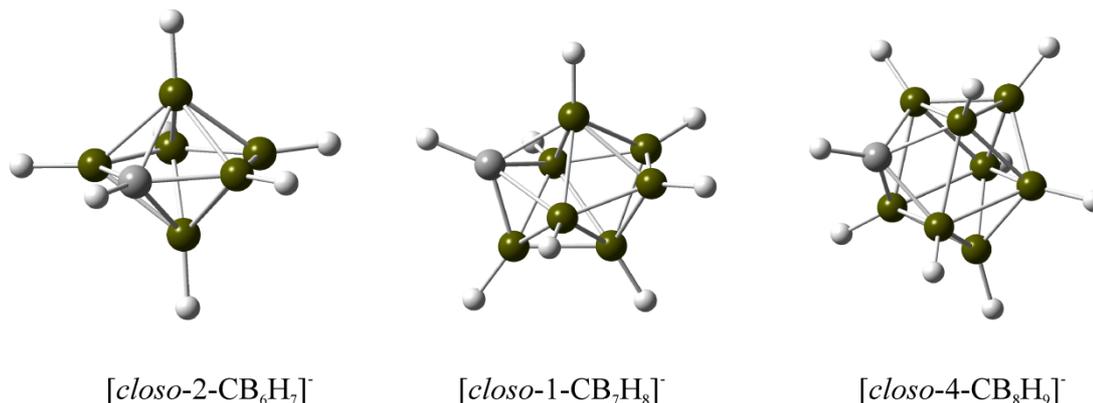


Abb. 2-17: Molekülstrukturen (berechnete) der *closo*-Monocarborate $[CB_nH_{n+1}]^-$ ($n = 6, 7, 8$).

Die Synthese der *closo*-Verbindung $[1-CB_7H_8]^-$ wurde erstmals 1988, jedoch ohne detaillierte Reaktionsbedingungen und Kristallstruktur, erwähnt.^[88] 1995 wurde die Synthese, ausgehend von den *arachno*-Verbindungen *exo*-6-L-4- $C_4B_8H_{12}$ ($L = NMe_3$ und SMe_2), beschrieben.^[83] Ebenso kann die Darstellung, wie 2002 bzw. 2004 veröffentlicht, aus *arachno*-4- CB_8H_{14} oder *nido*-1- CB_8H_{12} , welches aus *arachno*-4- CB_8H_{14} durch Pyrolysereaktionen synthetisiert wird, erfolgen.^[80,87]

$[Closo-4-CB_8H_9]^-$ kann entweder durch die Oxidation von *nido*-1- CB_8H_{12} mit Iod in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ oder durch Pyrolysereaktionen des $Cs[arachno-6-CB_9H_{14}]$ oder $Cs[nido-6-CB_9H_{12}]$ bei $220\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.^[80,84,87] Die besten Ausbeuten (75 %^[84] bzw. 81 %^[87]) werden bei der Oxidation mit Iod erzielt.

Während die kleineren Monocarborate $[CB_nH_{n+1}]^-$ ($n = 6, 7, 8$) erst in den letzten Jahren synthetisiert worden sind, wurden die Monocarborate mit der allgemeinen Formel $[CB_nH_{n+1}]^-$ ($n = 5, 9, 10, 11$) vor ca. 40 Jahren dargestellt.^[81,91-97] Im Gegensatz zu den kleineren Monocarboraten finden die größeren Monocarborate, speziell das Monocarborat mit der Grundstruktur $\{CB_{11}H_{12}\}$ und deren Derivate (wie z.B. $[HCB_{11}F_{11}]^-$ oder $[HCB_{11}Cl_{11}]^-$ ^[98-100]), Anwendung als schwach koordinierende Anionen. In Abb. 2-18 sind die *closo*-Monocarborate mit der allgemeinen Formel $[CB_nH_{n+1}]^-$ ($n = 9, 10, 11$) gezeigt.

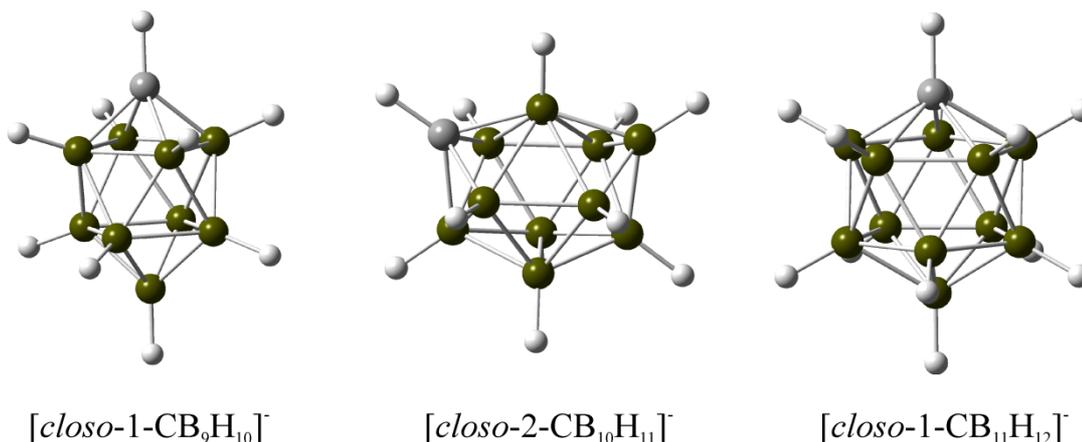


Abb. 2-18: Molekülstrukturen (berechnete) der *closo*-Monocarborate $[CB_nH_{n+1}]^-$ ($n = 9, 10, 11$).

$[CB_9H_{10}]^-$ wurde erstmals von *Knoth* 1967 synthetisiert.^[93,94] Spätere Arbeiten führten zu einer Verbesserung der Synthese. Die *nido*-Verbindung $Me_3NCB_9H_{11}$ wird durch Umsetzungen mit Piperidin leicht zu $[closo-CB_9H_{10}]^-$ geschlossen.^[101]

$[CB_{10}H_{11}]^-$ wird üblicherweise ausgehend von 7-*L-nido*-7- $CB_{10}H_{12}$ ($L = NH_3$ oder NMe_3) synthetisiert.^[79] 7-*L-nido*-7- $CB_{10}H_{12}$ selber wird durch Umsetzungen von Decaboran mit Isonitrilen dargestellt.^[96] Neuere Arbeiten haben eine weitere nützliche Variation der vorgestellten Syntheseroute hervorgebracht. 8- Me_2S -*nido*-7- $CB_{10}H_{12}$ kann durch NaH zu $[closo-1-CB_{10}H_{11}]^-$ geschlossen werden.^[102]



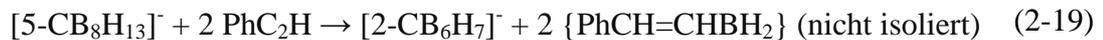
Anhand der obenstehenden Gleichung wird ersichtlich, dass sowohl Dimethylsulfid als auch Wasserstoff bei der Reaktion freigesetzt wird.

Das größte Monocarborat $[CB_{11}H_{12}]^-$ in der Serie $[CB_nH_{n+1}]^-$ ($n = 5 - 11$) wird als schwach koordinierendes Anion verwendet.^[103-105] Die Untersuchungen haben gezeigt, dass $[CB_{11}H_{12}]^-$ sehr schwach koordiniert und ein sehr schwaches Nucleophil darstellt.^[103] Erstmals wurde es von *Knoth*^[93] synthetisiert. Spätere Arbeiten von einer Arbeitsgruppe aus *Řež* verbesserten die Synthese erheblich.^[97] Eine detaillierte Auflistung der Eigenschaften und der erhaltenen Derivate mit dem Grundgerüst $\{CB_{11}H_{12}\}$ ist hier nicht möglich, doch die bereits zitierten Literaturstellen^[79,93,97,103-105] bieten einen guten Überblick.

2.4.2 Synthese und Chemie des [CB₆]-*closo*-Clusters

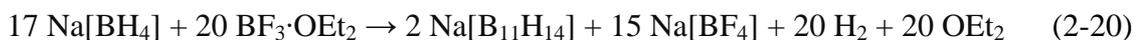
Aus der Serie der Monocarboratanionen [CB_nH_{n+1}]⁻ mit $n = 5$ bis 11 ^[81-85] wurden [CB₆H₇]⁻ und einige seiner Derivate erst kürzlich synthetisiert.^[80,86,106] Bis heute sind nur wenige Derivate des Monocarborats [*closo*-CB₆H₇]⁻ bekannt, was unter anderem auf die mehrstufige, komplexe Synthese der Ausgangsverbindungen zurückzuführen ist (Abb. 2-12).

Das unsubstituierte Anion [*closo*-2-CB₆H₇]⁻ wurde erstmals 2002 mit einer Ausbeute von 6 %, ausgehend von *nido*-1-CB₈H₁₂,^[89,90] synthetisiert.^[80] Durch Oxidation mit Luftsauerstoff unter basischen Bedingungen (NEt₃) werden zwei BH-Einheiten der Verbindung *nido*-1-CB₈H₁₂ entfernt und das Anion [*closo*-CB₆H₇]⁻ erhalten. Verbesserte Synthesen führten zunächst zu einer Ausbeute von 24 % für [*closo*-CB₆H₇]⁻.^[107] Durch Umsetzungen von [*nido*-4-CB₈H₁₃]⁻ mit zwei Äquivalenten PhC₂H in THF konnte die *nido*-Verbindung zu [*closo*-CB₆H₇]⁻ geschlossen werden (Gleichungen (2-18) und (2-19)). 2008 wurde schließlich eine Synthese mit den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen publiziert, in der eine Ausbeute von 66 % für den letzten Reaktionsschritt angegeben wird.^[86]



Die Protonierung des genannten Anions durch konzentrierte H₂SO₄ oder CF₃COOH führt zu der ungeladenen Spezies 2-CB₆H₈, welche jedoch flüchtig und luftempfindlich ist.^[86] Alle hier genannten Synthesen sind mehrstufig, verlaufen über *nido*-1-CB₈H₁₂ als Intermediat und gehen von Decaboran als Startverbindung aus.

Da die Synthese des Decaboran sehr aufwendig ist, soll diese im Folgenden kurz beschrieben werden. Decaboran ist durch die Oxidation von [B₁₁H₁₄]⁻, welches letztendlich aus Na[BH₄] synthetisiert wird, zugänglich.^[108] Die Reaktionsgleichung der Synthese von [B₁₁H₁₄]⁻ ist untenstehend aufgeführt.



Es wird [B₁₁H₁₄]⁻ in Ausbeuten von 63 %, bei Verwendung von BF₃·OEt₂, erhalten. Die nachfolgende Oxidation des *in situ* dargestellten [B₁₁H₁₄]⁻-Anions zum Decaboran

$B_{10}H_{14}$ erfolgt in Ausbeuten um 75 %, bezogen auf die Gleichungen (2-20) und (2-22).^[108]

Die oxidative Knüpfung von $B_{11}H_{14}$ verläuft über das Intermediat *conjuncto*- $[B_{22}H_{22}]^{2-}$ ^[24,109] (früher als $[B_{22}H_{24}]^{2-}$ beschrieben^[108]). Das $[B_{22}H_{22}]^{2-}$, welches in Abb. 2-19 gezeigt ist, wird aus einem *closo*- $\{B_{12}\}$ -Fragment ($[B_{12}H_{10}]^{2-}$) und einem *nido*- $\{B_{10}\}$ -Fragment, welches sich aus $B_{10}H_{14}$ ableitet, gebildet.

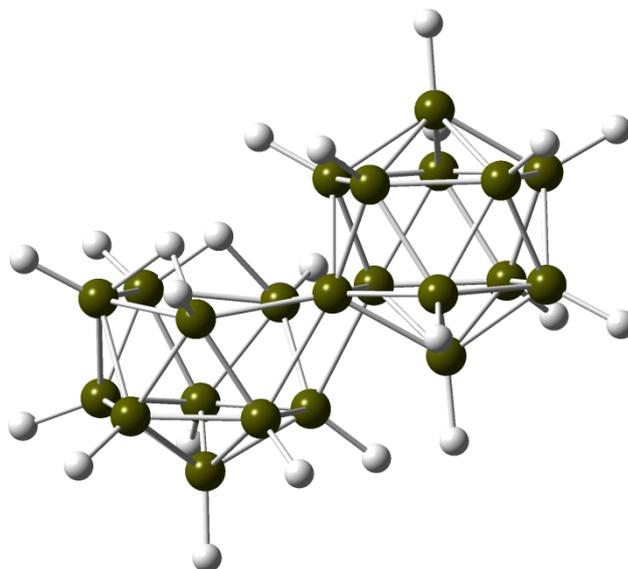
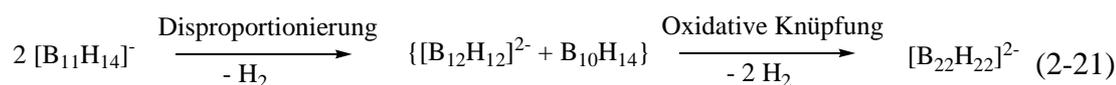


Abb. 2-19: Molekülstruktur (berechnet) von *conjuncto*- $[B_{22}H_{22}]^{2-}$.^[24,109]

Die aufgeführte Reaktionsgleichung beschreibt den Prozess der Knüpfung am besten:



Die beiden Fragmente in $[B_{22}H_{22}]^{2-}$ sind über zwei Boratome miteinander verknüpft. Zwei Boratome der B_{12} -Einheit ersetzen zwei verbrückende Wasserstoffatome des *nido*- $B_{10}H_{14}$ -Fragments. Es ist bekannt, dass $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ unter oxidierenden Bedingungen relativ instabil ist und zu $B(OH)_3$ abgebaut wird.^[110] Daraus lässt sich für die Bildung von $B_{10}H_{14}$ folgende Reaktionsgleichung ableiten:



Aus $B_{10}H_{14}$ wird letztendlich *nido*-1- CB_8H_{12} synthetisiert. Dieses ist wiederum das Edukt für die Synthese von $[CB_6H_7]^-$, so dass der Syntheseaufwand für dieses Anion deutlich wird.

Neben $[CB_6H_7]^-$ und CB_6H_8 sind noch wenige weitere Derivate für Monocarborate mit dem Grundgerüst $\{CB_6\}$ bekannt. Ein Gemisch (2:3) aus $[2-Ph-closo-2-CB_6H_6]^{[106]}$ und $[1-Ph-closo-1-CB_6H_6]^{[106]}$ wurde ausgehend von $[4-Ph-arachno-4-CB_8H_{13}]^{[111]}$ mit einer Gesamtausbeute von 82 % synthetisiert. Eine Trennung der beiden Verbindungen war bis heute nicht möglich. Ebenso konnte durch Umsetzungen von $[closo-2-CB_6H_7]^-$ mit elementarem Iod das Diiodderivat $[4,5-I_2-closo-2-CB_6H_5]^-$ erhalten werden.^[80] Alle bis heute bekannten Derivate des Monocarborats mit dem Grundgerüst $\{CB_6\}$ sind in Abb. 2-20 gezeigt.

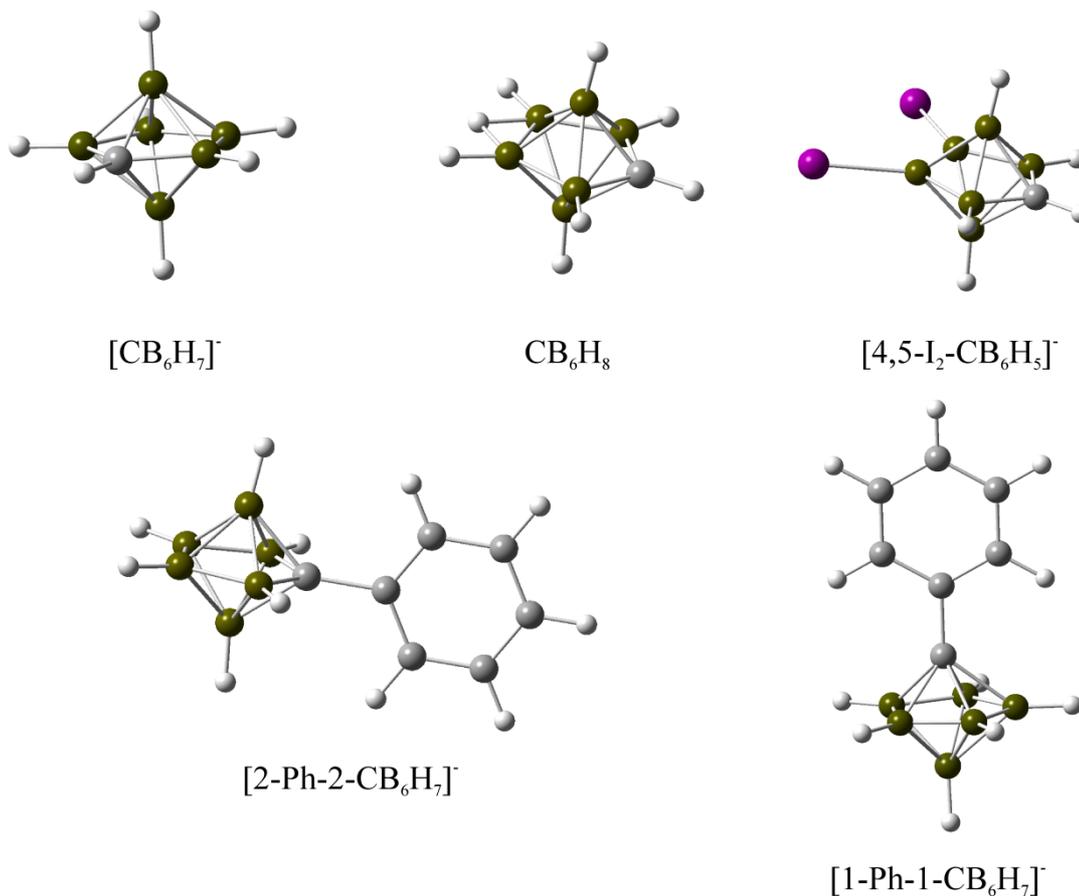


Abb. 2-20: Molekülstrukturen (berechnete) der bekannten Derivate mit der Grundstruktur $\{CB_6\}$.^[80,86,106]

2.5 Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden

2.5.1 ¹¹B-Kernresonanzspektroskopie

Für die Charakterisierung borhaltiger Verbindungen, insbesondere von *closo-hydro*-Boraten und deren Derivaten, eignet sich die ¹¹B-Kernresonanzspektroskopie hervorragend. Generell können beide natürlichen Isotope ¹⁰B und ¹¹B zur Charakterisierung verwendet werden. Üblicherweise werden ¹¹B-NMR-Spektren gemessen, da dieser Kern eine höhere Isotopenhäufigkeit und eine größere Empfindlichkeit aufweist.

Atomkerne, die einen Spin $I \geq 1$ besitzen, weisen ein Quadrupolmoment auf. Das Quadrupolmoment eines Atomkerns resultiert in einer Aufspaltung, wenn der Kern mit einem elektrischen Feldgradienten (EFG) wechselwirkt. Bei $I = 1/2$ liegt eine kugelförmige Verteilung der positiven elektrischen Kernladung vor, während bei $I \geq 1$ die Ladungsverteilung die einer ellipsoiden Form entspricht. Diese Kerne besitzen elektrische Quadrupolmomente eQ . Durch quadrupolare Effekte kann es zu einer Linienverbreiterung kommen. Außerdem hängt die Linienbreite b von den longitudinalen Relaxationszeit (oder auch Spin-Gitter-Relaxationszeit) T_1 und von der transversalen Relaxationszeit (oder auch Spin-Spin-Relaxationszeit) T_2 ab. Kerne mit einem Quadrupolmoment wie ¹¹B verkleinern die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 , was in einer Verbreiterung der Resonanzlinie resultiert. Ebenso erfolgt eine Linienverbreiterung, wenn die Spin-Spin-Relaxationszeit, wie z.B. durch Erhöhung der Viskosität der Messlösung, verkleinert wird.

Für ein isotropes Molekül gilt,

$$\frac{1}{T_1(Q)} = \frac{3x^2}{200} \left(\frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \right) \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2\tau_c^2} \right) \quad (2-23)$$

$$\frac{1}{T_2(Q)} = \frac{x^2}{400} \left(\frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \right) \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \left(9\tau_c \frac{15\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + 4\omega^2\tau_c^2} \right) \quad (2-24)$$

wo $x = e^2 q_{zz} Q / h$ und $\eta = (x_{yy} - x_{xx}) / x_{zz}$ die Werte für den EFG und eQ den Wert für das elektrische Quadrupolmoment darstellen.^[112]

Durch Vereinfachen der Formeln (2-23) und (2-24) können Terme erhalten werden, die einzelnen Eigenschaften zugeordnet werden können:

$$\frac{1}{T_1(Q)} = \frac{A \cdot C_1}{B} \quad (2-25)$$

$$\frac{1}{T_2(Q)} = \frac{A \cdot C_2}{B} \quad (2-26)$$

Hierbei stehen A, B und C für:

$$A = \left(\frac{e^2 q_{zz}}{h} \right)^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \quad (2-27)$$

$$B = \frac{I^2(2I - 1)}{(2I + 3)Q^2} \quad (2-28)$$

$$C_1 = \left(\frac{3}{200} \right) \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right) \quad (2-29)$$

$$C_2 = \left(\frac{1}{400} \right) \left(9\tau_c \frac{15\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right) \quad (2-30)$$

Der Term A gibt die Moleküleigenschaften des EFG am Kern wieder. C_1 und C_2 sind abhängig von dem Lösemittel und von dem Molekül (wie z.B. dessen Bewegung im Lösemittel). Aus B kann der Einfluss der Spinquantenzahl und des Quadrupolmoments des Kerns abgeleitet werden. Diese Werte konnten berechnet werden und sind mit weiteren Eigenschaften verschiedener Kerne, die in der vorliegenden Arbeit Verwendung finden, in Tab. 2-4 gezeigt.^[112-115]

Tab. 2-4: Kernresonanzmagnetische Daten der relevanten Kerne.^[113-116]

Isotop	Natürliche Häufigkeit [%]	Spin-Quantenzahl I	Magnetogyrisches Verhältnis γ [10^7 rad/Ts]	Magnetisches Moment μ [μ_N]	Quadrupolmoment Q [10^{-30} m ²] ^[116]	B [10^{60} m ⁻⁴]	Referenz Substanz
¹ H	99,985	1/2	26,752	2,793	-	-	SiMe ₄
² H	0,015	1	4,107	0,857	0,286	2,445	SiMe ₄
¹⁰ B	19,6	3	2,875	1,801	8,472	0,070	BF ₃ ·OEt ₂
¹¹ B	80,4	3/2	8,584	2,688	4,065	0,045	BF ₃ ·OEt ₂
¹³ C	1,10	1/2	6,728	0,702	-	-	SiMe ₄
¹⁹ F	100	1/2	25,181	2,672	-	-	CFCl ₃
³¹ P	100	1/2	10,84	1,132	-	-	H ₃ PO ₄ (85 %)

Aus den Gleichungen (2-25) und (2-26) wird deutlich, dass die Relaxationszeiten T_1 und T_2 proportional zu B sind. Je größer B für die entsprechenden Kerne desto größer sind auch T_1 und T_2 . Somit ist dieser Wert B ein Indikator für die Linienbreite b. Es lässt sich

allgemein formuliert sagen: Je kleiner B ist, desto höhere Werte werden für die Linienbreite b erwartet.

Anhand des Anions $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ (siehe Abb. 2-21) werden im Folgenden die ^{11}B -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, ^1H - und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren diskutiert und analysiert.

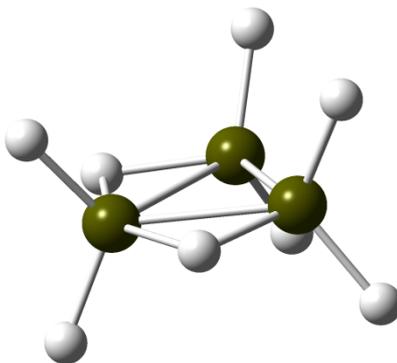


Abb. 2-21: Molekülstruktur (berechnet) des Anions $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$.

Bei dem oben gezeigten Anion sind alle acht Wasserstoffatome in Lösung äquivalent, da ein intramolekularer Fluktuationsprozess stattfindet.^[77,117] 1959 wurde ein erhaltenes ^{11}B -NMR-Spektrum fälschlicherweise von *Muetterties et al.* in Form eines Septett interpretiert.^[118] Daraus wurde eine Struktur gefolgert, bei der jedes der drei äquivalenten Boratome an sechs verbrückenden Wasserstoffatome gebunden ist. Bereits im selben Jahr wurde von *Lipscomb* die korrekte Interpretation des beobachteten Nonetts mit Hilfe der fluktuierenden Struktur publiziert.^[119] Die neun Linien, die die Verbindung im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigen (Abb. 2-22), können nach untenstehender Gleichung für die Multiplizität, analog der ^1H -NMR-Spektroskopie, berechnet werden:

$$2 \cdot n \cdot I + 1 = M \quad (2-31)$$

$$2 \cdot 8 \cdot 1/2 + 1 = 9 \quad (2-32)$$

M = Multiplizität

n = Anzahl der äquivalenten Kopplungspartner

I = Spin-Quantenzahl der Kopplungspartner

Bei einer protonenkoppelten Messung ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$) wird ein scharfes Signal, welches ebenfalls die Äquivalenz der drei Boratome beweist, erhalten.

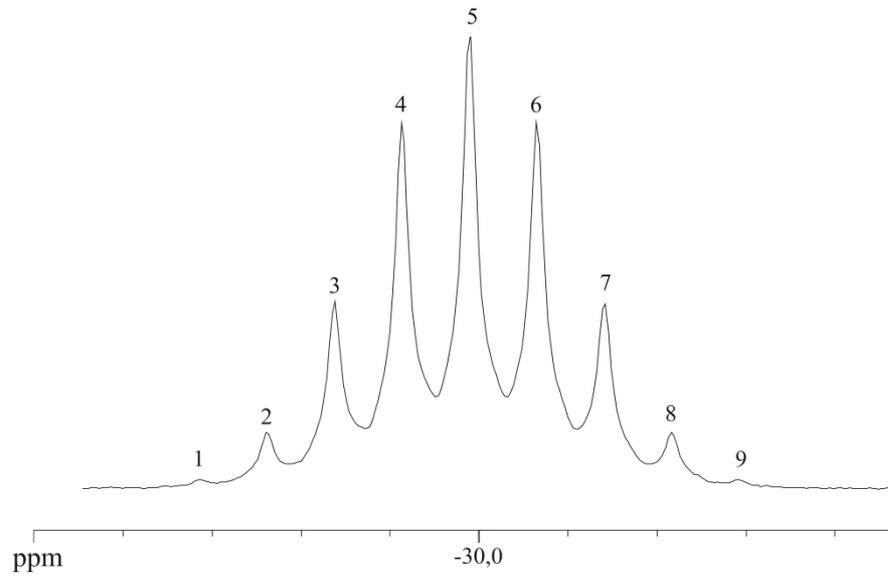


Abb. 2-22: ^{11}B NMR-Spektrum von $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8] \cdot 3(1,4\text{-Dioxan})$ ^[55]; Messung in CD_3CN , eigene Aufnahme.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ zeigt zehn Linien mit relativen Intensitäten von 1:3:6:10:12:12:10:6:3:1. Analog zu der Formel (2-31) wird hier die theoretische Multiplizität ermittelt:

$$2 \cdot 3 \cdot 3/2 + 1 = 10 \quad (2-33)$$

In dem Fall von $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ (die Isotopenverteilung macht ca. 51 % aus) koppeln die acht äquivalenten Wasserstoffatome zu den drei äquivalenten Boratomen. Bei einer borentkoppelten Messung wird, wie erwartet, ein scharfes Signal detektiert. In Abb. 2-23 ist das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8] \cdot 3(1,4\text{-Dioxan})$, ^[55] in dem weitere Signale (mit einem * gekennzeichnet) beobachtet worden sind, gezeigt.

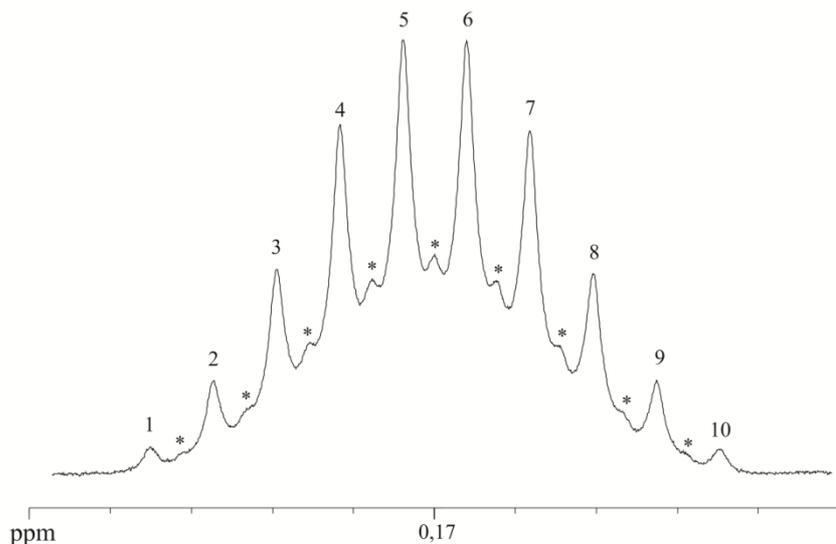


Abb. 2-23: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8] \cdot 3(1,4\text{-Dioxan})$; ^[55] Messung in CD_3CN , eigene Aufnahme.

Die mit * gekennzeichneten Signale sind auf eine Kopplung mit ^{10}B in dem Anion $[\text{}^{11}\text{B}_2\text{}^{10}\text{B}_1\text{}^1\text{H}_8]^-$ (ca. 38 %) zurückzuführen. In der Annahme, dass sich das Anion $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ aus zwei ^{11}B -Kernen und einem ^{10}B -Kern zusammensetzt, sind 25 Signale mit relativen Intensitäten von 1:1:1:3:3:3:3:6:5:5:9:7:7:10:7:7:9:5:5:6:3:3:3:1:1:1 zu erwarten (wenn $J(^{11}\text{B}^1\text{H}) \approx 3 \cdot J(^{10}\text{B}^1\text{H})$). Von diesen können neun der 25 Signale beobachtet werden, da einige Signale von $[\text{}^{11}\text{B}_2\text{}^{10}\text{B}_1\text{}^1\text{H}_8]^-$ von den Signalen der Verbindung $[\text{}^{11}\text{B}_3\text{}^1\text{H}_8]^-$ überlagert sind.

2.5.2 Strukturanalyse durch Röntgenstrahlbeugung

Die Durchführung einer Einkristall-Strukturanalyse ermöglicht die Feststellung der Konstitution und der Strukturparameter eines kristallinen Feststoffes, so dass absolute Aussagen über die Molekülstruktur einer synthetisierten Verbindung getroffen werden können. Durch Verwendung von Röntgenstrahlen, die eine ähnliche Wellenlänge wie die Atomabstände im Kristall aufweisen, ist es möglich die Anordnung der Atome im Kristall zu bestimmen. ^[120,121]

Die kleinste Baueinheit, die die Struktur beschreiben kann, stellt die Elementarzelle dar. Diese gibt die Symmetrie der Struktur wieder. Es sind sieben unterschiedliche Kristallsysteme möglich, die durch verschiedene Zusammenhänge zwischen den Längen (a , b , c) und Winkel (α , β , γ) gekennzeichnet sind (Tab. 2-5): das triklone,

monokline, orthorhombische, tetragonale, trigonale, hexagonale und das kubische System.

Tab. 2-5: Kristallsysteme und deren Bedingungen.

Kristallsystem	Bedingungen
triklin	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
monoklin	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
orthorhombisch	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonal, trigonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
kubisch	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Es wird häufig eine Cu- oder Mo-Strahlungsquelle ($\lambda = 1,54184$ bzw. $\lambda = 0,710713 \text{ \AA}$) verwendet, dessen $K\alpha$ -Röntgenstrahlung am Kristallgitter gebeugt wird. Durch die Beugung am Kristallgitter werden Reflexe erhalten, die ein Beugungsmuster ergeben. Die Ebenen, an denen die Beugung stattfindet, werden Netzebenen genannt. Diese Netzebenen geben die Orientierung im Translationsgitter wieder und können mit den *Miller-Indecis* hkl beschrieben werden. Durch die *Bragg'sche* Gleichung wird ein Zusammenhang zwischen dem Beugungswinkel Θ , der Wellenlänge λ des Röntgenstrahls und des Netzebenenabstandes d_{hkl} hergestellt.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta \quad (2-34)$$

Durch die einer Messung erhaltenen Informationen wie Reflexintensitäten, Kristallsystem und der Raumgruppe ist es möglich mit der Software SHELXS-97^[122,123] ein Strukturmodell zu erstellen. Die Qualität einer Messung kann ebenfalls mit der beschriebenen Software ermittelt und die sogenannten *R*-Werte (Residual-Werte) können berechnet werden. Es wird zwischen R_{int} , der ein Wert für die Übereinstimmung symmetrieäquivalenter Reflexe wiedergibt und R_σ , der das Verhältnis der Intensität zur Standardabweichung beschreibt, unterschieden.

$$R_{int} = \frac{\sum_{i=1}^n |F_o^2 - \overline{F_o^2}|}{\sum_{i=1}^n F_o^2} \quad (2-35)$$

n = Anzahl der gemessenen Reflexe die Symmetrieäquivalente haben

F_o^2 = beobachtete Quadrate der Strukturfaktoren

$\overline{F_o^2}$ = aus symmetrieäquivalenten Reflexen gemittelte Quadrate der Strukturfaktoren

$$R_{\sigma} = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma(F_o^2)}{\sum_{i=1}^n F_o^2} \quad (2-36)$$

$\sigma(F_o^2)$ = Standardabweichungen der Strukturfaktoren

Der „konventionelle R -Wert“^[120] kann mit der untenstehenden Gleichung berechnet werden. Dieser Wert gibt, bei Multiplikation mit 100, die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden an.

$$R_1 = \frac{\sum_{i=1}^n ||F_o| - |F_c||}{\sum_{i=1}^n |F_o|} \quad (2-37)$$

F_c = aus dem Strukturmodell berechnete Quadrate der Strukturfaktoren

Hierbei ist zu beachten, dass für die Berechnung von R_1 den einzelnen Reflexen keine Gewichtung nach den Quadraten ihrer Standardabweichung mit einbezogen wird. Bei dem „gewogenen R -Wert“^[120] wR_2 wird dagegen eine solche Gewichtung vorgenommen.

$$wR_2 = \frac{\sum_{i=1}^n w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{i=1}^n w(F_o^2)^2} \quad (2-38)$$

Der Wichtungsfaktor w entspricht

$$w = 1/\sigma^2 (F_o^2) + (aP)^2 - bP \quad (2-39)$$

mit

$$P = 1/3(F_o^2 + 2F_c^2) \quad (2-40)$$

und a und b sind aus der Verfeinerung ermittelte Größen.

Ein weiterer Wert für die Qualität eines Strukturmodells ist der Faktor „Goodness of Fit“ (GooF).

$$GooF = S = \sqrt{\sum_{i=1}^n w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)} \quad (2-41)$$

p = Zahl der verfeinerten Parameter
 n = Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe

2.5.3 Maldi-(TOF)-Massenspektrometrie

Viele der Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert worden sind, wurden massenspektrometrisch charakterisiert. Vor allem die MALDI-(TOF)-Methode wurde angewandt. Im folgenden Kapitel wird die Methode, dessen exakter Prozess bis heute noch nicht vollständig geklärt wurde,^[124,125] beschrieben und die theoretischen Grundlagen erläutert.^[126,127]

Ein Maldi-(TOF)-Massenspektrometer (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-(Time-of-Flight)*), besteht, wie auch viele andere Massenspektrometer, aus drei Haupteinheiten: Der Ionenquelle, dem Massenanalysator und einer Detektoreinheit.

Die Ionenquelle setzt sich aus einer geladenen Metallelektrode, die auch als Target bezeichnet wird, und einer geerdeten Beschleunigungselektrode zusammen. Gewöhnlich wird die Analysensubstanz, zusammen mit einem hundert- bis hunderttausendfachen Überschuss einer Matrixsubstanz, auf das Target aufgetragen. In der vorliegenden Arbeit wurde eine 1,8,9-Anthracenriol-Matrix (Dithranol), die in Abb. 2-24 gezeigt ist, verwendet.

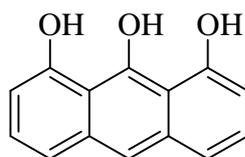


Abb. 2-24: Die verwendete Matrixsubstanz 1,8,9-Anthracenriol.

Sowohl die Analysen- als auch die Matrixsubstanz wurden bei den Messungen, die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt worden sind, in Acetonitril gelöst. Generell sollte ein Lösemittel gewählt werden, in dem sich sowohl die Matrix, die Probe als auch das Ionisierungsreagenz etwa gleich gut lösen um eine möglichst hohe Homogenität auf der Matrixoberfläche und somit eine effektive Energieübertragung zu erhalten.

Das Gemisch aus der Matrix-, der Analysensubstanz und dem Ionisierungsreagenz wird in einer Probenkammer, die unter Vakuum steht, in einem diskontinuierlichen Prozess mit gepulstem Laserlicht bestrahlt. Häufig wird ein Stickstofflaser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 337$ nm verwendet. Es wird vermutet, dass das UV-Licht eine UV-Licht-absorbierende Matrix anregt. Die Matrix überträgt wahrscheinlich die aufgenommene Energie dann auf die Analysensubstanz und diese geht ionisiert in die Gasphase über.^[126,127] Nach dem Laserimpuls, und somit nach der Desorption/Ionisation, wird eine Beschleunigungsspannung eingeschaltet. Die Ionen, die sich in einem elektrischen Feld befinden, werden nach Passieren eines geerdeten Gitters, in eine feldfreie Driftstrecke des Massenanalysators überführt.

Wie oben schon erwähnt, wurden sogenannte TOF-Messungen durchgeführt. Der TOF-Analysator wird, wie auch die Ionenquelle, diskontinuierlich betrieben. Bei dieser Art der Messung wird die Flugzeit der Ionen in einer feldfreien Driftstrecke gemessen. Der Vorteil dieser Art der Messung ist, dass hier der vollständige Massenbereich zeitgleich analysiert werden kann. Bei konventionellen Quadrupol- oder Sektorfeld-Massenspektrometern werden dagegen die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) in einem elektrischen oder magnetischen Feld getrennt. Die Flugzeit wird aus der Differenz zwischen Startsignal des Lasers und dem Auftreffen der Ionen auf dem Detektor bestimmt. Bei einer festgelegten Beschleunigungsspannung gilt:

$$m/z = \frac{2 \cdot U}{s^2} \cdot t^2 \quad (2-42)$$

m = Masse des Ions
z = Anzahl der Ladungen
U = Beschleunigungsspannung
t = Flugzeit
s = Wegstrecke

Die Detektoren setzen sich in der Regel aus Sekundärelektronenvervielfacher, die sogenannten „Microchannel Plates“, zusammen. Diese werden aus vielen Mikrokanälen, dessen Innenwände aus einem Halbleitermaterial bestehen, gebildet. Wenn das Ion auf diese Innenfläche trifft, werden die Sekundärelektronen emittiert. Diese werden in den Mikrokanälen beschleunigt, vervielfacht und in ein elektrisches Signal umgewandelt.

2.5.4 Schwingungsspektroskopie

Auf eine Charakterisierung mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie wurde weitestgehend verzichtet, da diese Methode für eine Charakterisierung und Strukturaufklärung von unbekanntem *closo*-Boraten weniger geeignet ist. Die Schwingungsfrequenzen vieler *closo*-Borat-Anionen sind sehr ähnlich, wie beispielhaft der Vergleich von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ ^[128] und $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ^[129,130] in Tab. 2-6 zeigt.

Tab. 2-6: IR-Frequenzen [cm^{-1}] von $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_6]^{128}$ und $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{130}$.

Zuordnung	$[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$	$[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$
BH-Streckschwingung ν_1	2459	2480
BH-Streckschwingung ν_8	2422	2470
	1064	
	1061	
BB-Streckschwingung ν_9	1057	1070
	1053	
	1049	
	1044	
	734	
BH-Deformationsschwingung ν_{10}	729	720
	722	

Die schon aufgeführten Analysemethoden wie die NMR-Spektroskopie, die Massenspektrometrie und vor allem die Kristallstrukturanalyse eignen sich wesentlich besser zur Charakterisierung.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Die Anionen $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ und $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$

Während die Anionen der Serie $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ mit $n = 6, 8 - 12$ relativ gut untersucht und Kristallstrukturen der Dianionen publiziert worden sind, erfolgte eine strukturelle Charakterisierung von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ bisher nicht. *Klanberg, Eaton* und *Guggenberger* beschrieben das Dianion in ihrem experimentellen Artikel folgendermaßen:

“The $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ ion is the least stable polyhedral ion known to date. We have found it difficult to isolate significant quantities of its salts, which has complicated a rigorous characterization of this particular ion.”^[9]

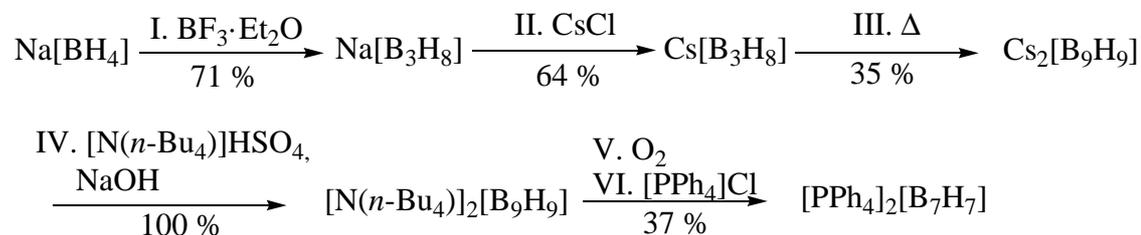
Neben der Optimierung der Synthese und der strukturellen Charakterisierung des Anions wurden Protonierungsreaktion untersucht. *Mebel, Charkin* und *Schleyer* schrieben in einer theoretischen Veröffentlichung:

“We hope our IGLO chemical shift calculations and other theoretical predictions will stimulate the experimental search for $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$.”^[69]

Es ist gelungen $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ und $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ zu synthetisieren und sowohl beide Anionen zu charakterisieren als auch strukturelle Untersuchungen durchzuführen.

3.1.1 Synthese und Charakterisierung des $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ -closo-Borats

Neben der ersten kristallographischen Untersuchung des Dianions $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ konnte auch die Synthese erheblich verbessert werden (Schema 3-1).



Schema 3-1: Synthese von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$, startend von $\text{Na}[\text{BH}_4]$; Literatur: Schritte I, II^[55] und Schritt III^[10], Schritte IV – VI diese Arbeit^[19].

Durch eine wesentlich bessere Ausbeute im letzten Reaktionsschritt (37 %) konnte die Gesamtausbeute von 0,008 % auf 7 % erhöht werden. Ebenso war es möglich, das

Dianion, welches in der berechneten Struktur mit der entsprechenden Nummerierung in Abb. 3-1 gezeigt ist, in reiner Form darzustellen und zu kristallisieren.

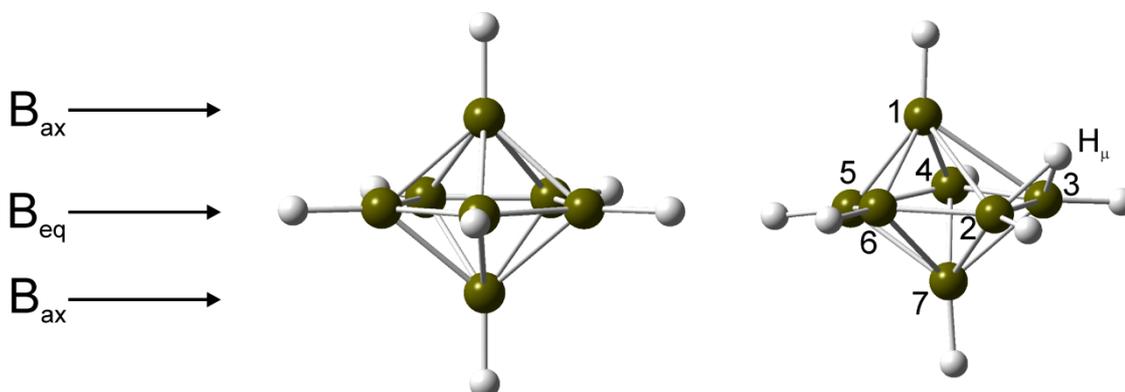


Abb. 3-1: Nummerierung der *closo*-Borate $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ und $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$.

Die entscheidende Optimierung des letzten Reaktionsschritts basiert auf der Änderung des Kations und des Lösemittels im Vergleich zu der literaturbekannten Synthese.^[19] In Tab. 3-1 sind einige Reaktionsparameter der bekannten und der optimierten Synthesemethode gegenübergestellt.

Tab. 3-1: Gegenüberstellung einiger Reaktionsparameter der literaturbekannten und der optimierten Synthesevorschrift für das *closo*-Borat $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$.

	Literaturbekannte Vorschrift ^[9]	Optimierte Methode ^[19]
Edukt	$\text{Na}_2[\text{B}_8\text{H}_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$
Lösemittel	DME	DME/ CH_2Cl_2
Dauer der Oxidation	2 Stunden	30 Minuten
Isolierung	als $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_{2,76}(\text{H}_2\text{O})_{1,24}][\text{B}_7\text{H}_7]$	als $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$
Ausbeute	0,3 %	37 %

Bei der Oxidation von $\text{Na}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ mit Sauerstoff wird das *closo*-Borat $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$, welches als $\text{Cs}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ isoliert werden kann, als Hauptprodukt gebildet.^[9] Die Reaktion kann in Dimethoxyethan oder Tetrahydrofuran durchgeführt werden. Es werden wahrscheinlich Radikale bei dieser Reaktion gebildet. Beim Einleiten von Sauerstoff färbt sich die Reaktionslösung zunächst stark rot und nach ein paar Minuten fällt das farblose $\text{Na}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ aus, so dass eine Weiterreaktion dieses Borates verhindert wird. Durch die Verwendung eines löslichen Eduktes wie $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ in einem Gemisch aus DME/ CH_2Cl_2 wird das intermediär gebildete $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ -Anion nicht der Reaktion entzogen. Bei dieser Reaktion wird $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ als Hauptprodukt gebildet. Auch hier wird

Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet, jedoch ist die Reaktion schon nach 30 Minuten beendet, was sowohl durch das Entfärben der Reaktionslösung als auch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann.

Neben $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ konnten noch weitere *closo*-Borate wie $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}/[\text{B}_6\text{H}_7]^-$ und auch $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ in der Reaktionslösung NMR-spektroskopisch detektiert werden (Abb. 3-2).

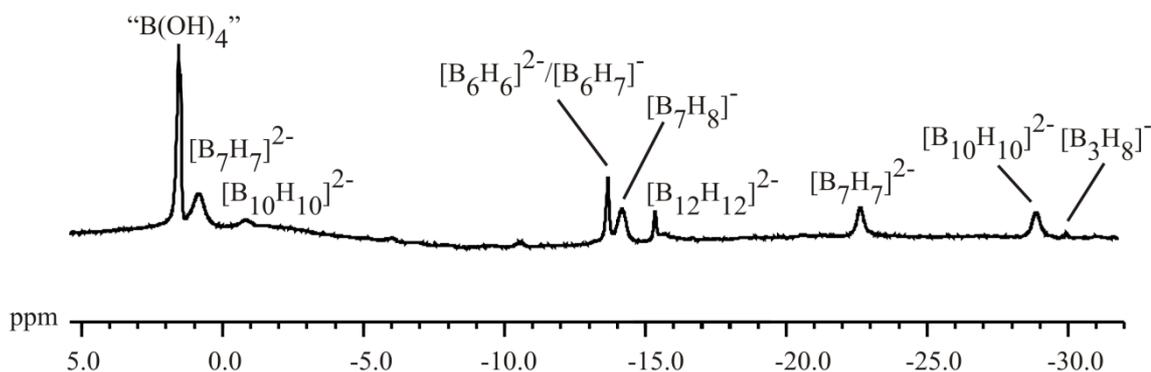


Abb. 3-2: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 10 minütiger Behandlung mit Sauerstoff, Aufnahme erfolgte in CD_2Cl_2 (27 °C).

Die Aufnahme des oben gezeigten NMR-Spektrums erfolgte nach zehninütigen Behandeln von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ in $\text{DME}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1,75 : 1) mit Sauerstoff. Was auffällt ist, dass $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ nur in Spuren gebildet wird. Neben $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ wird auch das entsprechende Monoanion $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ gebildet. Dieses kann, wie es später beschrieben wird, auch direkt aus $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ synthetisiert werden.

Beim Lösen des Dianions $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ färbt sich die Lösung schwach rot, während Sauerstoff die Reaktionslösung stark färbt. Insgesamt wird der Sauerstoff für 30 Minuten in die Reaktionslösung eingeleitet. Nach ca. drei Minuten beginnt sich die Lösung stark rot zu verfärben, während nach ca. sechs Minuten die Lösung nahezu schwarz erscheint. Eine Entfärbung der Reaktionslösung ist nach ca. 15 Minuten festzustellen. Diese bleibt bis zur Beendigung der Reaktion schwach gelb. Daraufhin können durch Hinzufügen einer 0,7 molaren Kaliumhydroxidlösung und Entfernen der organischen Lösemittel die größeren *closo*-Borate $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ und $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ durch Filtration abgetrennt werden. Ein großer Vorteil bei dieser Aufarbeitung ist, dass das $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ -Dianion unter basischen Bedingungen stabil ist und dass das Monoanion $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ in das Dianion umgewandelt wird.

Im Gegensatz zu $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ und $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ sind die Tetrabutylammoniumsalze von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ und $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ wasserlöslich und können mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ zu $[\text{PPh}_4][\text{B}_6\text{H}_7]$ (evtl. auch $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6]$) und $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ umgewandelt werden. Nach Extraktion mit Dichlormethan und Entfernen des organischen Lösemittels wird ein gelber Feststoff erhalten, der sich wahrscheinlich aus $[\text{PPh}_4][\text{B}_6\text{H}_7]$ und $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ zusammensetzt. Durch Waschen mit Aceton können $[\text{PPh}_4][\text{B}_6\text{H}_7]$ und überschüssiges $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ abgetrennt werden. $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ bleibt als kräftig gelb gefärbter Feststoff zurück.

Es ist gelungen, das $[\text{PPh}_4]^+$ -Kation gegen mehrere verschiedene Kationen auszutauschen. Eine Übersicht gibt Tab. 3-2 wieder.

Tab. 3-2: Verschiedene Kationen der $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ -Salze.

Kation	Austauschreagenz	Bemerkung
Na^+	NaOH	<i>in situ</i> erzeugt, keine Isolierung durchgeführt
K^+	KOH	<i>in situ</i> erzeugt, keine Isolierung durchgeführt
$^*[\text{PPh}_4]^+$	$[\text{PPh}_4]\text{Cl}$	Isolierung aus der Reaktionslösung möglich
$^*[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3]^{+[\text{a}]}$	$[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3]\text{Cl}$	Isolierung und Kristallstrukturanalyse durchgeführt
$^*[\textit{p}\text{-PPh}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_3]^+[\text{PPh}_4]^+$	$[\textit{p}\text{-PPh}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_3]\text{Br}_2$	nicht isoliert, aber Kristallstrukturanalyse durchgeführt
$^*[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]^+$	Kation des Eduktes	nicht isoliert, aber Kristallstrukturanalyse durchgeführt

* Kristallstruktur wurde bestimmt; [a] Bis(triphenylphosphine)iminium ($[\text{PNP}]^+$).

Der Kationenaustausch von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ zu $[\text{PNP}]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ gelingt mit $[\text{PNP}]\text{Cl}^{[131]}$ unter basischen Bedingungen in CH_2Cl_2 . Nach Entfernen des organischen Lösemittels im Vakuum kann der erhaltene gelbe Feststoff mit basischem Wasser gewaschen werden um überschüssiges $[\text{PNP}]\text{Cl}$ und $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ zu entfernen.

Die Charakterisierung erfolgte neben Strukturanalysen auch mit der NMR-Spektroskopie.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ zeigt zwei Dubletts mit einer relativen Intensität von 5 und 2 (Abb. 3-3).

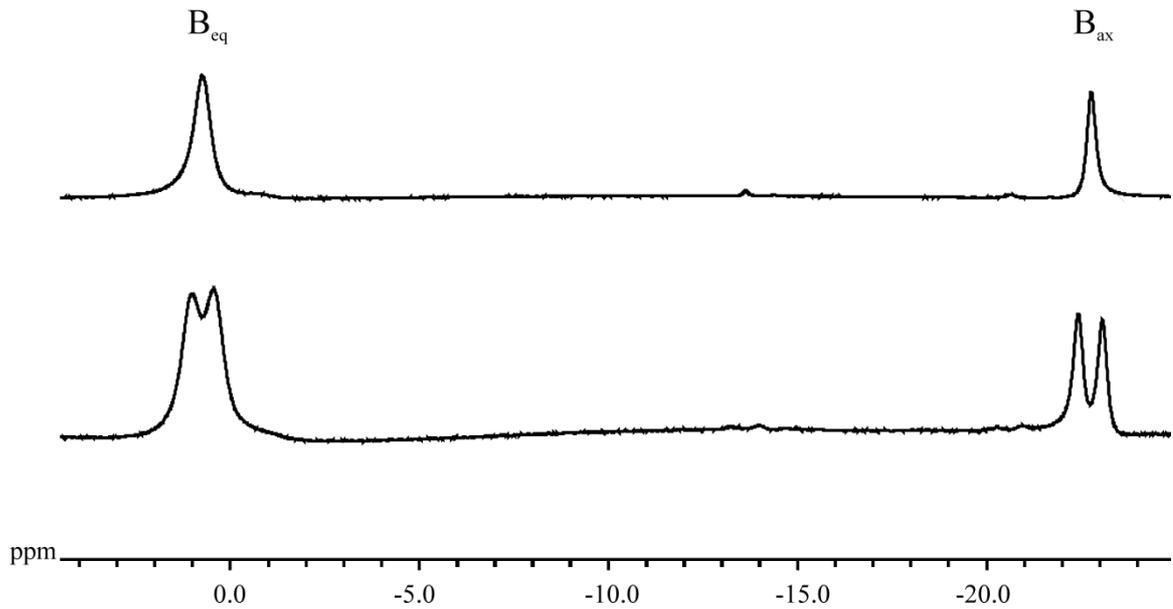


Abb. 3-3: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektren von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$, Messung in CD_2Cl_2 .

Diese Daten sind in Übereinstimmung mit den bereits publizierten chemischen Verschiebungen.^[9] Aus dem Intensitätenverhältnis lässt sich die Struktur einer pentagonalen Bipyramide herleiten, was auch im Rahmen dieser Arbeit röntgenographisch bestätigt werden konnte.

Ebenso kann im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum ein Intensitätsverhältnis von 5 zu 2 gefunden werden (Abb. 3-4).

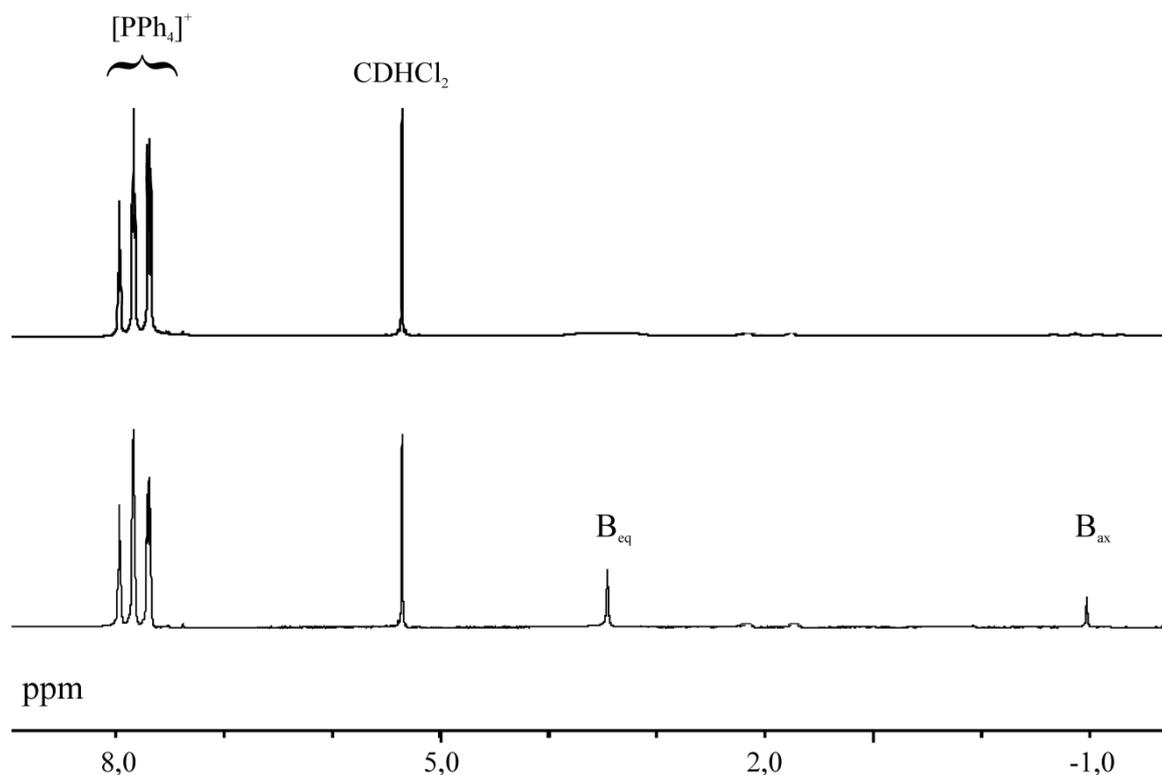


Abb. 3-4: ^1H - (oben) und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$, Messung in CD_2Cl_2 .

In Tab. 3-3 sind die NMR-Daten zusammenfassend mit den berechneten Werten aufgeführt.

Tab. 3-3: Berechnete und experimentell ermittelte NMR-Daten für $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$, Messung in CD_2Cl_2 .

	Experimentelle Werte	Berechnete Werte
$\delta(^{11}\text{B})$, ppm	0,7 {110}, B2–B6	-4,6 {117}
$\{^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$, Hz	-22,8 {124}, B1, B7	-29,1 {114}
$\delta(^1\text{H})$, ppm	3,47, H2-H6	3,48
	-0,95, H1, H7	-0,65

[a] GIAO//B3LYP/6-311++g(d,p), referenziert auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 0$ ppm), $\delta(^{11}\text{B}) = 101,63 - \sigma(^{11}\text{B})$ und Me_4Si ($\delta(^1\text{H}) = 0$ ppm), $\delta(^1\text{H}) = 31,97 - \sigma(^1\text{H})$.

Die berechneten und die experimentell ermittelten NMR-Daten zeigen eine gute Übereinstimmung. So unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen für H2-H6 nur um 0,01 ppm voneinander.

Wie schon in Kapitel 2.2.2 diskutiert gibt es bis heute keine kristallographische Untersuchung am *closo*-Borat $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$. Im Rahmen dieser Arbeit sind nun mehrere Kristallstrukturanalysen mit verschiedenen Kationen durchgeführt worden (siehe auch Tab. 3-2). Strukturverwandte Verbindungen, die eine pentagonale Bipyramide zeigen,

sind u.a. *closo*-[CB₆H₇]⁻ und dessen Derivate,^[80,132] sowie *closo*-C₂B₅H₇,^[79] [(C₅H₅N)₂CH₂][B₇Br₇]^[133] und verschiedene Metalladicarborane^[134].

Eine Übersicht der gemessenen Kristalle mit dem Dianion [B₇H₇]²⁻ ist in Tab. 3-4 aufgeführt.

Tab. 3-4: Die gemessenen Kristalle des [B₇H₇]²⁻-Dianions.

Nummer	Kation	eingebaute Lösemittel	Raumgruppe	Kristallsystem	Details zur Messung
1	[N(<i>n</i> -Bu ₄)] ⁺	-	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	monoklin	Tab. 6-2, Tab. 6-3
2	[PPh ₄] ⁺	CH ₂ Cl ₂	P-1 (Nr. 2)	triklin	Tab. 6-4, Tab. 6-5
3	[PPh ₄] ⁺	1,36 CH ₃ CN	P-1 (Nr. 2)	triklin	Tab. 6-6, Tab. 6-7
4	[PNP] ⁺	3 CH ₃ CN	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	monoklin	Tab. 6-8, Tab. 6-9
5	[<i>p</i> -PPh ₃ C ₆ H ₄ PPh ₃] ⁺ [PPh ₄] ₂ ⁺	6,5 H ₂ O	P-1 (Nr. 2)	triklin	Tab. 6-10

[N(*n*-Bu₄)]₂[B₇H₇] (Schema 3-1, Schritt V) kristallisiert aus einer wässrigen, basischen Lösung, nach Abtrennen der Salze [B₁₂H₁₂]²⁻ und [B₁₀H₁₀]²⁻, in sehr kleinen farblosen Nadeln aus, sodass sie selbst mit Cu-K_α-Röntgenstrahlung nur sehr schlecht streuten und unvollständige Datensätze ergaben. Es konnte eine monokline Zelle gefunden werden, die aufgrund der Auslöschungsbedingungen der monokline Raumgruppe *P*2₁/*n* (Nr. 14) zugeordnet wurde. Die Zelle, die bei -163 °C gemessen wurde, ist in Richtung der monoklinen Achse dreimal so groß, wie die Zelle, welche bei -123 °C gemessen wurde. In der kleineren Zelle sind ein symmetrieunabhängiges Anion und zwei symmetrieunabhängige Kationen gefunden worden. Im Falle der größeren Zelle handelt es sich um eine ausgeprägte Überstruktur, die nur einige Kohlenstoffatome der Kationen betrifft. Die Struktur wurde mit direkten Methoden in der kleineren Zelle gelöst, das Strukturmodell für die größere Zelle umgerechnet und in dieser verfeinert. Eine Verfeinerung in der kleineren Zelle führt dagegen zu sehr großen Schwingungsellipsoiden für einige Kohlenstoffatome.

Gelbe Kristalle der Verbindung [PPh₄]₂[B₇H₇]·CH₂Cl₂ konnten durch langsames Diffundieren von Diethylether in eine Dichlormethanolösung erhalten werden. Durch Zusatz von DBU (Abb. 3-35) kann verhindert werden, dass das Dianion [B₇H₇]²⁻ teilweise durch das Monoanion [B₇H₈]⁻ ersetzt wird. Bei der „protonierten“ Form wird das fehlgeordnete CH₂Cl₂ teilweise durch Chloridanionen ersetzt. Eine Abb. des Anions in [PPh₄]₂[B₇H₇] ist unten gezeigt (Abb. 3-5).

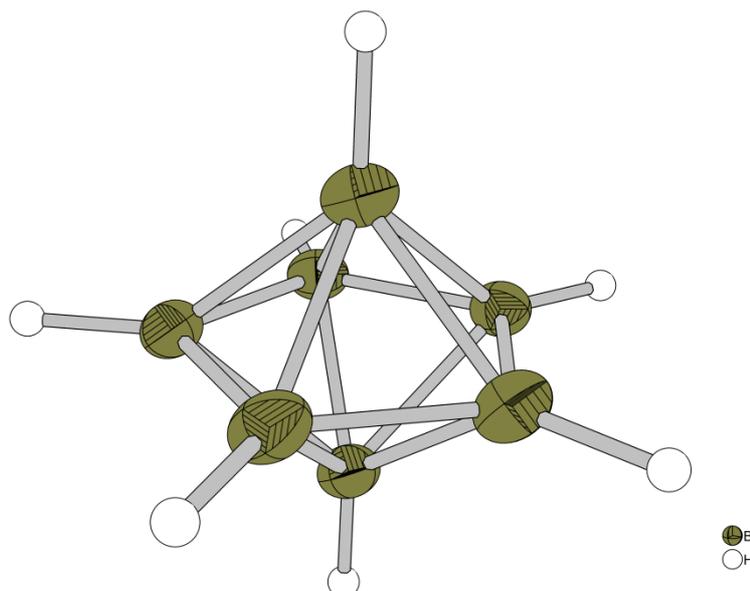


Abb. 3-5: Struktur des Anions $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ in $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Durch die Zugabe von DBU erfolgt eine langsame Reaktion von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ mit CH_2Cl_2 unter Bildung von $[\text{2-Cl-B}_7\text{H}_6]^{2-}$. Die Struktur, die oben gezeigt ist, weist eine Verunreinigung von 1,5 % mit $[\text{2-Cl-B}_7\text{H}_6]^{2-}$ auf, was aber praktisch keinen Einfluss auf die Geometrieparameter hat.

Tab. 3-5: Bindungslängen (gemittelt) in dem Anion $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ mit verschiedenen Kationen (Experimentelle und theoretische Werte).

Verbindung	t, K	$d(\text{B}_{\text{ax}}-\text{B}_{\text{eq}})_{\text{av}}, \text{Å}^{[c]}$	$d(\text{B}_{\text{eq}}-\text{B}_{\text{eq}})_{\text{av}}, \text{Å}$
$[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	110	1,821{2} (10)	1,649{5} (10)
$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	150	1,821{2} (2)	1,6518{10} (20)
$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]\cdot 1,36\text{CH}_3\text{CN}$	150	1,816{2} (3)	1,643{7} (3)
$[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PPh}_3][\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]_2\cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$	150	1,819{4} (3)	1,651{3} (3)
$[\text{PNP}]_2[\text{B}_7\text{H}_7]\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$	150	1,8185{16} (20)	1,643{3} (2)
Berechnet ^[a]		1,831	1,656
Berechnet ^[b]		1,817	1,651

[a] B3LYP/6-311++g(d,p), [b] MP2(FULL)/6-31G*^[69], [c] gemittelte Werte, berechnet mit Origin 7G SR2 (v7.0394), in Klammern: Fehler der Messung; in geschwungenen Klammern: Statistischer Fehler.

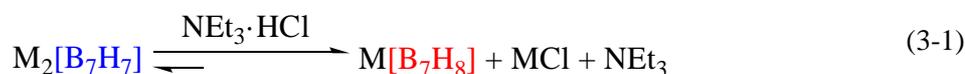
Wie Tab. 3-5 zu entnehmen ist, zeigen die gemittelten experimentellen Werte keine große Abweichung zu den berechneten Werten. Die Bindungslängen weisen Werte für ein Anion mit idealisierter D_{5h} -Symmetrie auf. Es wurden noch weitere Salze und Kristalle mit dem Dianion $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ erhalten, Details hierzu sind in den Tab. 6-6, Tab. 6-7, Tab. 6-8, Tab. 6-9 und Tab. 6-10 im Kristallographischen Anhang sowie im experimentellen Teil zu finden.

Es ist erstmals gelungen das *closo*-Borat $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ in einer relativ guten Synthesemethode darzustellen und die erste Kristallstrukturanalyse dieses Anions durchzuführen.

3.1.2 Synthese und Charakterisierung des $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ -*closo*-Borats

Neben der Isolierung und der Charakterisierung von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ ist es gelungen, das Monoanion $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ quantitativ aus diesem zu synthetisieren und sowohl NMR-spektroskopisch als auch kristallographisch zu charakterisieren.

In einer einfachen Synthese können die gelben Salze $\text{M}_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ ($\text{M} = [\text{PNP}]^+, [\text{PPh}_4]^+$) mit $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ in Acetonitril zu $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ protoniert werden (3-1).



Die Zugabe von $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ in Acetonitril zu einer Lösung aus $\text{M}_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ in Acetonitril unter strikt anaeroben Bedingungen ist von einer Entfärbung der Reaktionslösung begleitet. Das so gebildete Monoanion ist in Lösung empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, kann aber in fester Form mit Wasser gewaschen werden. Durch das Waschen werden die Nebenprodukte abgetrennt und der farblose Feststoff $\text{M}[\text{B}_7\text{H}_8]$ wird quantitativ erhalten. Durch langsame Diffusion unter wasserfreien Bedingungen von Diethylether in eine Dichlormethanlösung, die $\text{M}[\text{B}_7\text{H}_8]$ ($[\text{PNP}]^+, [\text{PPh}_4]^+$) enthält, können Kristalle, die zu einer Strukturanalyse mittels Röntgenbeugung geeignet sind, erhalten werden.

Ebenso ist eine Protonierung von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ aus einer basischen wässrigen Lösung mit konzentrierter Salzsäure bei 0 °C möglich. Jedoch führt dieses immer zu einem Produktgemisch aus $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_6\text{H}_7]$ und $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_7\text{H}_8]$. Im Vergleich dazu kann $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_8\text{H}_9]$ quantitativ aus einer wässrigen Lösung durch Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure gefällt werden. Daraus kann geschlossen werden, dass $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_n\text{H}_n]$ ($n = 6 - 8$) wasserlöslich und unter basischen Bedingungen in Wasser stabil sind. Dagegen sind die Salze $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_n\text{H}_n]$ ($n = 9 - 12$) wasserunlöslich. Bei dem größerem Kation $[\text{PPh}_4]^+$ sind nur $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_n\text{H}_n]$ mit $n = 6$ und 7 wasserlöslich, die größeren *closo*-Borate $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 8 - 12$) mit Kationen, die sie wasserlöslich machen, können dagegen mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ quantitativ gefällt werden.

Anders verhalten sich die protonierten Formen: $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_n\text{H}_{n+1}]$ ($n = 6 - 8$) sind nicht wasserlöslich, sondern können unter anderem durch Zugabe von Salzsäure aus Wasser gefällt werden.^[13,19,21,51,107]

Die Charakterisierung der protonierten Spezies $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ erfolgte neben der kristallographischen Untersuchung auch mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Messungen.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von $[\text{PPh}_4][\text{B}_7\text{H}_8]^-$ ist mit dem von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ unten abgebildet (Abb. 3-6).

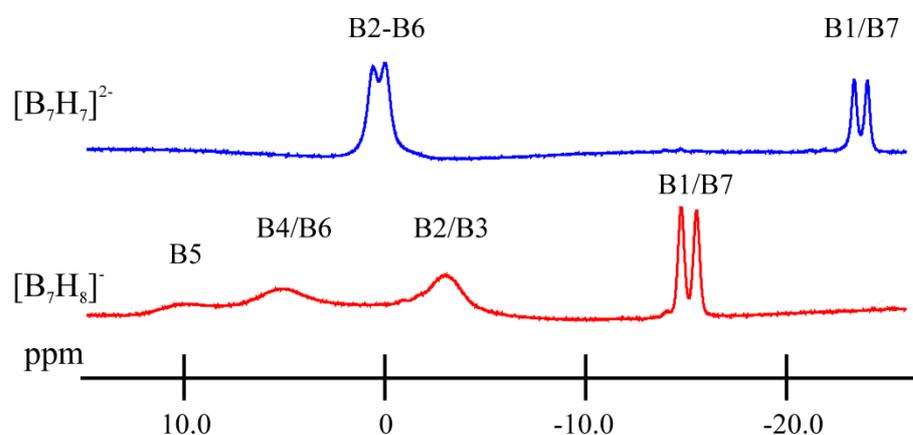


Abb. 3-6: ^{11}B -NMR-Spektren von $[\text{PPh}_4][\text{B}_7\text{H}_8]^-$ (unten) und $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ (oben), Aufnahme erfolgte in CD_2Cl_2 bei 27°C .

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ zeigt bei Raumtemperatur nur ein Dublett und drei sehr breite Signale zwischen -3 ppm und 12 ppm, was auf ein dynamisches Verhalten in Lösung deutet. Wird die Probelösung jedoch abgekühlt (Abb. 3-7), werden vier relative scharfe Dubletts beobachtet.

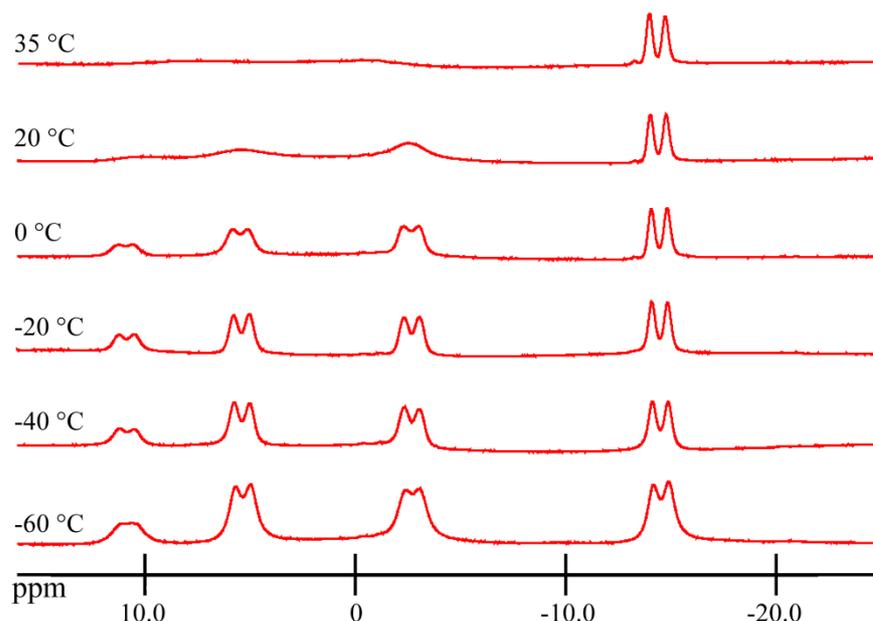


Abb. 3-7: ^{11}B -NMR-Spektren von $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$, Aufnahmen erfolgten in CD_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen.

Bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ sind die Signale für die äquatorialen Boratomen im ^{11}B -NMR-Spektrum zu erkennen. Bei weiterem Abkühlen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ werden drei gut aufgelöste Dubletts bei $-2,7$, $5,5$ und $10,8$ ppm mit relativen Intensitäten von $2:2:1$ beobachtet.

Aus diesen Spektren ist zu schließen, dass die Rotation des zusätzlichen Protons H_μ um die fünf äquatorialen Boratome „ausgefroren“ wird. Die Äquivalenz der beiden axialen Boratome bleibt jedoch auch bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten, was durch das eine Dublett bei $-14,5$ ppm für die beiden Boratome bestätigt wird.

Auch konnte bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ jedes Wasserstoffatom des *closo*-Borats in den $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden. Die NMR-Daten sind in Tab. 3-6 zusammen mit den ^{11}B -Verschiebungen aufgeführt und eine Abbildung des $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrums ist unten gezeigt (Abb. 3-8).

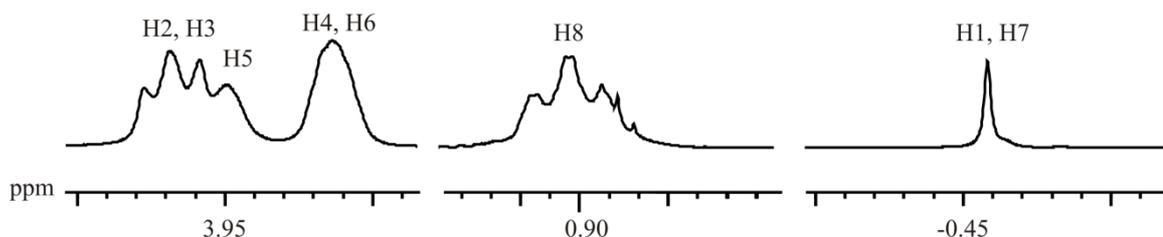


Abb. 3-8: Ausschnitte des $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrums von $[\text{PPh}_4][\text{B}_7\text{H}_8]$, Aufnahme erfolgte in CD_2Cl_2 bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

Die chemischen Verschiebungen und die ermittelten Kopplungskonstanten sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Tab. 3-6: Berechnete und experimentelle NMR-Daten für $[\text{PPh}_4][\text{B}_7\text{H}_8]$, Messung erfolgte bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 .

	Experimentelle Werte	berechnete Werte ^[a]
$\delta(^{11}\text{B})$, ppm	B5, 10,8 {136}	11,9 {138}
$\{^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$, Hz}	B4, B6, 5,4 {140}	2,6 {137}
	B2, B3, -2,7 {141}	-4,0 {134}
	B1, B7, -14,5 {142}	-14,3 {137} ^[b]
$\delta(^1\text{H})$, ppm	H2, H3 4,01, t {11 H4, H6 }	4,24 {10}
$\{^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$, Hz}	H5, 3,96, s, br	4,40
	H4, H6, 3,87, s, br	4,11
	H8, 0,90, t {16 H2, H3}	0,01 {14}
	H1, H7, -0,46, s	0,06 ^[b]

[a] GIAO//B3LYP/6-311++g(d,p), Referenziert auf $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 0$ ppm), $\delta(^{11}\text{B}) = 101.63 - \sigma(^{11}\text{B})$ und Me_4Si ($\delta(^1\text{H}) = 0$ ppm), $\delta(^1\text{H}) = 31.97 - \sigma(^1\text{H})$; [b] Gemittelte Werte für B1/B7 und H1/H7.

Eine Reaktionslösung, in der $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ *in situ* generiert wird, wurde ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. Beim Abkühlen dieser Lösung konnten interessante Ergebnisse erhalten werden (Abb. 3-9).

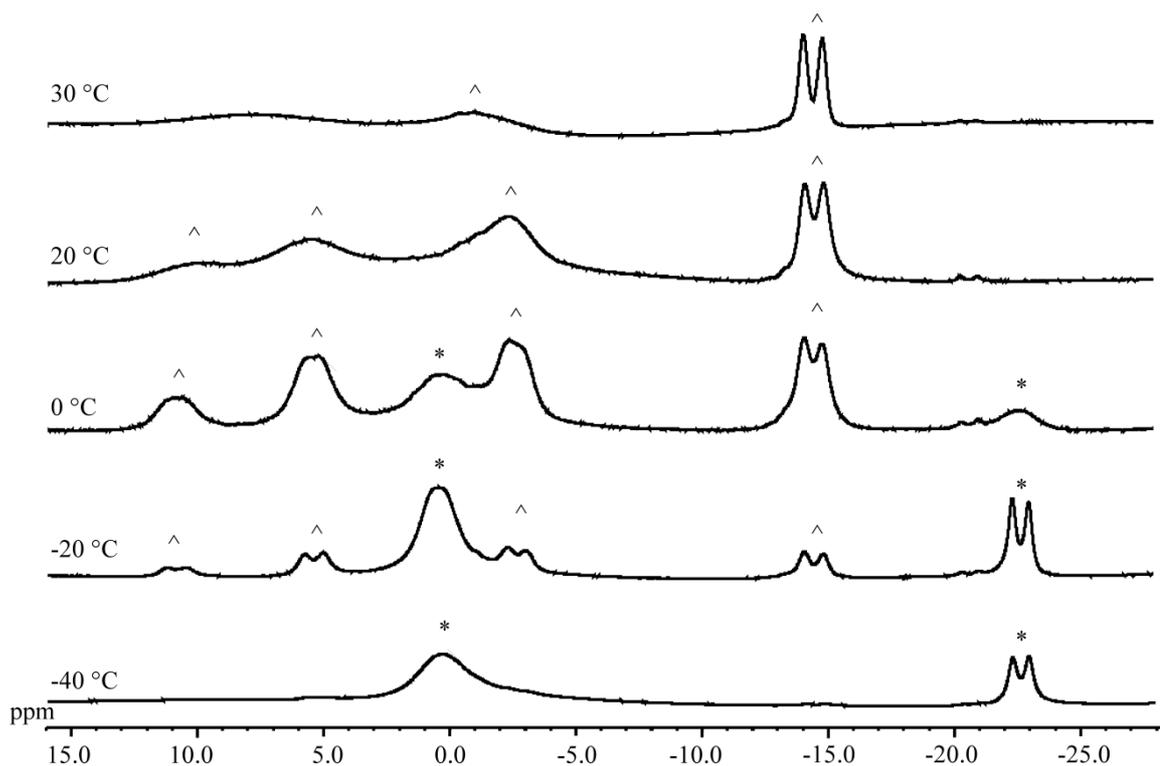


Abb. 3-9: ^{11}B -NMR-Spektren einer Reaktionslösung von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ und $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ in CD_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen; * = $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$, ^ = $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$.

Aufgrund der relativ schlechten Löslichkeit von $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ in CH_2Cl_2 bei tieferen Temperaturen wird $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ dem Protonierungsgleichgewicht (siehe (3-1)) entzogen

und es wird wieder das Dianion $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet. Bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ liegen beide Verbindungen, $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ und $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$, nebeneinander vor, während bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ und höher nur das Monoanion und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ nur das Dianion detektiert werden konnte.

Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung konnten auch Kristallstrukturanalysen von $\text{M}[\text{B}_7\text{H}_8]$ mit $\text{M} = [\text{N}(n\text{-Bu}_4)]^+$, $[\text{PNP}]^+$ und $[\text{PPh}_4]^+$ durchgeführt werden, wobei nur die Kristalle mit $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]^+$ und $[\text{PNP}]^+$ relative gute Datensätze ergaben.

Kristalle von $[\text{PNP}][\text{B}_7\text{H}_8]$ und $[\text{PPh}_4][\text{B}_7\text{H}_8]$ konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung aus $[\text{PNP}][\text{B}_7\text{H}_8]$ bzw. $[\text{PPh}_4][\text{B}_7\text{H}_8]$ in Dichlormethan erhalten werden.

Ein Gemisch aus $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_7\text{H}_8]$ und $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_6\text{H}_7]$ wird, wie beschrieben, dargestellt (siehe Schema 3-1, Schritt V). Nach Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure wird der erhaltene farblose Feststoff im Vakuum getrocknet und unter Inertbedingungen aus Dichlormethan durch Diffusion mit Diethylether kristallisiert. In der Struktur von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_7\text{H}_8]$ sind zwei symmetrieunabhängige Anionen und Kationen gefunden worden. Das Anion 1 zeigt kleinere Schwingungsellipsoiden und die Bindungslängen zwischen B1/B2 und B1/B3 sind geringfügig länger im Vergleich zu den Bindungslängen in Anion 2. Das Anion 1 ist in Abb. 3-10 gezeigt. Die dunkelgrauen Bindungen symbolisieren längere Bindungen im Vergleich zu $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$. Die grauen Bindungen sind dementsprechend kürzer als in $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$

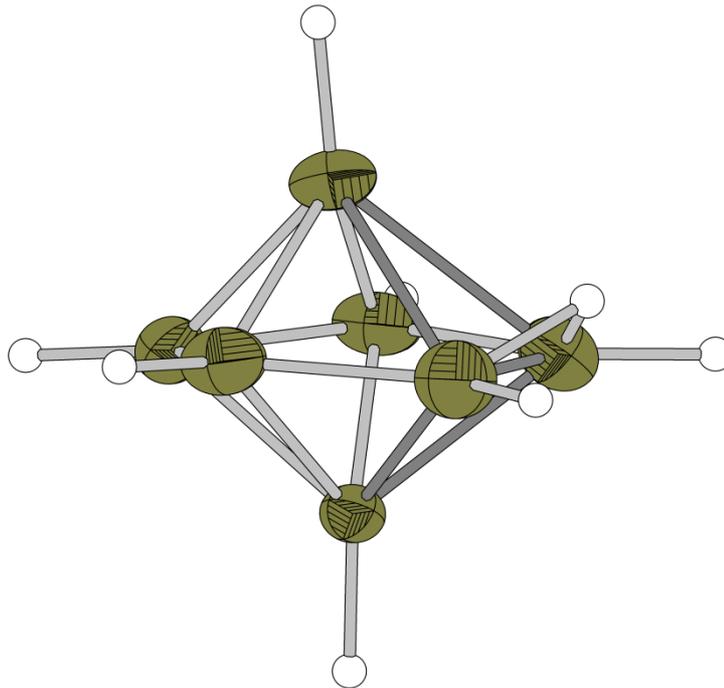


Abb. 3-10: Struktur des Anions $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ in $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_7\text{H}_8]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; grau: kürzere Bindungen als in $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$; dunkelgrau: längere Bindungen als in $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$).

Das verbrückende Proton H_μ wurde, wie erwartet, in der Restelektronendichte als stärkster Peak in der Nähe von B2 und B3 gefunden. Diese beiden Boratome zeigen auch die längste Bindung für die äquatorialen Bindungen des Borats. Die Bindungen zwischen B1/B2 und B1/B3 sind die längsten in dem Anion. In Tab. 3-7 sind die Bindungslängen für die beiden Anionen in $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_7\text{H}_8]$ zusammenfassend aufgeführt.

Tab. 3-7: Bindungslängen der Anionen in $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_7\text{H}_8]$.

Bindung	Anion1 [Å]	Anion2 [Å]	Gemittelte Werte [Å] ^[a]	Berechnet [Å] ^[b]	Berechnet [Å] ^[c]
B ₁ -B ₂ , B ₁ -B ₃	2,024(4) 2,032(4)	2,003(4) 1,997(4)	2,014{8}	2,086	2,032
B ₁ -B ₄ , B ₁ -B ₆	1,763(3) 1,757(4)	1,764(4) 1,765(3)	1,762{2}	1,754	1,748
B ₁ -B ₅	1,778(4)	1,775(4)	1,777{2}	1,779	1,778
B ₇ -B ₂ , B ₇ -B ₃	1,820(4) 1,836(4)	1,803(4) 1,828(4)	1,822{7}	1,805	1,798
B ₇ -B ₄ , B ₇ -B ₆	1,809(4) 1,808(3)	1,816(3) 1,802(4)	1,809{3}	1,841	1,827
B ₇ -B ₅	1,777(3)	1,797(4)	1,787{10}	1,802	1,799
B ₂ -B ₃	1,715(4)	1,686(5)	1,701{15}	1,745	1,724
B ₂ -B ₆ , B ₃ -B ₄	1,647(4) 1,650(4)	1,633(4) 1,625(4)	1,639{6}	1,678	1,673
B ₄ -B ₅ , B ₆ -B ₅	1,635(4) 1,640(4)	1,640(4) 1,640(4)	1,639{1}	1,646	1,638

[a] Berechnet mit Origin 7G SR2 (v7.0394), in Klammern: Fehler der Messung; in geschweiften Klammern: Statistischer Fehler; [b] B3LYP/6-311++g(d,p); [c] MP2(FULL)/6-31G*^[69]

Die Bindung zwischen B2 und B3 zeigt, da hier das verbrückenden Proton lokalisiert ist, eine signifikante Abweichung zu der entsprechenden Bindungslänge in $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ (für B2/B3 in $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ 1,701 Å und für B2/B3 in $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ 1,649 Å).

Die Bindungen zwischen B1/B2 und B1/B3 sind mit 2,014 Å sehr lang für *closo*-Borate. Im Vergleich weisen die Bindungslängen in $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ zwischen den axialen und den äquatorialen Boratomen einen Abstand von 1,821 Å auf. Ein Überblick der unterschiedlichen Bindungslängen sowohl für die protonierte Form $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ als auch für die deprotonierte Form $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ ist in Tab. 3-8 aufgeführt.

Tab. 3-8: Unterschiede (Δ) in den Bindungslängen in $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_7\text{H}_8]$ und $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$.

Bindung	$[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_7\text{H}_8]$ [Å] ^[a]	Δ (Å)
B ₁ -B ₂ , B ₁ -B ₃	2,014	0,193
B ₁ -B ₄ , B ₁ -B ₆	1,762	-0,059
B ₁ -B ₅	1,777	-0,044
B ₇ -B ₂ , B ₇ -B ₃	1,822	0,001
B ₇ -B ₄ , B ₇ -B ₆	1,809	-0,012
B ₇ -B ₅	1,787	-0,034
B ₂ -B ₃	1,701	0,052
B ₂ -B ₆ , B ₃ -B ₄	1,639	-0,010
B ₄ -B ₅ , B ₆ -B ₅	1,639	-0,010

[a] Gemittelte Werte, berechnet mit Origin 7G SR2 (v7.0394).

Einige der Bindungen in $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ sind kürzer als in $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ (in Tab. 3-8 markiert mit „-“). Besonders ausgeprägt ist diese Tatsache für die Bindungen B1/B4 und B1/B6, die ca. 0,059 Å kürzer sind im Vergleich zu $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$. Zusammenfassend kann gesagt werden,

dass die pentagonale Bipyramide aufgrund der Protonierung bei B1B2B3 aufgeweitet und bei B1B4B5 und B1B5B6 zusammengedrückt wird.

Ein Vergleich zu den anderen protonierten *closo*-Boraten wird im Folgenden beschrieben. In $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$, wo H_μ über einer der BBB-Flächen lokalisiert ist, beträgt der Unterschied der Bindungslängen der protonierten und deprotonierten Form ca. 0,14 Å.^[13,14] Wie oben erläutert ist H_μ in $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ hauptsächlich als Wasserstoffbrücke angeordnet, zeigt aber eine Wechselwirkung mit einer der BBB-Flächen, so dass eine Änderung um ca. 0,19 Å resultiert.^[19] $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ zeigt die geringste Deformation des Grundgerüsts.^[21] $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ weist die stärkste Deformation auf. Hier ist das zusätzliche Proton, ähnlich wie bei $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$, über einer Dreiecksfläche angeordnet, was in einer Änderung der Bindungslänge von 0,28 Å resultiert.^[17]

Es sind quantenchemische Rechnungen unterstützend zu den experimentellen Ergebnissen durchgeführt worden. Diese zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den bereits publizierten Rechnungen.^[69] In Abb. 3-11 sind die Minima und die Übergangszustände nach den relativen Energien angeordnet.

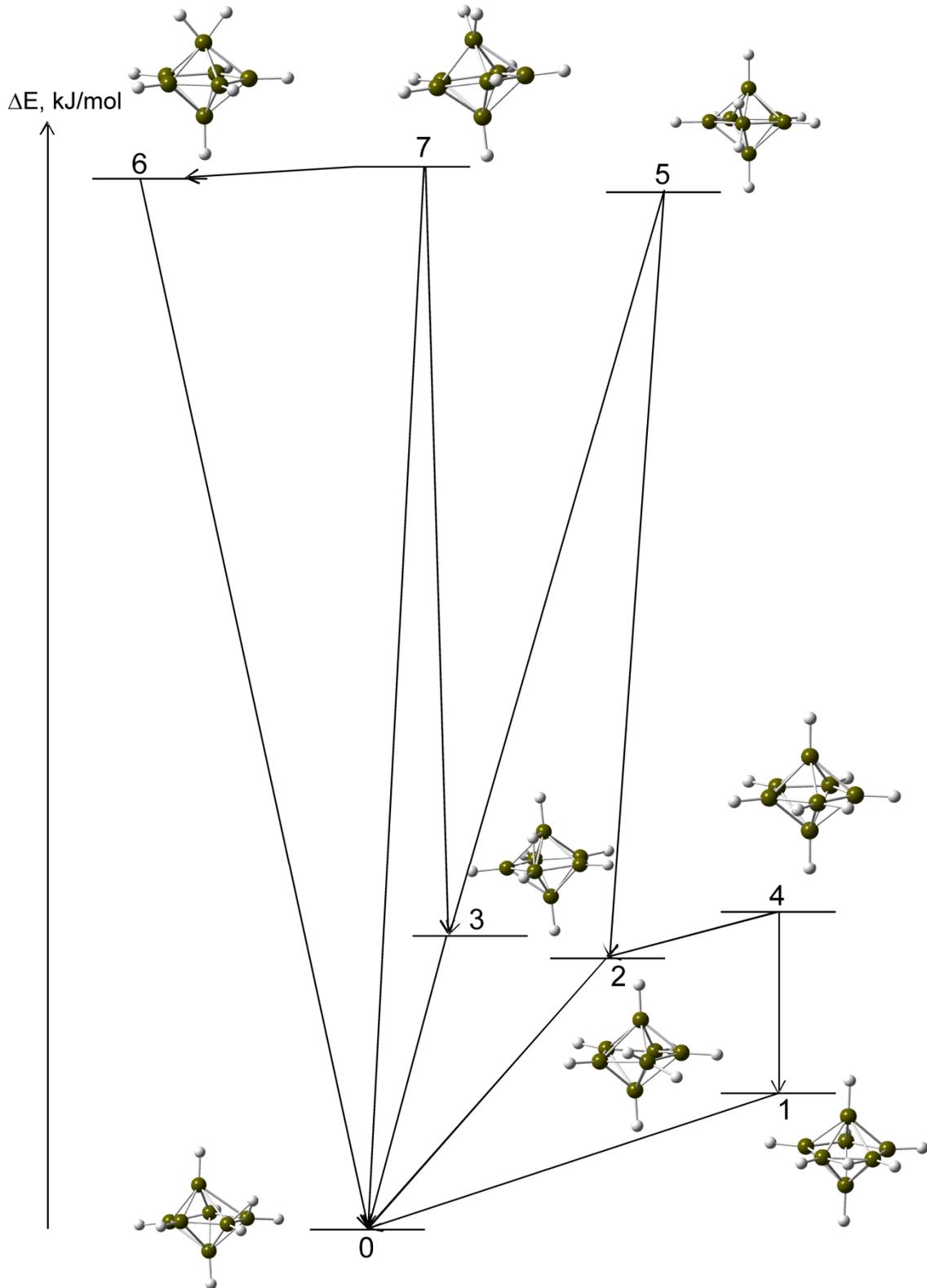


Abb. 3-11: Zusammenhang zwischen den Minima und den Übergangszuständen des Anions [B₇H₈]⁻, Nummerierung siehe Tab. 3-9.

Das dynamische Verhalten von $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ in Lösung ist, wie es den gezeigten NMR-Spektren entnommen werden kann, in Übereinstimmung mit den kleinen Aktivierungsenergien für die Übergangszustände 1 - 4 (Abb. 3-11 und Tab. 3-9).

Tab. 3-9: Minima und Übergangszustände von $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$.

Nr.	Punktgruppe	n ^[a]	ΔE , ^[b] kJ/mol	ΔE_{korrt} , ^[b] kJ/mol	ΔE , ^[c] kJ/mol	ΔE_{korrt} , ^[d] kJ/mol	[c,d]	Kommentar
0	C_s	10	0	0	0	0	t445, C_s (2)	
1	C_{2v}	5	10,4	9,3	10,5	10,5	b44, C_{2v} (3)	äquivalisiert B_{ax} äquivalisiert B_{ax}
2	C_2	10	61,2	54,1	-	-	-	äquivalisiert B_{eq} substituiert H_{eq}
3	C_s	10	62,7	55,7	80,8	72,4	b45, C_s (4)	äquivalisiert B_{eq} äquivalisiert B_{ax}
4	C_{2v}	5	66,5	57,8	69,9	62,3	v4, C_{2v} (5)	äquivalisiert B_{eq} substituiert H_{eq}
5	C_{2v}	5	145,1	130,6	-	-	-	äquivalisiert B_{ax} substituiert H_{eq}
6	C_s	10	146,8	131,3	173,6	160,2	v5, C_s (6)	äquivalisiert B_{eq} substituiert H_{ax}
7	C_s	10	146,9	131,2	-	-	-	substituiert H_{ax}

[a] n = Anzahl der Minima/Übergangszustände des Borates; [b] B3LYP/6-311++g(d,p); [c] MP2(frozen core)/6-31G**/6-31G*;^[69] [d] MP2(FC)/6-31G**/6-31G*+ZPE(3-21G)^[69].

Aus den gezeigten Daten folgt, dass sowohl die beiden axialen Boratome als auch die fünf äquatorialen Boratome NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur äquivalent sind. Bereits bei 0 °C sind für die fünf äquatorialen Boratome drei Dubletts mit einer relativen Intensität von 2:2:1 beobachtet worden. Wie schon erläutert, kann die Rotation von H_μ um die fünf äquatorialen Boratome gestoppt werden, jedoch bleibt selbst bei -60 °C die Äquivalenz der beiden axialen Boratome erhalten. Ein möglicher Grund dafür ist, dass der Übergangszustand 1 einen Energiewert hat, welcher nur 10 kJ/mol höher ist als der Grundzustand 0. Die Übergangszustände 2 und 4 erlauben den Austausch von H_μ und H_{eq} . Ein Austausch von H_μ und H_{ax} ist nur bei den Übergangszuständen 6 und 7 möglich, diese sind aber im Vergleich zu den Übergangszuständen 2 und 4 relativ hoch in der Energie (Tab. 3-9).

Die Berechnungen sind durch Substitutionsexperimente von Wasserstoff durch Deuterium unterstützt worden. Hierzu wurde $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NPr}_3$ gelöst und mit einer 0,1 molaren NaOH-Lösung versetzt. $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ in 1 molarer NaOH-Lösung wurde hinzugefügt und nach Filtration wurde die wässrige Phase abgetrennt. Überschüssiges $[\text{BPh}_4]^-$ wurde durch Zugabe von K_2CO_3 als $\text{K}[\text{BPh}_4]$ gefällt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Das so *in situ* erzeugte $\text{Na}_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ zeigt unter basischen Bedingungen in D_2O keinen Austausch von Wasserstoff mit

Deuterium. Durch eine Neutralisierungsreaktion mit CO₂ (fest) wurde ein pH-Wert von ca. 7 eingestellt. Nach drei Stunden sind alle fünf äquatorialen Wasserstoffatome gegen Deuteriumatome ausgetauscht (Abb. 3-12).

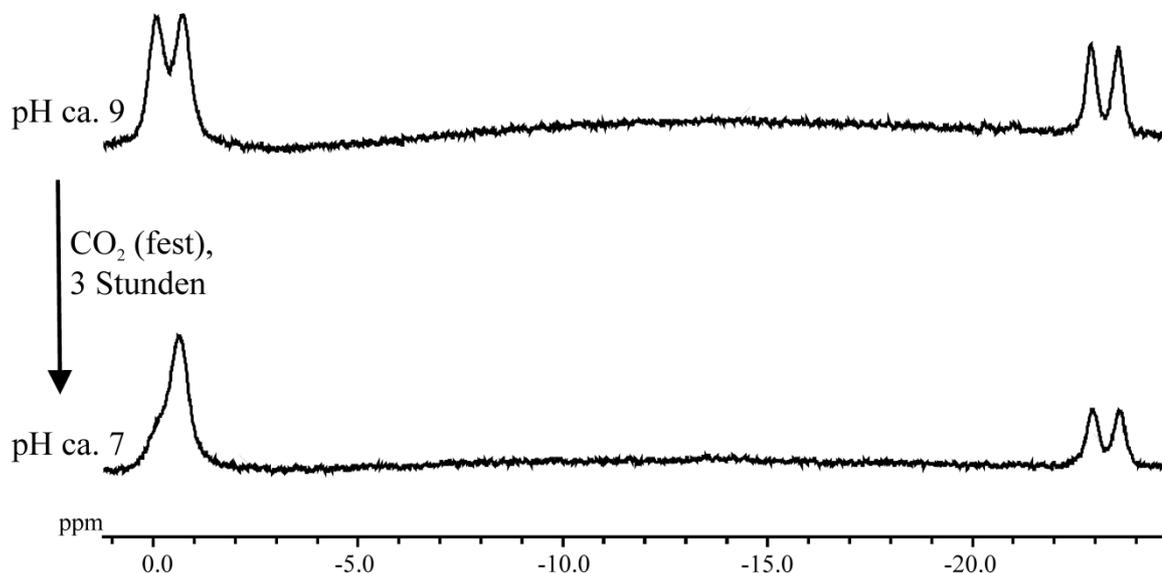
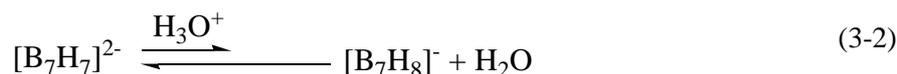


Abb. 3-12: ¹¹B-NMR-Spektren von Na₂[B₇H₇] in D₂O unter basischen Bedingungen (oben) und nach 3 Stunden unter neutralen Bedingungen (unten).

Für die fünf äquatorialen Boratomen wird ein Signal bei pH 7 beobachtet, das keine Kopplung zu Wasserstoffatomen aufweist. Die beiden axialen Wasserstoffatome zeigen dagegen keinen Austausch zu Deuteriumatomen. Es liegt ein Gleichgewicht zwischen [B₇H₇]²⁻ und [B₇H₈]⁻ in einer wässrigen Lösung bei pH 7 vor.



Der selektive Austausch der fünf H_{eq} ist in Übereinstimmung mit den Berechnungen. Der Austausch der beiden H_{ax} konnte nicht beobachtet werden, da die Übergangszustände 6 und 7 zu hohe Energiewerte aufweisen.

Das Monoanion [B₇H₈]⁻ kann sehr leicht mit NEt₃·HCl aus dem Dianion in quantitativer Ausbeute synthetisiert werden. Es konnte das dynamische Verhalten sowohl durch experimentelle Methoden als auch durch theoretische Rechnungen untersucht werden. Des Weiteren wurden Kristallstrukturanalysen des Monoanions mit verschiedenen Kationen durchgeführt.

3.1.3 Reaktionen von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ und $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ mit verschiedenen Reagenzien

Nach erfolgreicher Synthese und vollständiger Charakterisierung des Dianions $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ und des Monoanions $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ sind verschiedene Reaktionen mit diesen durchgeführt worden. Eine Übersicht ist in Tab. 3-10 gezeigt.

Tab. 3-10: Reaktionen von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ und $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ mit verschiedenen Reagenzien.

Nr.	Edukt	Reagenz	Lösemittel	Hauptprodukte
1	$[\text{N}(n\text{-Bu}_4)_2][\text{B}_7\text{H}_7]$	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	KOH in H_2O	$[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$
2a	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	DBPO ^[a] , DBU	CH_2Cl_2	$[\text{2-Cl-B}_7\text{H}_6]^{2-}$
2b	$[\text{PPh}_4][\text{B}_7\text{H}_8]$	DBPO, DBU	CH_2Cl_2	$[\text{2-Cl-B}_7\text{H}_6]^{2-}$
2c	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	DBPO, DBU	CH_3CN	B_6H_{10}
2d	$[\text{PPh}_4][\text{B}_7\text{H}_8]$	DBPO, DBU	CH_3CN	B_6H_{10}
3	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	$[\text{N}(n\text{-Bu}_4)_2][\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	CH_2Cl_2	B_6H_{10}
4a	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	HgBr_2	CH_2Cl_2	B_6H_{10}
4b	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	HgI_2	CH_2Cl_2	B_6H_{10}
5	$[\text{PNP}]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	DBU	CH_2Cl_2	B_6H_{10} , $[\text{2-Cl-B}_7\text{H}_6]^{2-}$, $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$
6	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	NaClO	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$	$[\text{B}_6\text{Cl}_6]^{2-}$
7	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	PbO_2	$\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ in H_2O	$[\text{B}_7\text{H}_8]^-$

[a] Dibenzoylperoxid

Bei den aufgeführten Reaktionen handelt es sich größtenteils um Vorversuche, so dass keine Ausbeutenbestimmung und keine vollständige Charakterisierung erfolgten. Im Folgenden werden die Reaktionen 2a, 3 und 6 ausführlicher diskutiert.

Bei der Reaktion von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ mit DBPO und DBU in Dichlormethan (Reaktion 2a) wird in variierenden Ausbeuten $[\text{2-Cl-B}_7\text{H}_6]^{2-}$ (Abb. 3-13) gebildet. Diese Verbindung konnte auch durch Erwärmen einer Reaktionslösung aus $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$, DBU und Dichlormethan dargestellt werden.

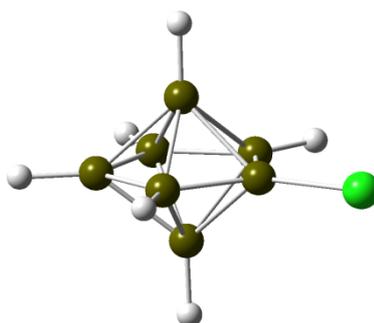


Abb. 3-13: Molekülstruktur (berechnet) von $[\text{2-Cl-B}_7\text{H}_6]^{2-}$.

Die Charakterisierung erfolgt durch den Vergleich der berechneten und experimentellen NMR-Daten. In Tab. 3-11 sind diese zusammenfassend aufgeführt.

Tab. 3-11: Berechnete und experimentelle NMR-Daten für $[2\text{-Cl-B}_7\text{H}_6]^{2-}$; Aufnahme der Spektren erfolgte in CD_2Cl_2 .

Zuordnung	Experimentell [ppm]	Berechnet ^[a] [ppm]
B1, B7	-20,7	-25,1
B3, B6 ^[b]	-1,5	-3,8
B4, B5 ^[b]	-1,5	-6,7
B2	16,8	24,9

[a] GIAO//B3LYP/6-311++g(d,p), Referenziert auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 0$ ppm), $\delta(^{11}\text{B}) = 101,63 - \sigma(^{11}\text{B})$; [b] gemittelte berechnete Verschiebung: -5,3 ppm.

Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung konnten auch einige Kristalle bei der Kristallisation von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ in Dichlormethan und DBU erhalten werden, bei denen ein Chloratom in der 2-Position des Borats mit einem Besetzungsgrad von 16,9 % gefunden wurde. Bei Verwendung anderer Radikale wie z.B. das Triphenylmethylradikal, 2,4,6-Tri-*tert.*-butyl-phenoxy-Radikal oder auch das 2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl-Radikal kann dieselbe Beobachtung gemacht werden. Wird die Reaktion in Acetonitril anstatt Dichlormethan durchgeführt, wird neben Zersetzungsprodukten noch das B_6H_{10} NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Eine Perchlorierung des $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ -Borats in Analogie der Reaktion von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ mit einer basischen Natriumhypochlorit-Lösung war nicht erfolgreich (Reaktion 6).^[135] Stattdessen konnte das perchlorierte $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ isoliert und sowohl NMR-spektroskopisch als auch röntgenographisch charakterisiert werden. In Abb. 3-14 ist das Dianion gezeigt.

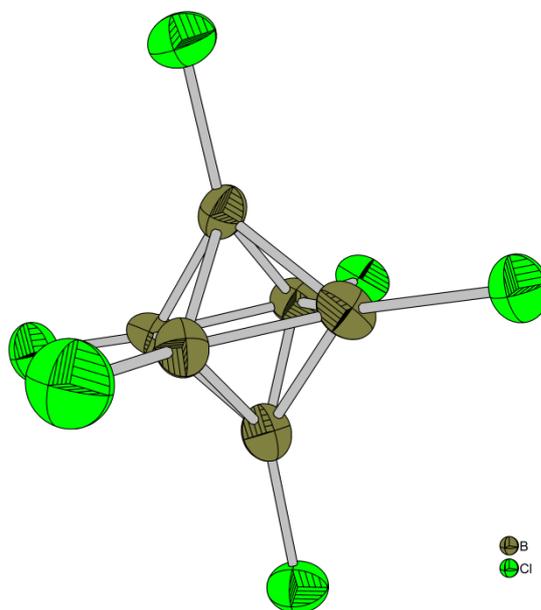


Abb. 3-14: Struktur des Anions $[\text{B}_6\text{Cl}_6]^{2-}$ in $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_6\text{Cl}_6]$ (Schwingsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Reaktionen mit einigen Quecksilberverbindungen (Reaktionen 3 und 4) resultieren in der Verbindung B_6H_{10} , die NMR-spektroskopisch ^[136] verifiziert wurde. Da $HgBr_2$ und HgI_2 in organischen Lösemittel wie Acetonitril oder Dichlormethan unlöslich sind, wurde ein lösliches Quecksilbersalz synthetisiert: $[N(n-Bu_4)]_2[Hg(S_2O_3)_2]$. Die Struktur des bisher unbekanntes Anions ist untenstehend in Abb. 3-15 gezeigt. Die Kristalle konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethanlösung mit $[N(n-Bu_4)]_2[Hg(S_2O_3)_2]$ erhalten werden.

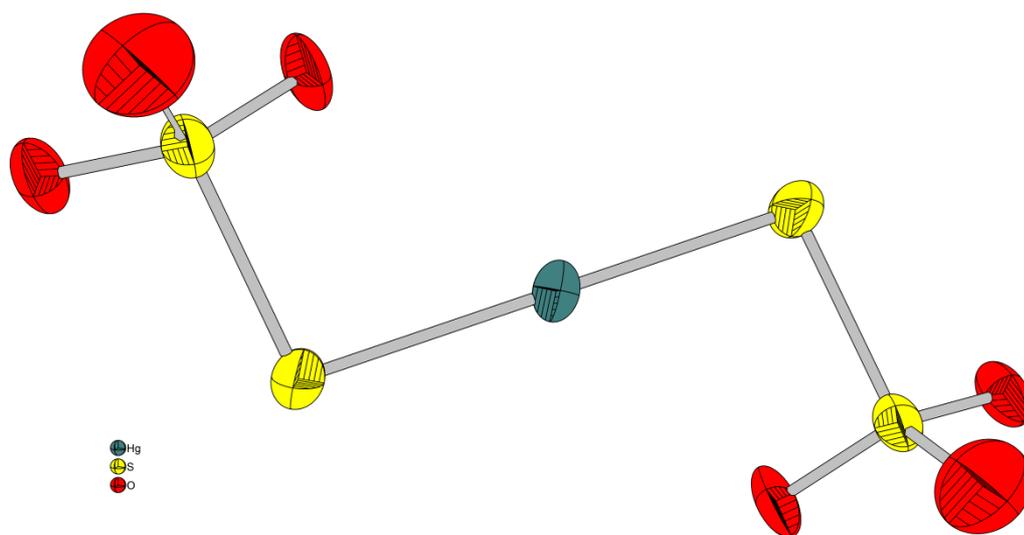


Abb. 3-15: Struktur des Anions $[Hg(S_2O_3)_2]^{2-}$ in $[N(n-Bu_4)]_2[Hg(S_2O_3)_2]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

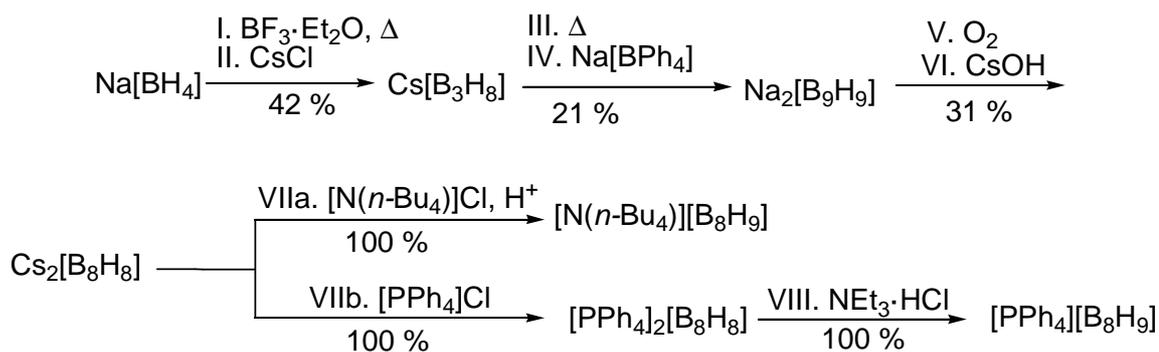
Auch bei der Verwendung von $[N(n-Bu_4)]_2[Hg(S_2O_3)_2]$ kann nur die ungeladene Verbindung B_6H_{10} nachgewiesen werden.

Sowohl $[B_7H_7]^{2-}$ als auch $[B_7H_8]^-$ werden unter den erläuterten Reaktionsbedingungen leicht zu B_6H_{10} oder $[B_6X_6]^{2-}$ ($X = H$ oder Cl) abgebaut. Eine monochlorierte Spezies kann aus der Reaktion von $[B_7H_7]^{2-}$ mit DBU in Dichlormethan erhalten werden.

3.2 Das Monoanion $[B_8H_9]^-$

3.2.1 Synthese von $[B_8H_9]^-$

Die Synthese des Eduktes $[B_8H_8]^{2-}$ wurde 1967 erstmalig publiziert.^[9] Das Dianion ist durch eine Oxidation von $Na_2[B_9H_9]$ mit Sauerstoff in 1,2-Dimethoxyethan zugänglich. Für die Protonierungsreaktionen wurden unterschiedliche Salze mit verschiedenen Kationen dargestellt (Schema 3-2).



Schema 3-2: Synthese von $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ und $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$, startend von $\text{Na}[\text{BH}_4]$; Literatur: Schritte I, II^[55], Schritt III^[10], Schritt IV^[21] und diese Arbeit, Schritte V, VI^[9], und Schritte VII und VIII^[21] und diese Arbeit.

So wurde im Rahmen dieser Dissertation zunächst Reaktionsschritt IV optimiert. Anstatt eine Ionenaustauschersäule zu verwenden, wurde $\text{Cs}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ in 60 °C warmem Wasser gelöst und mit einer wässrigen $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ -Lösung versetzt. Das ausgefallene $\text{Cs}[\text{BPh}_4]$ konnte abfiltriert werden und das Filtrat wurde im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen entfernt. Das so erhaltene $\text{Na}_2[\text{B}_9\text{H}_9] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurde wie in der Literatur beschrieben zu $\text{Na}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ oxidiert.^[9] $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ konnte durch eine Salzmetathesereaktion im wässrigen Medium aus dem gut wasserlöslichen $\text{Na}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ erhalten werden. Der tiefrot gefärbte Feststoff fällt aus der wässrigen Lösung quantitativ aus.

Grundsätzlich sind zwei Syntheserouten für die Protonierung des $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ -Borats möglich. Bei der ersten Variante (Schritt VIIa in Schema 3-2) wird das Caesiumsalz $\text{Cs}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ in Wasser gelöst und mit einer wässrigen $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{Br}$ -Lösung versetzt. Im Gegensatz zu $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ ist $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ eine wasserlösliche Verbindung. Zu der Reaktionslösung wird konzentrierte Salzsäure getropft, so dass das Monoanion $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{B}_8\text{H}_9]$ quantitativ als farbloser Feststoff ausfällt. Dieser scheint für einen kurzen Zeitraum luft- und wasserstabil zu sein, wird aber bei längerer Lagerung unter einer Schutzgasatmosphäre und wasserfreien Bedingungen aufbewahrt.

Die zweite Variante der Protonierung (Schritt VIIb in Schema 3-2) erfolgt unter Feuchtigkeitsausschluss mit der üblichen Schlenktechnik. Durch die Reaktion von $\text{M}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ ($\text{M} = [\text{PPh}_4]^+$ und $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]^+$) in Acetonitril mit $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ wird das Boratdianion ebenfalls quantitativ protoniert:



Im Falle der gefärbten Verbindung $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ entfärbt sich die Reaktionslösung sofort bei Zugabe von $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ in Acetonitril. Die Reaktionslösung wird restlos von allen flüchtigen Bestandteilen im Vakuum befreit und nach 24-stündigem Trocknen im Hochvakuum wird der Feststoff, der, wenn er nicht gelöst ist, keine Zersetzung mit Wasser zeigt, mit Wasser gewaschen.

3.2.2 Charakterisierung von $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$

Neben ausführlichen NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnten auch Kristallstrukturanalysen von $\text{Cs}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$, $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$, $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_8\text{H}_9]$ und $[\text{PPh}_4][\text{B}_8\text{H}_9]$ durchgeführt werden.

In Lösung zeigt neben $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ ^[19,20,73,74] in der Serie $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) nur noch $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ ^[10,24] ein dynamisches Verhalten bei Raumtemperatur.^[72] $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ sollte, da anhand von Kristallstrukturen eine D_{2d} -Geometrie ermittelt wurde,^[20,21] zwei Signale in den ^{11}B -NMR-Spektren geben. Die gezeigten Strukturen in Abb. 3-18 machen deutlich, dass zwei nicht äquivalente Gruppen an Boratomen in dem Polyeder gefunden wurden. Es konnte in den ^{11}B -NMR-Spektren für die deprotonierte Form mit $[\text{PPh}_4]^+$ oder $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]^+$ als Kationen in CD_2Cl_2 (-5,0 ppm) oder $\text{Cs}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ in D_2O (-6,4 ppm) jeweils nur ein Signal gefunden werden, was ein Hinweis auf das dynamische Verhalten in Lösung darstellt.

Die stabilste Struktur für das Monoanion $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ zeigt eine C_{2v} -Symmetrie.^[72] H_μ ist zwischen B1 und B2 in einer Ebene mit diesen beiden Boratomen lokalisiert (siehe auch Abb. 2-11). Aus der Symmetrie würden sich in dem ^{11}B -NMR-Spektrum vier Signale in einem Verhältnis von 2:2:2:2 ergeben. Es wurden jedoch drei Signale in einem Intensitätsverhältnis von 2:4:2 erhalten (Abb. 3-16).

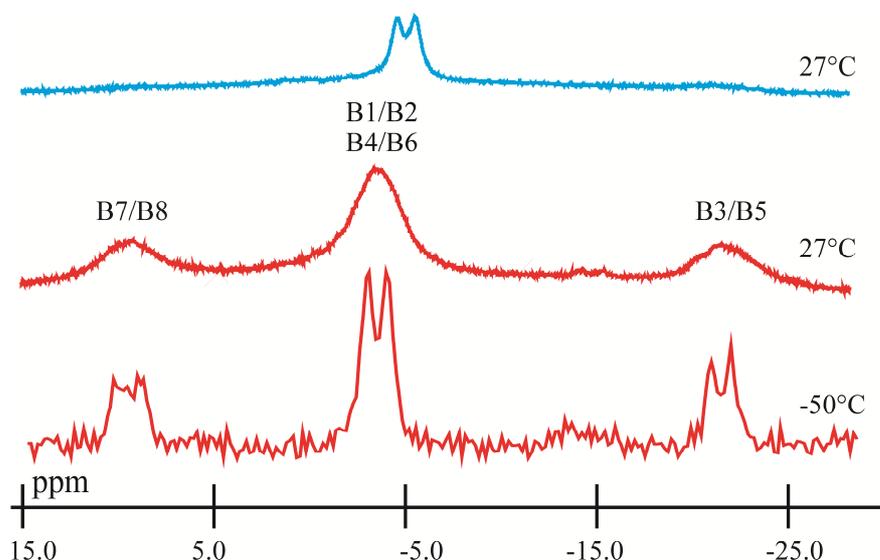


Abb. 3-16: ^{11}B -NMR-Spektren sowohl von $[\text{N}(\text{n-Bu}_4)][\text{B}_8\text{H}_9]$ bei Raumtemperatur (mittig) und bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (unten) als auch ein ^{11}B -NMR-Spektrum von $[\text{N}(\text{n-Bu}_4)_2][\text{B}_8\text{H}_8]$ bei Raumtemperatur (oben), Aufnahmen erfolgten in CD_2Cl_2 .

Die berechneten NMR-Werte für B1,B2 und B4,B6, die auch mit den experimentell ermittelten Werten in Tab. 3-12 zusammengefasst sind, weisen eine ähnliche chemische Verschiebung auf und fallen in den experimentellen Aufnahmen in ein Signal zusammen.^[72]

Tab. 3-12: Chemische Verschiebungen [ppm] (berechnete^[a] und experimentelle Werte) von $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ ^[b] und $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ ^[c].

Zuordnung	$\tilde{\delta}_{\text{ber.}}$ $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$	$\tilde{\delta}_{\text{ber.; gemittelt}}$ $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$	$\tilde{\delta}_{\text{exp.}}$ $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$	$\tilde{\delta}_{\text{ber.}}$ $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$	$\tilde{\delta}_{\text{exp.}}$ $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$
B1, B2	-2,02			-7,41	-3,7
B3, B5	-15,74	-8,88	-5,0	-26,81	-22,0
B4, B6	-15,74			-4,45	-3,7
B7, B8	-2,02			8,01	9,5
H1, H2	3,14			4,10	3,99
H3, H5	1,76	2,45	2,25	0,63	0,48
H4, H6	1,76			2,20	1,83
H7, H8	3,14			4,09	3,76
H_μ	-	-	-	3,18	3,61

[a] GIAO//B3LYP/6-311++g(d,p)^[34], referenziert auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 0$ ppm); $\delta(^{11}\text{B}) = 101.63 - \sigma(^{11}\text{B})$; $\delta(^1\text{H}) = 31.97 - \sigma(^1\text{H})$; [b] Messung von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ in CD_2Cl_2 ($27\text{ }^\circ\text{C}$); [c] Messung von $[\text{N}(\text{n-Bu}_4)][\text{B}_8\text{H}_9]$ in CD_2Cl_2 ($-50\text{ }^\circ\text{C}$)

Das beobachtete Intensitätsverhältnis von 2:4:2 wurde schon früher bei Messungen beobachtet, wurde aber fälschlicherweise der C_{2v} -Form von $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ zugeordnet.^[74-76] Durch die Synthese des Monoanions $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ im Rahmen dieser Arbeit konnte nun eindeutig gezeigt und bewiesen werden, dass die drei beobachteten Signale der protonierten Form zugeordnet werden können.

Das Dianion zeigt, wie es auch für das in Lösung dynamische *closo*-Borat zu erwarten ist, nur ein Dublett. Die in den ^{11}B -NMR-Spektren ermittelten chemischen Verschiebungen für das Monoanion $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ ($\text{B7/B8} = 9,4$ ppm; $\text{B1/B2/B4/B6} = -3,5$ ppm und $\text{B3/B5} = -21,6$ ppm) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten (Tab. 3-12).^[72] Was bei den abgebildeten Spektren auffällt ist, dass eine Kopplung von Bor zu Wasserstoff erst beim Abkühlen auf -50 °C beobachtet werden kann. Raumtemperaturmessungen zeigen dagegen keine Kopplung der genannten Kerne. Die berechneten Kopplungskonstanten sind gemeinsam mit den experimentell ermittelten Werten in der untenstehenden Tabelle zusammengefasst.

Tab. 3-13: Kopplungskonstanten (berechnete^[a] und experimentelle Werte) für $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ ^[b] und $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ ^[c], $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ [Hz]^[a]

Kopplung	Berechnet $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$	Gemittelter Wert (berechnet)	Experimentell $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$	Berechnet $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$	Experimentell $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$
B1H1, B2H2	118,87			131,27	137
B3H3, B5H5	114,10	116,49	118	133,52	135
B4H4, B6H6	114,10			134,86	137
B7H7, B8H8	118,87			139,25	156
B1/B2H _u	-	-	-	43,28	-

[a] GIAO//B3LYP/6-311++g(d,p)^[34]; [b] Messung von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ in CD_2Cl_2 (27 °C); [c] Messung von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_8\text{H}_9]$ in CD_2Cl_2 (-50 °C)

Im Gegensatz zu den ^{11}B -NMR-Spektren zeigen die $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren ein dynamisches Verhalten bei Raumtemperaturmessungen. In Abb. 3-17 sind die $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren, die sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -50 °C gemessen worden sind, abgebildet.

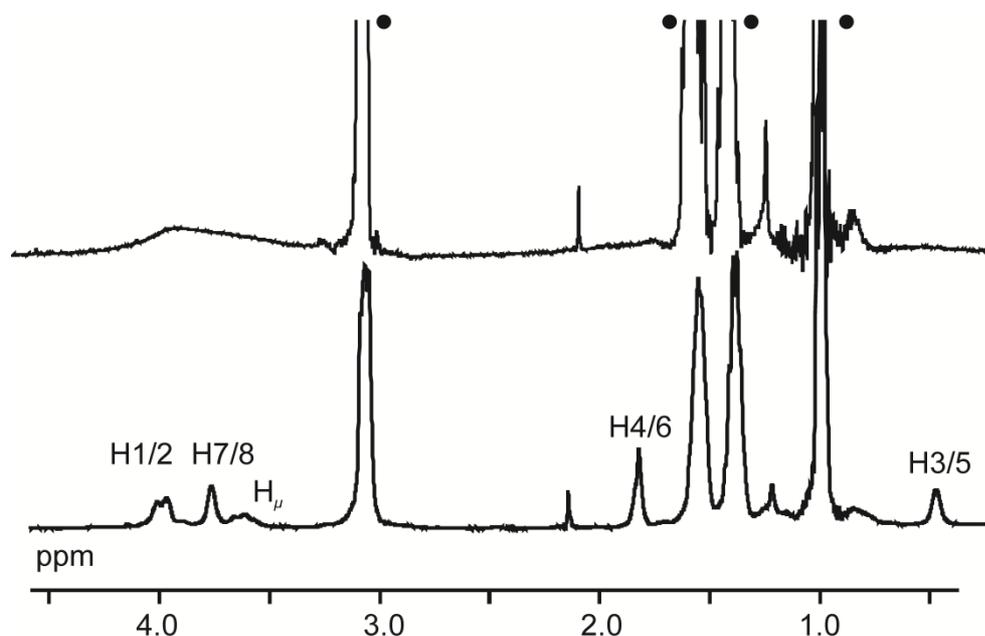


Abb. 3-17: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_8\text{H}_9]$, Messung erfolgte in CD_2Cl_2 bei $27\text{ }^\circ\text{C}$ (oben) und bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (unten); $\bullet = [\text{N}(n\text{-Bu}_4)]^+$.

Bei Raumtemperatur konnte nur ein sehr breites Signal bei ca. 3,9 ppm ermittelt und dem Monoanion zugeordnet werden. Beim Abkühlen auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ kann die Dynamik der Protonen „eingefroren“ werden und es wurden, wie es auch zu erwarten war, fünf Signale im Intensitätsverhältnis von 2:2:1:2:2 beobachtet. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen konnten mit den berechneten Werten verglichen und zugeordnet werden (Tab. 3-12): H1/H2: 3,99 ppm; H7/H8: 3,76 ppm; H_μ : 3,61 ppm; H4/H6: 1,83 ppm und H3/H5: 0,48 ppm.

Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung ist es gelungen mehrere Kristalle der sowohl deprotonierten Form ($\text{M}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ mit $\text{M} = \text{Cs}^+$ und $[\text{PPh}_4]^+$) als auch der protonierten Form ($\text{M}[\text{B}_8\text{H}_9]$ mit $\text{M} = [\text{PPh}_4]^+$ und $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]^+$) zu erhalten und mit diesen eine Kristallstrukturanalyse durchzuführen.

Eine erste Kristallstrukturanalyse eines $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ -Borats wurde anhand $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ 1969 von *Guggenberger* durchgeführt.^[20] Die ermittelte Struktur bestätigt, wie auch schon die theoretischen Rechnungen zeigten, die D_{2d} -Geometrie des *closo*-Borats. Die Struktur des Dianions in der Verbindung $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ ist in Abb. 3-18 gezeigt.

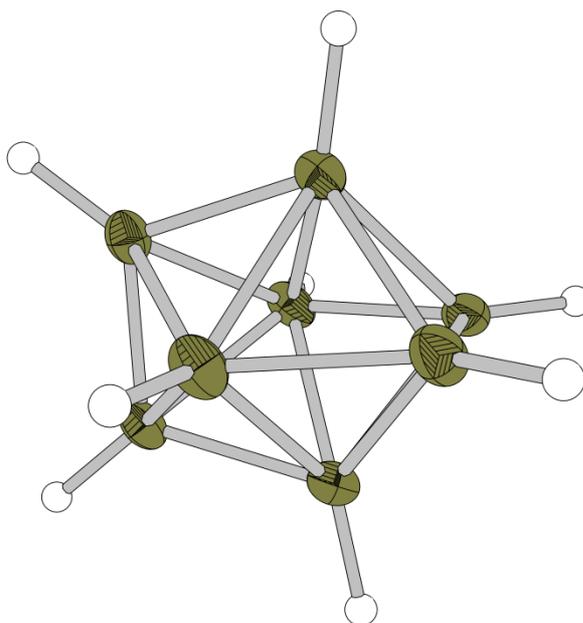


Abb. 3-18: Struktur des Anions $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ in $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die gefundene Struktur weist eine große Übereinstimmung mit den von $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ abgeleiteten Derivaten B_8Cl_8 ^[137-139], $\text{B}_6\text{H}_6\text{C}_2(\text{CH}_3)_2$ ^[140] oder $[\text{CB}_7\text{H}_8]^{-}$ ^[83] und der bereits von *Guggenberger*^[20] publizierten Struktur auf.

Ebenfalls ist es gelungen die protonierten Salze $[\text{PPh}_4][\text{B}_8\text{H}_9]$ und $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_8\text{H}_9]$ zu kristallisieren und eine Kristallstrukturanalyse durchzuführen. Die Verbindungen wurden nach den jeweils beschriebenen Synthesemethoden dargestellt. Die Kristalle konnten durch Diffusion einer Diethyletherlösung in eine mit den jeweiligen Salzen versetzte Dichlormethanolösung erhalten werden. Das Monoanion, welches in Abb. 3-19 gezeigt ist, weist im Vergleich zu dem Dianion eine Clusterdeformation, die durch unterschiedliche Bindungsfarben symbolisiert ist, auf.

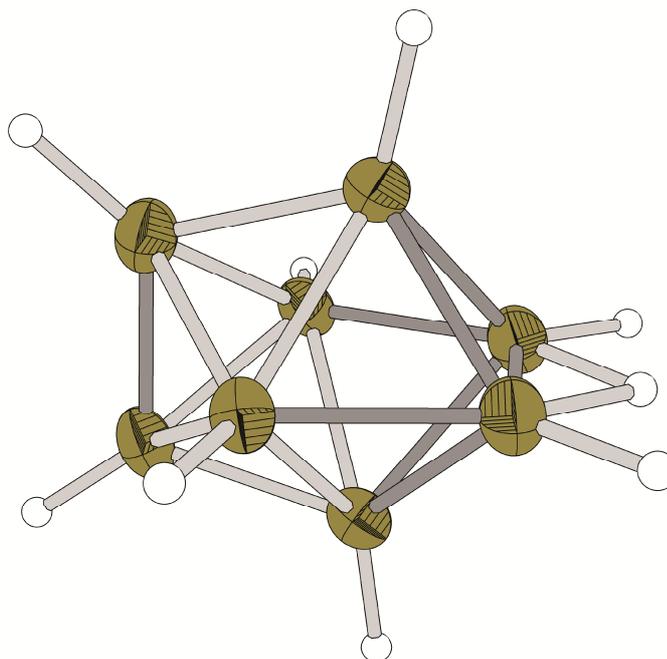


Abb. 3-19: Struktur des Anions $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ in $[\text{PPh}_4][\text{B}_8\text{H}_9]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; grau: kürzere Bindungen als in $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$; dunkelgrau: längere Bindungen als in $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$).

Die dunkelgrauen Bindungen in der oben gezeigten Abbildung des $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ -Borats sind im Vergleich zu dem Dianion $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ leicht länger (siehe auch Tab. 3-14). Die größte Differenz konnte, wie es auch bei einer Ausbildung einer BHB-Brückenbindung zu erwarten ist, bei der Bindung zwischen B1 und B2 gefunden werden (0,051 Å).

Tab. 3-14: Überblick der experimentell und berechneten Bindungslängen in $[\text{PPh}_4][\text{B}_8\text{H}_9]$ und $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$.^[72]

Bindung	$[\text{PPh}_4][\text{B}_8\text{H}_9]$		$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$		$\Delta(d, \text{Å})^{[d]}$
	Exp. (Å)	Berechnet ^[a] (Å)	Exp. (Å)	Berechnet ^[a] (Å)	
B ₁ -B ₂	1,667(2) ^[b]	1,673 (1,686) [1,654]	1,616{4}	1,616	+0,051
B ₁ -B _{3/5} ; B ₂ -B _{3/5}	1,851{2} ^[c]	1,852 (1,871) [1,833]	1,811{1}	1,822	+0,040
B ₁ -B ₆ ; B ₂ -B ₄	1,757{1}	1,768 (1,780) [1,770]	1,713{1}	1,709	+0,044
B _{3/5} -B _{4/6}	1,876{5}	1,882 (1,886) [1,867]	1,909{5}	1,909	-0,033
B _{4/6} -B _{7/8}	1,768{1}	1,764 (1,772) [1,752]	1,811{1}	1,822	-0,043
B ₃ -B ₇ ; B ₅ -B ₈	1,706{6}	1,703 (1,710) [1,703]	1,713{1}	1,709	-0,007
B ₇ -B ₈	1,627(2)	1,627 (1,627) [1,627]	1,616{4}	1,616	+0,011

[a]Ohne Klammern B3LYP/6-311++g(d,p) (eigene Berechnungen^[72]), in runden Klammern SCF/6-31G*, in eckigen Klammern MP2/6-31G*^[72]; [b] Fehler der Messung; [c] Statistischer Fehler (Berechnet mit Origin 7G SR2 (v7.0394)); [d] Unterschied der Bindungslängen in $[\text{PPh}_4][\text{B}_8\text{H}_9]$ und $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ (Messung bei jeweils bei -173 °C).

H_μ konnte in der Restelektronendichte als stärkster Peak (0,64 e⁻/Å³) in der Nähe von B1 und B2 gefunden werden. Ein weiterer Peak für die alternative Position für H_μ zwischen B7 und B8 konnte in den ersten 100 Peaks der Restelektronenpeaks (> 0,1 e⁻/Å³, RMS = 0,07 e⁻/Å³) nicht gefunden werden. Das verbrückende Proton ist in einer Ebene mit B1, B2, B4 und B6 lokalisiert, was auch den theoretischen Rechnungen entspricht.

Es wurden neben den literaturbekannten^[72] weitere theoretische Rechnungen (B3LYP/6-311++g(d,p)^[34]) für das $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ -Borat, die zu neuen Ergebnissen führten, durchgeführt. So konnte der Übergangszustand (Nr. 4; Abb. 3-20), der in den bereits publizierten Rechnungen nicht gefunden wurde, berechnet und es konnten experimentelle Hinweise auf diesen gefunden werden.

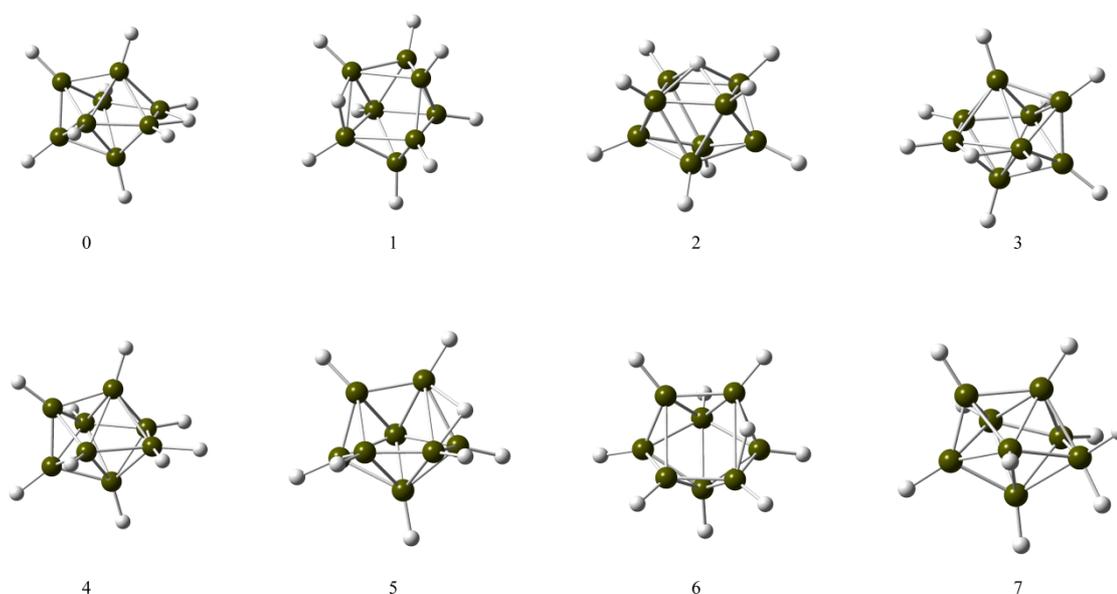


Abb. 3-20: Die berechneten Minima und Übergangszustände von $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$.

Der Übergangszustand Nr. 4 konnte durch eine Wasserstoff-Deuterium Austauschreaktion bewiesen werden. Das dynamische Verhalten in Lösung, wie es auch in den ^1H -NMR-Spektren beobachtet wurde, ist in Übereinstimmung mit den kleinen Aktivierungsenergien für das Minimum 0 und auch den Übergangszustand 4 (Abb. 3-20, Tab. 3-15).

Tab. 3-15: Minima und Übergangszustände von $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$.

Nr.	Nr. ^[a]	Raum- gruppe	ΔE , ^[b] kJ/mol	$\Delta E_{(\text{kor.})}$, ^[b] kJ/mol	$\Delta E_{(\text{kor.})}$, ^[c] kJ/mol	Minimum/ Übergangszustand
0	4a	C_{2v}	0	0	0	Minimum
1	4b	C_s	20,6	19,8	42,3	Minimum
2	4e	C_{2v}	36,7	26,3	45,6	Übergangszustand
3	4d	C_s	37,8	34,8	53,6	Übergangszustand
4	-	C_s	46,8	41,3	>209	Übergangszustand
5	4c	C_s	55,4	51,2	77,4	Übergangszustand
6	4f	C_s	99,7	91,3	132,6	Übergangszustand
7	-	C_s	180,7	162,0	>209	Übergangszustand

[a] Nummerierung in Literaturstelle ^[72] [b] B3LYP/6-311++g(d,p) (eigene Berechnungen^[21]); [c] MP2/6-31G* + ZPE(6-31G*)^[72].

Bei Raumtemperatur zeigen alle Wasserstoffatome in Lösung ein dynamisches Verhalten (siehe Abb. 3-17). Bei -50 °C konnten 5 Signale in einem Intensitätsverhältnis von 2:2:1:2:2 detektiert werden. Der Austausch aller terminalen Protonen mit H_μ kann nur über den Übergangszustand Nr. 4 erfolgen. Nur bei diesem Übergangszustand ist ein vollständiger Austausch von H- zu D-Atomen möglich.

Im wässrigen Medium (D_2O) konnte der Austausch von Wasserstoff zu Deuterium beobachtet werden. $\text{Na}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ wurde *in situ* aus $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ dargestellt und wurde unter basischen Bedingungen (NaOH) in D_2O gelöst. Durch Zugabe von CO_2 (s) wurde ein pH-Wert von ca. 7 eingestellt und nach mehreren Stunden konnte ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, dass alle acht Wasserstoffatome gegen Deuteriumatome ausgetauscht worden sind, da keine Kopplung von Bor- zu Wasserstoffatomen beobachtet werden konnte.

Es konnte im Rahmen der Disseration gezeigt werden, dass die protonierte Form $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ leicht aus dem Dianion $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ durch Protonierungsreaktionen mit HCl (aq) oder mit $\text{NEt}_3\text{-HCl}$ unter strikt anaeroben Bedingungen zugänglich ist. Neben der vollständigen Aufklärung des dynamischen Verhaltens und der NMR-spektroskopischen Eigenschaften konnten auch Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden. Es war möglich, das verbrückende Proton H_μ zu finden und die Bindungssituation vergleichend mit dem Edukt zu beschreiben.

3.3 Reaktionen von $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ mit CH_3COOH und HCl (g)

Versuche $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ mit CH_3COOH oder Chlorwasserstoff (HCl (g)) unter wasser- und sauerstofffreien Bedingungen zu $[\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ zu protonieren gelang nicht. Es konnten bei den Reaktionen verschiedene Produkte isoliert und sowohl NMR-spektroskopisch als auch

röntgenographisch charakterisiert werden. Bei der Umsetzung von $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ mit CH_3COOH wurde eine bis dahin unbekannte Verbindung erhalten, die in Abb. 3-21 gezeigt ist.

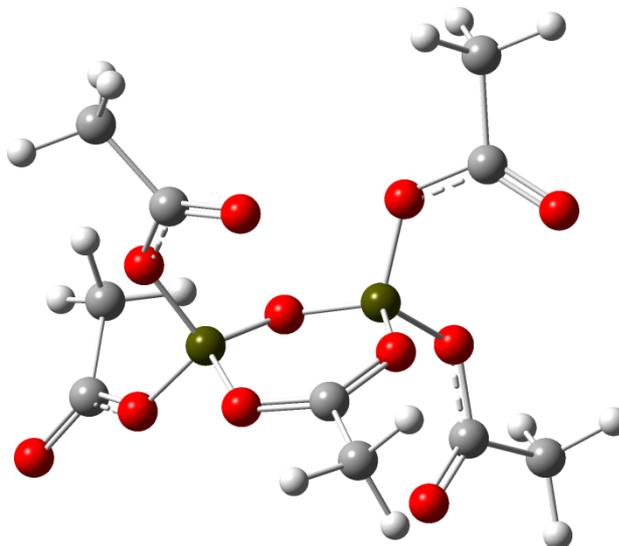


Abb. 3-21 Molekülstruktur (berechnet) von $[\text{B}_2\text{O}(\text{MeCO}_2)_5]$.

Unter Abbau der *closo*-Verbindung $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ wird eine Verbindung mit 2 Boratomen, die über ein Sauerstoffatom und über ein Acetatrest verbrückt sind, ausgebildet. Von den fünf Acetatresten ist ein Rest über zwei, die anderen vier Acetatreste über ein Sauerstoff an die beiden Boratomen gebunden.

Die Reaktion von $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ mit HCl (g) in Dichlormethan resultiert in $[\text{arachno-B}_9\text{H}_{12-4,8}\text{-Cl}_2]^-$. Das Monoanion ist in Abb. 3-22 gezeigt.

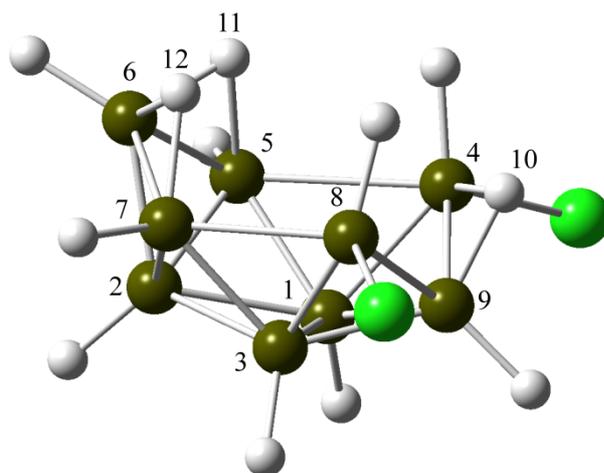


Abb. 3-22: Molekülstruktur (berechnet) und Nummerierung von $[\text{arachno-B}_9\text{H}_{12}\text{-4,8-Cl}_2]^-$.

Die Synthese des Eduktes $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ erfolgt durch eine lösemittelfreie Pyrolyse von $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ bei 230 °C im Hochvakuum.^[55] Eine detaillierte Beschreibung dieser Synthese erfolgte in Kapitel 3.1.1.

3.3.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{B}_2\text{O}(\text{MeCO}_2)_5]^-$

Die rot-orangene Lösung von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ in Dichlormethan wird unter Verwendung der üblichen Schlenktechnik mit 11 Äquivalenten der vorher getrockneten Essigsäure versetzt. Die Reaktionslösung im Schlenkrohr entfärbt sich sofort bei der Zugabe der Essigsäure und wird daraufhin unter einer Pentan-Atmosphäre aufbewahrt. Nach drei Tagen bilden sich farblose Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

Die Kristallstruktur ist in Abb. 3-23 gezeigt.

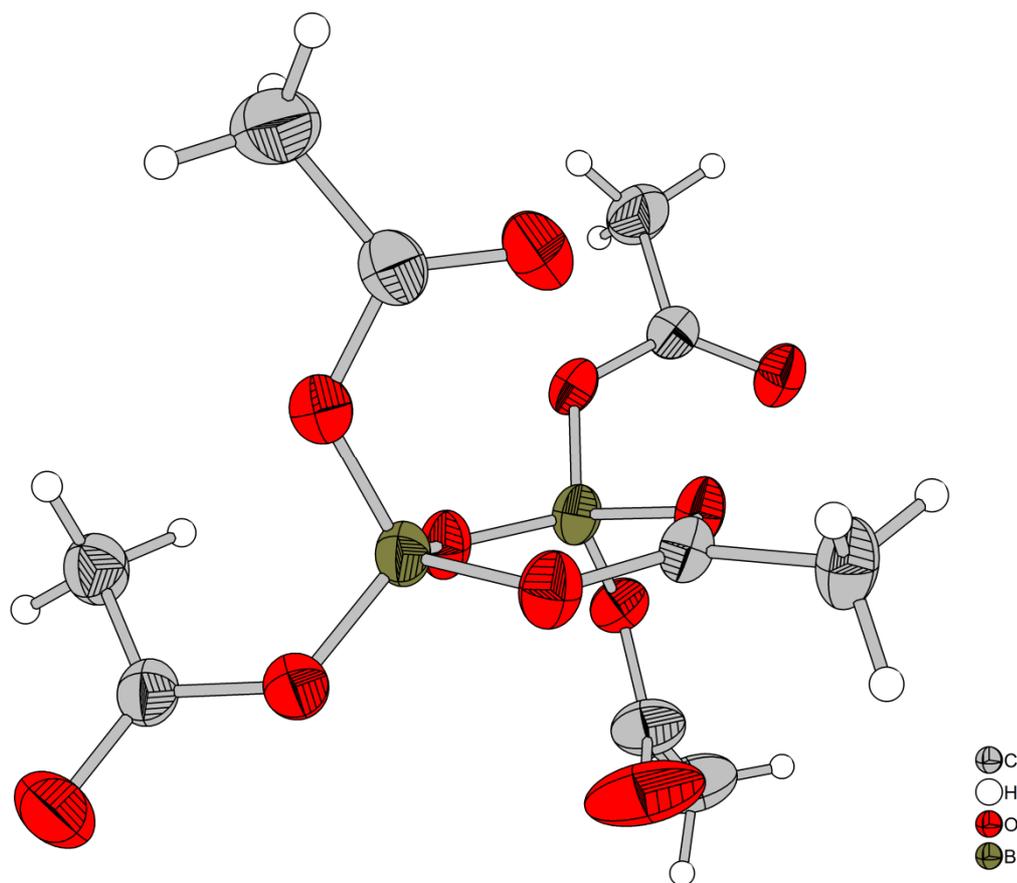


Abb. 3-23: Struktur des Anions $[\text{B}_2\text{O}(\text{MeCO}_2)_5]^-$ in $[\text{PPh}_4][\text{B}_2\text{O}(\text{MeCO}_2)_5]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Verbindung $[\text{PPh}_4][\text{B}_2\text{O}(\text{MeCO}_2)_5]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ (Nr. 2) mit zwei Einheiten pro Elementarzelle aus. Unter Abbau des *closo*- $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ -Anions wird ein Fünfring, der aus einem Kohlenstoff-, zwei Bor- und drei Sauerstoffatomen zusammengesetzt ist, ausgebildet. Vier der fünf Acetatreste koordinieren jeweils über ein Sauerstoffatom an die Boratome. Der fünfte Acetatrest bildet mit den zwei Sauerstoffatomen und den beiden Boratomen den Fünfring aus.

3.3.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{arachno-B}_9\text{H}_{12-4,8}\text{Cl}_2]^-$

Die bis heute unbekannte Verbindung $[\text{arachno-B}_9\text{H}_{12-4,8}\text{Cl}_2]^-$ konnte durch die Reaktion von $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ mit Chlorwasserstoff unter Inertbedingungen erhalten werden. Die genauen Synthesebedingungen werden später in diesem Kapitel ausgeführt. Ein ähnliches Derivat mit der gleichen Grundgeometrie ist jedoch bekannt: $[\text{arachno-B}_9\text{H}_{12-4,8}\text{Br}_2]^-$.^[141] Dieses Derivat wird bei der Synthese von *anti*- $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ als

Nebenprodukt bei der Reaktion von $[nido-B_9H_{12}]^-$ mit $HgBr_2$ in Dichlormethan erhalten.^[141,142]

Es sind zwei verschiedene Grundtypen der *arachno*- $\{B_9\}$ -Borate, die zusammen mit *nido*- $B_{10}H_{14}$ in Abb. 3-24 gezeigt sind, bekannt.

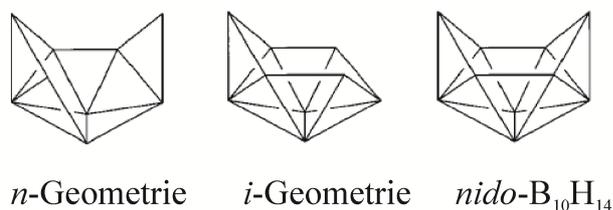


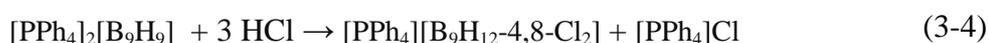
Abb. 3-24: Mögliche Anordnungen der *arachno*- $\{B_9\}$ -Borate und *nido*- $B_{10}H_{14}$.^[141]

Die Struktur mit der *i*-Geometrie zeigt eine Abweichung zu der bekannten Theorie von *Williams*.^[35,143] Diese Theorie geht davon aus, dass *arachno*-Borate aus *nido*-Boraten durch Entfernen der Ecke, die an die offene Fläche grenzt und die höchste Konnektivität besitzt, erhalten werden können. So werden aus *nido*- $B_{10}H_{14}$ Verbindungen mit der *n*-Geometrie erhalten. Wie sich jedoch gezeigt hat, sind Beispiele dieser Art der Geometrie selten: Neben $n-B_9H_{15}$ ^[144] konnten zum Beispiel noch $[\eta^6-(C_6-Me_6)RuB_8H_{14}]$ ^[145], $[\{(dppe)Pt\}_2B_7H_{11}]$ ^[146] oder $[(PMe_2Ph)_2PtB_7H_{10}NHEt]$ ^[147] isoliert und charakterisiert werden. Die Struktur mit der *i*-Geometrie wird dagegen durch Entfernen einer Ecke mit einer niedrigeren Konnektivität aus *nido*- $B_{10}H_{14}$ erhalten. Diese Geometrie, die erst später entdeckt worden ist, tritt viel häufiger auf. So wurden zum Beispiel die Borate $i-B_9H_{15}$ ^[144] und eine Serie von neutralen Verbindungen mit verschiedenen Liganden $[B_9H_{13}L]$ ^[148] und auch $B_{10}H_{14}$ dieser Geometrie zugeordnet. Eine Auflistung weiterer Borate würde den Rahmen der Dissertation überschreiten. Eine Zusammenstellung ist unter anderem in der Literaturstelle^[141] aufgeführt.

Die erste strukturelle Untersuchung eines *arachno*-Nonaborans mit der *i*-Geometrie wurde Anfang der sechziger Jahre vorgenommen.^[149-153] Die Existenz von $[B_9H_{14}]^-$ wurde von *Lipscomb* 1961 postuliert^[149], eine erste strukturelle Charakterisierung erfolgte von *Greenwood* und seinen Mitarbeitern mit Caesium als Gegenion 1970.^[152,153]

Während die Synthese von $[arachno-B_9H_{12-4,8-Br_2}]^-$ durch die Reaktion der *nido*-Verbindung $[B_9H_{12}]^-$ mit $HgBr_2$ erfolgt,^[141] konnte $[arachno-B_9H_{12-4,8-Cl_2}]^-$ direkt aus $[PPh_4]_2[B_9H_9]$ durch Umsetzungen mit gasförmigen Chlorwasserstoff synthetisiert

werden. Hierzu wurde das Edukt unter Inertbedingungen in Dichlormethan gelöst und der Chlorwasserstoff wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ von einem Vorratskolben in den Reaktionskolben, der am Ende einen Druck von ca. 30 mbar aufwies, kondensiert. Der Chlorwasserstoff wurde durch mehrmaliges Evakuieren bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ von möglichen Sauerstoffresten befreit. Durch Umkondensieren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten letzte Feuchtigkeitsreste entfernt werden. Die rot-orangene Reaktionslösung entfärbte sich während des Kondensierens sofort. Die erhaltene Reaktionslösung wurde mit der fünffachen Menge Pentan (Isomergemisch) vorsichtig mit Hilfe einer Spritze versetzt, so dass sich nach vier Tagen farblose Kristalle bildeten. Nach Abdekantieren der Lösung wurden die erhaltenen Kristalle mit Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Reaktionsgleichung ist untenstehend in (3-4) aufgeführt. Es konnten Ausbeuten von 83 % erzielt werden.



Bei der Reaktion von $[\text{arachno-B}_9\text{H}_{12-4,8-\text{Cl}_2}]$ mit flüssigem Ammoniak konnte die *arachno*-Verbindung wieder zu dem *closo*-Borat $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ geschlossen werden.

Der flüssige Ammoniak wird der Flasche bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ entnommen und die Suspension wird bei dieser Temperatur für eine Stunde gerührt. Nach zehn Minuten färbte sich die vorher farblose Lösung gelb. Beim langsamen Erwärmen der Reaktionslösung entweicht NH_3 und die Farbe wird stärker, was ein erster Hinweis auf die Bildung des *closo*-Borats darstellt.



Ein orangefarbener Feststoff konnte in einer guten Ausbeute erhalten werden. Die Ausbeute, bezogen auf die NMR-Spektren, ist quantitativ.

Die Charakterisierung erfolgte neben der NMR-Spektroskopie auch durch eine Kristallstrukturanalyse. In Abb. 3-25 sind die ^{11}B -NMR-Spektren des Eduktes und des Produktes gezeigt.

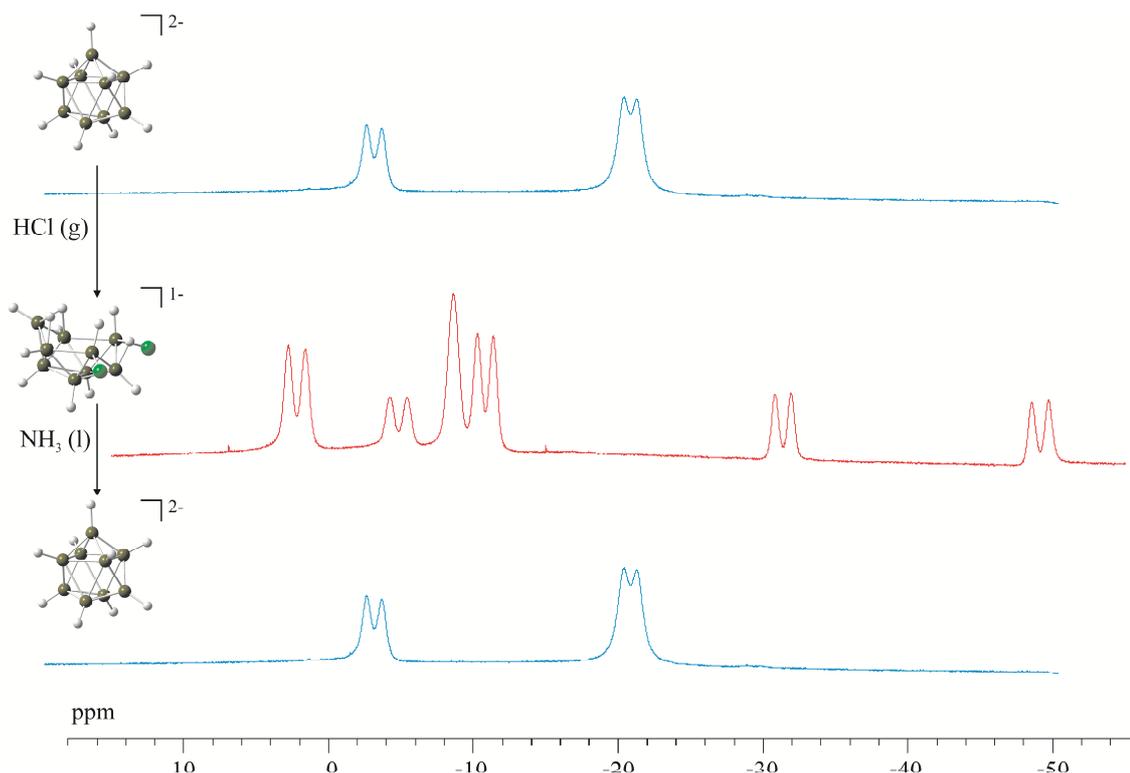


Abb. 3-25: ^{11}B -NMR-Spektren der Verbindungen der Anionen $[\text{B}_9\text{H}_{12-4,8}\text{Cl}_2]^-$ und $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ (Aufnahmen erfolgten jeweils in CD_3CN).

Das mittlere (rote) Spektrum gibt die neuartige Verbindung $[\text{PPh}_4][\text{B}_9\text{H}_{12-4,8}\text{Cl}_2]$ wieder. Wie der Abbildung entnommen werden kann, spalten die Signale im Verhältnis 2:1:2:2:1:1 auf, wobei im ^{11}B -NMR-Spektrum die beiden substituierten Bor-Atome ein Singulett aufweisen. Die Zuordnung erfolgte durch den Vergleich zu den berechneten NMR-Werten, die vergleichend mit den experimentell erhaltenen Verschiebungen in Tab. 3-16 aufgeführt sind.

Tab. 3-16: Berechnete und experimentelle NMR-Daten von $[\text{B}_9\text{H}_{12-4,8}\text{Cl}_2]^-$ (Aufnahme erfolgte in CD_3CN).

Zuordnung	$\delta(^{11}\text{B})$, ppm	$^1J_{\text{BH}}$, Hz	(^1H) , ppm
B5, B7	2,2 (-1,3) ^{[a], [b]}	149	3,05 (2,53) ^{[b], [c]}
B6	-4,9 (-14,5)	153	2,86 (2,14)
B4, B8	-8,6 (-10,0) ^[b]	-	-0,41 (1,13) ^{[b], [c]}
B1, B3	-10,9 (-17,3) ^[b]	142	2,04 (1,58) ^[b]
B9	-31,4 (-35,5)	145	0,82 (0,32)
B2	-49,1 (-56,3)	152	-0,41 (1,13) ^[c]
H10			(-2,35)
H11			(-3,20)
H12			(-4,22)

[a] in Klammern: Berechnete Verschiebungen, GIAO//B3LYP/6-311G^[34], referenziert auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 0$ ppm) $\delta(^{11}\text{B}) = 101,63 - \sigma(^{11}\text{B})$ und Me_4Si $\delta(^1\text{H}) = 0$ ppm) $\delta(^1\text{H}) = 31,97 - \sigma(^1\text{H})$; [b] gemittelte berechnete chemische Verschiebungen; [c] gemittelte berechnete chemische Verschiebungen von H2, H4 und H8.

Die verbrückenden Wasserstoffatome konnten bei der Raumtemperaturmessung nicht gefunden werden. Ein analoges Verhalten konnte auch bei der bromierten Spezies

$[\text{B}_9\text{H}_{12-4,8}\text{-Br}_2]^-$ beobachtet werden.^[141] Die berechneten Verschiebungen für den ^{11}B -Kern stimmen, mit Ausnahme für B6, sehr gut mit den experimentell ermittelten Daten überein.

Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurde auch eine Kristallstrukturanalyse mit $[\text{PPh}_4][\text{B}_9\text{H}_{12-4,8}\text{-Cl}_2]$ durchgeführt. Das Salz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15) mit acht Einheiten pro Elementarzelle in Form farbloser Kristalle aus.

In Abb. 3-26 ist die Molekülstruktur des Anions im Kristall gezeigt.

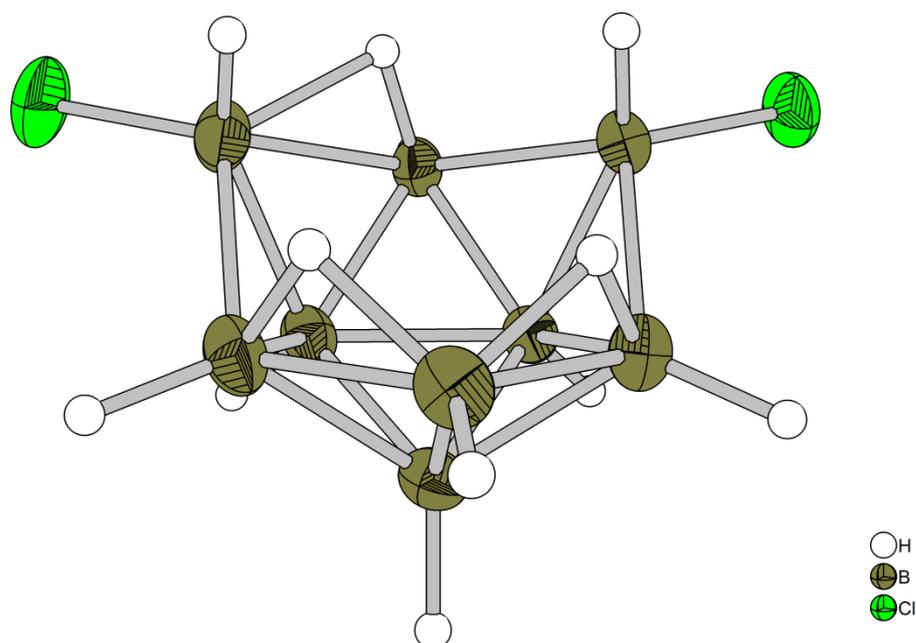


Abb. 3-26: Struktur des Anions $[\text{B}_9\text{H}_{12-4,8}\text{-Cl}_2]^-$ in $[\text{PPh}_4][\text{B}_9\text{H}_{12-4,8}\text{-Cl}_2]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die oben gezeigte Struktur des $[\text{arachno-B}_9\text{H}_{12-4,8}\text{-Cl}_2]^-$ -Anions ist isostrukturell, sowohl was die Anordnung des Grundgerüsts als auch die verbrückenden Protonen betrifft, mit dem unsubstituierten Anion $[\text{arachno-B}_9\text{H}_{14}]^-$. In den Restelektronenpeaks traten zwei Peaks auf, die einem HCl-Molekül mit einem Besetzungsgrad von ca. 4 % zugeordnet werden konnte. 3 μ -H und 2 *endo*-H konnten gefunden werden. Das verbrückende Proton H10 (siehe Abb. 3-22) ist nicht wie die anderen beiden verbrückenden Protonen mittig über der Bor-Bor-Bindung lokalisiert, sondern weist eine kürzere Bindungen zwischen B9-H10 (1,126 (12) Å) als zwischen B4-H10 (1,508 (13) Å)

auf. Theoretische Rechnungen (B3LYP/6-311G)^[34] zeigen, dass die im Kristall gefundene Anordnung der verbrückenden Wasserstoffatome im Vergleich zu einer Anordnung mit C_s -Symmetrie (Abb. 3-27) um 5,83 kJ/mol stabiler ist.

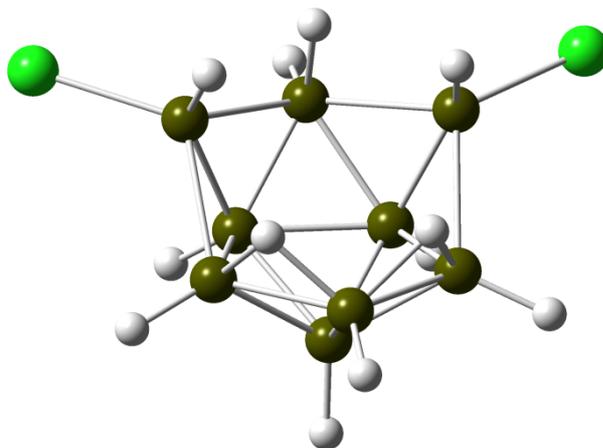


Abb. 3-27: Berechnete Struktur des Anions $[arachno-B_9H_{12}-4,8-Cl_2]^-$ mit C_s -Symmetrie.

Es wird anhand der gezeigten berechneten Struktur deutlich, dass im Falle der C_s -Symmetrie 2 μ -H und 3 *endo*-H erhalten werden. Diese Konfiguration konnte nicht röntgenographisch nachgewiesen werden.

3.4 Synthese und Charakterisierung von $[7-NC-nido-B_{11}H_{12}]^{2-}$, ausgehend von $[closo-B_{11}H_{11}]^{2-}$

$[7-NC-nido-B_{11}H_{12}]^{2-}$ kann aus $[closo-B_{11}H_{11}]^{2-}$ durch Reaktion mit einer bei Raumtemperatur gesättigten Kaliumcyanidlösung im wässrigen Medium unter Rückflussbedingungen erhalten werden.^[154] Im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis *Finze* (Universität Würzburg) wurde diese Verbindung weiter umgesetzt. Durch eine Reaktion mit PbO_2 kann $[7-NC-nido-B_{11}H_{12}]^{2-}$ wieder zu der *closo*-Verbindung $[1-NC-closo-B_{11}H_{10}]^{2-}$ geschlossen werden.^[154] Durch erneutes Öffnen mit KCN und Schließen des Borates kann ein disubstituiertes Derivat erhalten werden.

Die Reaktionsgleichung für den 1. Reaktionsschritt, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt worden ist, ist untenstehend aufgeführt.



In Abb. 3-28 ist die Struktur von $[7\text{-NC-}n\text{-ido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ mit der entsprechenden Nummerierung wiedergegeben.

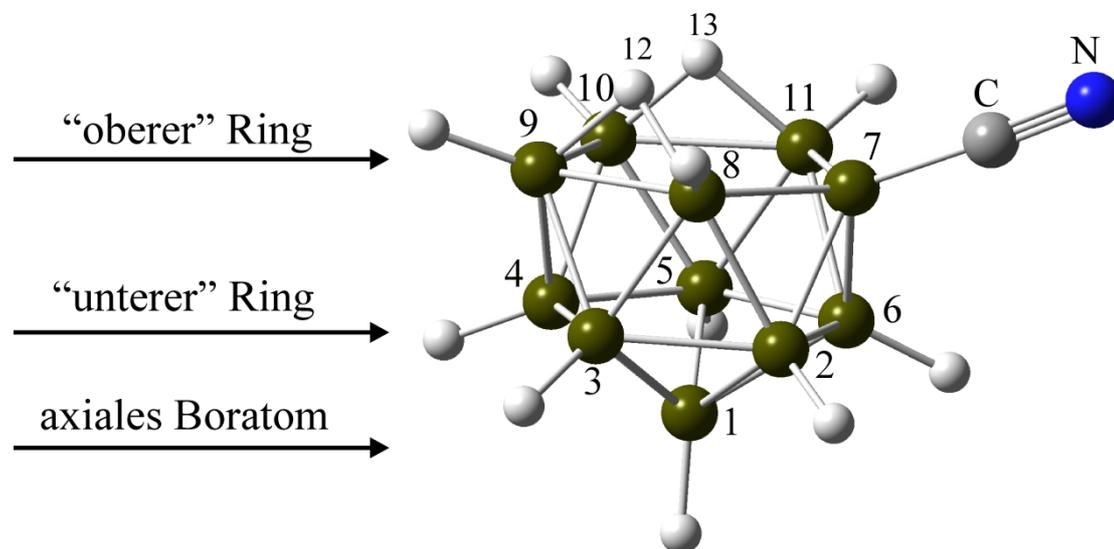


Abb. 3-28: Molekülstruktur (berechnet) und Nummerierung von $[7\text{-NC-}n\text{-ido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$.

Das Edukt $[closo\text{-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ wurde in einer optimierten Synthesemethode aus $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^{[57]}$ durch Oxidation mit Bleidioxid unter basischen Bedingungen in quantitativer Ausbeute dargestellt.^[58] Frühere Arbeiten gehen von einer Synthese, startend von $\text{B}_{11}\text{H}_{13}(\text{SMe}_2)$, aus.^[24]

Durch einen großen Überschuss an CN^- -Anionen (ca. 200 Äquivalente bezogen auf das Edukt) ist es möglich, die *closo*-Verbindung zu öffnen und ein monosubstituiertes *nido*-Derivat zu erhalten. Das aus der Reaktionslösung erhaltene farblose Kaliumsalz wird als gelbes Tetraphenylphosphoniumsalz isoliert. Die Reaktion zwischen einem Anion und einem Dianion wird dadurch möglich, dass $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ als einzige Verbindung in der Serie $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$) ein Boratom mit der Konnektivität 6 besitzt. 4 dieser Bindungen (in Abb. 3-29, rot markiert) sind mit 2,03 Å in der berechneten Struktur sehr lang.

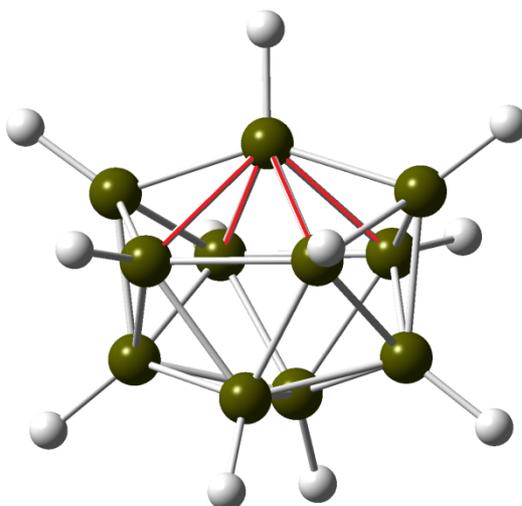


Abb. 3-29: Molekülstruktur (berechnet) von $[B_{11}H_{11}]^{2-}$; rote Bindungen verdeutlichen den langen Abstand der jeweiligen Boratome.

Die anderen Bindungen weisen mit $1,74 \text{ \AA}$ eine übliche Bindungslänge für *closo*-Borate auf. Das „elektrophile“ Boratom mit der Konnektivität 6 kann somit von CN^- angegriffen werden. Außerdem hat $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ die Tendenz die *closo*-Struktur zu öffnen, so dass ein B_{12} -Grundgerüst mit einem fehlenden Boratom, eine thermodynamische Senke, ausgebildet wird.

Die Charakterisierung der Zielverbindung erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und der Kristallstrukturanalyse.

Eine tabellarische Übersicht der berechneten und experimentellen NMR-Daten sind zusammenfassend in Tab. 3-17 aufgeführt.

Tab. 3-17: Berechnete und experimentelle NMR-Daten von [7-NC-*nido*-B₁₁H₁₂]²⁻.

Zuordnung	$\delta(^{11}\text{B})$, ppm (theor.) ^[a]	$\delta(^{11}\text{B})$, ppm (exp.) ^[b]	$\delta(^1\text{H})$, ppm (theor.)	$\delta(^1\text{H})$, ppm (exp.)	$^1J_{\text{BH}}$, Hz (theor.)	$^1J_{\text{BH}}$, Hz (exp.)
B3/5	-33,0	-30,5	1,21	0,28	125	125
B1	-32,8	-29,7	1,46	0,59	126	100
B9/10	-28,2	-24,3	1,49	0,68	124	130
B7	-24,0	-20,8	-	-	-	-
B8/11	-20,0	-16,9	1,80	1,05	120	135
B2/6	-15,8	-13,7	2,11	1,16	127	132
B4	-12,0	-9,6	2,51	1,53	124	139
H12/13	-	-	-4,66	-5,06	-	-

[a] GIAO//B3LYP/6-311g(d)^[34], referenziert auf BF₃·OEt₂ ($\delta(^{11}\text{B}) = 0$ ppm) $\delta(^{11}\text{B}) = 101.63 - \sigma(^{11}\text{B})$ und Me₄Si $\delta(^1\text{H}) = 0$ ppm $\delta(^1\text{H}) = 31.97 - \sigma(^1\text{H})$; Messung von [PPh₄]₂[7-NC-*nido*-B₁₁H₁₂] in CD₃CN.

Wie anhand der Tabelle deutlich wird, stimmen die berechneten Verschiebungen gut mit den experimentell erhaltenen Verschiebungen überein. Ein ¹¹B- und ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum ist untenstehend in Abb. 3-30 gezeigt.

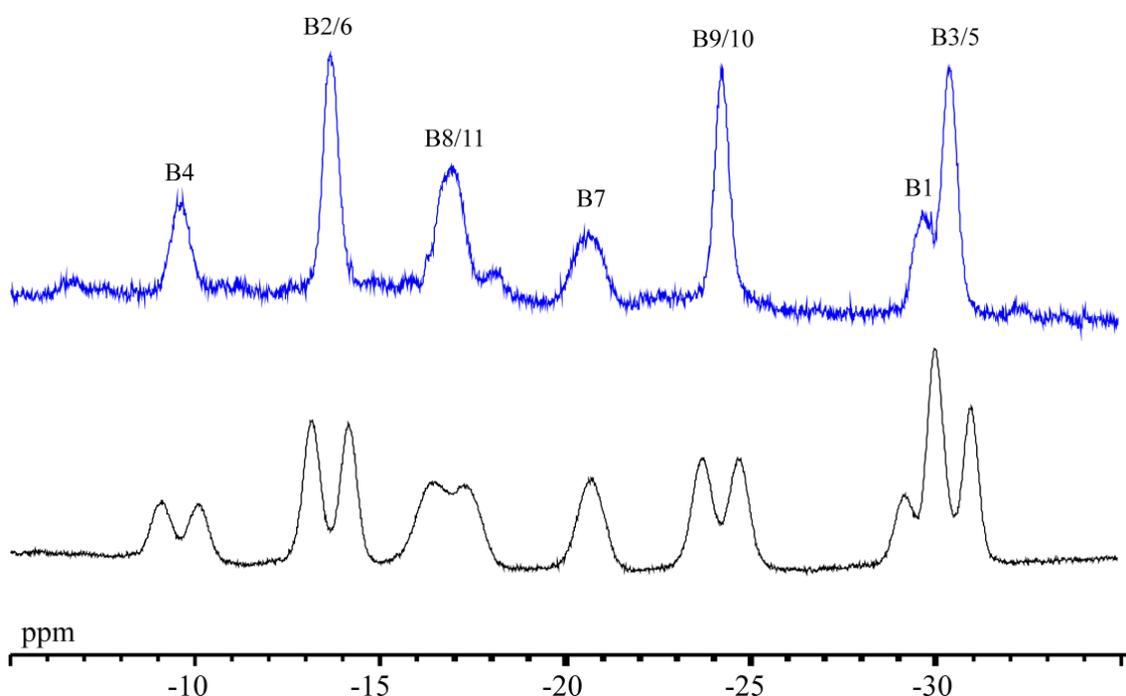


Abb. 3-30: ¹¹B- (unten) und ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren von [PPh₄]₂[7-NC-*nido*-B₁₁H₁₂] (Aufnahme erfolgte in CD₃CN).

Das substituierte Boratom B7 zeigt mit -20,8 ppm eine typische Verschiebung für CN-gebundene Boratome in *closo*- oder *nido*-Derivaten. Dieses Signal weist, wie es auch zu erwarten ist, keine Kopplung zu den Wasserstoffatomen auf.

Während einer Reaktion wurden in bestimmten Zeitabständen NMR-Proben entnommen und diese gemessen, um die optimale Länge der Reaktionszeit zu bestimmen. Vier ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren, nach verschiedenen Reaktionszeiten, sind untenstehend abgebildet.

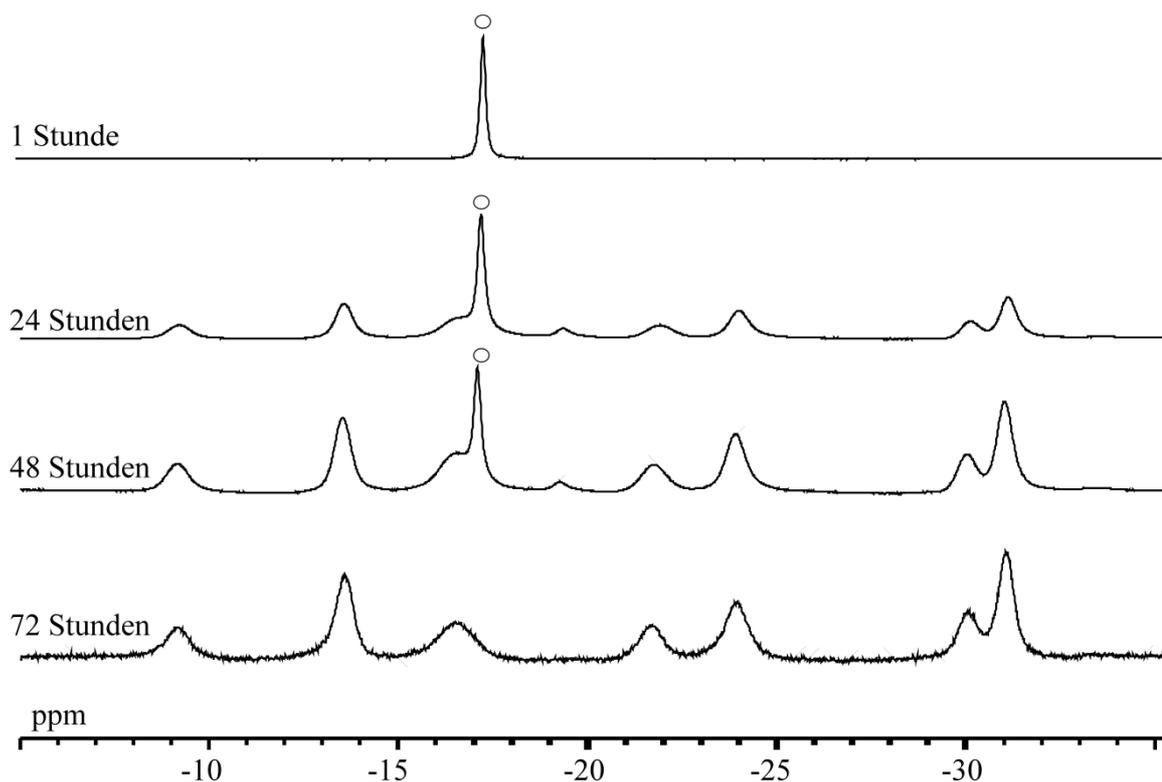


Abb. 3-31: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei der Reaktion von $[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ mit KCN in H_2O zu $[\text{7-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$; Messung der jeweiligen Reaktionslösung (o symbolisiert $[\text{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$).

Es wird deutlich, dass ein vollständiger Umsatz nach ca. 72 Stunden Refluxieren des Reaktionsgemisches beobachtet werden konnte. Neben der ^{11}B -NMR-Spektroskopie konnten auch Protonen, die an das Borat gebunden sind, in den $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren gefunden werden. In Abb. 3-32 wird deutlich, dass vor allem die beiden verbrückenden Protonen (H12/13) eine starke Hochfeldverschiebung aufweisen.

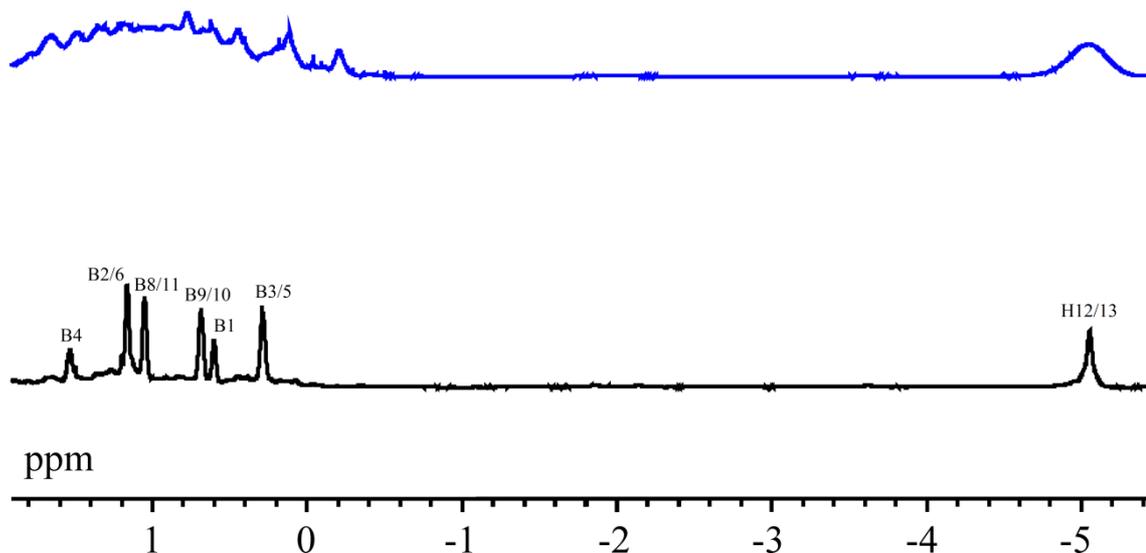


Abb. 3-32: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ - (unten, schwarz) und ^1H -NMR-Spektren von $[\text{PPh}_4]_2[7\text{-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]$ (Aufnahme erfolgte in CD_3CN).

Das Aufspaltungsmuster sowie die dazugehörigen Intensitäten in den $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren ist mit Ausnahme der beiden verbrückenden Wasserstoffatomen analog zu dem, was in den ^{11}B -NMR-Spektren gefunden wurde.

Gelbe Kristalle von $[\text{PPh}_4]_2[7\text{-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]$ konnten durch Diffusion von Diethylether in eine mit der Verbindung versetzten Dichlormethanlösung erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit vier Einheiten in der Elementarzelle aus (Abb. 3-33).

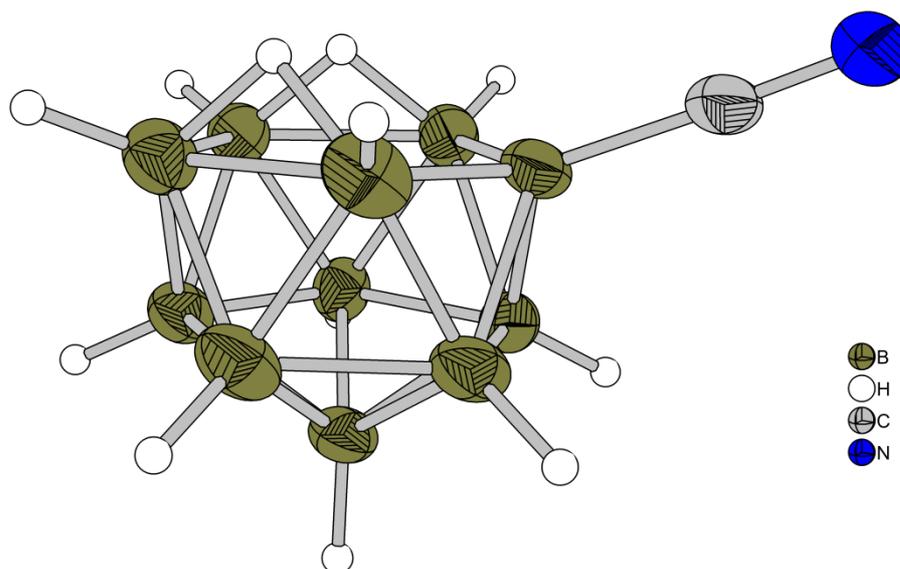


Abb. 3-33: Struktur des Anions $[7\text{-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ in $[\text{PPh}_4]_2[7\text{-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die oben gezeigte Verbindung kristallisiert bis auf ein fehlgeordnetes Lösemittelmolekül (Dichlormethan) ohne weitere Fehlordnung im Kation oder Anion aus. Die Bindungslänge der CN-Funktion zeigt mit $1,152 \text{ \AA}$ eine typische Bindungslänge für eine Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindung (z. B. in $[\text{B}_6\text{H}_5\text{CN}]^{2-}$ $1,164 \text{ \AA}$). Ebenso weist die BC-Bindung ($1,555 \text{ \AA}$) eine übliche Länge auf (in $[\text{B}_6\text{H}_5\text{CN}]^{2-}$ $1,542 \text{ \AA}$).^[155,156]

Da das Dianion, wie schon ausgeführt, ein B_{12} -Grundgerüst mit einer fehlenden BH-Einheit aufweist, wird im folgendem ein Vergleich zu $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (eigene Kristallstrukturanalyse, durchschnittliche Bindungslänge $1,78 \text{ \AA}$) durchgeführt.

Der untere Ring zeigt in den Bindungslängen ($1,76 - 1,79 \text{ \AA}$) in der äquatorialen Ebene keine große Abweichung zu $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Im oberen Ring sind die Bindungslängen zwischen B8/B9 ($1,89 \text{ \AA}$) und B10/B11 ($1,90 \text{ \AA}$) durch die beiden verbrückenden Wasserstoffatome verlängert. Ebenso ist mit $1,86 \text{ \AA}$ die Bindung zwischen B9/B10 etwas länger als in $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Die vier Bindungen, die von B7 (das substituierte Boratom) ausgehen, zeigen mit $1,76 \text{ \AA}$ im Durchschnitt keine große Abweichung zu den bereits erwähnten $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Die Bindungen, die die beiden „Ringe“ miteinander verbinden sind im Durchschnitt $1,78 \text{ \AA}$ lang ($1,76 - 1,81 \text{ \AA}$).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass $[\text{PPh}_4]_2[7\text{-NC-}n\text{-ido-B}_{11}\text{H}_{12}]$ leicht zu synthetisieren ist und eine vollständige Charakterisierung erfolgte. Durch Reaktionen mit PbO_2 kann die *nido*-Verbindung zu der entsprechenden *closo*-Verbindung $[1\text{-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{H}_{10}]^{2-}$ geschlossen werden.

3.5 Die Monocarborate 3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6 und $[\text{3-Cl-}closo\text{-2-}\text{CB}_6\text{H}_6]^-$

3.5.1 Synthese von 3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6 und $[\text{3-Cl-}closo\text{-2-}\text{CB}_6\text{H}_6]^-$

Wie unter Kapitel 2.4.2 ausgeführt ist eine einfache Synthese in wenigen Reaktionsschritten von $\{\text{CB}_6\}$ -Derivaten bisher nicht möglich. Der vielversprechendste in der Literatur beschriebene Darstellungsweg geht von Umsetzungen von $[\text{5-CB}_8\text{H}_{13}]^-$ mit Phenylacetylen aus.^[86] Es ist im Rahmen der Dissertation gelungen eine erste vereinfachte Synthese für $\{\text{CB}_6\}$ -Derivate zu finden.^[132] Eine Abbildung des Anions mit der entsprechenden Nummerierung ist in Abb. 3-34 gezeigt.

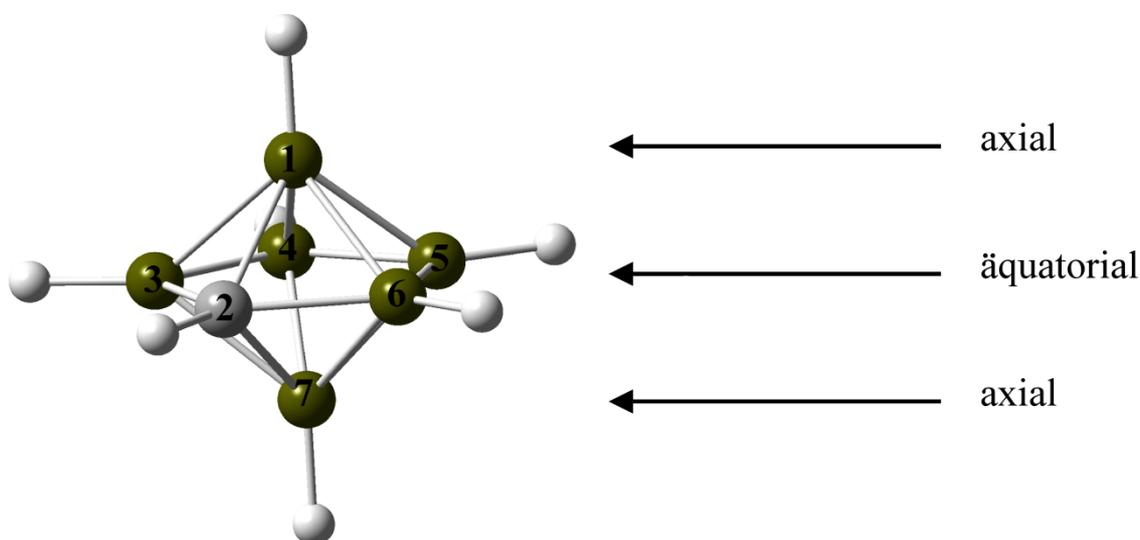


Abb. 3-34: Molekülstruktur (berechnet) und Nummerierung des Monocarborats $[\text{CB}_6\text{H}_7]^-$.

Durch Umsetzungen von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_6\text{H}_6]^{[8,51,54]}$ mit Chloroform und DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, Abb. 3-35) gelingt eine vereinfachte Synthese für Derivate des $[\text{CB}_6\text{H}_7]^-$ -Anions. 3-DBU-2- CB_6H_6 ist in einer optimierten

Reaktionsführung in sehr guter Ausbeute darstellbar. Salze des Nebenproduktes $[3\text{-Cl-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ konnten sowohl isoliert als auch charakterisiert werden.

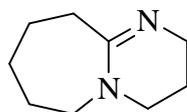


Abb. 3-35: Struktur von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU).

Die Synthese von 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und $[3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ gelingt durch die Reaktion von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_6\text{H}_6]$ mit DBU und Chloroform. Unter Rückflussbedingungen wird aus DBU und Chloroform das Dichlorcarben *in situ* erzeugt, welches sich in das *closo*-Borat $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ einbaut. Der DBU-Rest addiert an das Boratom in der 3-Position des Monocarborats. Die Verbindung 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ wird in Ausbeuten zwischen 65 % und 90 % erhalten, während $[3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ in geringeren Ausbeuten von 5 % bis 27 % als Nebenprodukt isoliert wird (Abb. 3-36).

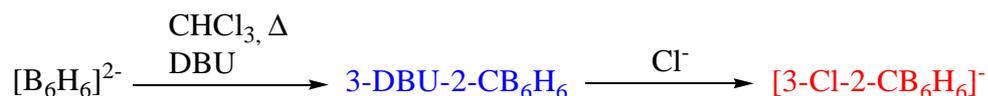


Abb. 3-36: Reaktion von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ mit DBU in CHCl_3 zu 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und $[3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$.

Die monochlorierte Spezies $[3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ wird wahrscheinlich durch das im Chloroform gelöste HCl gebildet. Dieser Umstand erklärt auch die unterschiedlichen Ausbeuten der beiden Verbindungen in Abhängigkeit der HCl-Konzentration im Chloroform.

So wurden bei der Reaktion von gereinigtem Chloroform (Lagerung des getrockneten Lösemittels über Molekularsieb (4 Å) und K_2CO_3) Ausbeuten von 90 % für 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ erreicht, während das Nebenprodukt $[3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte.

$[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_6\text{H}_6]$ wird entweder unter strikt anaeroben Bedingungen mit der üblichen Schlenktechnik in gereinigtem und getrocknetem CHCl_3 gelöst und 15 Äquivalente DBU werden mit Hilfe einer Spritze zugetropft oder aber die Reaktion wird unter Standardbedingungen ohne getrocknete Lösemittel und nicht unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Bei beiden Alternativen wird die Reaktionslösung auf 65 °C für mindestens 12 Stunden erwärmt um einen vollständigen Umsatz von

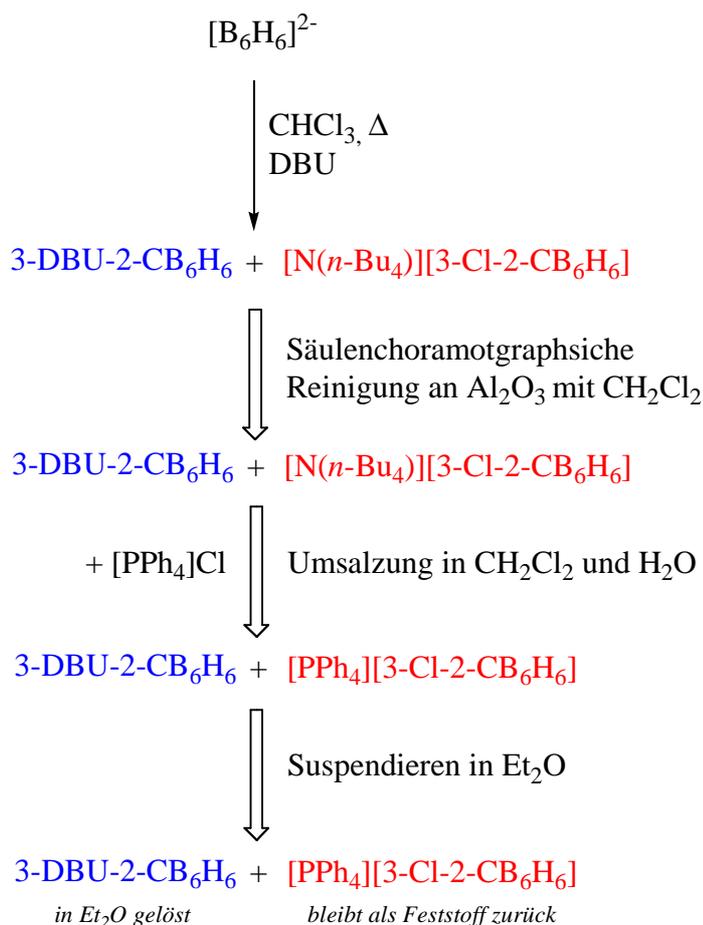
$[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ zu erhalten. Nach ca. 60 Minuten beginnt sich die farblose Reaktionslösung dunkelrot zu verfärben. Eine analoge Reaktion in Dichlormethan unter Rückflussbedingungen zeigt, dass nach 12 Stunden größtenteils das Edukt $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Umsetzungen bei Raumtemperatur in Chloroform oder Dichlormethan führten zu keiner Reaktion.

Säulenchromatographisch werden mit basischem Aluminiumoxid polymere Verunreinigungen, die bei der Synthese gebildet werden, abgetrennt. Das so erhaltene Produktgemisch von 3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6 und $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ ist nur sehr schwer zu trennen. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass eine signifikante Unterscheidung nur bei den $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren möglich ist. Die Verschiebungen in den ^{11}B -NMR-Spektren sind im Reaktionsgemisch identisch.

3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6 und $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ können erst nach einem Kationenaustausch des chlorierten Anions zu $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ getrennt werden. Der Austausch erfolgt mit einer Salzmetathesereaktion mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$.

Nach der säulenchromatographischen Reinigung werden die flüchtigen Bestandteile des Eluats im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit einem Äquivalent (bezogen auf $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$) $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ in Acetonitril aufgenommen und die Lösung wird mit Wasser versetzt. Durch mehrmaliges Extrahieren mit Dichlormethan können 3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6 und $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ in die organische Phase überführt werden. Nach Abtrennen der flüchtigen Bestandteile wird durch mehrmaligem und langem Suspensieren mit Diethylether 3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6 von dem in Diethylether unlöslichem $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ abgetrennt. $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ dagegen ist ebenfalls in Diethylether löslich. Nach Abtrennen des Diethylethers wird 3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6 mit *n*-Pentan und das Salz $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ wird mit H_2O und ebenfalls mit *n*-Pentan gewaschen.

Ein vereinfachtes Schema der Reaktion und der Aufarbeitung ist in Schema 3-3 gezeigt.



Schema 3-3: Schematische Darstellung der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches von 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und [3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁻.

Ein vollständiger Austausch der Wasserstoffatome durch Deuteriumatome, die an das Monocarboratgrundgerüst gebunden sind, wird bei Durchführung der Reaktion in CDCl₃ beobachtet. Beide Derivate, 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und [3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁻, sind von diesem Austausch betroffen. Ein vollständiger Austausch wird nach 12 Stunden refluxieren in Chloroform-*d*₁ beobachtet.

Die Syntheseroute, ausgehend von dem [N(n-Bu₄)]₂[B₆H₆], zu den Monocarboraten 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und [3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁻ ist das erste Beispiel einer einfachen Synthese zu {CB₆}-*closo*-Derivaten.^[80,86,107]

3.5.2 Charakterisierung von 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und [3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁻

Die beiden Verbindungen 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und [PPh₄][3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁻ wurden sowohl durch NMR-spektroskopische Untersuchungen als auch durch

Kristallstrukturanalysen charakterisiert. Die chemischen Verschiebungen wurden mit berechneten Werten, die aus DFT-GIAO-Rechnungen erhalten wurden, verglichen.

Wie im vorherigen Unterkapitel aufgeführt ist eine Unterscheidung der beiden Derivate im Reaktionsgemisch mit Hilfe der ^{11}B -NMR-Spektroskopie nicht möglich. Die Abb. 3-37 zeigt die Aufnahme eines solchen Spektrums nach 12-stündiger Reaktionszeit.

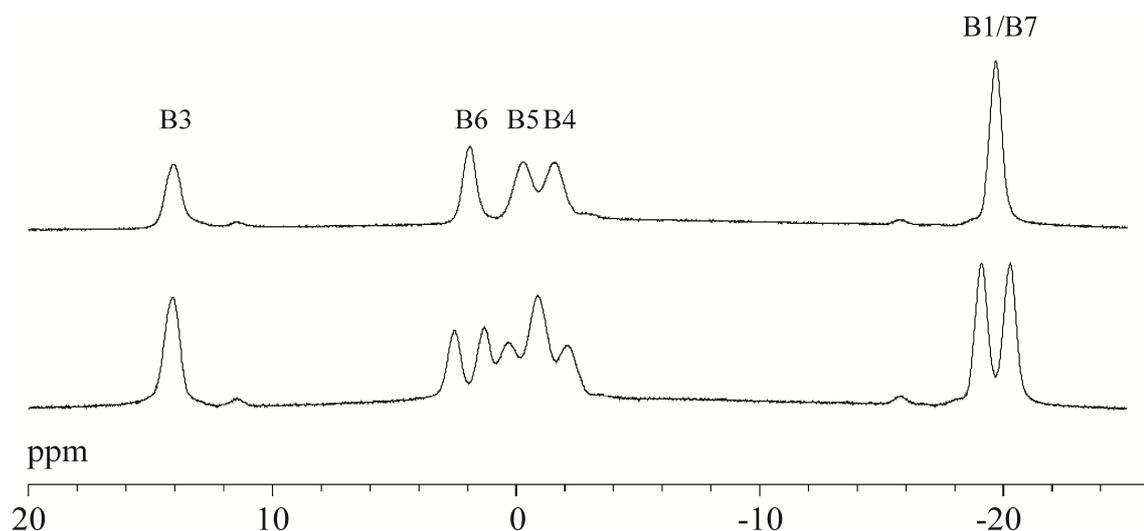


Abb. 3-37: ^{11}B - (unten) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Produktgemisches von 3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6 und $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{3-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ (Aufnahme erfolgte in CD_3CN).

Wie der Abb. entnommen werden kann, spalten die Signale im Verhältnis 1:1:1:1:2 auf, wobei im ^{11}B -NMR-Spektrum das substituierte Bor-Atom ein Singulett aufweist. Die Signale für B4 und B5 konnten, obwohl partiell überlagert, eindeutig durch den Vergleich zu den DFT-GIAO-Rechnungen zugeordnet werden. Die Signale der beiden axialen Boratome B1 und B7 weisen eine identische chemische Verschiebung auf und sind am stärksten hochfeldverschoben.

Zur Optimierung der Synthese wurden NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen bei verschiedenen Temperaturen und nach unterschiedlich andauernden Reaktionszeiten vorgenommen. Die Abb. 3-38 gibt vier solcher ^{11}B -NMR-Spektren wieder.

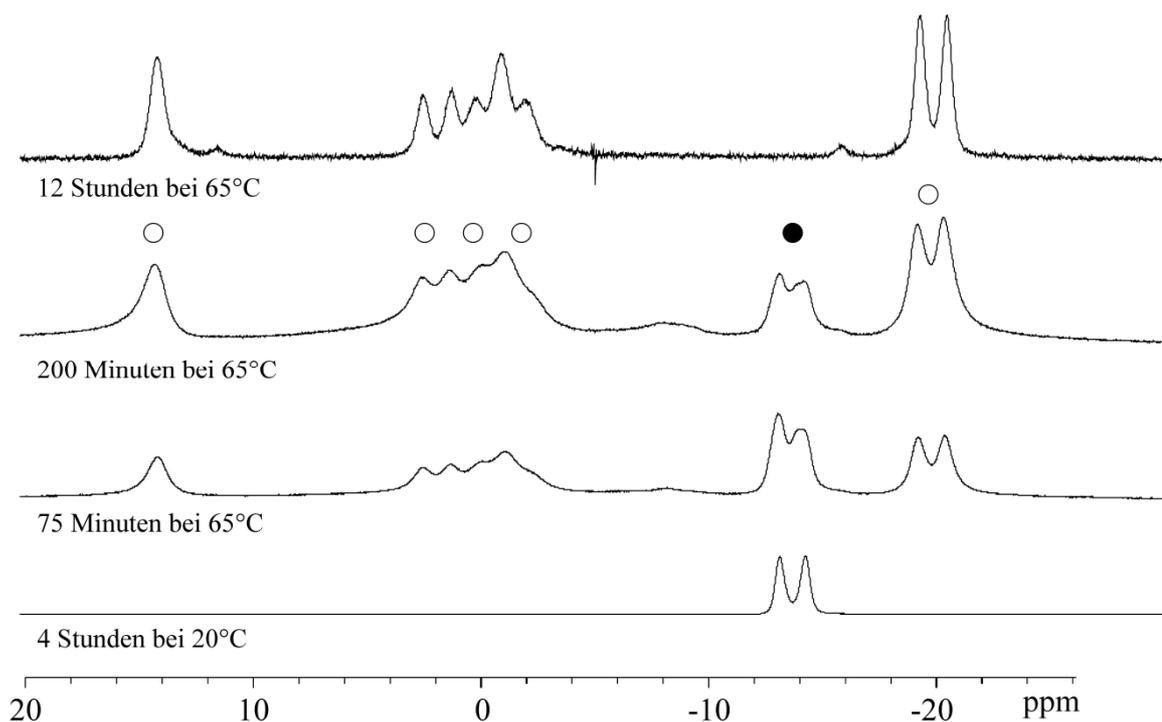


Abb. 3-38: ^{11}B -NMR-Spektren des Reaktionsgemisches von $[\text{N}(\text{n-Bu}_4)_2][\text{B}_6\text{H}_6]$ und DBU in Chloroform bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und -temperaturen (● = $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$; ○ = 3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6 und $[\text{N}(\text{n-Bu}_4)][3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$; Aufnahmen erfolgten in CD_2Cl_2).

Wie dem unteren Spektrum entnommen werden kann, wird keine Reaktion von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ zu den beiden Verbindungen 3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6 und $[3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ bei Raumtemperatur beobachtet. Nach 75 Minuten unter Rückflussbedingungen werden die beiden Verbindungen bereits gebildet. $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ liegt jedoch noch zu 27 % in der Reaktionslösung vor. Weitere 125 Minuten später unter Rückflussbedingungen konnten noch 17 % $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Ein vollständiger Umsatz wird nach ca. 12 Stunden bei 65 °C erhalten.

Charakteristische Verschiebungen und somit eine schnelle Zuordnung der beiden erhaltenen Verbindungen konnten in den $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren gefunden werden. Aussagekräftige Ausschnitte der jeweiligen $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren sind in Abb. 3-39 dargestellt.

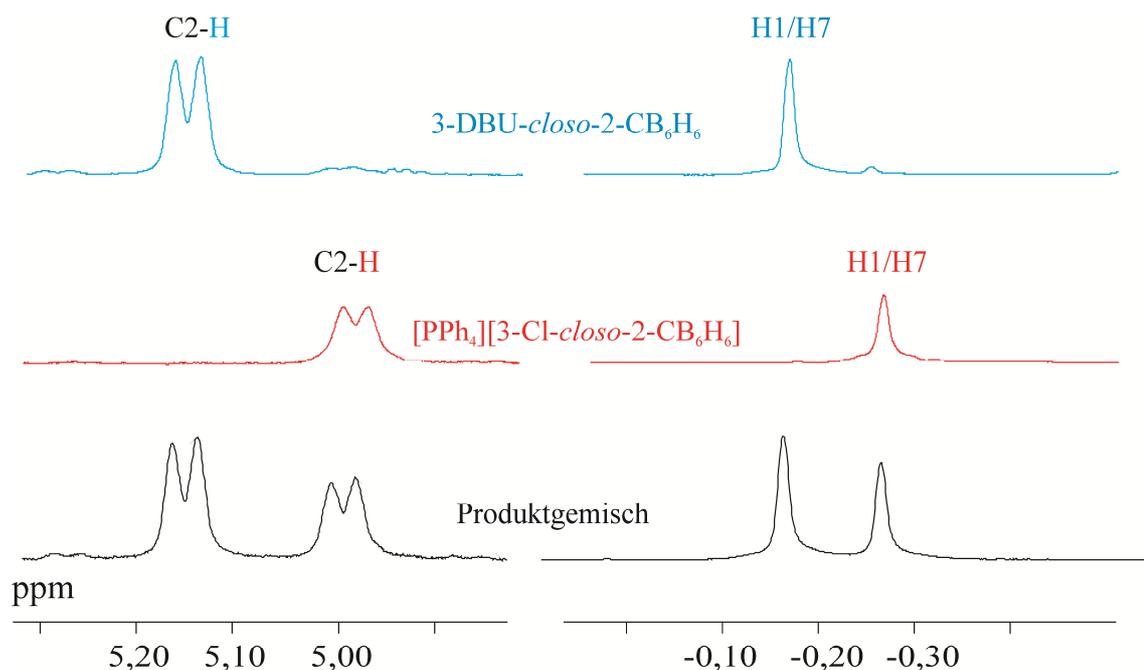


Abb. 3-39: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren des Produktgemisches (unten), von $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ (Mitte) und $3\text{-DBU-closo-2-CB}_6\text{H}_6$ (oben) (Aufnahmen erfolgten jeweils in CD_3CN).

Das untere Spektrum in Abb. 3-39 zeigt das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum nach Einengen der Elutionslösung der säulenchromatographischen Trennung. Das mittlere Spektrum gibt $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ und das obere Spektrum die Verbindung $3\text{-DBU-closo-2-CB}_6\text{H}_6$ wieder. Die Signale für H2 der beiden erhaltenen Monocarborane weisen jeweils die stärkste Tieffeldverschiebung im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum auf. Im Vergleich der H2-Signale beider Verbindungen ist das von $3\text{-DBU-closo-2-CB}_6\text{H}_6$ mit 5,15 ppm um 0,15 ppm mehr tieffeldverschoben als das von $[3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$. Bei -0,18 ppm ($3\text{-DBU-closo-2-CB}_6\text{H}_6$) bzw. bei -0,25 ppm ($[3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$) konnten die axialen Protonen gefunden und zugeordnet werden. Alle weiteren Signale konnten in $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren mit Hilfe der DFT-GIAO-Rechnungen und den gefundenen Kopplungsmustern zugeordnet werden (Tab. 3-18).

Eine zusammenfassende Auflistung der NMR-Daten ist in Tab. 3-18 aufgeführt. Die ^1H -Signale sind nur für das $\{\text{CB}_6\}$ -Gerüst angegeben, während die ^1H -NMR-Daten für den DBU-Rest beziehungsweise das $[\text{PPh}_4]^+$ -Kation übersichtshalber nicht in die Tabelle aufgenommen wurden.

Tab. 3-18: Berechnete und experimentelle NMR-Daten der Verbindungen 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und [PPh₄][3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆] (Aufnahme erfolgte in CD₃CN).

	3-DBU- <i>closo</i> -2-CB ₆ H ₆		[3-Cl- <i>closo</i> -2-CB ₆ H ₆] ⁻	
	experimentell	berechnet ^{a)}	experimentell	berechnet ^{a)}
δ(¹³ C), ppm	78,2; s	80,75; C2	81,1; s	82,36; C2
δ(¹¹ B), ppm,	14,1 {-}; s	10,9; B3 {-}	14,2 {-}; s	15,4 {-}; B3
{ ¹ J(¹¹ B, ¹ H), Hz},	1,9 {156}; d	0,4 {153}; B6	2,1 {153}; d	-2,1 {143}; B6
Zuordnung	-0,4 {158}; d	-2,1 {148}; B5	0,0 {156}; d	-4,1 {137}; B5
	-1,4 {158}; d	-2,6 {140}; B4	-1,6 {152}; d	-5,0 {139}; B4
	-19,7 {151}; d	-20,9{145} B1	-19,5 {151}; d	-22,1 {143}; B1; B7
		-22,6 {146}B7		
δ(¹ H), ppm, ^{b)}	5,15{9,4H6}; d	4,94 H2{8,5H6}	5,00{9,2H6}; d	4,60 H2{8,4H6}
{ ³ J(¹ H, ¹ H), Hz},	3,73{9,2H2; 6,1H5}; dd	4,20 H6{8,5H2; 5,6H5}	3,63{9,3H2; 6,2H5}; dd	3,73 H6{8,4H2; 5,4H5}
Zuordnung	3,33{8,8H4; 6,1H6}; dd	3,89 H5{7,8H4; 5,6H6}	3,22{8,6H4; 6,0H6}; dd	3,35 H5{7,8H4; 5,4H6}
	3,28; ^{c)}	3,73 H4{7,8H5}	3,16{8,6H5}; d	3,39 H4{7,8H5}
	-0,17; s	0,22 H1	-0,25 s	-0,01 H1; H7
		0,13 H7		

a) GIAO/B3LYP/6-311++g(d,p), referenziert auf BF₃·OEt₂ (δ(¹¹B) = 0 ppm) δ(¹¹B) = 101.63 - σ(¹¹B) und Me₄Si (δ(¹³C) = 0 ppm, δ(¹H) = 0 ppm) δ(¹³C) = 184.07 - σ(¹³C), δ(¹H) = 31.97 - σ(¹H); b) ¹H(¹¹B); c) von DBU-Signalen überlagert

Die berechneten chemischen Verschiebungen stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. Bei dem ungeladenen Monocarboran 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ wurden für die beiden axialen Boratome B1 und B7 zwei nicht äquivalente chemische Verschiebungen in der Rechnung gefunden. Die beiden Signale überlagern in den aufgenommenen ¹¹B-NMR-Spektren und resultieren in einem Signal. Durch Rotieren des DBU-Restes werden die beiden axialen Boratome möglicherweise äquivalent. Des Weiteren konnten alle Signale in den ¹H-NMR-Spektren für die beiden Verbindungen gefunden und zugeordnet werden. Ebenso wie in den ¹¹B-NMR-Spektren weisen die beiden axialen Protonen ein Signal auf und sind somit in Lösung magnetisch äquivalent.

Von beiden Verbindungen wurden Kristalle erhalten, die für eine Strukturanalyse durch Beugungsexperimente mit Röntgenstrahlen geeignet waren. Die kristallographischen Daten von 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und [PPh₄][3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆] sind im kristallographischen Anhang aufgeführt.

Farblose Kristalle der Verbindung 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ konnten durch Diffusion von Pentan (Isomergemisch) in eine konzentrierte Diethyletherlösung nach drei Tagen erhalten werden. 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Bis auf N1 sind alle Atome des DBU-Restes fehlgeordnet. Die Molekülstruktur mit den höher besetzten Atomen ist in der Abb. 3-40 gezeigt.

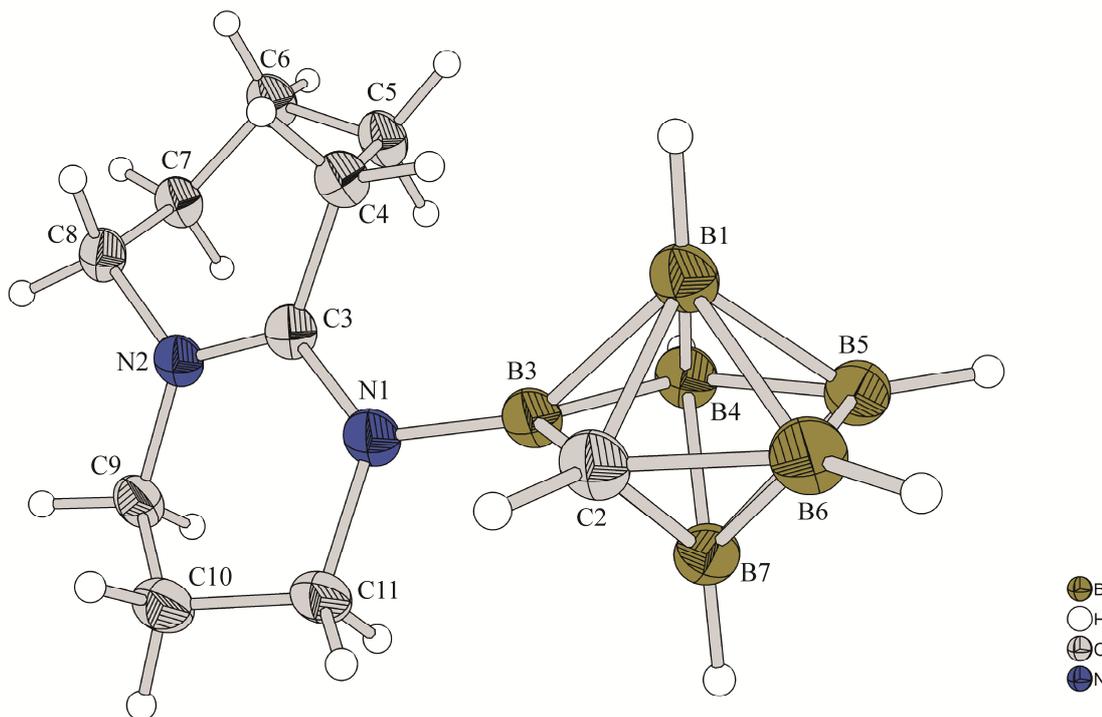


Abb. 3-40: Struktur von 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Struktur des Carborangrundgerüsts weist eine pentagonale Bipyramide mit C₅-Symmetrie auf und stimmt mit den theoretischen Berechnungen überein.^[143]

Beide Kohlenstoff-Stickstoffbindungen (von C3 ausgehend) zeigen sowohl keine echte Einfach- als auch keine echte Doppelbindung in dem DBU-Rest (Einfachbindung: ~1,480 Å, Doppelbindung: ~1,280 Å).^[157] Eine Bindungslänge von 1,323(5) Å zwischen C3-N2 konnte bestimmt werden. Die Bindung zwischen C3-N1 weist eine ähnliche Länge mit 1,346(5) Å auf. Beide Bindungslängen sind somit kürzer als die einer Kohlenstoff-Stickstoffeinfachbindung und sind vergleichbar mit den C-N-Bindungslängen, die unter anderem in *trans*-[Rh(CO)(DBU)(PPh₃)₂][ClO₄]^[158] und [*tert*-Butyl- α -Cyanoacetate][DBU-H]^[159] im DBU-Rest gefunden worden sind. Bei [DBU-H]⁺ ist jedoch die C3-N2-Bindung unwesentlich länger (1,322(2) Å) als die Bindung zwischen C3-N1 (1,310(3) Å). Die B3-N1-Bindungslänge zeigt mit 1,500(5) Å, wie auch zu erwarten, eine typische Länge einer Bor-Stickstoff-Einfachbindung (siehe u.a. Paetzold^[160]). Das Grundgerüst {CB₆H₆} zeigt in den Bindungslängen eine große Übereinstimmung mit den bereits publizierten Kristallstrukturen des Types {CB₆H₆}.^[80,86,106,107]

Farblose Kristalle von $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ konnten durch Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Dichlormethanolösung der Verbindung nach 3 Tagen erhalten werden. $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Struktur des Anions $[3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ ist in Abb. 3-41 gezeigt.

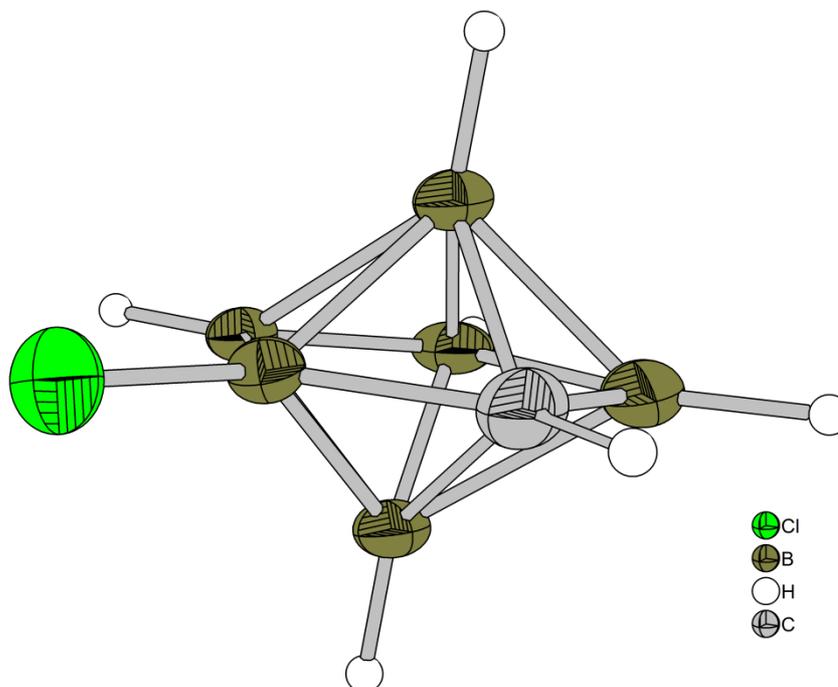


Abb. 3-41: Struktur des Anions $[3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ in $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bei der anionischen Spezies $[3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ sind die Bindungsabstände des Carborat-Grundgerüsts $\{\text{CB}_6\text{H}_6\}$ sehr ähnlich mit denen des Zwitterions 3-DBU-closo-2-CB₆H₆ und denen anderer $\{\text{CB}_6\text{H}_6\}$ -Derivate.^[80,86,106,107] Ebenfalls konnte hier die Struktur einer pentagonalen Bipyramide mit C_s -Symmetrie ermittelt werden. Es sind keine weiteren literaturbekannten monosubstituierten Derivate des CB₆H₆-Carborats, an dem der Substituent an eines der Boratome gebunden ist, bekannt.

Für vergleichende Betrachtungen des DBU-Restes mit dem an dem Monocarboran gebundenen DBU-Rest konnte $[\text{DBU-H}]\text{Cl}$ und $[\text{DBU-H}]\text{I}$ kristallisiert werden. Farblose, sehr hygroskopische Kristalle von $[\text{DBU-H}]\text{Cl}$ konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethanolösung, die mit einem mL DBU versetzt worden ist, unter strikt anaeroben Bedingungen erhalten werden. $[\text{DBU-H}]\text{I}$ kristallisierte aus einer mit Iod

versetzten Dichlormethanolösung, die unter einer Diethyletheratmosphäre gelagert wurde. In Abb. 3-42 ist die Molekülstruktur des [DBU-H]I gezeigt.

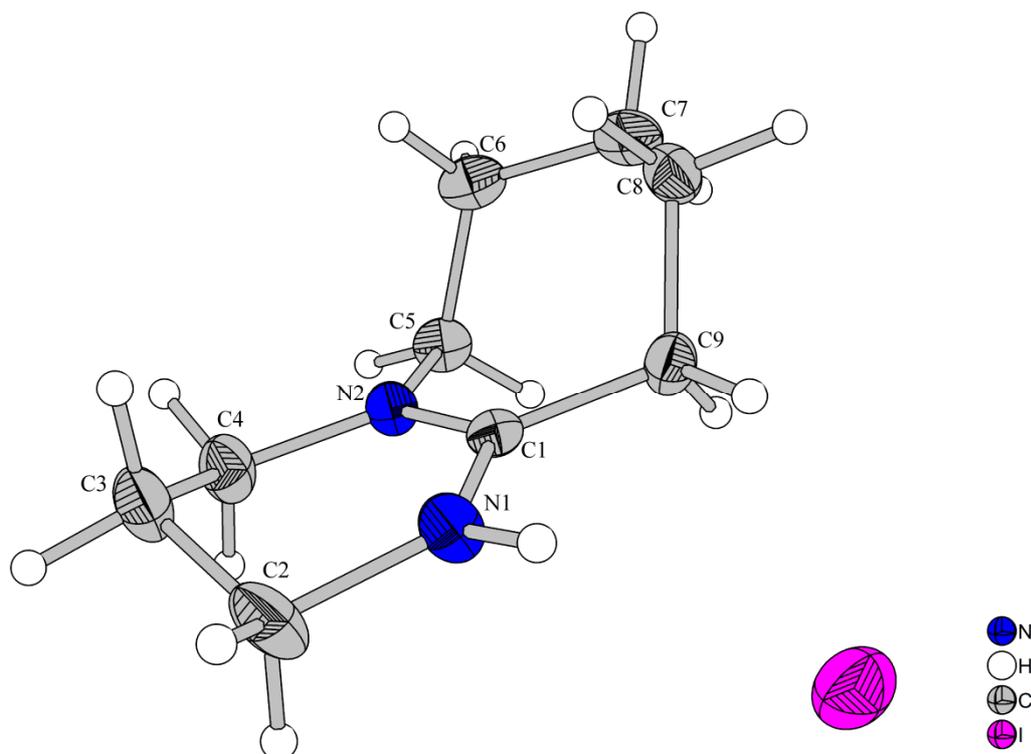


Abb. 3-42: Struktur von [DBU-H]I (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Eine Übersicht der experimentell ermittelten und der berechneten Bindungslängen sind vergleichend in den Tab. 3-19 und Tab. 3-20 gegenübergestellt.

Tab. 3-19: Ausgewählte Bindungslängen (experimentelle und berechnete) der Monocarborate 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und [PPh₄][3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆].

3-DBU- <i>closo</i> -2-CB ₆ H ₆				[PPh ₄][3-Cl- <i>closo</i> -2-CB ₆ H ₆]			
Bindung	Exp. (Å)	Ber. ^[a] (Å)	Δ (d, Å)	Exp. (Å)	Ber. ^[a] (Å)	Δ (d, Å)	Δ (d, Å) (Exp./Exp.) ^[b]
B1-C2	1,727 (5)	1,747	+0,020	1,746 (3)	1,746	0	+0,019
B1-B3	1,832 (7)	1,827	-0,005	1,833 (3)	1,837	+0,004	+0,001
B1-B4	1,808 (7)	1,828	+0,020	1,813 (3)	1,816	+0,003	+0,005
B1-B5	1,777 (7)	1,794	+0,017	1,785 (3)	1,790	+0,005	+0,008
B1-B6	1,798 (6)	1,818	+0,020	1,818 (3)	1,818	0	+0,020
C2-B7	1,718 (6)	1,747	+0,029	1,741 (3)	1,746	+0,005	+0,023
B3-B7	1,818 (7)	1,823	+0,005	1,827 (3)	1,837	+0,010	+0,009
B4-B7	1,797 (5)	1,821	+0,024	1,809 (3)	1,816	+0,007	+0,012
B5-B7	1,792 (6)	1,796	+0,004	1,788 (3)	1,790	+0,002	-0,004
B6-B7	1,797 (5)	1,818	+0,021	1,824 (3)	1,818	-0,006	+0,027
B3-N1	1,500 (6)	1,535	+0,035				
B3-C11				1,814 (2)	1,839	+0,025	

[a] GIAO//B3LYP/6-311++g(d,p); [b] Vergleich der experimentell ermittelten Bindungslängen in 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und [PPh₄][3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆].

Wie aus der Tab. 3-19 hervorgeht, stimmen die berechneten Bindungslängen und die aus der Kristallstrukturanalyse gewonnenen Werte für beide Monocarborangrundgerüste sehr

gut überein. Auffällig ist, dass das chloresubstituierte Carborat im Vergleich etwas längere Bindungen ausbildet.

In Tab. 3-20 sind die Bindungslängen des DBU-Restes in DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und von [DBU-H]I zusammenfassend aufgeführt.

Tab. 3-20: Ausgewählte Bindungslängen (experimentelle und berechnete) des DBU-Rests in 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und [DBU-H]I.

Bindung	DBU-Rest in 3-DBU- <i>closo</i> -2-CB ₆ H ₆		[DBU-H]I		Δ (d, Å) (Exp./Exp.)
	Exp. (Å)	Ber. ^[a] (Å)	Exp. (Å)	Ber. ^{[a], [b]} (Å)	
N1-C3	1,346 (5)	1,323	1,322 (3)	1,336	-0,024
C3-N2	1,323 (5)	1,354	1,312 (3)	1,330	+0,031
C3-C4	1,499 (5)	1,509	1,496 (3)	1,512	+0,010
C4-C5	1,534 (5)	1,548	1,540 (3)	1,513	+0,014
C5-C6	1,532 (6)	1,534	1,524 (3)	1,526	+0,002
C6-C7	1,512 (6)	1,537	1,523 (4)	1,503	+0,025
C7-C8	1,515 (6)	1,538	1,522 (3)	1,498	+0,023
C8-N2	1,483 (5)	1,477	1,475 (3)	1,505	-0,006
N2-C9	1,477 (5)	1,473	1,470 (3)	1,466	-0,007
C9-C10	1,500 (6)	1,523	1,515 (3)	1,497	+0,015
C10-C11	1,473 (6)	1,522	1,507 (3)	1,462	+0,033
C11-N1	1,498 (5)	1,480	1,464 (3)	1,501	-0,034

[a] GIAO//B3LYP/6-311++g(d,p), [b] Benennung des DBU-Restes analog Abb. 3-40.

Bei der vergleichenden Betrachtung der Bindungslängen des substituierten DBU's und von [DBU-H]⁺ können keine großen Unterschiede festgestellt werden. Die maximale Abweichung beträgt 0,033 Å für die Bindungslänge zwischen C10 und C11.

Im Rahmen der Dissertation ist es gelungen einen vergleichsweise sehr leichten Zugang zu {CB₆}-Derivaten zu etablieren. Die Reaktion von [B₆H₆]²⁻ in Chloroform mit DBU generiert durch das *in situ* erzeugte Dichlorcarben zwei unbekannte Derivate des {CB₆}-Monocarborats: 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und [PPh₄][3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆].

3.6 Neuartige Derivate mit der allgemeinen Formel [R_x-B₂₁H_{18-x}]⁻ (R = F, Cl, Br und I)

Neuartige schwach koordinierende Anionen sind schon länger im Fokus der Forschung, da diese eine Stabilisierung von stark elektrophilen Kationen in der kondensierten Phase erlauben.^[98,99,161-174] Neben reiner Grundlagenforschung finden die schwach koordinierenden Anionen eine technische Anwendung in der homogenen Katalyse, in der Elektrochemie, in ionischen Flüssigkeiten oder auch in Lithium-Ionen-Batterien. Eine grundlegende Anforderung an neue schwach koordinierende Anionen sind zum einem

eine möglichst geringe Koordinationsfähigkeit und zum anderem eine möglichst hohe chemische Stabilität. Besonders vielversprechende Vertreter für schwach koordinierende Anionen sind (per)halogenierte *closo*-Borate und *closo*-Carborate $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$, $[\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ oder auch $[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$.^[98-100] Diese sind in der Lage $[\text{R}_3\text{Si}]^+$ -Kationen zu stabilisieren. Das axiale Boratom B12 ist aber aktiviert gegenüber nucleophilen Angriffen und kann unter bestimmten Bedingungen reduziert werden. Die halogenierten *closo*-Dodecaborate haben den entscheidenden Nachteil der zweifachen negativen Ladung. Die Synthese der *closo*-Carborate (z.B. $[\text{MeCB}_{11}\text{F}_{11}]^-$) ist demgegenüber sehr aufwendig.^[175-177]

Ein möglicher Kandidat für ein schwach koordinierendes Anion ist das flächenverknüpfte diikosaedrische Borat-Anion $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$, welches die beiden Vorteile vereinigt weder eine zweifach negative Ladung und noch ein Kohlenstoffatom zu besitzen. Theoretische Rechnungen zeigten, dass das Anion $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ stabil sein sollte.^[47] Die literaturbekannte Synthese des Anions ist in Kapitel 2.3 erläutert.

Neben der Optimierung der Synthese war es zudem möglich, eine erste „gute“ Struktur des *fac*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Dianions mit 1,1'-Methylbispyridiniumkation als Gegenion zu erhalten. Die Struktur ist in Abb. 3-43 gezeigt, und weist gegenüber der publizierten Kristallstruktur nur eine schwache Fehlordnung auf.

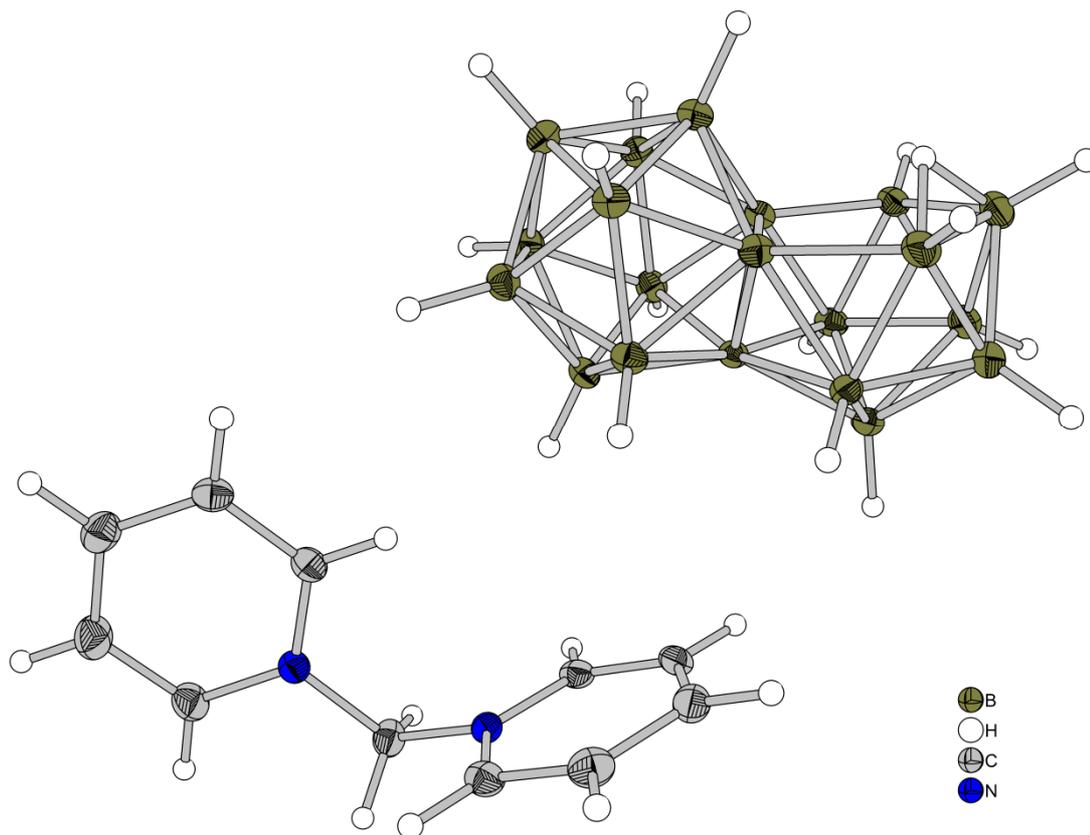
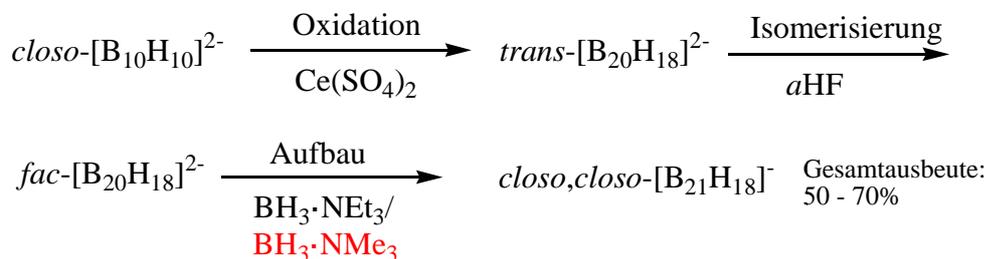


Abb. 3-43: Struktur von $[\text{Py}_2(\text{CH}_2)][\text{fac}-\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Atome B7' und B9 (Nummerierung in Analogie zu Abb. 2-15) sind zu 94 bzw. 96 % besetzt, während das nicht gezeigte Boratom B7 nur zu 10 % besetzt ist.

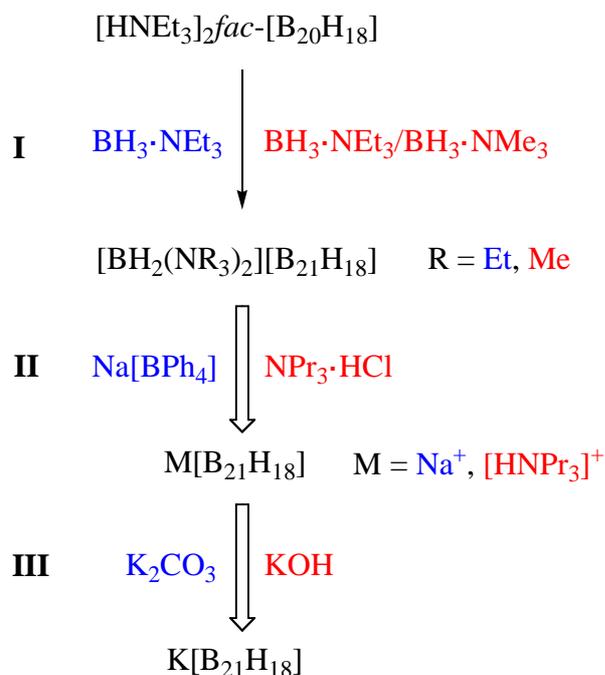
Es ist gelungen sowohl die Synthesebedingungen als auch die Aufarbeitung für den letzten Reaktionsschritt entscheidend zu verbessern.



Schema 3-4: Optimierte Synthese von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$.

In Schema 3-4 ist die optimierte Synthese des Monoanions $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ gezeigt. Im letzten Reaktionsschritt, die Aufbaureaktion, wird anstatt $\text{BH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ ein Gemisch aus $\text{BH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ und $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ verwendet. Bei Verwendung des genannten Gemisches wird $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$

als Reagenz und $\text{BH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ als Lösemittel eingesetzt. Während der Reaktion wird intermediär das Kation $[\text{BH}_2(\text{NMe}_3)_2]^+$ gebildet, welches im Gegensatz zu dem sonst gebildeten $[\text{BH}_2(\text{NEt}_3)_2]^+$ leichter gegen andere Kationen auszutauschen ist und so die Aufarbeitung stark vereinfacht. Bei alleiniger Verwendung von $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ ist die Reaktion wesentlich langsamer (72 Stunden statt 24 Stunden). In der Literaturvorschrift^[27] erfolgt die Aufarbeitung mit $\text{Na}[\text{BPh}_4]$, um so zunächst die Kationen $[\text{BH}_2(\text{NEt}_3)_2]^+$ und K^+ als $[\text{BH}_2(\text{NEt}_3)_2][\text{BPh}_4]$ bzw. als $\text{K}[\text{BPh}_4]$ abzutrennen. Der Kationenaustausch erfolgt hier nicht immer quantitativ. Aufgrund experimenteller Erfahrungen lässt sich sagen, dass das Abtrennen von Tetraphenylboratsalzen im Labor zu Schwierigkeiten führen kann. Der oft sehr feine Niederschlag lässt sich nur schwer filtrieren. Die Ausbeute für den letzten Reaktionsschritt wurde mit 72 % angegeben. Eine Übersicht der beiden Aufarbeitungsmethoden ist in Schema 3-5 gezeigt.



Schema 3-5: Reaktion und Aufarbeitung der literaturbekanntes^[27] (blau) und der optimierten Synthese (rot) von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$.

In der untenstehenden Tab. 3-21 sind noch einige weitere, geänderte Reaktionsparameter aufgeführt.

Tab. 3-21: Reaktion und Aufarbeitung der literaturbekannten^[27] und der optimierten Synthese von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$.

	Optimierte Synthesemethode	Literaturbekannte Synthesemethode
Reaktionsdauer	24 Stunden bei 150 °C	bis zu 5 - 30 Stunden bei 150 °C
Schritt I	Reaktand: $\text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3/\text{BH}_3\cdot\text{NEt}_3$	Reaktand: $\text{BH}_3\cdot\text{NEt}_3$
Abtrennen der Reaktionslösung	Waschen mit Et_2O /Pentan	Entfernen im Vakuum
Schritt II	Umsalzen mit $\text{NPr}_3\cdot\text{HCl}$	Umsalzen mit $\text{Na}[\text{BPh}_4]$
Schritt III	Umsalzen mit KOH	Umsalzen mit K_2CO_3
Ausbeute	83 %	72 %

Neben der vereinfachten Aufarbeitung konnte auch eine höhere Ausbeute erzielt werden. Der Hauptvorteil liegt jedoch darin, dass das Abtrennen von Salzen mit dem Anion $[\text{BPh}_4]^-$ (Schritte II und III) entfällt und ein vollständiger Kationenaustausch in Schritt II erfolgt.

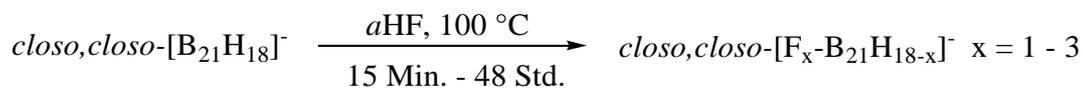
3.6.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{F}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]^-$ ($x = 1 - 3, 18$)

Die ersten Fluorierungsversuche von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ in *a*HF bei Raumtemperatur bzw. bei 27 °C zeigten zunächst keinen Erfolg. So wurden, auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit, kaum fluorierte Spezies bei den genannten Temperaturen gebildet, was für eine geringere Reaktivität im Vergleich zu $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ spricht. Das Monoanion $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ reagiert mit *a*HF bei Raumtemperatur quantitativ zu $[\text{12-F-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$.^[176]

Ein weiterer Syntheseansatz für die Darstellung von $[\text{7-F-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ geht von der Reaktion von *fac*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ mit *n*-BuLi und BF_3 in Analogie zu der Reaktion von *nido*- $[\text{CB}_{10}\text{H}_{13}]^-$ mit den genannten Reagenzien zu $[\text{2-F-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ aus.^[178] Diese Option zeigte bei der durchgeführten Umsetzung keine Reaktion. Mögliche Gründe hierfür sind, dass das intermediär erzeugte *fac*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{17}]^{3-}$ elektronenärmer ist und die offene Fläche von *fac*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{17}]^{3-}$ sterisch stärker abgeschirmt als *nido*- $[\text{CB}_{10}\text{H}_{11}]^{3-}$ ist.

Um fluorierte Verbindungen mit der Grundstruktur des Anions $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ in *a*HF zu erhalten, wurde zunächst die Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöht. In diesem Fall konnte in einem PFA-Kolben nach mehreren Tagen Reaktionszeit $[\text{HNEt}_3][\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ teilweise zu $[\text{HNEt}_3][\text{7-F-B}_{21}\text{H}_{17}]$ fluoriert werden. Neben der Ausgangsverbindung (ca. 70 %) können auch die disubstituierten Derivate $[\text{7,8'-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$ und $[\text{7,8-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$ in sehr geringen Mengen im ¹⁹F-NMR-Spektrum beobachtet werden. Ein großer Nachteil bei dieser Reaktion ist der Umstand, dass bei 60 °C die Salze $\text{M}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ ($\text{M} = [\text{NH}_4]^+$, $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$, $[\text{Pr}_3\text{NH}]^+$, Na^+ , K^+ und Cs^+) ungelöst in der Reaktionslösung vorliegen. Hieraus resultieren die langen Reaktionszeiten und der nur sehr geringe

Umsatz bei dieser Reaktion. Beim Durchführen von Löseexperimenten stellte sich heraus, dass sich sowohl die $[\text{HNEt}_3]^+$ - als auch $[\text{HNPr}_3]^+$ -Salze von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ ab ca. 80 °C in *a*HF vollständig lösen.



Schema 3-6: Reaktion von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ mit *a*HF bei 100 °C.

Daraufhin wurden die Reaktionen bei 100 °C in einem Edelstahlreaktor durchgeführt (Schema 3-6) und es konnten, je nach Reaktionsdauer, fünf verschiedene teilfluorierte Verbindungen erhalten werden, die in Abb. 3-44 gezeigt sind.

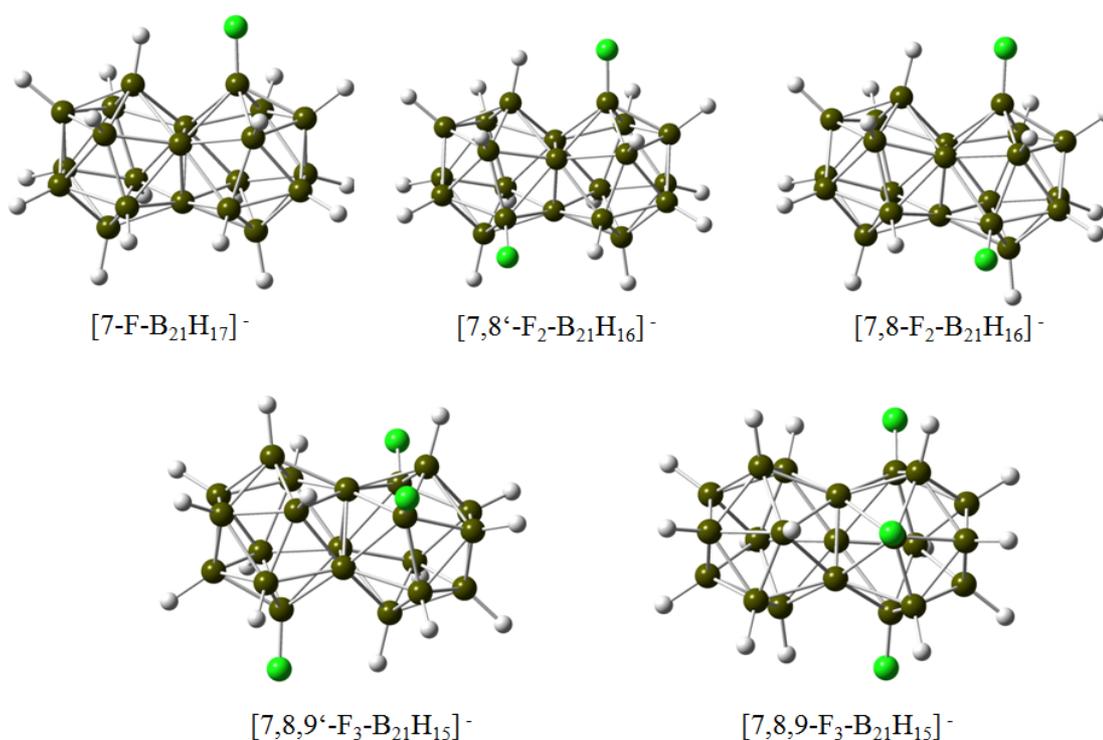


Abb. 3-44: Molekülstrukturen (berechnete) der fluorierten Monoanionen $[\text{7-F-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$, $[\text{7,8}'\text{-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$, $[\text{7,8-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$, $[\text{7,8,9}'\text{-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ und $[\text{7,8,9-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$.

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von 60 °C auf 100 °C können auch die trisubstituierten isomeren Verbindungen $[\text{7,8,9}'\text{-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ und $[\text{7,8,9-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ synthetisiert werden. Höher substituierte Derivate konnten nur massenspektrometrisch bei Reaktionszeiten von 40 Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C nachgewiesen werden. In sehr kleinen Mengen werden tetrasubstituierte Derivate erhalten, welche auch in einigen Kristallen mittels Kristallstrukturanalyse in Spuren detektiert werden konnten.

Ein Überblick der Ausbeuten in Abhängigkeit der verschiedenen Reaktionszeiten ist in Tab. 3-22 und Abb. 3-45 wiedergegeben (Berechnung erfolgte mit Hilfe der ^{19}F - bzw. ^{11}B -NMR-Spektren und Massenspektren).

Tab. 3-22: Ausbeuten [%] der Verbindungen $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ (0), $[\text{7-F-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ (a), $[\text{7,8'-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$ (b), $[\text{7,8-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$ (c), $[\text{7,8,9'-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ (d), $[\text{7,8,9-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ (e) und $[\text{F}_4\text{-B}_{21}\text{H}_{14}]^-$ (g) bei der Fluorierung von $[\text{HNEt}_3][\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ in *a*HF bei 100 °C, basierend auf ^{19}F - und ^{11}B -NMR Spektren).

Zeit ^[a] [min]	0	a	b	c	d	e	g
5	100	0	0	0	0	0	
15	8	77	10	5	0	0	
30	0	41	34	23	1	0	
60	0	29	36	27	6	1	
90	0	2	41	31	21	5	
120	0	3	39	29	24	5	
240	0	6	33	25	30	6	
1200	0	3	18	14	55	10	
1200 ^[b]	0	5	32		61	2	
2400	0	0	0	0	86	14	
2400 ^[b]	0	0	0	0	97	3	

[a] Start der Zeitmessung beim Platzieren des Edelstahlreaktors in das vortemperierte Ölbad; [b] basierend auf Massenspektren.

Das unten gezeigte Diagramm verdeutlicht, dass nach 15 Minuten Reaktionszeit hauptsächlich die monofluorierte Spezies erhalten wird, während das Edukt nur noch in Spuren in der Reaktionslösung zu finden ist. Die trisubstituierten Verbindungen haben sich nach 15 Minuten noch nicht gebildet.

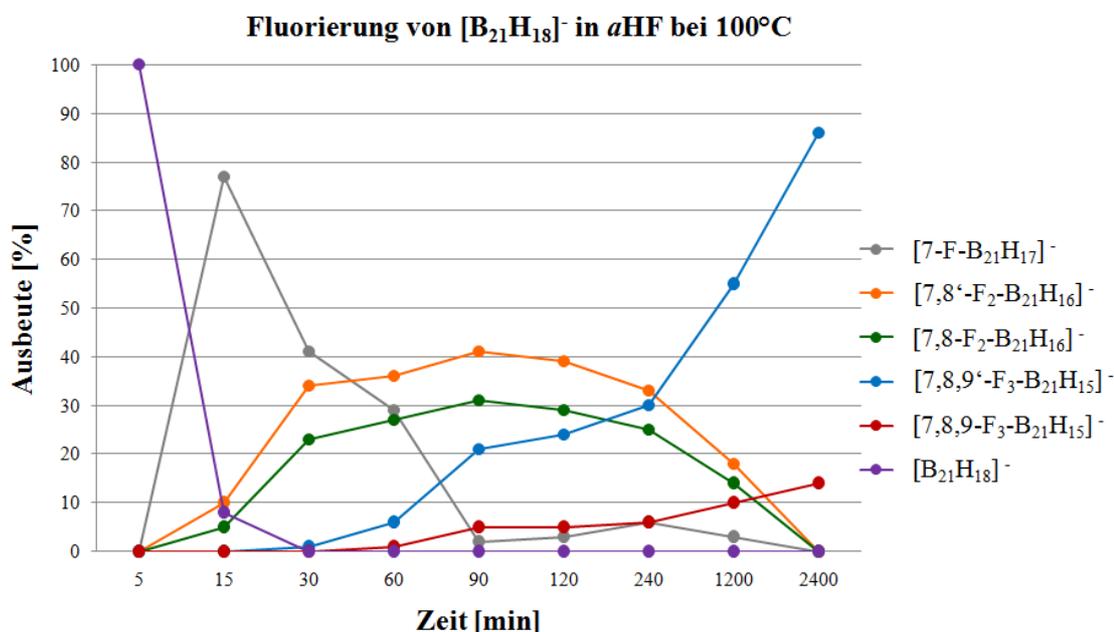


Abb. 3-45: Ausbeuten der verschiedenen fluorierten Verbindungen in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei der Fluorierung von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ in *a*HF bei 100 °C.

Die maximale Ausbeute an den disubstituierten fluorierten Derivaten ist nach 90 Minuten Reaktionszeit erreicht. Hier sind auch schon die trisubstituierten Isomere in relativ hohen Anteilen in der Reaktionslösung zu finden. Das Edukt ist nahezu vollständig abreagiert. Nach 40 Stunden Reaktionszeit konnten nur noch die beiden trisubstituierten Isomere NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das asymmetrische Isomer $[7,8,9'-F_3-B_{21}H_{15}]^-$ wird in Ausbeuten von ca. 85 % und die symmetrische Verbindung $[7,8,9-F_3-B_{21}H_{15}]^-$ dementsprechend in Ausbeuten von etwa 15 % erhalten.

Es wurde die Kinetik der Fluorierungsreaktion in *a*HF mit Hilfe der in Tab. 3-22 angegebenen Ausbeuten abgeschätzt.^[179] In Abb. 3-46 ist die Bildung der jeweiligen Derivate mit den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten gezeigt.

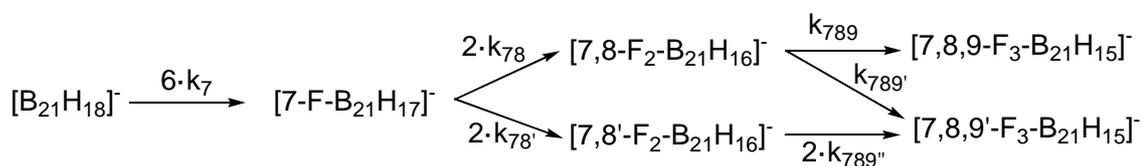


Abb. 3-46: Reaktionsschema der Kinetik der Fluorierungsreaktion von $[B_{21}H_{18}]^-$ in *a*HF bei 100°C.

Wie zu erwarten zeigt k_7 mit $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ den höchsten Wert, somit ist die Bildung von $[7-F-B_{21}H_{17}]^-$ in diesem Reaktionssystem der schnellste Schritt. Weitere Details sind in Tab. 3-23 wiedergegeben.

Tab. 3-23: Werte der Geschwindigkeitskonstanten und die summierten Werte für die Bildung von den di- und trisubstituierten Derivaten.

Konstante	Werte $[s^{-1}]$	Summe $[s^{-1}]$
k_7	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$6k_7 = 4,2 \cdot 10^{-3}$
k_{78}	$0,16 \cdot 10^{-3}$	$2(k_{78} + k_{78}') = 5,4 \cdot 10^{-4}$
k_{78}'	$0,11 \cdot 10^{-3}$	
k_{789}	$0,009 \cdot 10^{-3}$	$k_{789}' + k_{789} + 2k_{789}'' = 5,1 \cdot 10^{-5}$
k_{789}'	$0,020 \cdot 10^{-3}$	
k_{789}''	$0,011 \cdot 10^{-3}$	

Die Bildungsgeschwindigkeit von mono- zu di- und anschließend zu den trisubstituierten Derivaten nimmt jeweils um ca. eine Zehnerpotenz ab. Die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung der im Einkristall und in den Massenspektren gefundenen tetrasubstituierten Derivaten wurde mit Hilfe der in den Massenspektren gefundenen Ausbeuten abgeschätzt. Es wurde ein Wert von $k_{\text{eff}}(F_4) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Dieser ist somit um zwei Zehnerpotenzen kleiner als der Wert für die Bildung von $[7,8,9'-F_3-B_{21}H_{15}]^-$ und $[7,8,9-F_3-B_{21}H_{15}]^-$.

Aus den Berechnungen konnte der Zeitpunkt für die maximale Ausbeute der Derivate ermittelt werden (Tab. 3-24).

Tab. 3-24: Theoretisch berechnete (mit Daten aus Tab. 3-23) maximale Ausbeute für die Reaktion von $[B_{21}H_{18}]^-$ mit αHF bei 100 °C.

Verbindung	Max. Ausbeute [%]	Zeit [min]
$[7-F-B_{21}H_{17}]^-$	74	14
$[7,8'-F_2-B_{21}H_{16}]^-$	52	107
$[7,8-F_2-B_{21}H_{16}]^-$	35	100
$[7,8,9'-F_3-B_{21}H_{15}]^-$	87	>3000
$[7,8,9-F_3-B_{21}H_{15}]^-$	13	>3000

Um die Ausbeute in Abhängigkeit der Reaktionszeit zu bestimmen, ist es wichtig die Reaktion bei nahezu gleichbleibenden Bedingungen durchzuführen. Der Reaktionskolben wird dafür in ein auf 100 °C vortemperiertes Ölbad überführt und für die jeweilige Reaktionsdauer dort belassen. Nach entfernen der αHF im Vakuum wird der erhaltene Rückstand in einem Dichlormethan/Wasser Gemisch aufgenommen und die Produkte als $[Et_3NH]^+$ -Salz in die organische Lösung überführt. Durch Umsetzungen mit NaOH-Lösung und evakuieren dieser Lösung werden die Verbindungen, je nach Reaktionsdauer, mit der allgemeinen Formel $Na[B_{21}H_{18-x}F_x]$ erhalten. Diese Salze können mit einer CsCl-Lösung aus einer wässrigen Lösung zu den gewünschten Produkten gefällt werden. Der farblose Feststoff kann aus einem Gemisch aus Wasser und Acetonitril umkristallisiert werden.

Sowohl ^{11}B - als auch ^{19}F -NMR-Spektren wurden zur Identifizierung der fluorierten *closo*-Borate aufgenommen und die erhaltenen chemischen Verschiebungen wurden mit den berechneten Werten verglichen. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den berechneten Werten, den relativen Intensitäten und den Kopplungsmustern. Eine Übersicht geben die Tab. 3-25 und Tab. 3-26 wieder.

Tab. 3-25: $\delta^{11}\text{B}$ (ppm) von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ (0), $[\text{7-F-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ (a), $[\text{7,8}'\text{-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$ (b), $[\text{7,8-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$ (c), $[\text{7,8,9}'\text{-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ (d) und $[\text{7,8,9-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ (e), Messungen der $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ -Salze in CD_3CN bei Raumtemperatur.

Zuordnung	0	a	b	c	d	e
<i>para</i>	1	0,4	2,0	-2,0	-1,5	
	2	-0,6	0,9	-2,0	-1,5	-5,0
	3	-0,6	-2,9	-2,0	-4,3	
	1'	1,9	-2,9	3,4	-0,5	
	2'	3,4	2,0	3,4	-0,5	4,0
	3'	3,4	0,9	5,0	2,5	
<i>meta</i>	4	-26,2	-23,1	-26,1	-23,2	
	5	-18,4	-15,4	-26,1	-23,2	-26,0
	6	-18,4	-18,4	-18,4	-18,3	
	4'	-18,4	-18,4	-14,7	-15,0	
	5'	-15,3	-15,4	-14,7	-15,0	-11,1
	6'	-15,3	-23,1	-12,1	-20,0	
<i>ortho</i>	7	23,8	22,7	20,8	20,0	
	8	0,8	6,6	20,8	20,0	18,0
	9	0,8	0,9	-2,0	2,5	
	7'	4,7	10,5	6,6	9,9	6,0
	8'	3,9	22,7	9,9	6,0	9,2
	9'	3,9	0,9	4,0	21,7	
<i>ipso</i>	10	-21,7	-22,1	-22,1		
	11	-20,6	-21,1	-22,1	-22,1	-22,4
	12	-21,1	-21,1	-21,1		

Tab. 3-26: ^{19}F -NMR-Verschiebungen der fluorsubstituierten Borate.

Verbindung	$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]
$[\text{7-F-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$	-126,0 (·1)
$[\text{7,8}'\text{-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$	-127,2 (·2)
$[\text{7,8-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$	-129,6 (·2)
$[\text{7,8,9}'\text{-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$	-130,7 (·2); 128,1 (·1)
$[\text{7,8,9-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$	-134,7 (·3)

Während eine Unterscheidung der teilfluorierten Borate in den ^{11}B -NMR-Spektren schwierig ist, zeigen die Signale der Fluoratome in den ^{19}F -NMR-Spektren eine charakteristische chemische Verschiebung. Eine Abbildung der Spektren, welche nach der jeweiligen Aufarbeitung nach einer vier- bzw. nach einer 40-stündigen Reaktion bei 100 °C aufgenommen worden sind, ist in Abb. 3-47 gezeigt. Ebenso wurde ein $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR Spektrum nach einer fünftägigen Reaktion bei 30 °C aufgenommen.

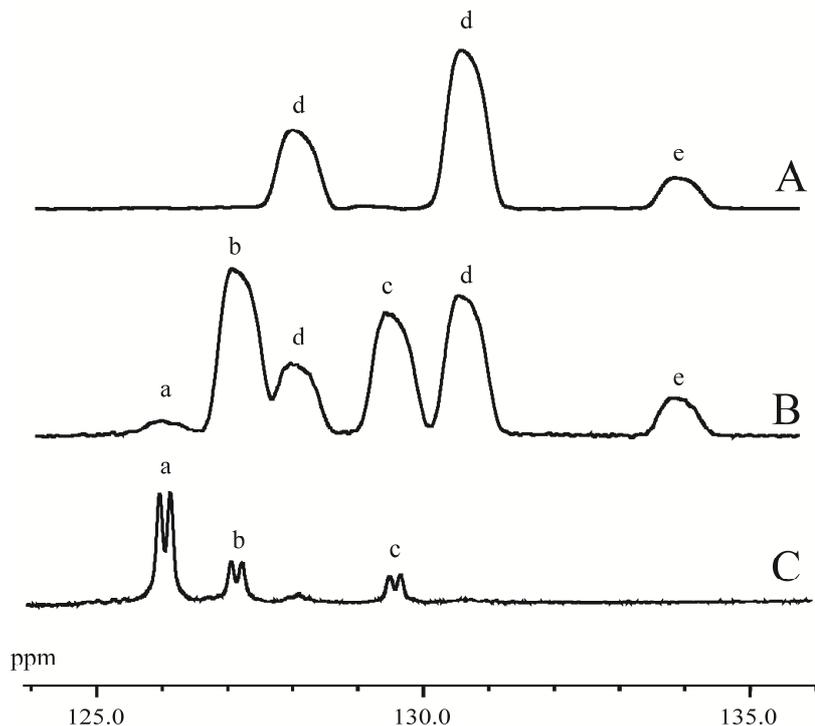


Abb. 3-47: ^{19}F -NMR Spektren der Reaktionsgemische nach 40-stündigem (A) und nach vierstündigem (B) erwärmen in *a*HF auf 100 °C. C: $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR Spektrum einer Reaktion nach fünftägigem erwärmen auf 30 °C. (Messungen in CD_3CN): a = $[\text{7-F-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ ($^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 39$ Hz), b = $[\text{7,8'-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$ ($^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 39$ Hz), c = $[\text{7,8-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$ ($^4J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 39$ Hz), d = $[\text{7,8,9'-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$, e = $[\text{7,8,9-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$.

Wie aus der Abb. 3-47 zu entnehmen ist, kann anhand der erhaltenen ^{19}F -NMR-Spektren eine Unterscheidung der einzelnen di- oder trisubstituierten Isomere leicht vorgenommen werden. Das symmetrische trisubstituierte $[\text{7,8,9-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ -Anion zeigt mit -134,1 ppm die stärkste Hochfeldverschiebung. Wie zu erwarten, wird für die drei chemisch äquivalenten Fluoratome ein breites Singulett beobachtet. Dagegen zeigt das asymmetrische Isomer $[\text{7,8,9'-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei breite Singuletts im Intensitätenverhältnis 2:1. Für die weiteren Derivate $[\text{7-F-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$, $[\text{7,8'-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$, $[\text{7,8-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$ sind jeweils Singuletts mit den in Tab. 3-26 angegebenen Verschiebungen detektiert worden.

Eine Unterscheidung, auch wenn diese schwieriger ist, ist ebenso in den ^{11}B -NMR-Spektren möglich. Die ^{11}B - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eines Produktgemisches, welches nach einer 30-minütigen Reaktionszeit bei 100 °C in *a*HF aufgenommen wurde, ist in Abb. 3-48 wiedergegeben.

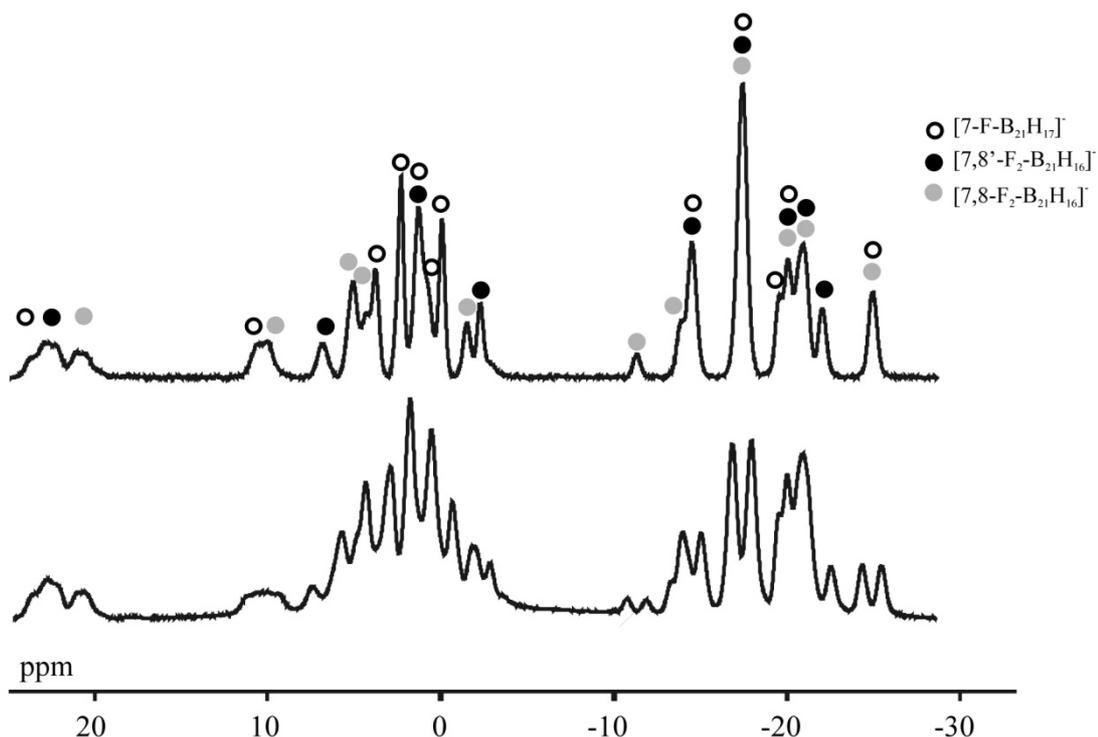


Abb. 3-48: ^{11}B - (unten) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (oben) nach 30 minütiger Reaktionszeit der Verbindungen $\text{Cs}[\text{7-F-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$, $\text{Cs}[\text{7,8}'\text{-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$, $\text{Cs}[\text{7,8-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$; Messung in CD_3CN .

Die Boratome, an denen die Wasserstoffatome durch Fluor substituiert wurden, zeigen eine starke Tieffeldverschiebung im Vergleich zu dem Anion $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$. Ebenso weisen die Boratome, die sich im anderen Ikosaeder gegenüber dem fluorsubstituierten Boratom befinden, eine Tieffeldverschiebung auf. So konnten zum Beispiel für die Boratome B7 und B7' in $[\text{7-F-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ mit 23,8 und 10,5 ppm eine Tieffeldverschiebung beobachtet werden. Ähnlich verhalten sich auch die anderen substituierten Borate, wie es anhand der Abb. 3-49 verdeutlicht wird.

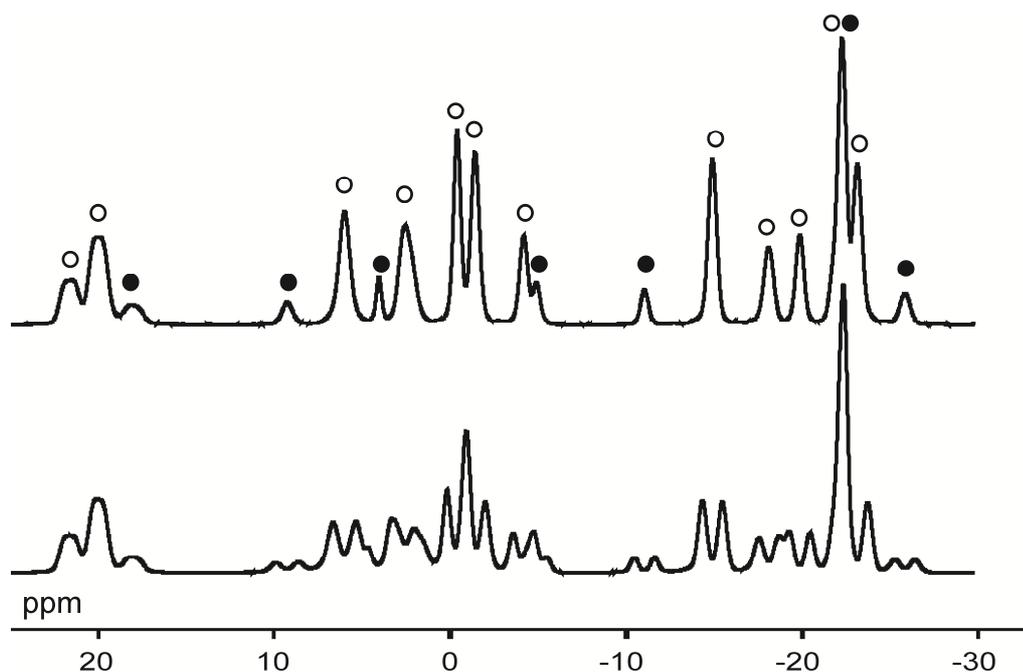


Abb. 3-49: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektren der beiden isomeren trisubstituierten Verbindungen $\text{Cs}[7,8,9'\text{-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]$ (markiert mit \circ) und $\text{Cs}[7,8,9\text{-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]$ (markiert mit \bullet); Messung in CD_3CN .

Weiterhin konnten die erhaltenen Borate bei Umsetzungen mit $a\text{HF}$ bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ durch massenspektrometrische Untersuchungen charakterisiert werden. Hierzu wurden Maldi-MS im negativen Modus vermessen. Abb. 3-50 zeigt beispielhaft einen Ausschnitt des Massenspektrums einer Reaktionslösung nach 20-stündigem Erhitzen bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ in $a\text{HF}$.

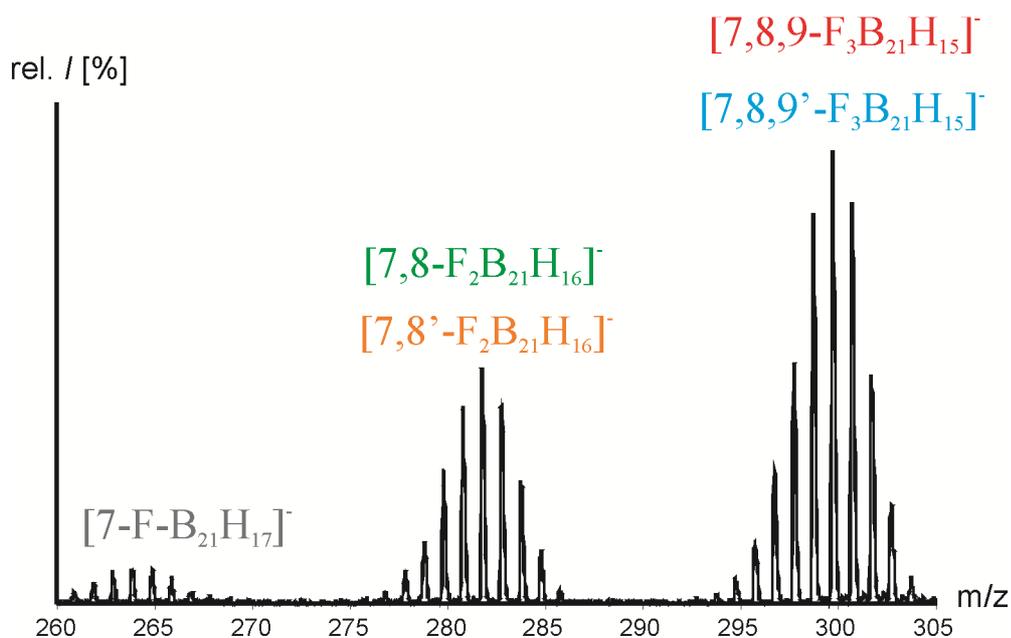


Abb. 3-50: Negativ-Maldi des Reaktionsgemisches nach zwanzigstündigem Erhitzen auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ in $a\text{HF}$.

Eine Unterscheidung der einzelnen Isomere, wie es bei den ^{19}F - oder ^{11}B -NMR-Spektren möglich ist, kann hier natürlich nicht vorgenommen werden. Das in Abb. 3-50 gezeigte Isotopenmuster der einzelnen substituierten Derivate stimmt mit dem simulierten Muster überein.

Neben der massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt.

Kristalle der Verbindungen mit den Anionen $[\text{7-F-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$, $[\text{7,8}'\text{-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$, $[\text{7,8-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$, $[\text{7,8,9}'\text{-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ und $[\text{7,8,9-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ konnten aus den jeweiligen Reaktionsgemischen nach der Aufarbeitung mit CsCl zu den entsprechenden Caesiumsalzen $\text{Cs}[\text{F}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]$ erhalten werden. Alle hier diskutierten Caesiumsalze kristallisierten aus 1:1 Lösungen von Acetonitril und Wasser aus. Das Natriumsalz wurde aus Wasser während der Aufarbeitung kristallisiert. Für die folgende Diskussion wird die Nummerierung der Atome, wie sie in Abb. 2-15 veranschaulicht worden ist, verwendet. Die diskutierten Verbindungen sind in Tab. 3-27 kurz zusammengefasst.

Tab. 3-27: Daten für die diskutierten Kristallstrukturen $[\text{F}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]^-$.

Nummer	Kation	x	Raumgruppe	Kristallsystem
1	Cs	3	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)	orthorhombisch
2	Cs	2,752 (6)	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)	orthorhombisch
3	Cs	0,185 (9)	$C2$ (Nr. 5)	monoklin
4	$\text{Na}^{[a]}$	2,800 (8)	$Cmc2_1$ (Nr. 36)	orthorhombisch
5	Cs	2,962 (5)	$P2_1/n$ (Nr. 14)	monoklin
6	Cs	2,549 (6)	$P2_1/n$ (Nr. 14)	monoklin
7	Cs	1,096 (7)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	monoklin
8	Cs	0	$P2_1/c$ (Nr. 14)	monoklin

[a] mit drei Wassermolekülen

Für vergleichende Betrachtungen konnte das unsubstituierte Borat $\text{Cs}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ (Tab. 3-27, Nr. 8) durch Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. $\text{K}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ weist demgegenüber die monokline Raumgruppe $C2$ auf ($a = 12.4860(8)$, $b = 7.1060(4)$, $c = 16.9436(11)$, $\beta = 93.810(1)$).^[27]

Bei Kristallen des Typus $\text{Cs}[\text{F}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]$ ($x = 0,19 - 0,24$) liegt nicht die erwartete Raumgruppe $P2_1/c$, sondern die des unsubstituierten Kaliumsalzes $\text{K}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ vor.

In Abb. 3-51 sind die erhaltenen Strukturen der Anionen gezeigt. Bei den Fluoratomen sind jeweils nur die höchstbesetzten Atome in die Abb. übernommen worden.

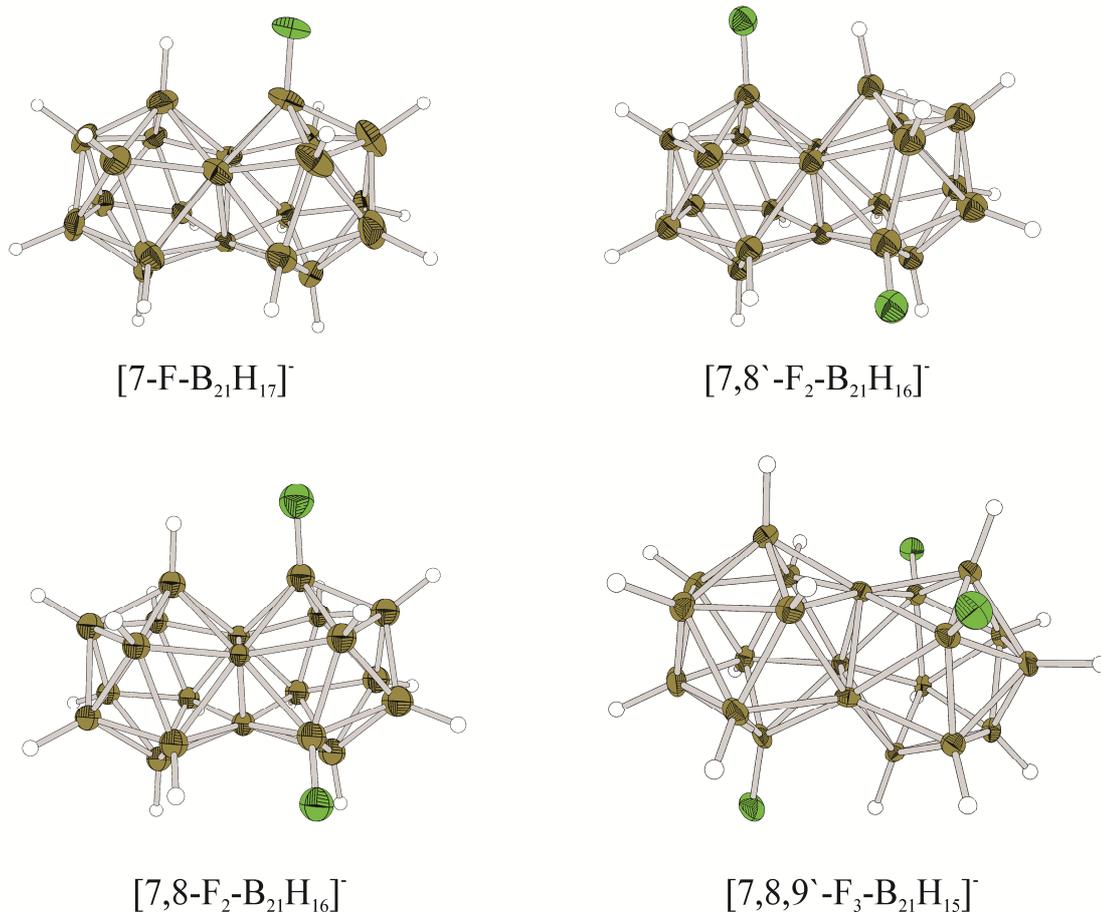


Abb. 3-51: Strukturen der Anionen $[7\text{-F-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ (Kristall Nr. 7), $[7,8'\text{-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$ (Kristall Nr. 2), $[7,8\text{-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$ (Kristall Nr. 6) und $[7,8,9'\text{-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ (Kristall Nr. 1) in $\text{Cs}[\text{F}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; nur die am stärksten besetzten Fluoratome sind gezeigt).

Die Kristalle mit dem Hauptanteil an $\text{Cs}[7\text{-F-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ (Nr. 7) kristallisiert, wie $\text{Cs}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$, in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ aus. Die Struktur weist fehlgeordnete Fluoratome auf. Zu 58 % ist ein Fluoratom, welches an das Boratom 7 gebunden ist, besetzt.

Aus den Gemischen der di- und trisubstituierten Verbindungen wurden Kristalle (Nr. 2, Nr. 4, Nr. 6) erhalten. In den Kristallen liegen die Fluoratome fehlgeordnet vor. Die Kristalle mit der Bezeichnung Nr. 1, 2, 5 und 6 kristallisieren in anderen Raumgruppen als $\text{Cs}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ und $\text{K}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$, so dass hier deutlich wird, dass bei diesen Verbindungen mehrere Polymorphe möglich sind. Das Natriumsalz (Nr. 4) kristallisiert als einzige der diskutierten Verbindung mit Wasser im Kristallgitter aus.

Caesiumsalze, die aus dem Reaktionsgemisch nach 40 Stunden Reaktionszeit erhalten worden sind, wurden aus Wasser/Acetonitril kristallisiert. Zunächst kristallisiert reines

Cs[7,8,9'-F₃-B₂₁H₁₅] aus (Nr. 1). Der Kristall weist die gleiche Raumgruppe wie der Kristall Nr. 2 auf. Die Kristallstrukturanalyse von Kristall Nr. 1 zeigt die geringste Fehlordnung der diskutierten Strukturen. Da in keinem der beiden Ikosaeder 3 Fluoratome gefunden wurden, kann eine Verunreinigung mit dem Anion [7,8,9-F₃-B₂₁H₁₅]⁻ ausgeschlossen werden. Die Fluoratome 7 und 8 sind zu 100 bzw. 91 % besetzt. Im anderen Ikosaeder konnten Besetzungsgrade für die Fluoratome 9' und 8' mit 100 bzw. 9 % bestimmt werden. Im kristallographischen Anhang sind die berechneten und die experimentell ermittelten Bindungslängen von Cs[B₂₁H₁₈] und Cs[7,8,9'-F₃-B₂₁H₁₅], zusammenfassend aufgeführt.

Bei der vergleichenden Betrachtung von Cs[B₂₁H₁₈] und Cs[7,8,9'-F₃-B₂₁H₁₅] ist auffallend, dass die fluorsubstituierten Boratome um 0,044 – 0,067 Å verlängerte Bindungen zu den *ipso*-Boratomen aufweisen. Diese Tatsache ist vor allem in der Ikosaederhälfte ausgeprägt, die mit zwei Fluoratomen substituiert worden ist. Weitere, starke Änderungen der Bindungslängen konnten nicht gefunden werden. Die Fluor-Wasserstoffatom-Abstände der sich gegenüberliegenden Atome (z.B 7-F und 7'-H) sind um ca. 0,16 Å länger als die entsprechenden H-H-Abstände in Cs[B₂₁H₁₈]. Ebenfalls sind die entsprechenden *ortho-ortho'* Bor-Bor-Abstände um ca. 0,05 Å länger.

Nach Abtrennen der Kristalle Nr. 1 kristallisierten aus der Mutterlauge neben den Kristallen Nr. 1 auch die Kristalle Nr. 5 aus. Diese kristallisieren in der gleichen Raumgruppe wie die Kristalle Nr. 6. In der Kristallstruktur liegen neben den Anionen [7,8,9'-F₃-B₂₁H₁₅]⁻ auch die Anionen [7,8,9-F₃-B₂₁H₁₅]⁻ vor. In der Kristallstruktur Nr. 5 sind auch in der *meta*-Position Fluoratome mit einem Besetzungsgrad von ca. 5 % gefunden worden. Diese Fluoratome sind wahrscheinlich auf Verunreinigungen mit dem tetrasubstituierten Derivat [F₄-B₂₁H₁₄]⁻ zurückzuführen, die im Massenspektrum nachgewiesen werden konnten.

Es ist ebenso möglich das Boratanion [B₂₁H₁₈]⁻ zu perfluorieren.^[180] Die Fluorierung von M[B₂₁H₁₈] (M = Na⁺, K⁺ und NH₄⁺) kann durch Umsetzungen mit elementarem Fluor in *o*HF erfolgen, wobei Fluor bei -78 °C in den Reaktionskolben kondensiert wird. Dieser wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Um eine vollständige Fluorierung zu erhalten wird dieser Vorgang 40 mal wiederholt, so dass ein großer Überschuss, bezogen auf das Borat, an Fluor eingesetzt wird.

Die perfluorierte Verbindung $[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]^-$ (Abb. 3-52) ist sehr instabil und bildet bei Kontakt mit Feuchtigkeit wahrscheinlich polymere Verbindungen. Im Gegensatz dazu sind die diskutierten Verbindungen $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$, $[\text{7-F-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$, $[\text{7,8'-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$, $[\text{7,8-F}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$, $[\text{7,8,9'-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ und $[\text{7,8,9-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ in wässrigen Lösungen stabil.

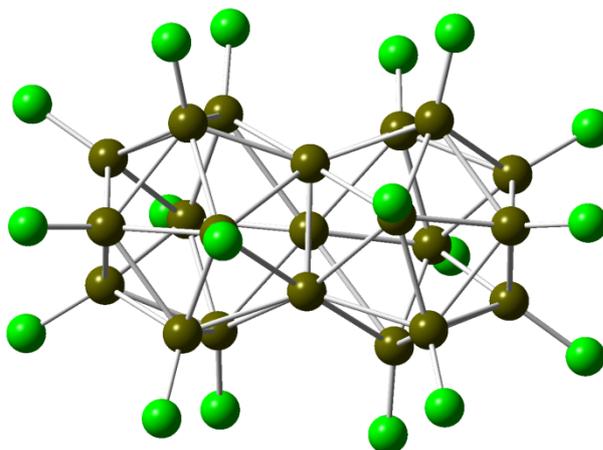


Abb. 3-52: Molekülstruktur (berechnet) von $[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]^-$.

Eine Kristallstrukturanalyse von $[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]^-$ konnte bisher nicht durchgeführt werden. Die Charakterisierung erfolgte mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum ist in Abb. 3-53 wiedergegeben.

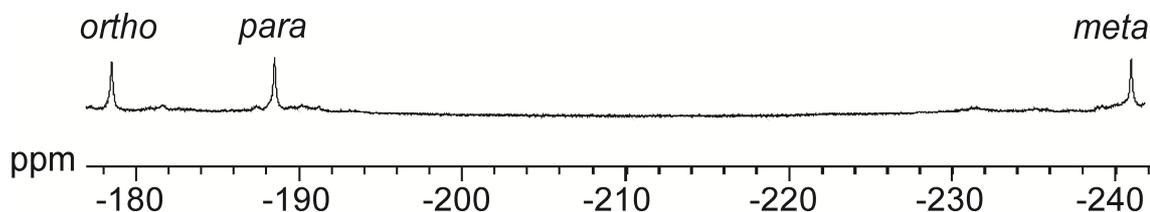


Abb. 3-53: $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR Spektrum von $\text{Na}[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]$, Messung in CD_3CN .

Vergleichend mit $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ (-269,6 ppm), $[\text{B}_{12}\text{HF}_{11}]^{2-}$ (-260 ppm) ^[181], $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{F}]^{2-}$ (-209,3 ppm) ^[182] und $[\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{NMe}_3]^-$ (-259,3; -262,7 und -262,9 ppm) ^[183] zeigen die *ortho*- und *para*-Fluoratome in $[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]^-$ mit -178,5 und -188,5 ppm eine starke Tieffeldverschiebung. Das *meta*-Fluoratom ist mit -241,0 ppm im typischen Bereich für fluorierte $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Derivate. Eine Übersicht der experimentellen und der berechneten ^{11}B - und ^{19}F -NMR Werte ist in der Tab. 3-28 vergleichend mit dem Edukte $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ zusammengestellt.

Tab. 3-28: Experimentelle (in CD₃CN) und berechnete^[34] NMR-Daten von *closo*-[B₂₁H₁₈]⁻ und *closo*-[B₂₁F₁₈]⁻ (in Klammern: GIAO//B3LYP/6-311g(d), referenziert auf BF₃·OEt₂ (δ(¹¹B) = 0 ppm); δ(¹¹B) = 101.63 - σ(¹¹B), (δ(¹⁹F) = -152.8 ppm), δ(¹⁹F) = 184.02 - σ(¹⁹F) und Me₄Si δ(¹H) = 0 ppm), δ(¹H) = 31.97 - σ(¹H)).

Zuordnung	<i>closo</i> -[B ₂₁ H ₁₈] ⁻			<i>closo</i> -[B ₂₁ F ₁₈] ⁻		
	δ(¹¹ B) [ppm]	¹ J(¹ H, ¹¹ B) [Hz]	δ(¹ H) [ppm]	δ(¹¹ B) [ppm]	¹ J(¹ F, ¹¹ B) [Hz]	δ(¹⁹ F) [ppm]
<i>ortho</i> , 6	4,7 (5,0)	169 (164)	3,92 (4,22)	8,5 (8,0)	51	-178,5 (-163,4)
<i>para</i> , 6	1,9 (1,6)	146 (142)	2,88 (3,37)	2,9 (1,0)	56	-188,5 (-179,4)
<i>meta</i> , 6	-18,4 (-19,9)	147 (141)	1,07 (1,49)	-16,5 (-18,4)	60	-241,0 (-236,3)
<i>ipso</i> , 3	-20,6 (-22,3)	-	-	-56,7 (-57,4)	-	-

Die ¹¹B-NMR-Spektren des Eduktes und Produktes sind vergleichend in einer Strichpräsentation in Abb. 3-54 gezeigt.

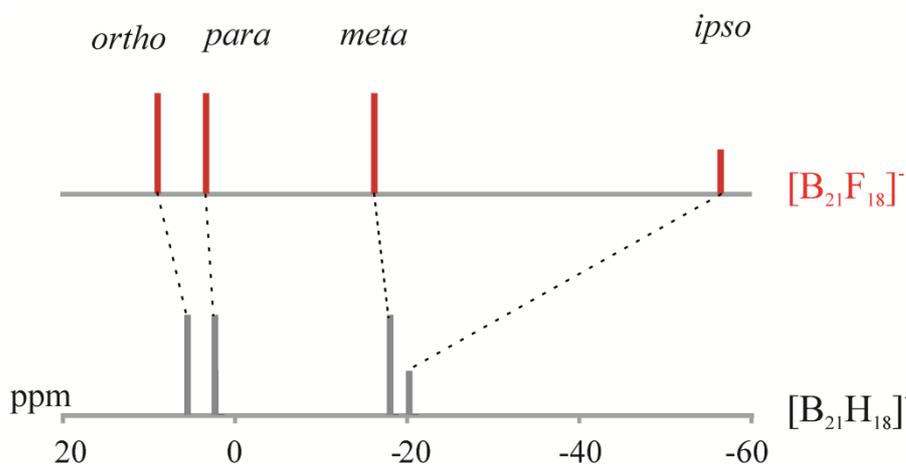


Abb. 3-54: Strichpräsentation der ¹¹B-NMR-Spektren von [B₂₁F₁₈]⁻ und [B₂₁H₁₈]⁻.

Ebenso wie bei der unsubstituierten Verbindung wird für die perfluorierte Verbindung ein Aufspaltungsmuster von 6:6:6:3 erhalten. Vor allem die *ipso*-Boratome zeigen eine starke Verschiebung, da diese vergleichend zu der unsubstituierten Verbindung eine wesentlich höhere Ladungsdichte aufweisen.

Aufgrund der vorliegenden starken B-F Bindungen erscheint die Instabilität von [B₂₁F₁₈]⁻ zunächst unerwartet. Es könnten sterische Gründe dafür verantwortlich sein: Die beiden Fluoratome 7 und 7' (*ortho, ortho'*) zeigen in der berechneten Struktur von [B₂₁F₁₈]⁻ einen kurzen Abstand von 2,41 Å. Die daraus resultierende Abstoßung der Fluoratome führt zu einer Verdrehung der beiden Ikosaederhälften (Diederwinkel: 12,7°, Tab. 3-29). Zudem liegt eine relativ hohe positive Partialladung an den Boratomen vor, so dass seine Hydrolyse begünstigt wird.

Theoretische Rechnungen (B3LYP/6-311G(d))^[34] zeigen, dass bei den monosubstituierten Derivaten das *ortho*-Isomer ([7-F-B₂₁H₁₇]⁻) eine etwas höhere Stabilität als das *para*-Isomer ([1-F-B₂₁H₁₇]⁻) und das *meta*-Isomer [4-F-B₂₁H₁₇]⁻ aufweist (Tab. 3-29).

Die experimentellen Arbeiten zeigen, dass weder das *para*- noch das *meta*-Isomer NMR-spektroskopisch bei der Reaktion von $[B_{21}H_{18}]^-$ mit *a*HF nachgewiesen werden konnten.

Bei den in *ortho*-Position disubstituierten Verbindungen ist $[7,8'-F_2-B_{21}H_{16}]^-$ etwas stabiler als $[7,8-F_2-B_{21}H_{16}]^-$. Eine relativ hohe Instabilität der Verbindung $[7,7'-F_2-B_{21}H_{16}]^-$ ist durch den kurzen Abstand (2,38 Å) zwischen den Fluoratomen bedingt (Tab. 3-29). Es konnten nur $[7,8'-F_2-B_{21}H_{16}]^-$ und $[7,8-F_2-B_{21}H_{16}]^-$ in den Reaktionsprodukten gefunden werden, wobei $[7,8'-F_2-B_{21}H_{16}]^-$ immer in höheren Ausbeuten vorlag.

Bei den trisubstituierten Verbindungen ist, Berechnungen zufolge, das asymmetrische Isomer $[7,8,9'-F_3-B_{21}H_{15}]^-$ etwas stabiler als $[7,8,9-F_3-B_{21}H_{15}]^-$. Das Isomer $[7,8,7'-F_3-B_{21}H_{15}]^-$, welches durch die kurzen Fluor-Fluor-Abstände deutlich instabiler ist, konnte experimentell nicht nachgewiesen werden.

Tab. 3-29: Diederwinkel (X7B7-B7'X7', X8B8-B8'X8' und X9B9-B9'X9' mit X = H oder F) und Werte der relativen Energien der verschiedenen Isomere (B3LYP/6-311G(d)).^[34]

Verbindung	Symmetrie	Energie (ΔE, kJ/mol)	Diederwinkel (°)
$[B_{21}H_{18}]^-$	D_{3h}	0	0,0
$[7-F-B_{21}H_{17}]^-$	C_s	0	0,0(-1)/0,7(-2)
$[4-F-B_{21}H_{17}]^-$	C_s	5,0	1,0(-2)/0,0(-1)
$[1-F-B_{21}H_{17}]^-$	C_s	0,7	0,0(-1)/0,2(-2)
$[7,8'-F_2-B_{21}H_{16}]^-$	C_s	0	0,4(-2)/0,0(-1)
$[7,8-F_2-B_{21}H_{16}]^-$	C_2	1,6	0,6(-2)/0,0(-1)
$[7,7'-F_2-B_{21}H_{16}]^-$	C_{2v}	12,4	0,0
$[7,8,9'-F_3-B_{21}H_{15}]^-$	C_s	0	1,2(-2)/0,0(-1)
$[7,8,9-F_3-B_{21}H_{15}]^-$	C_{3v}	2,7	0,0
$[7,8,7'-F_3-B_{21}H_{15}]^-$	C_1	12,4	1,2/0,6/0,3
$[B_{21}F_{18}]^-$	D_3	0	12,7
$[B_{21}F_{18}]^-$	D_{3h}	2,0	0

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Fluorierungsreaktionen von $[B_{21}H_{18}]^-$ mit *a*HF bei 100 °C in einer einfachen Art und Weise zu den ersten Derivaten des genannten Anions führen. Es konnten fünf Verbindungen $[7-F-B_{21}H_{17}]^-$, $[7,8'-F_2-B_{21}H_{16}]^-$, $[7,8-F_2-B_{21}H_{16}]^-$, $[7,8,9'-F_3-B_{21}H_{15}]^-$ und $[7,8,9-F_3-B_{21}H_{15}]^-$ sowohl NMR-spektroskopisch als auch massenspektrometrisch nachgewiesen und charakterisiert werden. Die Fluorierung mit F_2 in *a*HF führt zu $[B_{21}F_{18}]^-$. Diese Verbindung erwies sich als instabil und konnte bis jetzt nur NMR-spektroskopisch untersucht und charakterisiert werden.

3.6.2 Versuche zur Synthese von $[\text{R}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]^-$ (R = Cl, Br und I)

Neben der Synthese von fluorierten Derivaten des $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ -Anions sind noch weitere Derivatisierungsreaktionen untersucht worden. So ist es möglich $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ sowohl mit SbCl_5 , SO_2Cl_2 und mit *N*-Chlorsuccinimid teilweise zu chlorieren. Bromierte und iodierterivate konnten ebenfalls durch Reaktionen mit den entsprechenden Succinimiden oder mit ICl erhalten werden.

Die Reaktion von $[\text{HNEt}_3][\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ mit SbCl_5 in Chloroform resultiert je nach Reaktionsdauer und Temperatur in verschiedenen hoch substituierten Boraten, die jedoch noch nicht zu trennen sind. Da viele unterschiedlich Isomere gebildet werden, ist es sehr schwierig die erhalten NMR-Spektren auszuwerten. Beispielhaft wird im Folgenden eine Reaktion, die für 8 Tage bei 100 °C durchgeführt worden ist, diskutiert (Schema 3-7). Reaktionen die bei Raumtemperatur oder unter Eisbadkühlung durchgeführt worden sind, zeigen ebenfalls, dass immer ein Isomerengemisch gebildet wird. Die untenstehende Reaktion ist mit einem großen Überschuss (100 Äquivalente) von SbCl_5 unter anaeroben Bedingungen durchgeführt.



Schema 3-7: Reaktion von $\textit{closo}\text{-}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ mit SbCl_5 .

Da die NMR-Spektren, wie erwähnt, aufgrund der Bildung mehrerer Isomere und verschieden hoch substituierter Borate sehr schwer auszuwerten sind, erfolgte die Charakterisierung und die Reaktionskontrolle hauptsächlich mit massenspektrometrischen Untersuchungsmethoden. Ein solches Massenspektrum der Reaktionslösung ist in Abb. 3-55 gezeigt.

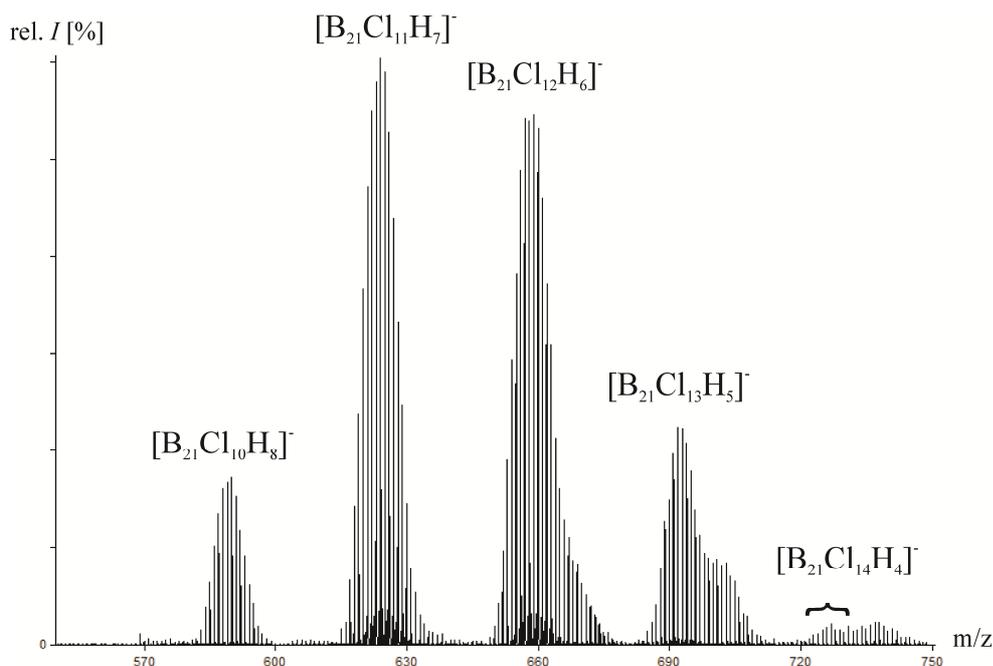
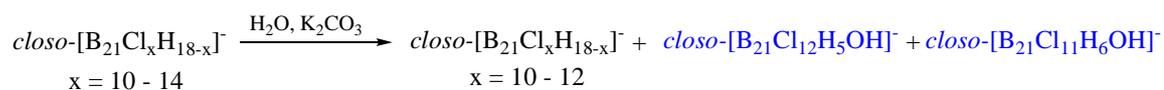


Abb. 3-55: Negativ-Maldi des Reaktionsgemisches von $[B_{21}H_{18}]^-$ und $SbCl_5$ nach achttägigem Erhitzen auf $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Hauptsächlich sind die Borate mit 11 und 12 gebundenen Chloratomen während der Reaktion gebildet worden. Es ist davon auszugehen, dass diese Chloratome aus sterischen Gründen in *meta*- und *para*-Position des Borates gebunden sind. Bei den Boraten mit 13 oder 14 substituierten Boratomen sind dementsprechend 1 bzw. 2 Chloratome in *ortho*-Positionen substituiert, was diese wahrscheinlich instabiler macht. Dieses kann durch eine wässrige basische (K_2CO_3) Aufarbeitung deutlich gemacht werden (Schema 3-8).



Schema 3-8: Aufarbeitung des Reaktionsgemisches von $[B_{21}H_{18}]^-$ mit $SbCl_5$, K_2CO_3 und H_2O .

Bei einer wässrigen, basischen Aufarbeitung wird ein Gemisch mit 10 bis 12 chlosubstituierten Boraten erhalten. Die Borate mit 13 bzw. 14 Chloratomen konnten massenspektrometrisch (Abb. 3-56) nicht mehr nachgewiesen werden.

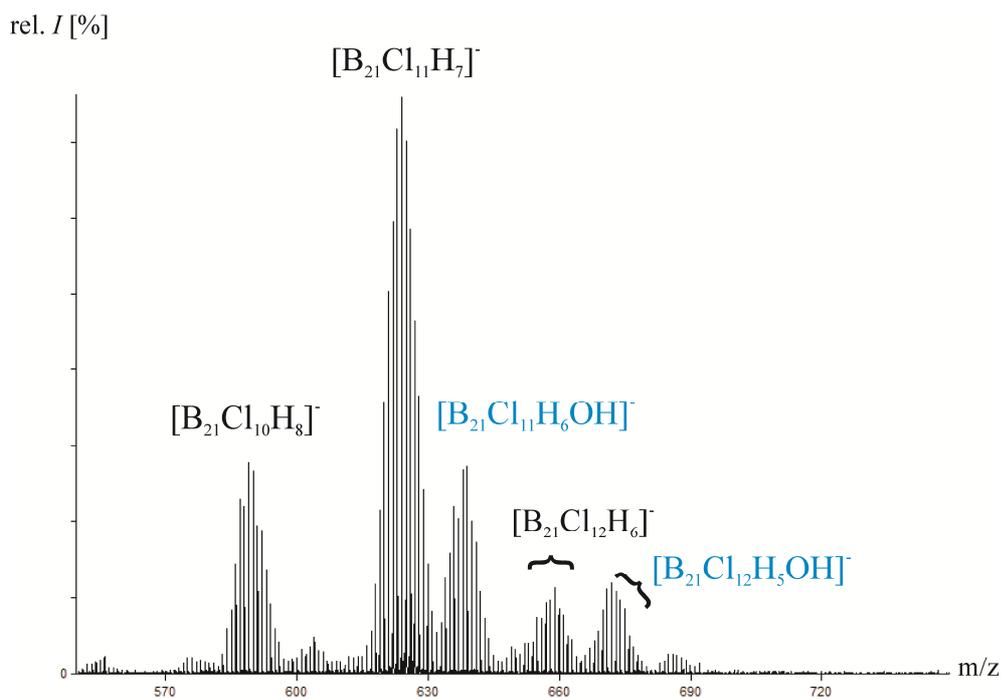


Abb. 3-56: Negativ-Maldi des Reaktionsgemisches von $[B_{21}H_{18}]^-$ mit $SbCl_5$ nach der Aufarbeitung mit K_2CO_3 und H_2O .

Die höchstsubstituierten Borate sind unter diesen Bedingungen nicht mehr stabil. Zusätzlich wird beobachtet, dass bei diesen beiden Boraten ein Chlor gegen eine OH-Gruppe ausgetauscht wird, wie es anhand des abgebildeten Massenspektrums deutlich wird. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt ebenfalls nicht zu einem einheitlichen Produkt.

Die Chlorierungsreaktionen mit SO_2Cl_2 und $NCIS$ sind ebenfalls unselektiv und werden daher nicht näher diskutiert. Da auch Umsetzungen mit $SbCl_5$ bis jetzt nicht erfolgsversprechend sind, wurden „sanftere“ Halogenierungsmethoden verwendet worden. So konnte das $[B_{21}H_{18}]^-$ -Anion durch Reaktionen mit *N*-Brom- und *N*-Iodsuccinimid (Abb. 3-57) halogeniert werden.

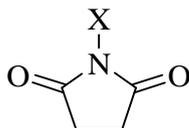


Abb. 3-57: Verwendete Halogensuccinimide zur Halogenierung von $[B_{21}H_{18}]^-$ (X = Br, I).

Neben den Halogensuccinimiden ist auch ICl zur Iodierung verwendet worden, was erste positive Ergebnisse zeigt. Die Tab. 3-30 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Reaktionen mit den entsprechenden Reaktionsparametern.

Tab. 3-30: Reaktionen von $[\text{HNEt}_3][\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ mit verschiedenen Reagenzien in CH_2Cl_2 ; Ausbeuten beziehen sich auf die erhaltenen Massenspektren.

Nr.	Reagenz	Hauptprodukte
1	NBS (20 Äquivalente)	$[\text{Br}_4\text{-B}_{21}\text{H}_{14}]^-$ (ca. 57 %), $[\text{Br}_5\text{-B}_{21}\text{H}_{13}]^-$ (ca. 23 %), $[\text{Br}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ (ca. 20 %)
2	NBS (1,2 Äquivalente)	$[\text{Br-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ (ca. 75 %), $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ (ca. 17 %), $[\text{Br}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$ (ca. 8 %)
3	NIS (4 Äquivalente), HCl (aq)	$[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ (ca. 44 %), $[\text{I-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ (ca. 30 %), $[\text{OH-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ (ca. 16 %), $[\text{Cl-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ (ca. 10 %)
4	ICl (20 Äquivalente)	$[\text{I}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{14}]^-$ (ca. 78 %), $[\text{I}_4\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ (ca. 14 %), $[\text{I}_2\text{-B}_{21}\text{H}_{16}]^-$ (ca. 8 %)

Die hier aufgeführten Reaktionen sind hauptsächlich Vorversuche um eine Reaktivität des *closo*-Borats abzuschätzen. Die Charakterisierung erfolgte größtenteils durch Zuhilfenahme von Massenspektren. Die Reaktion von $[\text{HNEt}_3][\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ (Nr. 1) mit einem großen Überschuss an NBS resultiert in einem Produktgemisch aus $[\text{Br}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$, $[\text{Br}_4\text{-B}_{21}\text{H}_{14}]^-$ und $[\text{Br}_5\text{-B}_{21}\text{H}_{13}]^-$, wobei das tetrasubstituierte Derivat den größten Anteil ausmacht (Abb. 3-58).

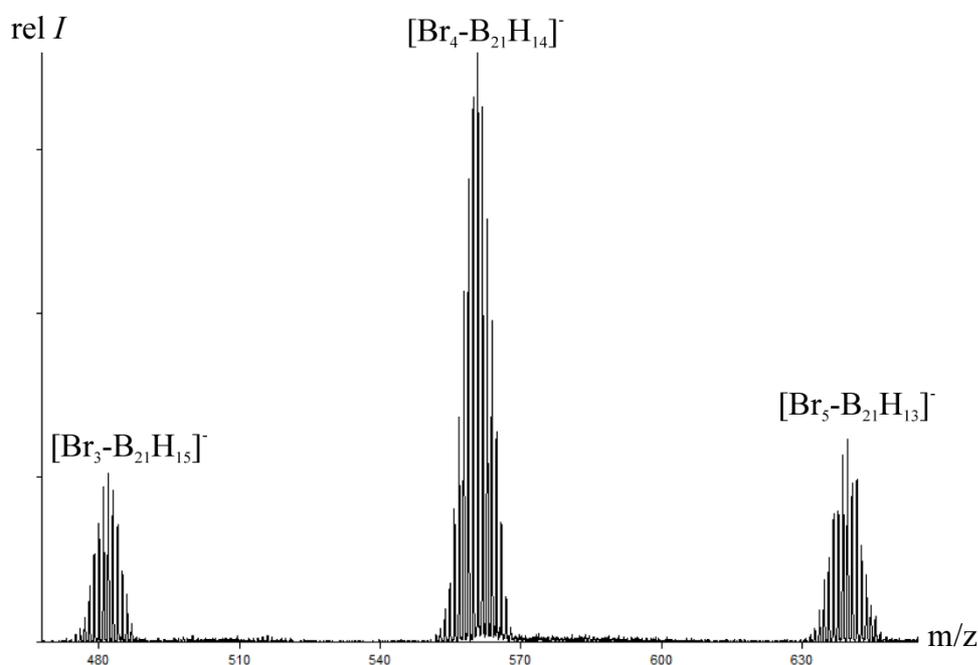
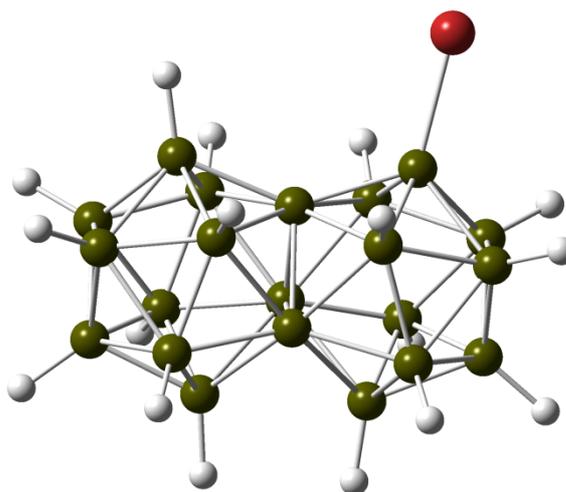


Abb. 3-58: Negativ-Maldi des Reaktionsgemisches von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ mit NBS in CH_2Cl_2 .

Das Edukt konnte weder massenspektrometrisch noch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Da mehrere verschiedene Isomere bei dieser Reaktion gebildet werden, war eine Auswertung der erhaltenen NMR-Spektren nicht möglich. Bei Verwendung eines leichten Überschusses (1,2 Äquivalente) an NBS wird hauptsächlich das monosubstituierte Derivat $[\text{4-Br-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ gebildet. Hier konnte, auf Basis der NMR-Spektren, die Position des Bromatoms ermittelt. In Abb. 3-59 ist die berechnete Struktur gezeigt.

Abb. 3-59: Molekülstruktur (berechnet) von $[4\text{-Br-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$.

In Tab. 3-31 sind die berechneten und experimentell ermittelten NMR-Daten für die möglichen monosubstituierten Derivate aufgeführt

Tab. 3-31: Berechnete und experimentelle NMR-Daten für $[X\text{-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ mit $X = \text{Br, I}$.

Verbindung	Energie (ΔE , kJ/mol)	δ [ppm] theor. ^[a] für B-X ^[b]	δ [ppm] exp. für B-X
$[o\text{-Br-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$	35,05	20,1	-
$[m\text{-Br-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$	2,27	-12,4	-14,8
$[p\text{-Br-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$	0	9,6	-

[a] B3lyp/6-311g, referenziert auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 0$ ppm) $\delta(^{11}\text{B}) = 101.63 - \sigma(^{11}\text{B})$; [b] $X = \text{Br, I}$

Des Weiteren konnten iodierte Derivate des $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ -Anions erhalten werden. So wird bei der Reaktion von $[\text{HNEt}_3][\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ mit NIS (4 Äquivalente) neben der Ausgangsverbindung das monosubstituierte Derivat erhalten werden. Es werden aber auch Nebenprodukte (Abb. 3-60), wie $[\text{OH-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ und $[\text{Cl-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ gebildet, so dass diese Synthese noch optimiert werden sollte.

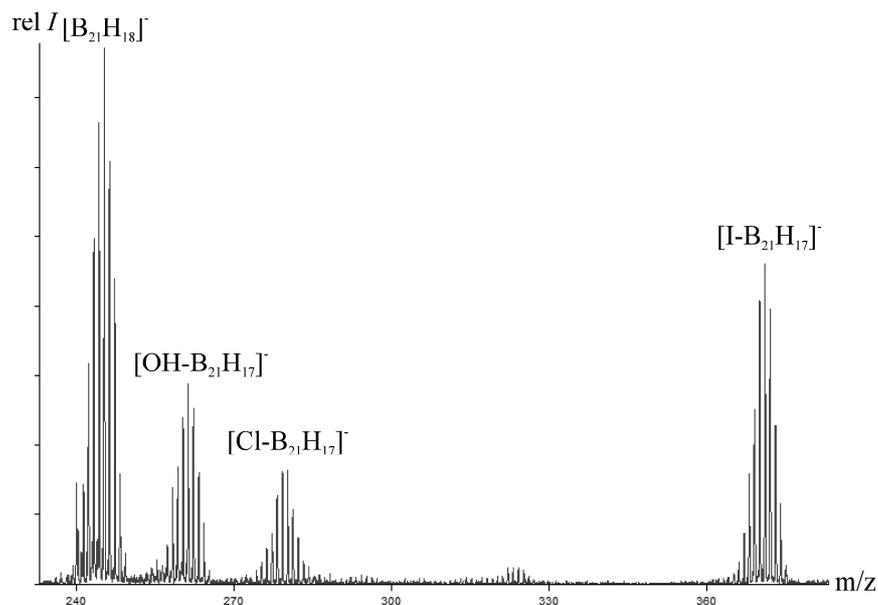


Abb. 3-60: Negativ-Maldi nach Behandlung des Reaktionsgemisches von $[B_{21}H_{18}]^-$ mit NIS in CH_2Cl_2 mit HCl (konz).

Das NIS scheint weniger reaktiv als NBS zu sein. Trotz vierfachen Überschusses der Iodierungsreagenz haben noch große Teile des Eduktes nicht reagiert. Die Nebenprodukte $[OH-B_{21}H_{17}]^-$ und $[Cl-B_{21}H_{17}]^-$ werden wahrscheinlich durch den Zusatz der konzentrierten Salzsäure während der Aufarbeitung gebildet. Auch hier war eine NMR-spektroskopische Analyse nicht möglich, da das oben abgebildete Reaktionsgemisch erhalten wurde.

Versuche einer Iodierung mit ICl (Reaktion Nr. 4) sind zunächst mit einem großen Überschuss (20 Äquivalente) der Iodierungsreagenz durchgeführt worden um den maximalen Iodierungsgrad zu ermitteln. Wie der Abb. 3-61 entnommen werden kann, konnten mit dieser Methode max. vier Wasserstoffatome gegen Iodatome ausgetauscht werden.

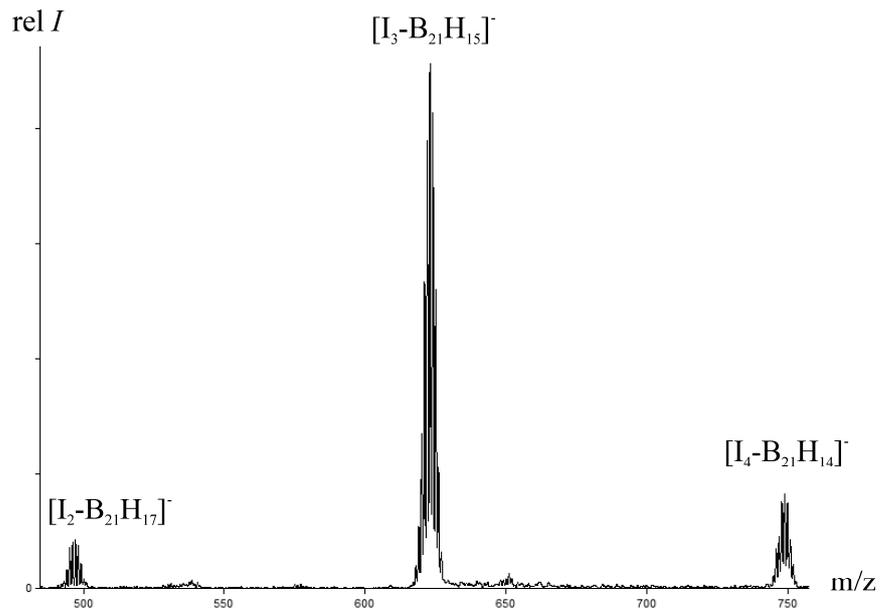


Abb. 3-61: Negativ-Maldi des Reaktionsgemisches von $[B_{21}H_{18}]^-$ mit ICl in CH_2Cl_2 .

Die vorgestellten Reaktionen sind nur Vorversuche und die Produkte konnten bis jetzt nicht vollständig charakterisiert werden. Erste Möglichkeiten zur Halogenisierung von $[B_{21}H_{18}]^-$ sind aber aufgezeigt worden. Dennoch müssen die Synthesemethoden noch optimiert und die Charakterisierung vervollständigt werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, sowohl die Synthese des $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ -Dianions entscheidend zu verbessern und die erste Kristallstrukturanalyse durchzuführen, als auch die „protonierten“ *closo*-Borat-Monoanion $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ und $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ erfolgreich darzustellen.

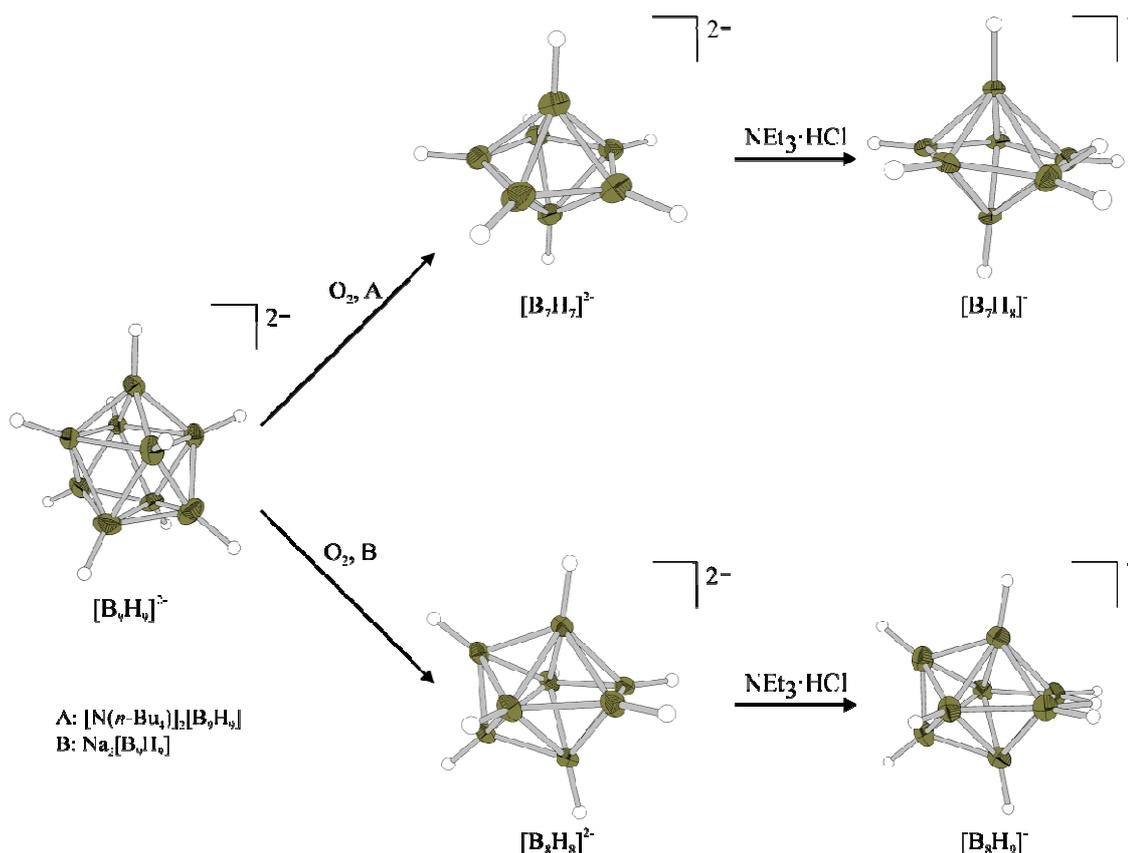


Abb. 4-1: Synthese der Monoanionen $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ und $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ (Schwingungsellipsoiden jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Kristallstrukturbestimmung von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ schließt die Lücke in der Serie von $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$). Die protonierten Formen $[\text{B}_n\text{H}_{n+1}]^-$ ($n = 6 - 12$) waren bisher selten untersucht, so konnten nur die Strukturen von $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$ und $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ kristallographisch bestimmt werden. Es ist gelungen, die in Abb. 4-1 gezeigten protonierten *closo*-Borate $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ und $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ zu erhalten und vollständig zu charakterisieren.

Des Weiteren konnten erste halogenierte Derivate des $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ -Anions durch Reaktionen mit verschiedenen Reagenzien dargestellt werden. Insbesondere

Fluorierungsreaktionen mit $a\text{HF}$ führten zu gut untersuchten mono-, di- und trisubstituierten Derivaten (Abb. 4-2).

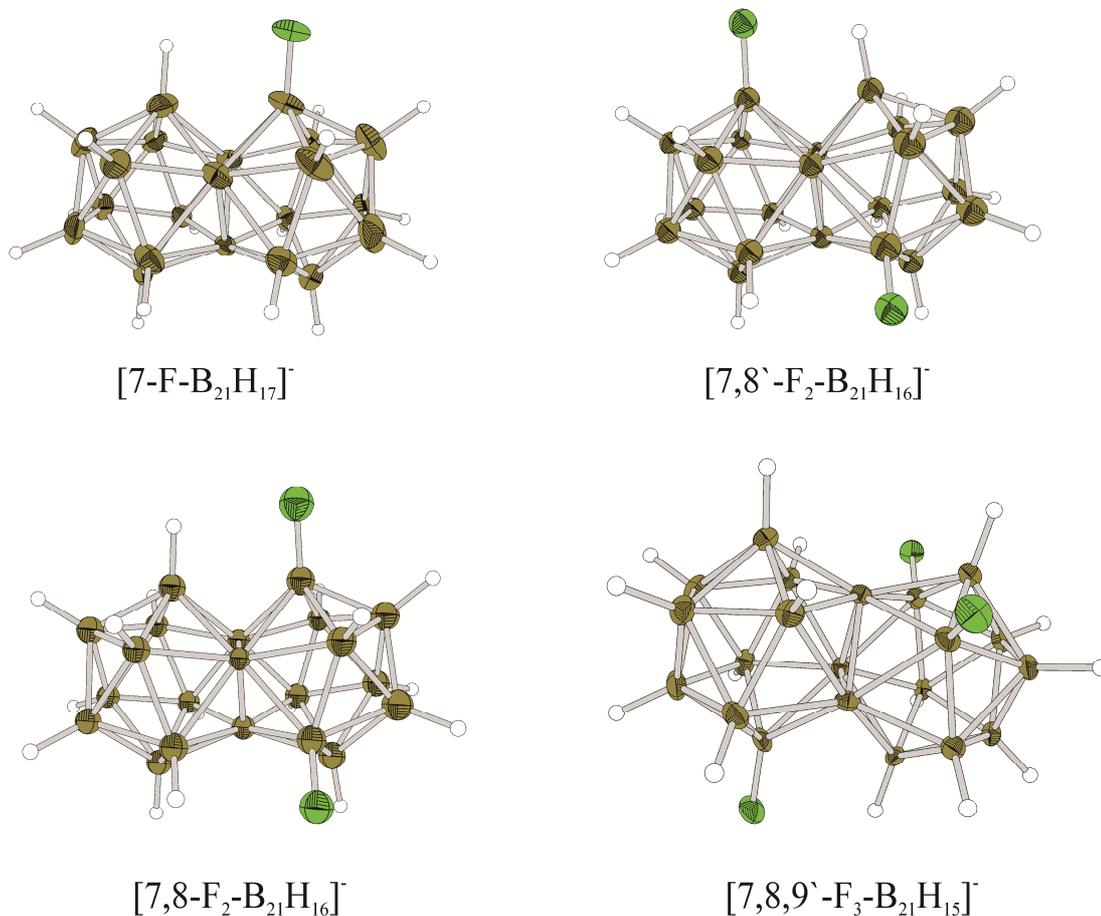


Abb. 4-2: Strukturen der fluorierten Anionen in $\text{Cs}[\text{F}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; nur die am stärksten besetzten Fluoratomare sind gezeigt).

$[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ konnte aber auch mit SbCl_5 , NBS, NIS und ICl zu den entsprechenden halogenierten Anionen derivatisiert werden (Tab. 4-1).

Tab. 4-1: Reaktionen von $[\text{HNEt}_3][\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ mit verschiedenen Reagenzien in CHCl_3 oder CH_2Cl_2 .

Reagenz	Hauptprodukte
SbCl_5 (100 Äquivalente)	$[\text{Cl}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]^-$ ($x = 10 - 14$)
NBS (20 Äquivalente)	$[\text{Br}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]^-$ ($x = 3 - 5$)
NBS (1,2 Äquivalente)	$[4\text{-Br-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$ (ca. 75 %)
NIS (4 Äquivalente)	$[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$, $[\text{I-B}_{21}\text{H}_{17}]^-$
ICl (20 Äquivalente)	$[\text{I}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]^-$ (ca. 78 %)

Neben der Derivatisierung des $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ -Borats wurden auch verschiedene Reaktionen mit den *closo*-Boraten $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$, $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ und $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ durchgeführt, die in unbekanntem Verbindungen resultierten:

So konnte durch Insertion eines Carbens in das $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ -Borat mit CHCl_3 und DBU die beiden Verbindungen 3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6 und $[\text{3-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ in einer ersten einfachen Synthese für Monocarborate mit der Grundstruktur $\{\text{CB}_6\}$ synthetisiert werden. Darüber hinaus konnte $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ mit HCl (g) zu $[\textit{arachno-B}_9\text{H}_{12-4,8}\text{-Cl}_2]^-$ und $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ mit einer wässrigen KCN-Lösung zu $[\textit{7-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ geöffnet werden.

Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ unter idealen Bedingungen zu $[\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ protoniert werden kann, um die fehlende Verbindung in der Serie $[\text{B}_n\text{H}_{n+1}]^-$ ($n = 6 - 10$) zu erhalten und zu untersuchen. Weiterhin sollte die Derivatchemie von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ ausgebaut werden und diese Derivate auf die Wirksamkeit als HIV-Proteaseinhibitoren untersucht werden.

5. Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Viele Umsetzungen und Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden unter Anwendung der gängigen Schlenktechnik durchgeführt, wobei entweder Argon 5.0 oder Stickstoff 5.0 als Schutzgas diente, um den Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zu gewährleisten. Die eingesetzten Glasgeräte wurden vor ihrer Benutzung im Hochvakuum ausgeheizt und mit dem jeweiligen Schutzgas gespült. Flüssige Substanzen wurden mit Einwegspritzen, Teflonkanülen durch ein Septum oder durch Kondensation transferiert. Bei luftempfindlichen Reaktionen wurden die Feststoffe in einer Glovebox unter Argon 5.0 eingewogen und abgefüllt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor ihrer Benutzung mit den üblichen Methoden getrocknet und über Molekularsieb (3 oder 4 Å) gelagert.

Wasserfreie HF und Fluor waren Geschenke der Solvay AG (Hannover, Deutschland) und wurden eingesetzt wie erhalten. Beim Umgang mit Fluorwasserstoff sind besondere Vorsichtsmaßnahmen zu beachten. Der direkte Hautkontakt und das Einatmen sind unbedingt zu verhindern, da es ansonsten zu Reizungen, Verätzungen und Lungenödemen führen kann. Die Reaktionen wurden in einem Abzug mit der üblichen Sicherheitsausrüstung durchgeführt.

Alle verwendeten Chemikalien wurden über den Chemikalienhandel bezogen bzw. nach den angegebenen Vorschriften synthetisiert.

5.2 Verwendete Analysemethoden und Geräte sowie theoretische Rechnungen

DFT Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen wurden zur Unterstützung der experimentellen Ergebnisse durchgeführt. DFT Rechnungen^[184] wurden mit der B3LYP-Methode^[185-187] und mit dem jeweiligen Basissatz, der in der vorliegenden Arbeit genannt wurde, die in Gaussian03^[34] implementiert sind, durchgeführt. Das Berechnen der

Abschirmungskonstanten (GIAO)^[188-192] und der Kopplungskonstanten^[193-195] erfolgte mit der hier aufgeführten Literatur.

NMR-Spektroskopie

Es wurden die Geräte Bruker ARX 400 (400.13 MHz, 376.50 MHz, 161.97 MHz und 128.38 MHz für ¹H, ¹⁹F, ³¹P und ¹¹B) und Bruker ARX III 600 (600.13 MHz, 192.55 MHz 150.91 MHz für ¹H, ¹¹B, ¹³C) für die Aufnahmen der NMR-Spektren verwendet. Als externe Standards dienten Me₄Si ($\delta(^1\text{H}) = 0$ ppm), CFCl₃ ($\delta(^{19}\text{F}) = 0$ ppm), 85 % H₃PO₄ ($\delta(^{31}\text{P}) = 0$ ppm) und BF₃·OEt₂ ($\delta(^{11}\text{B}) = 0$ ppm).

Massenspektrometrie

Für die Aufnahmen der Negativionen-MALDI-MS-Spektren wurde die Probe in Acetonitril (1mg/mL) gelöst. Die Messung erfolgte mit dem Gerät Shimadzu Biotech Axima Performance (Beschleunigungsspannung von 36 kV, Stickstofflaser) und eine 1,8,9-Anthracentriol Matrix wurde verwendet.

Kristallstrukturanalysen

Zur Durchführung der Strukturuntersuchung durch Röntgenstrahlbeugung wurden geeignete Kristalle an einem Goniometerkopf befestigt. Die Datensammlung erfolgte mit einem Gemini E Ultra Diffraktometer mit einer 2K×2K EOS CCD Kamera, Vierkreisgoniometer mit kappa-Geometrie, sealed-tube Enhanced (Mo) und Enhanced Ultra (Cu) Strahlungsquellen und Oxford Instruments Cryojet der Firma Oxford Diffraction mit einem CrysAlisPro Graphical User Interface.^[196] Für die Messungen wurde eine Mo bzw. eine Cu Strahlungsquelle benutzt. Die Bestimmung der Elementarzelle, der Orientierungsmatrix, die Datenreduktion und Absorptionskorrektur erfolgten mit dem CrysAlisPro 171.33.49-Softwarepaket.^[196] Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst^[122,197] und auf F^2 basierend verfeinert.^[123,197] Die Abbildungen wurden mit dem in^[198] beschriebenem Programm angefertigt.

5.3 Arbeitsvorschriften

5.3.1 Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ ^[55], $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_6\text{H}_6]$ ^[8,51,54], $\text{Cs}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ ^[9], $\text{Cs}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ ^[10], $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ^[56], $\text{K}_2[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]$ ^[58], $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ^[59], $[\text{PNP}]\text{Cl}$ ^[131], $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{CH}_2]_2\text{Cl}$ ^[199], $[p\text{-Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PPh}_3]_2\text{Br}$ ^[200], $[\text{HNEt}_3]_2\text{trans-}[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ ^[201] und $[\text{HNEt}_3]_2\text{fac-}[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ ^[27] wurden entsprechend Literaturvorschriften synthetisiert.

Synthese von $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (optimierte Methode)

$\text{Na}[\text{BH}_4]$ (60 g, 1,59 mol) wurden, in Diglyme (1000 mL) gelöst, in einem 2 Liter-Dreihalskolben (mit Thermometer, Tropftrichter und Schlauchaufsatz) vorgelegt. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (96 mL, 0,79 mol) wurden in Diglyme (150 mL) gelöst und in den Tropftrichter überführt. Unter starkem Rühren wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ über einen Zeitraum von 2 Stunden bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf 100 °C erwärmt, für 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Diglyme im Vakuum bei 40 °C entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Diethylether (850 mL) über Nacht in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Zu der Extraktionslösung wurde Dioxan (450 mL) gegeben, die Lösung 10 Minuten gerührt, der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 69 % (55,33 g); bezogen auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und auf $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8] \cdot 2,5(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$

Charakterisierung

Die erhaltenen Daten waren in Übereinstimmung mit der Literatur.^[55]

Synthese von $\text{M}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ ($\text{M} = [\text{HNPr}_3]^+$ und K^+) (optimierte Methode)

$[\text{HNPr}_3][\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$:

$[\text{HNEt}_3]_2\text{fac-}[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ (3,03 g, 6,91 mmol), $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3$ (7,56 g, 0,10 mol) und $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NEt}_3$ (34,51 g, 0,30 mol) wurden unter einer Argonatmosphäre in einem Kolben mit Rückflusskühler eingewogen. Die gelbe Reaktionslösung wurde 24 Stunden auf 150 °C erwärmt, nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit einem Diethylether/Pentan Gemisch (200/200 mL) versetzt und filtriert. Die im Überschuss eingesetzten Verbindungen

$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ und $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NEt}_3$ konnten durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile des Filtrats wieder gewonnen werden. Das abfiltrierte Rohprodukt wurde in Dichlormethan (200 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde sechsmal mit einem Gemisch aus NPr_3 (10 mL) in H_2O (100 mL) bei einem pH-Wert von ca. 3 (Einstellung des pH-Wertes erfolgte durch HCl (konz.)) extrahiert. Die organische Lösung wurde abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Nach Waschen mit Diethylether (100 mL) wurde $[\text{HNPr}_3][\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ im Vakuum getrocknet.

Ausbeute

Nicht bestimmt, da die Verbindung direkt zu $\text{K}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ umgewandelt wurde

Charakterisierung

Die erhaltenen Daten waren in Übereinstimmung mit der Literatur.^[27]

$\text{K}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$:

$[\text{HNPr}_3][\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ (siehe oben) wurde mit einer Lösung aus KOH (28 g) und H_2O (60 mL) versetzt und die Reaktionslösung wurde im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wurde fünfmal in H_2O (60 mL) aufgenommen und jeweils wieder von allen flüchtigen Bestandteilen im Vakuum befreit. Der Feststoff wurde in H_2O (50 mL) und Diethylether (100 mL) aufgenommen und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Lösung wurde dreimal mit Diethylether (je 100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Lösungen über K_2CO_3 getrocknet. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde der farblose Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 83 % (1,63 g)

Charakterisierung

Die erhaltenen Daten waren in Übereinstimmung mit der Literatur.^[27]

5.3.2 Einzelbeschreibung der Versuche

Synthese von 3-DBU-2-CB₆H₆ und [PPh₄][3-Cl-2-CB₆H₆] (Methode A)

[N(*n*-Bu₄)]₂[B₆H₆] (0,50 g, 0,90 mmol) wurde in einem 250 mL Einhalskolben zunächst mit DBU (2,02 mL, 13,50 mmol) und unter Rühren mit Chloroform (75 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 17 Stunden unter Rückflussbedingungen gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit H₂O (je 75 mL) im Schütteltrichter gewaschen und die abgetrennte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (basisch, Säule: 3 cm breit, 6 cm hoch) von den Verunreinigungen getrennt. Nach Auftragen des Reaktionsgemisches wurde mit weiteren 175 mL Dichlormethan eluiert und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in einer Lösung aus [PPh₄]Cl (0,33 g, 0,90 mmol) und Acetonitril (10 mL) aufgenommen, mit Wasser (80 mL) versetzt und zweimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde für vier Stunden in Diethylether (200 mL) suspendiert. Anschließend wurde [PPh₄][3-Cl-2-CB₆H₆] abfiltriert, das Filtrat, welches 3-DBU-2-CB₆H₆ enthält, zur Trockene eingengt und erneut in Diethylether gelöst. Restliches [PPh₄][3-Cl-2-CB₆H₆] wurde abfiltriert und das Filtrat eingengt. 3-DBU-2-CB₆H₆ wurde mit *n*-Pentan (50 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. [PPh₄][3-Cl-2-CB₆H₆] wurde mit H₂O (50 mL) und ebenfalls mit *n*-Pentan (50 mL) gewaschen und das so erhaltene farblose Salz im Vakuum getrocknet. C₁₀H₂₂B₆N₂ (*M* = 235,26 g·mol⁻¹): ber, C 51,07, H 9,43, N 11,91 %, gef, C 53,87, H 9,72, N 8,26 %, C₂₅H₂₆B₆ClP (*M* = 457,77 g·mol⁻¹): ber, C 65,59, H 5,72 %, gef, C 68,97, H 5,00 %,

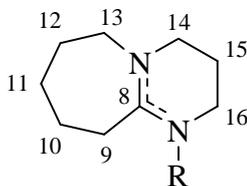
Ausbeute

3-DBU-2-CB₆H₆: 67 % (0,14 g)

[PPh₄][3-Cl-2-CB₆H₆]: 27 % (0,11 g)

NMR

3-DBU-2-CB₆H₆:



¹H{¹¹B}-NMR (CD₃CN, 27 °C, ppm): δ = 5,15 (d, ³J_{HH} = 9,4 Hz H6; 1H, H2); 3,73 (dd, ³J_{HH} = 9,2 Hz H2; 6,1 Hz H5; 1H, H6); 3,64 – 3,52 (m, 6H, H13a/H13b, H14a/H14b, H16a/H16b); 3,33 (dd, ³J_{HH} = 8,8 Hz H4; 6,1 Hz H6; 1H, H5); 3,28 (m, 2H, H12a/H12b); 3,28 (H4; teilweise von DBU-Signalen überlagert); 2,08 (m, 2H, H9a/H9b); 1,97 (m, 2H, H15a/H15b); 1,76 (m, 4H, H10a/H10b, H11a/H11b); -0,17 (s, 2H, H1/H7).

¹¹B-NMR (CD₃CN, 27 °C, ppm): δ = 14,1 (s, 1B, B3); 1,9 (d, ¹J_{BH} = 156 Hz, 1B, B6); -0,4 (d, ¹J_{BH} = 158 Hz, 1B, B5); -1,4 (d, ¹J_{BH} = 156 Hz, 1B, B4); -19,7 (d, ¹J_{BH} = 151 Hz, 2B, B1/B7).

¹³C-NMR (CD₃CN, 27 °C, ppm): δ = 169,3 C3 (s); 78,2 C2 (s); 55,3 C9 (s); 49,9 C8 (s); 47,3 C11 (s); 32,2 C4 (s); 29,4 C5 (s); 27,1 C7 (s); 24,5 C6 (s); 21,3 C10 (s).

NMR

[PPh₄][3-Cl-2-CB₆H₆]:

¹H{¹¹B}-NMR (CD₃CN, 27 °C, ppm): δ = 7,95 (t, ³J_{HH} = 7,3 Hz, 4H, *para*-H); 7,75 (m, 16H, *ortho/meta*-H); 5,00 (d, ³J_{HH} = 9,2 Hz, H6; 1H, H2); 3,63 (dd, ³J_{HH} = 9,3 Hz H2; 6,2 Hz H5; 1H, H6); 3,22 (dd, ³J_{HH} = 8,6 Hz H4; 6,0 Hz H6; 1H, H5); 3,16 (d, ³J_{HH} = 8,6 Hz; 1H, H4); -0,25 (s, H1/H7).

¹¹B-NMR (CD₃CN, 27 °C, ppm): δ = 14,2 (s, 1B, B3); 2,1 (d, ¹J_{BH} = 153 Hz, 1B, B6); 0,0 (d, ¹J_{BH} = 156 Hz, 1B, B5); -1,6 (d, ¹J_{BH} = 152 Hz, 1B, B4); -19,5 (d, ¹J_{BH} = 151 Hz, 2B, B1/B7).

^{13}C -NMR (CD_3CN , 27 °C, ppm): $\delta = 136,4$ (s, 4C, *para*); 135,7 (s, 2C, *ortho*); 135,6 (s, 2C, *ortho*); 131,4 (s, 2C, *meta*); 131,3 (s, 2C, *meta*); 119,4 (s, 4C, P-C); 81,1 (s, 1C, C2).

Synthese von 3-DBU-2- CB_6H_6 (Methode B, anaerobe Durchführung)

$[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_6\text{H}_6]$ (0,50 g, 0,90 mmol) wurden in einem 250 mL Einhalskolben zunächst mit DBU (2,02 mL, 13,50 mmol) und unter Rühren mit Chloroform (75 mL) unter strikt anaeroben Bedingungen versetzt. Die Reaktionslösung wurde 17 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit H_2O (je 75 mL) im Schütteltrichter gewaschen und die abgetrennte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (basisch, Säule: 3 cm breit, 6 cm hoch) von den Verunreinigungen getrennt. Nach Auftragen des Reaktionsgemisches wurde mit weiteren 175 mL Dichlormethan eluiert und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde für vier Stunden in Diethylether (200 mL) suspendiert, Verunreinigungen abfiltriert und anschließend die Lösung eingengt. 3-DBU-2- CB_6H_6 wurde mit *n*-Pentan (50 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 90 % (0,19 g)

NMR

Siehe Methode A

Kristallzüchtung von [DBU-H]Cl und [DBU-H]I

DBU (0,5 mL, 3,28 mmol) wurde unter der Verwendung der üblichen Schlenktechnik in CH_2Cl_2 oder CH_2I_2 (jeweils 5 mL) gelöst. Durch vorsichtiges Auftragen von Et_2O (25 mL) auf die organische Phase konnten nach 5 - 7 Tagen farblose, sehr hygroskopische Kristalle von [DBU-H]Cl oder [DBU-H]I erhalten werden. Auf eine Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie oder auf eine Ausbeutenbestimmung wurde verzichtet, da die Kristallstruktur nur zu Vergleichszwecken gelöst worden ist.

Synthese von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$

$\text{Cs}_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ (0,20 g, 0,55 mmol) wurden in 650 mL einer 1 molaren NaOH-Lösung bei 60 °C gelöst und mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ (0,44 g, 1,13 mmol) in 60 mL H_2O unter Rühren versetzt. Nach 15 Minuten wurde der rote Feststoff abfiltriert, mit H_2O (60 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 100 % (0,42 g)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 7,98\text{-}7,66$ (m, 40 H, $2[\text{PPh}_4]^+$), 2,25 (s, 8 H, $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$).

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = -5,0$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 127$ Hz, 8 B).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 23,1$ (s, 2 P, $2[\text{PPh}_4]^+$).

Synthese von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$

$\text{Cs}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ (0,20 g, 0,54 mmol) wurden in 180 mL einer 1 molaren NaOH-Lösung gelöst und mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ (0,42 g, 1,17 mmol) in 60 mL H_2O unter Rühren versetzt. Nach 15 Minuten wurde der orange Feststoff abfiltriert, mit H_2O (60 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 100 % (0,43 g)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 7,99\text{-}7,65$ (m, 40 H, $2[\text{PPh}_4]^+$), 2,95 (s, 3 H, $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$), 0,67 (s, 6 H, $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$).

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = -2,8$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 135$ Hz, 3 B), $-20,4$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 118$ Hz, 6 B).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 23,1$ (s, 2 P, $2[\text{PPh}_4]^+$).

Synthese von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$

$\text{Cs}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ (3,45 g, 9,27 mmol) wurde in 1,6 M NaOH-Lösung (700 mL) bei 60°C gelöst. $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]\text{HSO}_4$ (13,50 g, 39,76 mmol) in 1,6 M NaOH-Lösung (120 mL) wurde unter Rühren hinzugefügt, der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen (3 mal 100 mL) und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 100 % (5,48 g)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 3,46$ (m, 16 H, $\text{NCH}_2\text{-R}$), 3,07 (s, 3 H, $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$), 1,81 (m, 16 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-R}$), 1,48 (m, 16 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,00 (t, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0,83 (s, 6 H, $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$).

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = -2,6$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 139$ Hz, 3 B), -20,1 (d, $^1J_{\text{BH}} = 121$ Hz, 6 B).

Synthese von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$

$\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (0,14 g, 0,72 mmol) wurde in 60 mL H_2O gelöst und mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ (0,67 g, 1,80 mmol) in 40 mL H_2O unter Rühren versetzt. Nach 15 Minuten wurde der schwach gelbe Feststoff abfiltriert, mit H_2O (60 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 100 % (0,57 g)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 7,98\text{-}7,65$ (m, 40 H, $2[\text{PPh}_4]^+$), 3,24 (s, 2 H, $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$), 0,10 (s, 8 H, $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$).

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = -0,7$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 142$ Hz, 2 B), -29,0 (d, $^1J_{\text{BH}} = 125$ Hz, 8 B).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 23,1$ (s, 2 P, $2[\text{PPh}_4]^+$).

Synthese von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]$

$\text{K}_2[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]$ (0,15 g, 0,72 mmol) wurde in 20 mL H_2O gelöst und mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ (0,67 g, 1,80 mmol) in 40 mL H_2O unter Rühren versetzt. Nach 15 Minuten wurde der gelbe Feststoff abfiltriert, mit H_2O (60 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 100 % (0,58 g)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 7,98\text{-}7,65$ (m, 40 H, $2[\text{PPh}_4]^+$), 1,21 (s, 11 H, $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$)

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = -16,7$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 129$ Hz, 11 B)

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 23,1$ (s, 2 P, $2[\text{PPh}_4]^+$).

Synthese von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$

$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (0,25 g, 1,14 mmol) wurde in 20 mL H_2O gelöst und mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ (0,85 g, 2,27 mmol) in 40 mL H_2O unter Rühren versetzt. Nach 15 Minuten wurde der farblose Feststoff abfiltriert, mit H_2O (100 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 100 % (0,93 g)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 7,98\text{-}7,65$ (m, 40 H, $2[\text{PPh}_4]^+$), 1,11 (s, 12 H, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$)

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = -15,3$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 125$ Hz, 12 B)

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 23,1$ (s, 2 P, $2[\text{PPh}_4]^+$)

Synthese von $[\text{PPh}_4][\text{B}_2\text{O}(\text{MeCO}_2)_5]$

Die Reaktion wurde unter Verwendung der üblichen Schlenktechnik durchgeführt. Die Essigsäure wurde durch 10-stündigen Refluxieren mit Essigsäureanhydrid getrocknet und kurz vor Beginn der Reaktion umkondensiert.

$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ (0,24 g, 0,31 mmol) wurde in Dichlormethan (5 mL) gelöst. CH_3COOH (0,2 mL, 3,33 mmol) wurde tropfenweise bei 0 °C unter Rühren mit einer Spritze zu der Reaktionslösung gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Pentan (Isomerengemisch) mit Hilfe einer Spritze so versetzt, dass sich die beiden Lösungen nicht sofort mischten. Nach 3 Tagen bildeten sich farblose Kristalle von $[\text{PPh}_4][\text{B}_2\text{O}(\text{MeCO}_2)_5]$, welche durch Dekantieren der Lösung abgetrennt wurden.

Ausbeute Nicht bestimmt, da das Produkt nicht weiter verwendet wurde.

^1H -NMR (CD_3CN , 27 °C, ppm): $\delta = 7,99\text{-}7,94$ (m, 4 H, $[\text{PPh}_4]^+$, *para*-H), 7,83-7,71 (m, 16 H, $[\text{PPh}_4]^+$, *ortho*-H und *meta*-H), 1,96 (s, 15 H, $-\text{CH}_3$)

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 0,7$ (s, 2 B)

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 22,9$ (s, 1 P, $1[\text{PPh}_4]^+$)

Synthese von $[\text{PPh}_4][\text{arachno-B}_9\text{H}_{12}\text{-4,8-Cl}_2]$

$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ (0,18 g, 0,23 mmol) wurde unter Verwendung der üblichen Schlenktechnik in Dichlormethan (10 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Chlorwasserstoff, der durch mehrmaligen evakuieren bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ von Sauerstoffresten befreit wurde, wurde in die Reaktionslösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kondensiert. Es wurde ein Druck von 30 mbar eingestellt. Die rot-orange gefärbte Reaktionslösung wurde sofort farblos und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur gebracht. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde für vier Tage unter einer Pentanatmosphäre (50 mL) aufbewahrt. Nach Abdekantieren der Lösung wurden die farblosen Kristalle mit Wasser (2 mal 25 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 83 % (0,10 g)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (CD_3CN , $27\text{ }^\circ\text{C}$, ppm): $\delta = 8,04\text{-}7,65$ (m, 20 H, $[\text{PPh}_4]^+$), 3,05 (s, 2 H, H5/H7), 2,86 (s, 1 H, H6), 2,04 (s, 2 H, H1/H3), 0,82 (s, 1 H, H9), -0,41 (s, 3 H, H2/H4/H8)

^{11}B -NMR (CD_3CN , $27\text{ }^\circ\text{C}$, ppm): $\delta = 2,2$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 149\text{ Hz}$, 2 B, B5/B7), -4,9 (d, $^1J_{\text{BH}} = 153\text{ Hz}$, 1 B, B6), -8,6 (s, 2 B, B4/B8), -10,9 (d, $^1J_{\text{BH}} = 142\text{ Hz}$, 2 B, B1/B3), -31,4 (d, $^1J_{\text{BH}} = 145\text{ Hz}$, 1 B, B9), -49,1 (d, $^1J_{\text{BH}} = 152\text{ Hz}$, 1 B, B2)

^{31}P -NMR (CD_3CN , $27\text{ }^\circ\text{C}$, ppm): $\delta = 23,0$ (s, 1 P, $[\text{PPh}_4]^+$)

Synthese von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ und $[\text{NH}_4]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$

$[\text{PPh}_4][\text{arachno-B}_9\text{H}_{12}\text{-4,8-Cl}_2]$ (0,1 g, 0,19 mmol) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in NH_3 (l) für eine Stunde suspendiert. Beim langsamen Erwärmen entwich NH_3 in den Abzug und die farblose Reaktionslösung begann sich gelb-orange zu färben. Nach waschen mit Diethylether (20 mL) wurde der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute Quantitativ (basierend auf den NMR-Spektren)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , $27\text{ }^\circ\text{C}$, ppm): $\delta = 7,97\text{-}7,93$ (m, 4 H, $[\text{PPh}_4]^+$, *para*-H), 7,80-7,69 (m, 16 H, $[\text{PPh}_4]^+$, *ortho*-H und *meta*-H), 2,81 (s, 3 H, $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$), 2,15 (s, 4 H, $[\text{NH}_4]^+$), 0,53 (s, 6 H, $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$).

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = -2,8$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 135$ Hz, 3 B), $-20,4$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 118$ Hz, 6 B).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 23,1$ (s, 1 P, $[\text{PPh}_4]^+$)

Synthese von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_8\text{H}_9]$

$\text{Cs}_2[\text{B}_8\text{H}_8]^{[9]}$ (1,80 g, 5,00 mmol) wurde in 650 mL H_2O gelöst. $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]\text{Br}$ (4,84 g, 15,00 mmol) wurde in 100 mL H_2O unter Rühren hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde mit 10 ml konz. HCl versetzt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit H_2O (50 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 100 % (1,69 g)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 1,06$ (t, 12 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz), 1,47 (m, 8 H, CH_2CH_3), 1,65 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3,14 (m, 8 H, NCH_2); 3,9 (s (sehr breit), 9 H, $[\text{B}_8\text{H}_9]^{2-}$)

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 9,5$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 156$ Hz, 2 B, B7/B8), $-3,7$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 137$ Hz, 4 B, B1 B2, B4, B6), $-21,6$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 135$ Hz, 2 B, B3, B5)

Synthese von $[\text{PPh}_4][\text{B}_8\text{H}_9]$

$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ (0,42 g, 0,54 mmol) und $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ (0,15 g, 1,08 mmol) wurden unter Verwendung der üblichen Schlenktechnik in Acetonitril (10 mL) gelöst. Nach 15 Minuten Rühren wurde Diethylether (60 mL) mit einer Spritze so zu der Reaktionslösung gegeben, dass sich die beiden Lösungen nicht sofort mischten. Die farblosen Kristalle wurden nach 5 Tagen abgetrennt, im Vakuum über Nacht getrocknet und in Wasser (50 mL) aufgenommen. Die Suspension wurde für 15 Minuten gerührt, filtriert, der Feststoff wurde mit Wasser (25 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 100 % (0,23 g)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 7,98\text{-}7,63$ (m, 20 H, $[\text{PPh}_4]^+$), 3,8 (s, (sehr breit) 9 H, $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$)

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 8,7$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 154$ Hz, 2 B, B7/B8), $-4,0$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 136$ Hz, 4 B, B1/B2/B4/B6), $-21,4$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 134$ Hz 2 B, B3/B5)

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 27 °C, ppm): $\delta = 23,1$ (s, 1 P, $[\text{PPh}_4]^+$),

Wasserstoff-Deuterium-Austausch von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ (*in situ*)

$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ (0,07 g, 0,08 mmol) wurde in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NPr}_3$ (15 mL/ 2 mL) gelöst und eine 0,1 M NaOH-Lösung (15 mL) wurde unter Rühren zugegeben. $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ (0,05 g, 0,15 mmol), in 0,1 M NaOH-Lösung (15 mL) wurde hinzugegeben und nach der Filtration über Celite wurde die wässrige Phase abgetrennt. K_2CO_3 (0,023 g in 5 mL H_2O) wurde hinzugefügt und nach Abtrennen von $\text{K}[\text{BPh}_4]$ wurde die wässrige Lösung von allen flüchtigen Bestandteilen im Vakuum befreit. In D_2O , unter basischen Bedingungen (NaOH), wurde kein Austausch von H zu D beobachtet. Nach einer Neutralisierungsreaktion mit CO_2 (\approx pH 7) wurde ein vollständiger Austausch der Wasserstoff- gegen Deuteriumatome beobachtet.

Synthese von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{CH}_2]\text{fac}-[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$

$\text{K}_2[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ (0,29 g, 0,93 mmol) wurde in H_2O (5 mL) gelöst und unter Rühren mit $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{CH}_2]_2\text{Cl}$ in H_2O (50 mL) versetzt. Der orangene Feststoff wurde nach 10 Minuten abfiltriert, mit H_2O (2 mal 25 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 100 % (0,38 g)

^1H -NMR (CD_3CN , 27 °C, ppm): $\delta = 9,22$ (d, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz), 8,80 (t, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz), 8,29 (t, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz), 7,22 (s, 2 H)

^{11}B -NMR: Die erhaltenen Daten waren in Übereinstimmung mit der Literatur.^[27]

Allgemeines zu den Synthesen von $\text{Cs}[\text{B}_{21}\text{H}_{18-x}\text{F}_x]$ und $\text{Na}[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]$

Die Synthese von $\text{Na}[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]$ wurde in einem PFA-Kolben mit PFA-Ventil durchgeführt (V = 100 mL). Die Aufarbeitung erfolgte mit der üblichen Schlenktechnik. Die Fluorierungsreaktionen bei 100 °C wurden in einem Edelstahlreaktor mit Regulier- und Absperrnadelventil aus Edelstahl (V = 448 mL) durchgeführt.

Cs[B₂₁H_{18-x}F_x]: In einer typischen Reaktionsführung wurde [Et₃NH][B₂₁H₁₈] (0,10 g, 0,29 mmol) in einem Edelstahlreaktor oder in einem PFA-Kolben vorgelegt. 50 mL *a*HF wurden in den Reaktionskolben kondensiert und die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gebracht. Der Stahlreaktor wurde in das vortemperierte Ölbad (100°C) überführt und für die in Tab. 3-22 aufgeführten Reaktionszeiten dort belassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde *a*HF im Vakuum entfernt, der Rückstand in einem Gemisch aus CH₂Cl₂ und H₂O (50 mL/50 mL) aufgenommen und die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit CH₂Cl₂ (50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in CH₃CN (5 mL) und 0,5 molarer NaOH-Lösung (25 mL) aufgenommen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Dieser Vorgang wurde viermal wiederholt. Na[B₂₁H_{18-x}F_x] wurde in 50 mL H₂O aufgenommen, Verunreinigungen abfiltriert und das Filtrat mit CsCl (1,50 g, 8,91 mmol) in H₂O (15 mL) unter Rühren versetzt. Der farblose Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute Siehe Tab. 3-22

Charakterisierung NMR- Daten sind in den Tab. 3-25 und Tab. 3-26 aufgeführt

Na[B₂₁F₁₈]: [Et₃NH][B₂₁H₁₈] (0,50 g, 1,44 mmol) wurde in einem Gemisch aus CH₂Cl₂ (5 mL) und H₂O (5 mL) und NaOH (0,76 g, 19,00 mmol) wurde unter Rühren hinzugefügt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und Na[B₂₁H₁₈] wurde mit Diethylether (100 mL) extrahiert. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und Na[B₂₁H₁₈] wurde in einem PFA-Kolben mit PFA-Hahn im Vakuum getrocknet. 15 mL *a*HF wurden in den Kolben kondensiert und für 5 Tage bei 60°C gerührt. Bei -78°C wurde das entstandene H₂ entfernt und F₂ (38,00 mmol) wurde über einen Zeitraum von 39 Stunden in den Reaktionskolben überführt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde anschließend für 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Das Reaktionsprodukt wurde in Diethylether (50 mL) und NaF (0,40 g, 9,50 mmol) aufgenommen und Verunreinigungen abfiltriert. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Synthese von $[\text{PPh}_4]_2[7\text{-NC-}n\text{-ido-B}_{11}\text{H}_{12}]$

$\text{K}_2[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0,49 g, 2,17 mmol) wurden in H_2O (5 mL) gelöst und KCN (27 g, 0,41 mol) in H_2O (10 mL) wurde unter Rühren zugegeben. Die Suspension wurde für 72 Stunden bei 110 °C refluxiert und anschließend bei 20 °C filtriert. Das Filtrat wurde dreimal mit Acetonitril (je 25 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde erneut in H_2O (15 mL) gelöst und mit $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ (1,87 g, 5,0 mmol) in H_2O (15 mL) unter Rühren versetzt. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit H_2O (2 mal 20 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 67 % (1,20 g)

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (CD_3CN , 27 °C, ppm): $\delta = 7,95$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, 8H: *para*), 7,81 - 7,69 (m, 32H: *ortho/meta*), 1,53 (s, 1 H, H4), 1,16 (s, 2 H, H2/6); 1,05 (s, 2 H, H8/11), 0,68 (s, 2 H, H9/10); 0,59 (s, 1 H, H1); 0,28 (s, 2 H, H3/5); -5,06 (s, 2 H, H12/13)

^{11}B -NMR (CD_3CN , 27 °C, ppm): $\delta = -9,6$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 139$ Hz, 1 B, B4), -13,7 (d, $^1J_{\text{BH}} = 132$ Hz, 2 B, B2/6), -16,9 (d, $^1J_{\text{BH}} = 135$ Hz, 2 B, B8/11), -20,8 (s, 1 B, B7), -24,3 (d, $^1J_{\text{BH}} = 130$ Hz, 2 B, B9/10), -29,7 (d, $^1J_{\text{BH}} = 100$ Hz, 1 B, B1), -30,5 (d, $^1J_{\text{BH}} = 125$ Hz, 2 B, B3/5)

^{31}P -NMR (CD_3CN , 27 °C, ppm): $\delta = 23,0$ (s, 2 P, $[\text{PPh}_4]^+$)

Synthese von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$

$[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_9\text{H}_9]$ (1,50 g, 2,53 mmol) wurden in DME (60 mL) bei 80 °C für 15 Minuten suspendiert. Die noch heiße Suspension wurde filtriert und der Niederschlag wurde mit heißem DME (45 mL) und CH_2Cl_2 (60 mL) gewaschen. Sauerstoff wurde unter Rühren für 30 Minuten in die vereinigten Filtrate geleitet. Die Reaktionslösung wurde mit Tripropylamin (1 mL) und mit 0,7 molarer Kaliumhydroxidlösung (60 mL) versetzt und die organischen Lösemittel wurden im Vakuum entfernt. Zusätzlich wurde 0,3 molare Kaliumhydroxidlösung (100 mL) zugegeben und die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der schwach gelbe Feststoff wurde abfiltriert und $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ (1,42 g, 3,80 mmol) wurde in H_2O (20 mL) zu dem Filtrat gegeben. Die milchige Suspension wurde sofort mit CH_2Cl_2 (3 mal 100 mL) extrahiert und die

vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der gelbe Feststoff mit Aceton (3 mal 40 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 37 % (0,71 g)

¹H{¹¹B}-NMR (CD₂Cl₂, 27 °C, ppm): δ = 7,97 (t, ³J_{HH} = 7,3 Hz, 8 H: *para*), 7,86 - 7,82 (m, 16 H: *meta*), 7,72- 7,68 (m, 16 H: *ortho*), 3,47 (s, 5 H, H_{eq}), -0,95 (s, 2 H, H_{ax})

¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, 27 °C, ppm): δ = 0,7 (d, ¹J_{BH} = 110 Hz, 5 B, B_{eq}), -22,8 (d, ¹J_{BH} = 124 Hz, 2 B, B_{ax})

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 27 °C, ppm): δ = 23,2 (s, 2 P, 2[PPh₄]⁺)

Synthese von [PPh₄][B₇H₈]

[PPh₄]₂[B₇H₇] (0,1 g, 0,14 mmol) und NEt₃·HCl (0,10 g, 0,70 mmol) wurden unter der Verwendung der üblichen Schlenktechnik in CH₃CN (20 mL) gelöst und für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt, weiteres CH₃CN (20 mL) wurde mit einer Spritze zugetropft und das Lösemittel nach 15 Minuten Rühren im Vakuum entfernt. Der erhaltene schwachgelbe Feststoff wurde über Nacht im Vakuum getrocknet und mit H₂O (100 mL) versetzt. Der Feststoff wurde abgetrennt, mit H₂O (50 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 93 % (0,06 g) (Ausbeute basierend auf NMR-Daten: 100 %)

¹H{¹¹B}-NMR (CD₂Cl₂, -40 °C, ppm): δ = 7,94 (t, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 4 H: *para*), 7,79 - 7,75 (m, 8 H: *meta*), 7,64 - 7,61 (m, 8 H: *ortho*), 4,01 (t, ³J_{HH} = 11,0 Hz, 2 H, H_{2/3}), 3,96 (s, 1 H, H₅), 3,87 (s, 2 H, H_{4/6}), 0,90 (t, ³J_{HH} = 16,0 Hz, 1 H, H₈), -0,46 (s, 2 H, H_{1/7})

¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, -40 °C, ppm): δ = 10,8 (d, ¹J_{BH} = 136 Hz, 1 B, B₅), 5,4 (d, ¹J_{BH} = 140 Hz, 2 B, B_{4/6}), -2,7 (d, ¹J_{BH} = 141 Hz, 2 B, B_{2/3}), -14,5 (d, ¹J_{BH} = 142 Hz, 2 B, B_{1/7})

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, -40 °C, ppm): δ = 23,1 (s, 1 P, [PPh₄]⁺)

Synthese von [PNP]₂[B₇H₇]

[PPh₄]₂[B₇H₇] (0,23 g, 0,30 mmol) wurden in CH₂Cl₂ (40 mL) und NEt₃ (1 mL) unter Verwendung der üblichen Schlenktechnik gelöst. Diese Lösung wurde zu einer Lösung aus [PNP]Cl (0,34 g, 0,60 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) und NEt₃ (1 mL) mit Hilfe einer Spritze getropft. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Feststoff wurde in einer Lösung aus K₂CO₃ (1,00 g) in H₂O (100 mL) aufgenommen. Die Suspension wurde für 30 Minuten gerührt und der gelbe Feststoff abgetrennt. Dieser wurde mit H₂O (3 mal 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 95 % (0,35 g)

¹H{¹¹B}-NMR (CD₂Cl₂, 27 °C, ppm): δ = 7,76 - 7,65 (m, 12 H: *para*), 7,54 - 7,51 (m, 48 H: *ortho/meta*), 3,46 (s, 5 H, H_{eq}), -0,97 (s, 2 H, H_{ax})

¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, 27 °C, ppm): δ = 0,6 (d, ¹J_{BH} = 118 Hz, 5 B, B_{eq}), -22,9 (d, ¹J_{BH} = 126 Hz, 2 B, B_{ax})

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 27 °C, ppm): δ = 21,1 (s, 1 P, [PNP]⁺)

Synthese von [PNP][B₇H₈]

[PPh₄]₂[B₇H₇] (0,16 g, 0,14 mmol) und NEt₃·HCl (0,10 g, 0,70 mmol) wurden unter der Verwendung der üblichen Schlenktechnik in CH₃CN (20 mL) gelöst und für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt, weiteres CH₃CN (20 mL) wurde mit einer Spritze zugetropft und das Lösemittel nach 15 Minuten Rühren im Vakuum entfernt. Der erhaltene schwachgelbe Feststoff wurde über Nacht im Vakuum getrocknet und mit H₂O (300 mL) versetzt. Der Feststoff wurde abgetrennt, mit H₂O (2 mal 250 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 93 % (0,08 g) (Ausbeute basierend auf NMR-Daten: 100 %)

^{k1}H{¹¹B}-NMR (CD₂Cl₂, -27 °C, ppm): δ = 7,76 - 7,65 (m, 6 H: *para*), 7,55 - 7,49 (m, 24 H: *ortho/meta*), -0,38 (s, 2 H, H_{1/7}); weitere Peaks konnten nicht gefunden werden, da keine Tieftemperaturmessung durchgeführt worden ist.

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , $-40\text{ }^\circ\text{C}$, ppm): $\delta = -14,4$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 146$ Hz, 2 B, B1/7); weitere Peaks konnten nicht gefunden werden, da keine Tieftemperaturmessung durchgeführt worden ist.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , $-40\text{ }^\circ\text{C}$, ppm): $\delta = 21,0$ (s, 1 P, $[\text{PNP}]^+$)

Kristallzüchtung von Salzen mit dem Anion $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$:

Kristalle von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7] \cdot 1,36\text{CH}_3\text{CN}$ konnten durch Diffusion von Et_2O in eine Lösung aus $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ in CH_3CN nach 4 Tagen erhalten werden.

Kristalle von $[\text{PNP}]_2[\text{B}_7\text{H}_7] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ konnten durch Diffusion von Et_2O in eine Lösung aus $[\text{PNP}]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ in CH_3CN nach 4 Tagen erhalten werden.

$[\textit{p}\text{-Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PPh}_3]\text{Br}_2^{[202]}$ wurde in H_2O gelöst und zu $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ in CH_3CN gegeben. Nach Entfernen von CH_3CN im Vakuum kristallisiert $[\textit{p}\text{-Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PPh}_3][\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{B}_7\text{H}_7]_2 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ aus der wässrigen Lösung bei $5\text{ }^\circ\text{C}$.

Synthese von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

HgSO_4 (0,60 g, 2,0 mmol) wurde in H_2O (50 mL) gelöst und unter Rühren mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2,34 g, 6,0 mmol) in H_2O (25 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 10 Minuten gerührt und dann mit $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]\text{HSO}_4$ in H_2O (25 mL) versetzt. Die wässrige Lösung wurde mit CH_2Cl_2 (3 mal 75 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der schwachgelbe Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 93 % (1,69 g)

Charakterisierung Erfolgte mittels Kristallstrukturanalyse.

5.3.3 Vorversuche

Bei den aufgeführten Reaktionen (Tab. 5-1) handelt es sich größtenteils um Vorversuche, so dass keine Ausbeutenbestimmung und keine vollständige Charakterisierung erfolgten.

Tab. 5-1: Reaktionen von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ und $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ mit verschiedenen Reagenzien.

Nummer	Ausgangsverbindung	Reagenz	Lösemittel	Hauptprodukte
1	$[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	KOH-Lösung	$[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$
2a	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	DBPO ^[a] , DBU	CH_2Cl_2	$[\text{2-Cl-B}_7\text{H}_6]^{2-}$
2b	$[\text{PPh}_4][\text{B}_7\text{H}_8]$	DBPO, DBU	CH_2Cl_2	$[\text{2-Cl-B}_7\text{H}_6]^{2-}$
2c	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	DBPO, DBU	CH_3CN	B_6H_{10}
2d	$[\text{PPh}_4][\text{B}_7\text{H}_8]$	DBPO, DBU	CH_3CN	B_6H_{10}
3	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	$[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	CH_2Cl_2	B_6H_{10}
4a	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	HgBr_2	CH_2Cl_2	B_6H_{10}
4b	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	HgI_2	CH_2Cl_2	B_6H_{10}
5	$[\text{PNP}]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	DBU	CH_2Cl_2	B_6H_{10} , $[\text{2-Cl-B}_7\text{H}_6]^{2-}$, $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$
6	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	NaClO	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$	$[\text{B}_6\text{Cl}_6]^{2-}$
7	$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	PbO_2	$\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$[\text{B}_7\text{H}_8]^-$

[a] Dibenzoilperoxid

Reaktion 1

$[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ (0,1 g, 0,18 mmol) wurde in 0,7 molarer Kaliumhydroxidlösung (50 mL) gelöst und mit einer Lösung aus $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,0 g, 2,47 mmol) in H_2O (100 mL), die mit H_2SO_4 (konz.) angesäuert wurde, bei 0 °C versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 15 Minuten gerührt und daraufhin mit CH_2Cl_2 (3 mal 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt.

Ausbeute Nicht bestimmt

Charakterisierung Die erhaltenen Daten waren in Übereinstimmung mit der Literatur für $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$.^[51]

Reaktionen 2a - 2d

In einer typischen Reaktion wurden 1,0 mmol des *closo*-Borats in CH_2Cl_2 oder CH_3CN (jeweils 5 mL) unter Zuhilfenahme der üblichen Schlenktechnik gelöst und auf 0 °C gekühlt. In kleinen Portionen wurden abwechselnd DBU (Σ 7,80 mmol) und DBPO (Σ 6,00 mmol in CH_2Cl_2 gelöst) mit einer Spritze zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und Et_2O (50 mL) wurden zugegeben. Der Feststoff wurde filtriert im Vakuum entfernt.

Ausbeuten Nicht bestimmt

Charakterisierung Die erhaltenen Daten waren in Übereinstimmung mit der Literatur für B_6H_{10} ^[136] (bei Verwendung von CH_3CN) bzw. für $[\text{2-Cl-B}_7\text{H}_6]^{2-}$ (siehe Tab. 3-11).

Reaktion 3, 4a und 4b

In einer typischen Reaktion wurde $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ (0,08 g, 0,1 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) unter Zuhilfenahme der üblichen Schlenktechnik gelöst und zu der entsprechenden Quecksilberverbindung (0,5 mmol) mit einer Spritze getropft. Der Feststoff wurde nach 15 Minuten abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeuten Nicht bestimmt

Charakterisierung Die erhaltenen Daten waren in Übereinstimmung mit der Literatur für B_6H_{10} .^[136]

Reaktion 5

$[\text{PNP}]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ (0,06 g, 0,05 mmol) wurden in CD_2Cl_2 (0,4 ml) in einem NMR-Röhrchen gelöst und für 12 Stunden auf 35 °C erwärmt.

Ausbeute Nicht bestimmt

Charakterisierung Die erhaltenen Daten waren in Übereinstimmung mit der Literatur für B_6H_{10} ^[136], $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ ^[51] und $[\text{2-Cl-B}_7\text{H}_6]^{2-}$ (siehe Tab. 3-11).

Reaktion 6

Cl_2 wurde in eine Natriumhydroxidlösung (20 g in 60 mL H_2O) für ca. 35 Minuten eingeleitet und auf 0 °C gekühlt. Diese Lösung wurde zu $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ (0,1 g, 0,08 mmol) gegeben. Nach Zugabe von CH_2Cl_2 (10 mL) wurde für 12 Stunden gerührt und die Reaktionslösung wurde mit CH_2Cl_2 (3 mal 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet, und nach der Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Kristalle der Verbindung $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_6\text{Cl}_6]$ konnten durch Diffusion von Et_2O in eine Lösung aus CH_3CN mit $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_6\text{Cl}_6]$ erhalten werden.

Ausbeute Nicht bestimmt

Charakterisierung Die erhaltenen Daten waren in Übereinstimmung mit der Literatur für $[\text{B}_6\text{Cl}_6]^{2-}$ ^[135]

Reaktion 7

[PPh₄]₂[B₇H₇] (0,13 g, 0,16 mmol) wurde in einem Puffersystem aus jeweils 0,25 molaren Lösungen von NaH₂PO₄ (63 mL) und Na₂HPO₄ (10 mL) suspendiert und PbO₂ (0,2 g, 0,84 mmol) wurde bei 0 °C zugegeben. Unter Eisbadkühlung wurde die Suspension 12 Stunden gerührt, der schwachgelbe Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute Nicht bestimmt

Charakterisierung Die erhaltenen Daten waren in Übereinstimmung mit der Literatur für [B₇H₈]⁻ [19]

Reaktion von [HNEt₃][B₂₁H₁₈] mit SbCl₅

[HNEt₃][B₂₁H₁₈] (0,26 g, 0,75 mmol) wurden in CHCl₃ (35 mL) unter der Verwendung der üblichen Schlenktechnik gelöst und SbCl₅ (9,6 mL, 75,0 mmol) wurden unter Verwendung einer Spritze zu der Reaktionslösung getropft. Die Reaktionslösung wurde für acht Tage auf 100 °C erwärmt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in einer K₂CO₃-Lösung (5 g in 40 mL H₂O) aufgenommen und [PPh₄]Cl (0,84 g, 2,25 mmol) in CH₂Cl₂ (40 mL) wurde hinzugefügt. Nach 30 Minuten wurde die organische Lösung abgetrennt, mit Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten (0,65 g).

Ausbeute Nicht bestimmt, da es sich um ein Produktgemisch handelt

Charakterisierung Massenspektrometrischen Untersuchungen zeigten, dass die Borate [B₂₁H_{18-x}Cl_x]⁻ (x = 10 - 12), [B₂₁H₅Cl₁₂OH]⁻ und [B₂₁H₆Cl₁₁OH]⁻ gebildet wurden (Abb. 3-56).

Synthese von [HNEt₃][Br_x-B₂₁H_{18-x}] (x = 0 - 2)

In einer typischen Reaktion wurde [HNEt₃][B₂₁H₁₈] (0,33 g, 0,95 mmol) in Dichlormethan gelöst (8 ml) und zu dieser rührenden Lösung wurde langsam eine Lösung aus NBS (0,20 g, 1,14 mmol) in Dichlormethan (2 ml) hinzugegeben. Diese Lösung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die braun-gelbe Lösung

wurde daraufhin mit verdünnter Salzsäure versetzt und mit Acetonitril extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum. Es wurde ein orange-brauner Rückstand erhalten.

Ausbeute 0,36 g, die prozentuale Ausbeute wurde nicht bestimmt, da es sich um ein Produktgemisch handelt.

Synthese eines Gemisches von $[\text{HNEt}_3][\text{Br}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]$ ($x = 3 - 5$)

In einer typischen Reaktion wurde $[\text{HNEt}_3][\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ (0,11 g, 0,32 mmol) in Dichlormethan (8 ml) gelöst und zu dieser rührenden Lösung wurde langsam eine Lösung aus NBS (ca. 1,14 g, 6,40 mmol) in Dichlormethan (10 ml) hinzugegeben. Diese Lösung wurde für 42 Stunden gerührt. Die braun-gelbe Lösung wurde daraufhin mit verdünnter Salzsäure versetzt, und mit Acetonitril extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Es wurde ein orange-brauner Rückstand erhalten.

Ausbeute Nicht bestimmt, da es sich um ein Vorversuch handelte.

Umsalzung zu $\text{Cs}[\text{B}_{21}\text{H}_{18-x}\text{Br}_x]$

Es wurde $[\text{HNEt}_3][\text{Br}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]$ (2,34 g) in Acetonitril (5 ml) gelöst und in 0,5 M NaOH-Lösung aufgenommen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum über eine Kälte destillation entfernt. $\text{Na}[\text{B}_{21}\text{H}_{18-x}\text{Br}_x]$ wurde daraufhin in 50 ml H_2O aufgenommen, Verunreinigungen wurden abfiltriert und das Filtrat mit CsCl (13,47g, 0,08 mol) in H_2O unter Rühren versetzt und für insgesamt 20 Minuten gerührt. Der farblose Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt. Anschließend wurde der Feststoff in H_2O aufgenommen, mit HCl angesäuert und filtriert. Der Rückstand wurde mit wenig Acetonitril erneut gelöst, über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 78 % (1,83 g)

Synthese von $[\text{HNEt}_3][\text{I-B}_{21}\text{H}_{17}]$ + Nebenprodukte

Es wurde $[\text{HNEt}_3][\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ (0,07 g, 0,18 mmol) in Dichlormethan (3 ml) gelöst und N-Iodsuccinimid (0,17 g, 0,76 mmol) in Dichlormethan (5 ml) wurde zugegeben. Die

Reaktionslösung verfärbte sich von gelb über rot bis nach braun-violett und wurde 5 Tage gerührt. Die Lösung wurde daraufhin mit verdünnter Salzsäure versetzt, und mit Acetonitril extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Na₂SO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Es wurde ein rot-brauner Rückstand erhalten.

Ausbeute Nicht bestimmt, da es sich um ein Vorversuch handelte.

Synthese von [HNEt₃][X-I_x-B₂₁H_{18-x}]

Es wurden [HNEt₃][B₂₁H₁₈] (0,08 g, 0,22 mmol) und *N*-Iodsuccinimid (0,05 g, 0,24 mmol) unter der Verwendung der üblichen Schlenktechnik vorgelegt und mit Dichlormethan (10 ml) versetzt. Zu der rührenden Lösung wurde langsam mit einer Spritze Trifluoressigsäure (0,5 ml) hinzugegeben. Das violett-braune Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, es wurden die gleichen Mengen an NIS und Trifluoressigsäure in das Reaktionsgemisch gegeben und für weitere 4 Tage gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Methansulfonsäure (0,02 ml) versetzt und für weitere 2 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde daraufhin im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und mit KOH, Wasser und Acetonitril zu K[X-I_x-B₂₁H_{18-x}] umgesalzen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute 0,05 g, die prozentuale Ausbeute wurde nicht bestimmt, da es sich um ein Produktgemisch handelt.

Synthese von [HNEt₃][X-I_x-B₂₁H_{18-x}]

Es wurden [HNEt₃][B₂₁H₁₈] (0,31 g, 0,89 mmol) unter der Verwendung der üblichen Schlenktechnik mit Dichlormethan (5 ml) versetzt. Zu dieser Lösung wurde langsam mit einer Spritze ICl (0,1 ml, 1,34 mmol) zugegetropft, dabei färbte sich das Reaktionsgemisch schlagartig violett und eine Gasentwicklung wurde beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden gerührt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Das erhaltene braune Öl wurde in wenig Wasser und Acetonitril aufgenommen und mit Dichlormethan extrahiert. Dabei verfärbte sich die organische Phase stark violett. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet. Es wurde ein orange-braunes Öl erhalten.

Ausbeute 0,29 g, die prozentuale Ausbeute wurde nicht bestimmt, da es sich um ein Produktgemisch handelt.

Synthese von $[\text{HNEt}_3][\text{I}_x\text{-B}_{21}\text{H}_{18-x}]$ ($x = 2 - 4$)

Es wurden $[\text{HNEt}_3][\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ (0,13 g, 0,38 mmol) unter der Verwendung der üblichen Schlenktechnik mit Dichlormethan (5 ml) versetzt. Zu dieser Lösung wurde langsam mit einer Spritze ICl (0,4 ml, 17,80 mmol) zugegetropft, dabei färbte sich das Reaktionsgemisch schlagartig violett und eine Gasentwicklung wurde beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden gerührt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Das erhaltene braune Öl wurde in wenig Wasser und Acetonitril aufgenommen und mit Dichlormethan extrahiert. Dabei verfärbte sich die organische Phase stark violett. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 getrocknet. Es wurde ein orange-braunes Öl erhalten.

Ausbeute Nicht bestimmt, da es sich um ein Vorversuch handelte.

6. Kristallographischer Anhang

Tab. 6-1: Auflistung der gemessenen Kristalle dieser Arbeit.

Experimentnummer	Verbindung
(exp_89)	Cs ₃ [B ₃ H ₈][B ₁₀ H ₁₀]
(exp_97)	Cs ₂ [B ₁₂ H ₁₂]
(exp_110)	Cs[B ₃ H ₈]
(exp_114)	Cs ₂ [B ₉ H ₉]
(exp_121)	Cs ₂ [B ₈ H ₈]
(exp_227)	[N(<i>n</i> -Bu ₄)] ₂ [B ₇ H ₇]
(exp_505)	3-DBU- <i>closo</i> -2-CB ₆ H ₆
(exp_508)	[PPh ₄][3-Cl- <i>closo</i> -2-CB ₆ H ₆]
(exp_653)	[N(<i>n</i> -Bu ₄)] ₂ [Hg(S ₂ O ₃) ₂]
(exp_726)	[PPh ₄] ₂ [B ₇ H ₇]·1.36CH ₃ CN
(exp_741)	[PPh ₄] ₂ [B ₇ H ₇]·CH ₂ Cl ₂
(exp_779)	[<i>p</i> Ph ₃ PC ₆ H ₄ PPh ₃][PPh ₄] ₂ [B ₇ H ₇] ₂ ·6.5H ₂ O
(exp_961)	[PPh ₄] ₂ [B ₉ H ₉]·CH ₂ Cl ₂
(exp_1078)	[Ph ₄ P][B ₇ H ₈]
(exp_1105)	[PPh ₄] ₂ [B ₁₂ H ₁₂]
(exp_1206)	[DBU-H]Cl
(exp_1353)	[PNP][B ₇ H ₈]
(exp_1356)	[PNP] ₂ [B ₇ H ₇]·5CH ₃ CN
(exp_1358)	[PPh ₄] ₂ [B ₆ Cl ₆]
(exp_1369)	[PPh ₄] ₂ [7-NC- <i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₂]
(exp_1402)	[DBU-H]I
(exp_1439)	[N(<i>n</i> -Bu ₄)] ₂ [B ₇ H ₈]
(exp_1604)	[PPh ₄][B ₈ H ₈]·CH ₂ Cl ₂
(exp_1608)	[PPh ₄][B ₈ H ₈]·CH ₂ Cl ₂
(exp_1671)	[BH ₂ (NMe ₃) ₂] ₂ [B ₁₂ H ₁₂]
(exp_1674)	[PPh ₄][B ₈ H ₉]
(exp_1675)	[BH ₂ (NMe ₃) ₂]Cl·H ₂ O
(exp_1681)	[PPh ₄][B ₈ H ₉]
(exp_1682)	[PPh ₄][B ₈ H ₉]
(exp_1755)	Cs[F _{0.19} -B ₂₁ H _{17.81}]
(exp_1757)	Cs[F _{1.09} -B ₂₁ H _{16.91}]
(exp_1772)	Cs[F _{2.75} -B ₂₁ H _{15.25}]
(exp_1774)	Cs[B ₂₁ H ₁₈]
(exp_1780)	Cs[F _{2.55} -B ₂₁ H _{15.45}]
(exp_1792)	Na[F _{2.80} -B ₂₁ H _{15.20}]·3H ₂ O
(exp_1800)	Cs[F _{2.96} -B ₂₁ H _{15.04}]
(exp_1802)	Cs[F ₃ -B ₂₁ H ₁₅]
(exp_1883)	[N(<i>n</i> -Bu ₄)] ₂ [B ₈ H ₉]
(exp_2332)	[PPh ₄][<i>arachno</i> -B ₉ H ₁₂ -4,8-Cl ₂]
(exp_2386)	[Py(CH ₂) ₂][<i>fac</i> -[B ₂₀ H ₁₈]
(exp_2397)	[PPh ₄][B ₂ O(MeCO ₂) ₅]

	Cs₃[B₃H₈][B₁₀H₁₀] (exp_89)	Cs₂[B₁₂H₁₂] (exp_97)
CCDC		
Formel	H _{10,89} B _{7,67} Cs _{1,67} O _{0,78}	H ₁₂ B ₁₂ Cs ₂
Molmasse (g/mol)	327,81	407,64
Temperatur (K)	150(2)	150(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c (Nr, 15)	kubisch, Fm-3 (Nr, 202)
a, b, c (Å)	26,0773(3), 8,82771(8), 26,2004(2)	11,1934(2), 11,1934(2), 11,1934(2)
α (°)	90	90
β (°)	91,8988(9)	90
γ (°)	90	90
Zellvolumen (Å ³)	6028,09(10)	1402,45(5)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	24, 2,167	4, 1,931
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	5,992	5,147
F(000)	3531	728
Kristallgröße (mm)	0,09 x 0,15 x 0,30	0,18 x 0,32 x 0,52
Gemessener θ-Bereich (°)	2,88 - 32,85	3,15 - 32,28
Indexbereich	-39<=h<=38, -13<=k<=13, -39<=l<=39	-16<=h<=16, -16<=k<=11, -16<=l<=16
Reflexe: gemessen/unabhängig	66470 / 10486 [R(int) = 0,0282]	3651 / 237 [R(int) = 0,0307]
Completeness to θ (% , °)	99,9, 30,50	97,6, 30,50
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	10486 / 7 / 325	237 / 0 / 12
Goodness-of-fit on F ²	0,999	1,116
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0186, wR ₂ = 0,0362	R ₁ = 0,0085, wR ₂ = 0,0189
R indices (alle Daten)	R ₁ = 0,0267, wR ₂ = 0,0372	R ₁ = 0,0102, wR ₂ = 0,0195
Extinktionskoeffizient	0,000050(4)	0,00486(15)
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	1,299 und -1,112	0,317 und -0,230

	Cs[B₃H₈] (exp_110)	Cs₂[B₉H₉] (exp_114)
CCDC		
Formel	H ₃ B ₃ Cs	H ₉ B ₉ Cs ₂
Molmasse (g/mol)	173,40	372,18
Temperatur (K)	150(2)	150(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Cmcn (Nr, 63)	tetragonal, P4/nmm (Nr, 129)
a, b, c (Å)	7,3522(3), 8,5751(3), 8,7893(3)	6,4462(2), 6,4462(2), 12,0171(6)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Zellvolumen (Å ³)	554,13(4)	499,36(3)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	4, 2,079	2, 2,475
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	6,500	7,219
F(000)	312	328
Kristallgröße (mm)	0,17 x 0,47 x 0,80	0,06 x 0,09 x 0,28
Gemessener θ-Bereich (°)	3,65 - 32,74	3,39 - 32,75
Indexbereich	-11<=h<=10, -12<=k<=11, -10<=l<=13	-9<=h<=9, -9<=k<=5, -17<=l<=17
Reflexe: gemessen/unabhängig	2652 / 548 [R(int) = 0,0182]	5451 / 563 [R(int) = 0,0137]
Completeness to θ (% , °)	99,8, 30,50	99,8, 30,50
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	548 / 0 / 26	563 / 12 / 28
Goodness-of-fit on F ²	1,146	1,208
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0134, wR ₂ = 0,0334	R ₁ = 0,0113, wR ₂ = 0,0294
R indices (alle Daten)	R ₁ = 0,0138, wR ₂ = 0,0336	R ₁ = 0,0121, wR ₂ = 0,0297
Extinktionskoeffizient	0,0079(6)	0,0011(4)
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,775 und -0,705	0,653 und -0,515

Kristallographischer Anhang

	Cs₂[B₈H₈] (exp_121)	[N(n-Bu₄)₂][B₇H₇] (exp_227)
CCDC		
Formel	H ₈ B ₈ Cs ₂	C ₃₂ H ₇₉ B ₇ N ₂
Molmasse (g/mol)	360,36	567,64
Temperatur (K)	150(2)	110(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073	1,54184
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pnma (Nr, 62)	monoklin, P2 ₁ /n (Nr, 14)
a, b, c (Å)	11,0722(3), 6,43096(19), 3,7047(4)	10,4637(13), 51,163(3), 21,884(3) A
α (°)	90	90
β (°)	90	95,632(10)
γ (°)	90	90
Zellvolumen (Å ³)	975,85(5)	11659(2)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	4, 2,453	12, 0,970
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	7,386	0,367
F(000)	632	3840
Kristallgröße (mm)	0,07 x 0,11 x 0,15	0,04 x 0,05 x 0,46
Gemessener θ-Bereich (°)	3,50 - 32,70	3,29 - 45,04
Indexbereich	-15<=h<=16, -9<=k<=9, -20<=l<=20	-9<=h<=9, -46<=k<=46, -14<=l<=19
Reflexe: gemessen/unabhängig	11309 / 1821 [R(int) = 0,0307]	12984 / 12984 [R(int) = 0,0000]
Completeness to θ (% , °)	99,8, 30,50	97,9, 44,50
Absorptionskorrektur	analytisch	numerisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	1821 / 66 / 83	12984 / 801 / 1109
Goodness-of-fit on F ²	1,095	0,994
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0241, wR ₂ = 0,0527	R ₁ = 0,1074, wR ₂ = 0,2661
R indices (alle Daten)	R ₁ = 0,0295, wR ₂ = 0,0549	R ₁ = 0,1790, wR ₂ = 0,3067
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	1,098 und -0,948	0,378 und -0,303
	3-DBU-closo-2-CB₆H₆ (exp_505)	[PPh₄][3-Cl-closo-2-CB₆H₆] (exp_508)
CCDC		
Formel	C ₁₀ H ₂₂ B ₆ N ₂	C ₂₅ H ₂₆ B ₆ Cl ₁ P ₁
Molmasse (g/mol)	235,16	457,74
Temperatur (K)	150(2)	150(2)
Wellenlänge (Å)	1,54184	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c (Nr, 14)	monoklin, P2 ₁ /n (Nr, 14)
a, b, c (Å)	7,448(3), 19,413(5), 110,07(3), 10,001(2)	7,0070(3), 12,1072(6), 28,5827(14)
α (°)	90	90
β (°)	110,07(3)	93,305(4)
γ (°)	90	90
Zellvolumen (Å ³)	1358,2(7)	2420,8(2)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	1358,2(7)	4, 1,256
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0,444	0,237
F(000)	0,444	952
Kristallgröße (mm)	0,06 x 0,29 x 0,51	0,44 x 0,33 x 0,06
Gemessener θ-Bereich (°)	4,56 - 61,10	3,36 - 27,78
Indexbereich	-8<=h<=8, -20<=k<=21, -10<=l<=11	-8<=h<=9, -15<=k<=11, -21<=l<=37
Reflexe: gemessen/unabhängig	3383 / 2008 [R(int) = 0,0506]	9643 / 5217 [R(int) = 0,0232]
Completeness to θ (% , °)	98,4, 58,90	99,0, 26,40
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Verfeinerungsmethode		0,9767 und 0,8909
Data / Restraints / Parameter	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit on F ²	2008 / 13 / 192	5217 / 0 / 298
Final R indices [I>2σ(I)]	0,878	1,018
R indices (alle Daten)	R ₁ = 0,0607, wR ₂ = 0,1565	R ₁ = 0,0461, wR ₂ = 0,1010
Absolute Strukturparameter	R ₁ = 0,1179, wR ₂ = 0,1866	R ₁ = 0,0641, wR ₂ = 0,1063
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,198 und -0,261	0,513 und -0,277

Kristallographischer Anhang

	[N(<i>n</i>-Bu₄)₂][Hg(S₂O₃)₂] (exp_653)	[PPh₄]₂[B₇H₇]·1,36CH₃CN (exp_726)
CCDC		
Formel	C ₃₂ H ₇₂ HgN ₂ O ₆ S ₄	C _{50,73} H _{51,09} B ₇ N _{1,37} P ₂
Molmasse (g/mol)	909,75	817,44
Temperatur (K)	150(2)	150(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073	1,54184
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, I2/a, Nr, 15	triklin, P-1 (Nr, 2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	17,9624(6), 13,2250(2), 18,3415(16)	11,5410(5), 12,8777(6), 16,0317(4)
<i>α</i> (°)	90	84,993(3)
<i>β</i> (°)	101,878(5)	73,140(3)
<i>γ</i> (°)	90	87,575(4)
Zellvolumen (Å ³)	4263,8(4)	2271,18(15)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	4, 1,417	2, 1,195
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	3,844	1,134
F(000)	1880	860
Kristallgröße (mm)	0,6 x 0,5 x 0,4	0,11 x 0,16 x 0,16
Gemessener <i>θ</i> -Bereich (°)	3,15 - 28,68	3,45 - 61,12
Indexbereich	-23<= <i>h</i> <=24, -17<= <i>k</i> <=17, -23<= <i>l</i> <=24	-11<= <i>h</i> <=13, -14<= <i>k</i> <=14, -12<= <i>l</i> <=17
Reflexe: gemessen/unabhängig	28309 / 5064 [R(int) = 0,0234]	11550 / 11550 [R(int) = 0,0000]
Completeness to <i>θ</i> (% , °)	99,8, 26,40	98,5, 59,90
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	5064 / 11 / 249	11550 / 0 / 572
Goodness-of-fit on F ²	1,070	1,022
Final <i>R</i> indices [I>2σ(I)]	<i>R</i> ₁ = 0,0168, <i>wR</i> ₂ = 0,0419	<i>R</i> ₁ = 0,0396, <i>wR</i> ₂ = 0,0963
<i>R</i> indices (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0206, <i>wR</i> ₂ = 0,0423	<i>R</i> ₁ = 0,0546, <i>wR</i> ₂ = 0,1068
Absolute Strukturparameter		
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,423 und -0,430	0,382 und -0,259

	[PPh₄]₂[B₇H₇]·CH₂Cl₂ (exp_741)	[<i>p</i>Ph₃PC₄H₄PPh₃][PPh₄]₂[B₇H₇]₂·6,5H₂O (exp_779)
CCDC		
Formel	C ₄₉ H _{48,99} B ₇ Cl _{2,02} P ₂	C ₄₅ H _{50,50} B ₇ Br _{0,50} O _{3,25} P ₂
Molmasse (g/mol)	846,91	820,92
Temperatur (K)	150(2)	150(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073	1,54184
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1 (Nr, 2)	triklin, P-1 (Nr, 2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10,9142(3), 12,2269(4), 18,6005(5)	13,0797(6), 13,6258(7), 14,3517(4)
<i>α</i> (°)	78,570(3)	105,425(4)
<i>β</i> (°)	81,762(2)	95,202(3)
<i>γ</i> (°)	72,257(3)	117,582(5)
Zellvolumen (Å ³)	2308,06(12)	2115,89(16)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	2, 1,219	2, 1,289
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0,245	1,798
F(000)	884	858
Kristallgröße (mm)	0,34 x 0,28 x 0,18	0,10 x 0,17 x 0,21
Gemessener <i>θ</i> -Bereich (°)	3,00 - 29,84	3,30 - 61,26
Indexbereich	-13<= <i>h</i> <=14, -16<= <i>k</i> <=15, -25<= <i>l</i> <=25	-13<= <i>h</i> <=14, -15<= <i>k</i> <=15, -16<= <i>l</i> <=10
Reflexe: gemessen/unabhängig	18297 / 10862 [R(int) = 0,0163]	10845 / 6380 [R(int) = 0,0178]
Completeness to <i>θ</i> (% , °)	99,8, 26,40	99,8, 58,90
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	10862 / 1 / 575	6380 / 22 / 597
Goodness-of-fit on F ²	1,023	1,060
Final <i>R</i> indices [I>2σ(I)]	<i>R</i> ₁ = 0,0416, <i>wR</i> ₂ = 0,1000	<i>R</i> ₁ = 0,0331, <i>wR</i> ₂ = 0,0859
<i>R</i> indices (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0529, <i>wR</i> ₂ = 0,1076	<i>R</i> ₁ = 0,0407, <i>wR</i> ₂ = 0,0885
Extinktionskoeffizient		0,00058(17)
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,361 und -0,497	0,340 und -0,323

	[PPh₄]₂[B₉H₉]-CH₂Cl₂ (exp_961)	[Ph₄P][B₇H₈] (exp_1078)
CCDC		
Formel	C ₄₉ H ₅₁ B ₉ Cl ₂ P ₂	C ₂₄ H ₂₈ B ₇ P
Molmasse (g/mol)	870,03	423,10
Temperatur (K)	150(2)	150(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073	1,54184
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1 (Nr. 2)	monoklin, P2/c (Nr. 13)
a, b, c (Å)	11,6043(4), 11,9067(3), 18,8183(6)	27,8313(3), 7,44526(6), 72,8826(7)
α (°)	78,583(3)	90
β (°)	77,393(3)	93,5871(8)
γ (°)	70,107(3)	90
Zellvolumen (Å ³)	2364,23(13)	15072,5(3)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	2, 1,222	26, 1,212
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0,239	1,095
F(000)	908	5772
Kristallgröße (mm)	0,72 x 0,34 x 0,19	0,27 x 0,33 x 0,57
Gemessener θ-Bereich (°)	3,02 - 29,53	3,18 - 60,90
Indexbereich	-14<=h<=14, -16<=k<=14, -25<=l<=19	-31<=h<=28, -8<=k<=7, -80<=l<=81
Reflexe: gemessen/unabhängig	19536 / 10878 [R(int) = 0,0184]	58168 / 22628 [R(int) = 0,0194]
Completeness to θ (% , °)	99,8, 26,40	99,2, 59,90
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	10878 / 7 / 563	22628 / 88 / 1906
Goodness-of-fit on F ²	0,993	1,075
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0366, wR ₂ = 0,0886	R ₁ = 0,0901, wR ₂ = 0,1917
R indices (alle Daten)	R ₁ = 0,0542, wR ₂ = 0,0923	R ₁ = 0,1043, wR ₂ = 0,1986
Extinktionskoeffizient		0,000022(2)
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,358 und -0,284	0,818 und -0,768

	[PPh₄]₂[B₁₂H₁₂]-1,84CH₂Cl₂ (exp_1105)	[DBU-H]Cl (exp_1206)
CCDC		
Formel	C _{49,83} H _{55,67} B ₁₂ Cl _{3,67} P ₂	C ₉ H ₁₇ Cl ₁ N ₂
Molmasse (g/mol)	976,27	188,70
Temperatur (K)	150(2)	150(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c (Nr. 15)	orthorhombisch, Pna2 ₁ (Nr. 33)
a, b, c (Å)	13,7458(2), 17,3239(3), 21,7977(3)	23,4266(8), b = 6,9979(2), 12,2780(4)
α (°)	90	90
β (°)	95,0286(13)	90
γ (°)	90	90
Zellvolumen (Å ³)	5170,73(13)	2012,82(12)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	4, 1,254	8, 1,245
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0,309	0,330
F(000)	2028	816
Kristallgröße (mm)	0,37 x 0,21 x 0,18	0,41 x 0,52 x 0,64
Gemessener θ-Bereich (°)	3,28 - 28,68	3,32 - 29,33,
Indexbereich	-17<=h<=18, -22<=k<=15, -28<=l<=27	-30<=h<=30, -9<=k<=9, -16<=l<=12
Reflexe: gemessen/unabhängig	19556 / 6009 [R(int) = 0,0178]	6862 / 3778 [R(int) = 0,0177]
Completeness to θ (% , °)	99,8, 26,40	99,8 %, 26,40
Absorptionskorrektur	numerisch	analytisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	6009 / 0 / 325	3778 / 1 / 230
Goodness-of-fit on F ²	1,123	1,052
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0331, wR ₂ = 0,0943	R ₁ = 0,0301, wR ₂ = 0,0666
R indices (alle Daten)	R ₁ = 0,0415, wR ₂ = 0,0969	R ₁ = 0,0340, wR ₂ = 0,0685
Absolute Strukturparameter		-0,02(4)
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,366 und -0,228	0,219 und -0,185

Kristallographischer Anhang

	[PNP][B₇H₈] (exp_1353)	[PNP]₂[B₇H₇]·5CH₃CN (exp_1356)
CCDC		
Formel	C ₃₆ H ₃₈ B ₇ NP ₂	C ₇₈ H _{75,94} B ₇ Cl _{0,06} N ₅ P ₄
Molmasse (g/mol)	622,28	1285,05
Temperatur (K)	150(2)	150(2)
Wellenlänge (Å)	1,54184	1,54184
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> ₂ / <i>c</i> (Nr, 14)	monoklin, <i>P</i> ₂ / <i>n</i> (Nr, 14)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	13,13263(11), 19,66419(16), 13,54186(10)	10,51780(6), 49,7055(3), 13,58759(7)
<i>α</i> (°)	90	90
<i>β</i> (°)	90,2086(7)	95,3820(5)
<i>γ</i> (°)	90	90
Zellvolumen (Å ³)	3497,06(5)	7072,17(7)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	4, 1,182	4, 1,207
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1,314	1,364
F(000)	1304	2700
Kristallgröße (mm)	0,15 x 0,21 x 0,35	0,16 x 0,39 x 0,55
Gemessener <i>θ</i> -Bereich (°)	3,37 - 62,49	3,39 to 66,37
Indexbereich	-15<= <i>h</i> <=15, -22<= <i>k</i> <=22, -13<= <i>l</i> <=15	-11<= <i>h</i> <=12, -47<= <i>k</i> <=58, -15<= <i>l</i> <=12
Reflexe: gemessen/unabhängig	18317 / 5557 [<i>R</i> (int) = 0,0199]	23294 / 12275 [<i>R</i> (int) = 0,0156]
Completeness to <i>θ</i> (% , °)	99,9, 62,40	99,6, 65,10
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	5557 / 0 / 463	12275 / 48 / 901
Goodness-of-fit on F ²	1,051	1,009
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0331, <i>wR</i> ₂ = 0,0877	<i>R</i> ₁ = 0,0403, <i>wR</i> ₂ = 0,1069
<i>R</i> indices (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0360, <i>wR</i> ₂ = 0,0902	<i>R</i> ₁ = 0,0425, <i>wR</i> ₂ = 0,1088
Extinktionskoeffizient	0,00033(6)	0,00009(2)
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,292 und -0,298	0,508 und -0,371
<hr/>		
	[PPh₄]₂[B₆Cl₆] (exp_1358)	[PPh₄]₂[7-NC-<i>nido</i>-B₁₁H₁₂]·CH₂Cl₂ (exp_1369)
CCDC		
Formel	C ₅₂ H ₄₆ B ₆ Cl ₆ N ₂ P ₂	C ₅₀ H ₅₄ B ₁₁ Cl ₂ NP ₂
Molmasse (g/mol)	1038,41	920,69
Temperatur (K)	150(2)	150(2)
Wellenlänge (Å)	1,54184	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1 (Nr,2)	monoklin, <i>P</i> ₂ / <i>c</i> (Nr, 14)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	12,8913(4), 12,8978(4), 32,4598(13)	10,9035(3), 44,0508(11), 10,5550(3)
<i>α</i> (°)	81,377(3)	90
<i>β</i> (°)	81,357(3)	103,292(2)
<i>γ</i> (°)	81,155(3)	90
Zellvolumen (Å ³)	5227,7(3)	4933,8(2)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	4, 1,319	4, 1,239
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	3,864	0,233
F(000)	2136	1920
Kristallgröße (mm)	0,13 x 0,22 x 0,35	0,11 x 0,54 x 0,66
Gemessener <i>θ</i> -Bereich (°)	3,50 - 62,20	3,01 - 29,17
Indexbereich	-14<= <i>h</i> <=14, -12<= <i>k</i> <=12, -34<= <i>l</i> <=37	-12<= <i>h</i> <=13, -47<= <i>k</i> <=59, -14<= <i>l</i> <=8
Reflexe: gemessen/unabhängig	14444 / 11079 [<i>R</i> (int) = 0,0365]	26060 / 11354 [<i>R</i> (int) = 0,0237]
Completeness to <i>θ</i> (% , °)	68,1, 61,20	99,6, 26,40
Absorptionskorrektur	analytisch	numerisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	11079 / 72 / 1230	11354 / 383 / 724
Goodness-of-fit on F ²	1,046	1,015
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0783, <i>wR</i> ₂ = 0,2034	<i>R</i> ₁ = 0,0463, <i>wR</i> ₂ = 0,1138
<i>R</i> indices (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0805, <i>wR</i> ₂ = 0,2080	<i>R</i> ₁ = 0,0561, <i>wR</i> ₂ = 0,1220
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,984 und -0,769	0,384 und -0,395

Kristallographischer Anhang

	[DBU-H]I (exp_1402)	[N(n-Bu₄)] [B₇H₈] (exp_1439)
CCDC		
Formel	C ₁₈ H ₃₄ I ₂ N ₄	C ₁₆ H ₄₄ B ₇ N
Molmasse (g/mol)	560,29	326,19
Temperatur (K)	150(2)	100(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1 (Nr, 2)	tetragonal, <i>P</i> 4 ₁ (Nr, 76)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	6,1615(3), <i>b</i> = 6,7957(4), 13,8942(6)	10,9833(3), 10,9833(3), 37,4965(11)
<i>α</i> (°)	82,637(4)	90
<i>β</i> (°)	86,978(4)	90
<i>γ</i> (°)	74,825(5)	90
Zellvolumen (Å ³)	556,75(5)	4523,3(2)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	1, 1,671	8, 0,958
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2,832	0,049
F(000)	276	1456
Kristallgröße (mm)	0,17 x 0,45 x 0,55	0,19 x 0,56 x 1,08
Gemessener <i>θ</i> -Bereich (°)	3,30 - 29,21	3,29 - 28,61
Indexbereich	-6<= <i>h</i> <=8, -9<= <i>k</i> <=9, -18<= <i>l</i> <=18	-7<= <i>h</i> <=13, -13<= <i>k</i> <=11, -47<= <i>l</i> <=49
Reflexe: gemessen/unabhängig	4320 / 2526 [<i>R</i> (int) = 0,0197]	16309 / 9879 [<i>R</i> (int) = 0,0218]
Completeness to <i>θ</i> (% , °)	99,8, 26,40	99,6, 26,40
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	2526 / 0 / 110	9879 / 8 / 462
Goodness-of-fit on F ²	1,080	1,014
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0194, <i>wR</i> ₂ = 0,0448	<i>R</i> ₁ = 0,0563, <i>wR</i> ₂ = 0,1404
<i>R</i> indices (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0206, <i>wR</i> ₂ = 0,0453	<i>R</i> ₁ = 0,0672, <i>wR</i> ₂ = 0,1508
Absolute Strukturparameter	0,0256(10)	0(2)
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,538 und -0,535	0,292 und -0,206

	[PPh₄][B₈H₈]·CH₂Cl₂ (exp_1604)	[PPh₄][B₈H₈]·CH₂Cl₂ (exp_1608)
CCDC		
Formel	C ₄₉ H ₅₀ B ₈ Cl ₂ P ₂	C ₄₉ H ₅₀ B ₈ Cl ₂ P ₂
Molmasse (g/mol)	858,21	858,21
Temperatur (K)	150(2)	100(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1 (Nr,2)	triklin, <i>P</i> -1 (Nr,2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11,1575(5), 12,4392(5), 18,6713(8)	11,11031(18) , 12,5143(2), 18,6102(3)
<i>α</i> (°)	77,181(3)	76,9237(14)
<i>β</i> (°)	77,181(3)	77,1412(14)
<i>γ</i> (°)	69,363(4)	68,7870(16)
Zellvolumen (Å ³)	2340,02(17)	2321,26(7)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	2, 1,218	2, 1,228
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0,241	0,243
F(000)	896	896
Kristallgröße (mm)	0,22 x 0,79 x 0,83	0,27 x 0,51 x 0,98
Gemessener <i>θ</i> -Bereich (°)	3,09 - 29,50	3,10 - 32,89
Indexbereich	-13<= <i>h</i> <=14, -15<= <i>k</i> <=15, -25<= <i>l</i> <=24	-16<= <i>h</i> <=16, -18<= <i>k</i> <=18, -28<= <i>l</i> <=27
Reflexe: gemessen/unabhängig	17089 / 10627 [<i>R</i> (int) = 0,0205]	51190 / 15639 [<i>R</i> (int) = 0,0214]
Completeness to <i>θ</i> (% , °)	99,7, 26,40	99,9, 30,50
Absorptionskorrektur	numerisch	analytisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	10627 / 0 / 558	15639 / 0 / 557
Goodness-of-fit on F ²	1,008	1,056
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0663, <i>wR</i> ₂ = 0,1672	<i>R</i> ₁ = 0,0428, <i>wR</i> ₂ = 0,1093
<i>R</i> indices (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0922, <i>wR</i> ₂ = 0,1898	<i>R</i> ₁ = 0,0509, <i>wR</i> ₂ = 0,1150
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,610 und -0,572	0,522 und -0,328

Kristallographischer Anhang

	[BH₂(NMe₃)₂][B₁₂H₁₂] (exp_1671)	[PPh₄][B₈H₉] (exp_1674)
CCDC		
Formel	C ₁₄ H ₅₆ B ₁₄ Cl ₄ N ₄	C ₂₄ H ₂₉ B ₈ P
Molmasse (g/mol)	573,77	434,92
Temperatur (K)	150(2)	100(2)
Wellenlänge (Å)	1,54184	1,54184
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	monoklin, <i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i> (Nr, 13)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10,9471(3), 8,68144(17), 18,4035(5)	17,9396(5), 7,6085(2), 17,4663(4)
<i>α</i> (°)	90	90
<i>β</i> (°)	100,719(2)	92,169(2)
<i>γ</i> (°)	90	90
Zellvolumen (Å ³)	1718,49(7)	2382,34(12)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	2, 1,109	4, 1,213
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	3,204	1,073
F(000)	612	912
Kristallgröße (mm)	0,06 x 0,23 x 1,02	0,19 x 0,20 x 0,70
Gemessener <i>θ</i> -Bereich (°)	4,89 - 60,92	4,93 - 62,55
Indexbereich	-9<= <i>h</i> <=12, -4<= <i>k</i> <=9, -20<= <i>l</i> <=18	-20<= <i>h</i> <=20, -8<= <i>k</i> <=6, -20<= <i>l</i> <=20
Reflexe: gemessen/unabhängig	4210 / 2570 [<i>R</i> (int) = 0,0135]	13753 / 13753 [<i>R</i> (int) = 0,0000]
Completeness to <i>θ</i> (% , °)	99,6, 58,90	99,7, 62,40
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	2570 / 0 / 169	13753 / 0 / 298
Goodness-of-fit on F ²	1,057	1,038
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0418, <i>wR</i> ₂ = 0,1160	<i>R</i> ₁ = 0,0516, <i>wR</i> ₂ = 0,1535
<i>R</i> indices (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0469, <i>wR</i> ₂ = 0,1221	<i>R</i> ₁ = 0,0573, <i>wR</i> ₂ = 0,1593
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,275 und -0,366	0,487 und -0,498

	[BH₂(NMe₃)₂][Cl·H₂O] (exp_1675)	[PPh₄][B₈H₉] (exp_1681)
CCDC		
Formel	C ₄ H ₁₆ B _{0,67} Cl _{0,67} N _{1,33} O _{1,33}	C ₂₄ H ₂₉ B ₈ P
Molmasse (g/mol)	135,02	434,92
Temperatur (K)	293(2)	150(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073	1,54184
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i> (Nr, 14)	monoklin, <i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i> (Nr, 13)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11,0518(4), 6,4951(2), 17,4346(6)	17,9817(4), 7,6218(3), 17,5188(4)
<i>α</i> (°)	90	90
<i>β</i> (°)	100,396(3)	90,173(2)
<i>γ</i> (°)	90	90
Zellvolumen (Å ³)	1230,96(7)	2399,26(12)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	6, 1,093	4, 1,204
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0,284	1,065
F(000)	448	912
Kristallgröße (mm)	0,38 x 0,42 x 0,88	0,19 x 0,20 x 0,70
Gemessener <i>θ</i> -Bereich (°)	3,35 - 29,35	4,92 - 62,55
Indexbereich	-9<= <i>h</i> <=14, -8<= <i>k</i> <=8, -21<= <i>l</i> <=23	-20<= <i>h</i> <=20, -8<= <i>k</i> <=7, -20<= <i>l</i> <=19
Reflexe: gemessen/unabhängig	9817 / 2961 [<i>R</i> (int) = 0,0187]	28289 / 28289 [<i>R</i> (int) = 0,0000]
Completeness to <i>θ</i> (% , °)	99,8, 26,40	99,6, 62,40
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	2961 / 14 / 137	28289 / 0 / 298
Goodness-of-fit on F ²	1,068	1,011
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0269, <i>wR</i> ₂ = 0,0678	<i>R</i> ₁ = 0,0720, <i>wR</i> ₂ = 0,2084
<i>R</i> indices (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0315, <i>wR</i> ₂ = 0,0703	<i>R</i> ₁ = 0,0796, <i>wR</i> ₂ = 0,2200
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,269 und -0,163	0,593 und -0,616

Kristallographischer Anhang

	[PPh₄][B₈H₉] (exp_1682)	Cs[F_{0,19}-B₂₁H_{17,81}] (exp_1755)
CCDC		840713
Formel	C ₂₄ H ₂₉ B ₈ P	H _{17,81} B ₂₂ CsF _{0,19}
Molmasse (g/mol)	434,92	392,20
Temperatur (K)	293(2)	150(2)
Wellenlänge (Å)	1,54184	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, P4/n (Nr, 85)	monoklin, C2 (Nr, 5)
a, b, c (Å)	12,7049(4), 12,7049(4), 7,6363(3)	12,6452(5), 7,1944(3), 17,6231(7)
α (°)	90	90
β (°)	90	92,551(4)
γ (°)	90	90
Zellvolumen (Å ³)	1232,60(7)	1601,66(11)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	2, 1,172	4, 1,626
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1,037	2,284
F(000)	456	738
Kristallgröße (mm)	0,19 x 0,20 x 0,70	0,13 x 0,18 x 0,21
Gemessener θ-Bereich (°)	4,92 - 60,83	3,23 - 29,31
Indexbereich	-13<=h<=11, -12<=k<=14, -8<=l<=4	-16<=h<=16, -9<=k<=9, -22<=l<=21
Reflexe: gemessen/unabhängig	1464 / 934 [R(int) = 0,0117]	6072 / 3415 [R(int) = 0,0281]
Completeness to θ (% , °)	99,3, 58,90	99,5, 26,40
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch
Verfeinerungsmethode	full-matrix least-squares on F ²	full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	934 / 27 / 100	3415 / 1 / 210
Goodness-of-fit on F ²	1,055	1,119
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0359, wR ₂ = 0,0943	R ₁ = 0,0340, wR ₂ = 0,0722
R indices (alle Daten)	R ₁ = 0,0410, wR ₂ = 0,0991	R ₁ = 0,0380, wR ₂ = 0,0759
Absolute Strukturparameter		0,02(4)
Extinktionskoeffizient	0,0066(9)	
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,144 und -0,159	1,595 und -0,936

	Cs[F_{1,09}-B₂₁H_{16,91}] (exp_1757)	Cs[F_{2,75}-B₂₁H_{15,25}] (exp_1772)
CCDC	840714	840715
Formel	H _{16,91} B ₂₁ CsF _{1,09}	H _{15,25} B ₂₁ CsF _{2,75}
Molmasse (g/mol)	397,72	427,54
Temperatur (K)	150(2)	150(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c (Nr, 14)	orthorhombisch, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr, 19)
a, b, c (Å)	7,3377(3), 9,4958(4), 23,2902(8)	9,5854(4), 12,5657(5), 13,7844(5)
α (°)	90	90
β (°)	92,214(4)	90
γ (°)	90	90
Zellvolumen (Å ³)	1621,58(11)	1660,29(11)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	4, 1,629	4, 1,710
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2,266	2,233
F(000)	747	800
Kristallgröße (mm)	0,06 x 0,12 x 0,20	0,11 x 0,24 x 0,38
Gemessener θ-Bereich (°)	3,23 - 29,38	2,96 - 29,27
Indexbereich	-10<=h<=9, -12<=k<=12, -31<=l<=31	-6<=h<=13, -14<=k<=16, -10<=l<=18
Reflexe: gemessen/unabhängig	13341 / 3849 [R(int) = 0,0307]	5716 / 3421 [R(int) = 0,0189]
Completeness to θ (% , °)	99,8, 26,40	99,8, 26,40
Absorptionskorrektur	analytisch	Keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	3849 / 0 / 226	3421 / 0 / 232
Goodness-of-fit on F ²	1,273	1,048
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0386, wR ₂ = 0,0660	R ₁ = 0,0241, wR ₂ = 0,0526
R indices (alle Daten)	R ₁ = 0,0476, wR ₂ = 0,0682	R ₁ = 0,0265, wR ₂ = 0,0541
Absolute Strukturparameter		0,018(18)
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,794 und -0,736	0,740 und -0,405

Kristallographischer Anhang

	Cs[B₂₁H₁₈] (exp_1774)	Na[F_{2,80}-B₂₁H_{15,20}]-3H₂O (exp_1792)
CCDC	840716	840718
Formel	H ₁₈ B ₂₁ Cs	H _{21,20} B ₂₁ F _{2,80} NaO ₃
Molmasse (g/mol)	378,06	372,57
Temperatur (K)	150(2)	293(2)
Wellenlänge (Å)	1,54184	1,54184
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> ₂ / <i>c</i> (Nr, 14)	orthorhombisch, <i>Cmc</i> 2 ₁ (Nr, 36)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7,2046(2), 9,7307(3), 22,6740(8)	8,9003(2), 21,0586(4), 10,05206(19)
<i>α</i> (°)	90	90
<i>β</i> (°)	93,081(3)	90
<i>γ</i> (°)	90	90
Zellvolumen (Å ³)	1587,28(9)	1884,03(7)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	4, 1,582	4, 1,313
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	17,863	0,920
F(000)	712	746
Kristallgröße (mm)	0,02 x 0,05 x 1,2	0,06 x 0,09 x 0,49
Gemessener <i>θ</i> -Bereich (°)	3,90 - 62,38	4,20 - 62,19
Indexbereich	-8<= <i>h</i> <=8, -10<= <i>k</i> <=11, -26<= <i>l</i> <=23	-10<= <i>h</i> <=7, -24<= <i>k</i> <=17, -8<= <i>l</i> <=11
Reflexe: gemessen/unabhängig	4998 / 2481 [<i>R</i> (int) = 0,0240]	2591 / 1309 [<i>R</i> (int) = 0,0150]
Completeness to <i>θ</i> (% , °)	99,8, 61,20	99,9, 61,20
Absorptionskorrektur	keine	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	2481 / 0 / 199	1309 / 12 / 177
Goodness-of-fit on F ²	1,053	1,079
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0265, <i>wR</i> ₂ = 0,0662	<i>R</i> ₁ = 0,0293, <i>wR</i> ₂ = 0,0779
<i>R</i> indices (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0297, <i>wR</i> ₂ = 0,0688	<i>R</i> ₁ = 0,0301, <i>wR</i> ₂ = 0,0788
Absolute Strukturparameter		0,00(9)
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,912 und -0,397	0,158 und -0,162

	Cs[F_{2,55}-B₂₁H_{15,45}] (exp_1780)	Cs[F_{2,96}-B₂₁H_{15,04}] (exp_1800)
CCDC	840717	840719
Formel	H _{15,45} B ₂₁ CsF _{2,55}	H _{15,04} B ₂₁ CsF _{2,96}
Molmasse (g/mol)	423,94	431,37
Temperatur (K)	150(2)	140(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> ₂ / <i>n</i> (Nr, 14)	monoklin, <i>P</i> ₂ / <i>n</i> (Nr, 14)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7,64501(15), 13,8012(3), 15,8200(3)	7,7226(2), 13,8812(5), 15,7402(5)
<i>α</i> (°)	90	90
<i>β</i> (°)	3,3481(16)	92,964(3)
<i>γ</i> (°)	90	90
Zellvolumen (Å ³)	1666,33(6)	1685,07(9)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	4, 1,690	4, 1,700
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2,223	2,203
F(000)	794	807
Kristallgröße (mm)	0,006 x 0,10 x 0,22	0,11 x 0,16 x 0,20
Gemessener <i>θ</i> -Bereich (°)	2,90 - 29,19	2,88 - 29,50
Indexbereich	-10<= <i>h</i> <=7, -17<= <i>k</i> <=15, -19<= <i>l</i> <=17	-10<= <i>h</i> <=10, -18<= <i>k</i> <=18, -21<= <i>l</i> <=21
Reflexe: gemessen/unabhängig	8574 / 3848 [<i>R</i> (int) = 0,0244]	15773 / 4097 [<i>R</i> (int) = 0,0275]
Completeness to <i>θ</i> (% , °)	99,9, 26,40	99,9, 26,40
Absorptionskorrektur	keine	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	3848 / 0 / 253	4097 / 0 / 256
Goodness-of-fit on F ²	1,091	1,080
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0267, <i>wR</i> ₂ = 0,0519	<i>R</i> ₁ = 0,0231, <i>wR</i> ₂ = 0,0539
<i>R</i> indices (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0351, <i>wR</i> ₂ = 0,0545	<i>R</i> ₁ = 0,0275, <i>wR</i> ₂ = 0,0560
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,637 und -0,399	0,963 und -0,440

Kristallographischer Anhang

	Cs[F₃B₂₁H₁₅] (exp_1802)	[N(n-Bu₄)] [B₈H₉] (exp_1883)
CCDC	840720	
Formel	H ₁₅ B ₂₁ CsF ₃	C ₁₆ H ₄₅ B ₈ N
Molmasse (g/mol)	432,04	338,01
Temperatur (K)	150(2)	100(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073	1,54184
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr, 19)	tetragonal, P41 (Nr, 76) / P43 (Nr, 78)
a, b, c (Å)	9,6016(3), 12,5469(5), 13,8316(4)	10,95583(15), 10,95583(15), 38,5800(10)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Zellvolumen (Å ³)	1666,31(10)	4630,77(15)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	4, 1,722	8, 0,970
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2,228	0,341
F(000)	808	1504
Kristallgröße (mm)	0,35 x 0,40 x 0,47	0,11 x 0,25 x 0,32
Gemessener θ-Bereich (°)	3,25 - 29,28	4,04 - 61,01
Indexbereich	-5<=h<=12, -10<=k<=17, -18<=l<=17	-9<=h<=11, -12<=k<=12, -43<=l<=43
Reflexe: gemessen/unabhängig	7072 / 3817 [R(int) = 0,0146]	14044 / 6924 [R(int) = 0,0293]
Completeness to θ (% , °)	99,5, 26,40	99,6, 58,90
Absorptionskorrektur	Keine	analytisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	3817 / 0 / 232	6924 / 573 / 657
Goodness-of-fit on F ²	1,081	1,030
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0168, wR ₂ = 0,0408	R ₁ = 0,0851, wR ₂ = 0,2303
R indices (alle Daten)	R ₁ = 0,0173, wR ₂ = 0,0410	R ₁ = 0,0913, wR ₂ = 0,2397
Absolute Strukturparameter	0,096(12)	0,4(7)
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,511 und -0,362	0,444 und -0,241

	[PPh₄][arachno-B₉H₁₂-4,8-Cl₂] (exp_2332)	[Py(CH₂)₂][fac-[B₂₀H₁₈] (exp_2386)
CCDC		
Formel	C ₂₄ H _{32,04} B ₉ Cl _{2,04} P	C ₁₁ H ₃₀ B ₂₀ N ₂
Molmasse (g/mol)	515,25	406,57
Temperatur (K)	150(2)	100(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c (Nr, 15)	monoklin, P2 ₁ /c (Nr, 14)
a, b, c (Å)	23,2777(7), 10,3096(2), 25,1059(8)	12,6623(4), 11,0238(3), 15,9906(6)
α (°)	90	90
β (°)	100,776(4)	100,114(4)
γ (°)	90	90
Zellvolumen (Å ³)	5633,2(3)	2197,38(12)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	8, 1,229	4, 1,229
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0,305	0,058
F(000)	2166	840
Kristallgröße (mm)	0,27 x 0,33 x 0,48	0,15 x 0,27 x 0,57
Gemessener θ-Bereich (°)	3,14 - 32,85	3,18 - 29,3
Indexbereich	-34<=h<=35, -15<=k<=14, -37<=l<=35	-17<=h<=16, -14<=k<=8, -22<=l<=9
Reflexe: gemessen/unabhängig	34405 / 9556 [R(int) = 0,0221]	10609 / 5090 [R(int) = 0,0235]
Completeness to θ (% , °)	99,8, 30,50	99,8, 26,40
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	9556 / 6 / 371	5090 / 11 / 388
Goodness-of-fit on F ²	1,071	1,018
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0368, wR ₂ = 0,0942	R ₁ = 0,0433, wR ₂ = 0,1094
R indices (alle Daten)	R ₁ = 0,0435, wR ₂ = 0,0985	R ₁ = 0,0550, wR ₂ = 0,1175
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,488 und -0,429	0,284 und -0,204

[PPh₄][B₂O(MeCO₂)₅] (exp_2397)	
CCDC	
Formel	C ₃₄ H ₃₅ B ₂ O ₁₁ P
Molmasse (g/mol)	672,21
Temperatur (K)	150(2)
Wellenlänge (Å)	0,71073
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1 (Nr, 2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7,5974(3), 14,9126(7), 15,8471(6)
<i>α</i> (°)	109,124(4)
<i>β</i> (°)	92,155(3)
<i>γ</i> (°)	94,993(4)
Zellvolumen (Å ³)	1685,74(12)
Z, Dichte (berechnet) (g/cm ₃)	2, 1,324
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0,142
F(000)	704
Kristallgröße (mm)	0,14 x 0,22 x 1,10
Gemessener <i>θ</i> -Bereich (°)	3,10 - 29,35
Indexbereich	-10<= <i>h</i> <=10, -20<= <i>k</i> <=19, -20<= <i>l</i> <=18
Reflexe: gemessen/unabhängig	13666 / 7663 [<i>R</i> (int) = 0,0192]
Completeness to <i>θ</i> (% , °)	99,8, 26,40
Absorptionskorrektur	analytisch
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameter	7663 / 0 / 438
Goodness-of-fit on F ²	1,046
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0612, <i>wR</i> ₂ = 0,1531
<i>R</i> indices (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0797, <i>wR</i> ₂ = 0,1653
Größtes Maximum und Minimum (e/Å ⁻³)	0,682 und -0,330

Tab. 6-2: Details zu den Messungen von $[N(n-Bu_4)]_2[B_7H_7]$.

	t, K	a, Å	b, Å	c, Å	β , °	Kristallgröße, mm	Strahlungsquelle
exp_226	110	10,422(3)	50,959(12)	21,873(5)	95,59(2)	0,04-0,05-0,46	Mo K_α
exp_227 ^[a]	110	10,4637(13)	51,163(3)	21,884(3)	95,632(10)	0,04-0,05-0,46	Cu K_α
exp_387	150	10,4224(7)	17,255(2)	22,223(2)	95,144(8)	0,06-0,08-0,85	Mo K_α
exp_390	150	10,4253(13)	17,320(4)	22,295(5)	95,200(14)	0,06-0,08-0,85	Cu K_α

[a] Beste Messung

Tab. 6-3: Bindungslängen der Anionen in $[N(n-Bu_4)]_2[B_7H_7]$ (exp_227).

	Anion1	Anion2	Anion3	Gemittelte Werte ^[a]
d(B _{ax} -B _{eq}), Å	1,829(10)1,832(10)	1,813(10)1,814(11)	1,817(10)1,835(11)	1,821{2}
	1,841(10)1,830(9)	1,830(10)1,808(10)	1,824(10)1,814(10)	
	1,819(11)1,816(10)	1,832(11)1,816(10)	1,830(11)1,812(10)	
	1,832(10)1,805(10)	1,848(10)1,812(10)	1,841(10)1,817(10)	
	1,815(10)1,807(11)	1,822(10)1,804(11)	1,804(10)1,809(10)	
d(B _{eq} -B _{eq}), Å	1,656(10)	1,661(10)	1,670(10)	1,649{5}
	1,627(10)	1,610(10)	1,631(11)	
	1,666(10)	1,659(10)	1,672(10)	
	1,650(10)	1,655(10)	1,666(10)	
	1,640(11)	1,640(11)	1,635(10)	

[a] Berechnet mit Origin 7G SR2 (v7.0394), in geschweiften Klammern: Statistischer Fehler.

Tab. 6-4: Details zu den Messungen von $[PPh_4]_2[B_7H_7] \cdot CH_2Cl_2$.

	$[B_7H_8]^-$ %	$2-[B_7H_6Cl]^{2-}$ %	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °	Strahlungsquelle	Kristallgröße, mm
exp_741	1,47(11)		10,9142(3)	12,2269(4)	18,6005(5)	78,570(3)	81,762(2)	72,257(3)	Mo K_α	0,18-0,28-0,34
exp_972	6,8(2)		10,9818(7)	12,2422(6)	18,6857(10)	78,237(5)	81,051(5)	71,614(5)	Cu K_α	0,05-0,14-0,16
exp_664	16,9(2) ^[b]		10,9357(8)	12,2819(8)	18,6100(12)	78,056(5)	81,401(6)	71,957(6)	Cu K_α	0,08-0,13-0,25
exp_740	ca. 40		10,7873(4)	11,4045(4)	19,5370(8)	78,337(3)	77,987(3)	75,561(3)	Mo K_α	0,24-0,37-0,66
exp_730	ca. 60		10,8113(5)	11,4099(5)	19,5286(11)	78,321(4)	78,020(4)	75,514(4)	Cu K_α	0,08-0,12-0,19
exp_976			9,7702(6)	10,7919(8)	11,4544(7)	75,417(5)	78,456(5)	78,204(5)	Mo K_α	0,12-0,16-0,43
exp_992			9,7710(5)	10,7936(5)	11,4590(5)	75,462(4)	78,404(4)	78,000(4)	Mo K_α	0,22-0,50-0,54

[a] Beste Messung; [b] und 3,0 (2) % 1-[B₇H₆Cl]⁻

Tab. 6-5: Bindungslängen in dem Anion $[B_7H_7]^{2-}$ in $[PPh_4]_2[B_7H_7] \cdot CH_2Cl_2$ (exp_741).

	$[B_7H_7]^{2-}$	Gemittelte Werte ^[a]
d(B _{ax} -B _{eq}), Å	1,825(2)1,820(2)	1,821{2}
	1,811(2)1,819(2)	
	1,815(2)1,812(2)	
	1,826(2)1,817(2)	
	1,830(2)1,832(2)	
d(B _{eq} -B _{eq}), Å	1,653(2)	1,6518{10}
	1,650(2)	
	1,655(2)	
	1,650(2)	
	1,651(2)	

[a] Berechnet mit Origin 7G SR2 (v7.0394), in geschweiften Klammern: Statistischer Fehler.

Tab. 6-6: Details zu den Messungen von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 1.21 - 1.36$).

	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Strahlungsquelle	Kristallgröße, mm
exp_726 ^[a]	11,5410(5)	12,8777(6)	16,0317(4)	84,993(3)	73,140(3)	87,573(4)	Cu K_α	0,11·0,16·0,16
exp_729	11,5310(3)	12,8699(4)	16,0126(5)	85,001(2)	73,125(3)	87,491(2)	Mo K_α	0,24·0,28·0,36
exp_725	11,5210(3)	12,8498(3)	16,0003(4)	85,058(2)	73,157(2)	87,468(2)	Mo K_α	0,27·0,31·0,67
exp_724	11,5161(5)	12,8471(6)	15,9950(6)	85,079(3)	73,155(4)	87,471(4)	Mo K_α	0,27·0,31·0,67
exp_727	9,8746(5)	10,6798(5)	11,5001(6)	76,085(4)	78,458(4)	77,929(4)	Cu K_α	0,16·0,43·0,51

[a] Beste Messung

Tab. 6-7: Bindungslängen in dem Anion $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ in $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7] \cdot 1.36\text{CH}_3\text{CN}$ (exp_726).

	$[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$	Gemittelte Werte ^[a]
$d(\text{B}_{\text{ax}}-\text{B}_{\text{eq}}), \text{Å}$	1,812(3)1,807(3)	1,816{2}
	1,810(3)1,817(3)	
	1,821(3)1,831(3)	
	1,814(3)1,808(3)	
	1,815(3)1,822(3)	
$d(\text{B}_{\text{eq}}-\text{B}_{\text{eq}}), \text{Å}$	1,630(3)	1,643{7}
	1,642(3)	
	1,644(3)	
	1,630(3)	
	1,667(3)	

[a] Berechnet mit Origin 7G SR2 (v7.0394), in geschweiften Klammern: Statistischer Fehler.

Tab. 6-8: Details zu den Messungen von $[\text{PNP}]_2[\text{B}_7\text{H}_7] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$.

	$2\text{-}[\text{B}_7\text{H}_6\text{Cl}]^{2-}$ %	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	Radiation	Crystal size [mm]
exp_1343	5,94(14)	10,51031(19)	49,7188(6)	13,58639(18)	95,4036(13)	Cu K_α	0,18·0,27·0,52
exp_1354	5,64(16)	10,51541(15)	49,7094(9)	13,6034(2)	95,4193(16)	Cu K_α	0,41·0,71·1,02
exp_1356 ^[a]	5,96(10)	10,51780(6)	49,7055(3)	13,58759(7)	95,3820(5)	Cu K_α	0,16·0,39·0,55

[a] Beste Messung

Tab. 6-9: Bindungslängen in dem Anion $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ in $[\text{PNP}]_2[\text{B}_7\text{H}_7] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (exp_1356).

	$[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$	Gemittelte Werte ^[a]
$d(\text{B}_{\text{ax}}-\text{B}_{\text{eq}}), \text{Å}$	1,827(2)1,825(2)	1,8185{16}
	1,815(2)1,822(2)	
	1,818(2)1,817(2)	
	1,820(2)1,810(2)	
	1,816(2)1,815(2)	
$d(\text{B}_{\text{eq}}-\text{B}_{\text{eq}}), \text{Å}$	1,644(2)	1,643{3}
	1,634(2)	
	1,651(2)	
	1,643(2)	
	1,644(2)	

[a] Berechnet mit Origin 7G SR2 (v7.0394), in geschweiften Klammern: Statistischer Fehler.

Tab. 6-10: Bindungslängen in dem Anion $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ in $[\text{p-Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PPh}_3][\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]_2$ (exp_779)

	$[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$	Gemittelte Werte ^[a]
$d(\text{B}_{\text{ax}}-\text{B}_{\text{eq}})$, Å	1,824(3)1,831(4)	1,819{4}
	1,824(3)1,824(3)	
	1,804(3)1,829(3)	
	1,800(3)1,831(3)	
$d(\text{B}_{\text{eq}}-\text{B}_{\text{eq}})$, Å	1,800(3)1,825(3)	1,651{3}
	1,644(3)	
	1,645(3)	
	1,650(3)	
	1,656(3)	
	1,660(4)	

[a] Berechnet mit Origin 7G SR2 (v7.0394), in geschweiften Klammern: Statistischer Fehler.

Tab. 6-11: Überblick der Bindungslängen in $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ mit verschiedenen Kationen: Experimentelle und berechnete Werte.

Verbindung	t, K	$d(\text{B}_{\text{ax}}-\text{B}_{\text{eq}})$, Å	$d(\text{B}_{\text{ax}}-\text{B}_{\text{eq}})_{\text{av}}$, Å ^[c]	$d(\text{B}_{\text{eq}}-\text{B}_{\text{eq}})$, Å	$d(\text{B}_{\text{eq}}-\text{B}_{\text{eq}})_{\text{av}}$, Å ^[c]
Anion 1		1,829(10)1,832(10)	1,821{2}	1,656(10)	1,649{5}
		1,841(10)1,830(9)		1,627(10)	
		1,819(11)1,816(10)		1,666(10)	
		1,832(10)1,805(10)		1,650(10)	
		1,815(10)1,807(11)		1,640(11)	
$[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ (exp_227) Anion 2	110	1,813(10)1,814(11)	1,821{2}	1,661(10)	1,649{5}
		1,830(10)1,808(10)		1,610(10)	
		1,832(11)1,816(10)		1,659(10)	
		1,848(10)1,812(10)		1,655(10)	
		1,822(10)1,804(11)		1,640(11)	
Anion 3		1,817(10)1,835(11)	1,816{2}	1,670(10)	1,643{7}
		1,824(10)1,814(10)		1,631(11)	
		1,830(11)1,812(10)		1,672(10)	
		1,841(10)1,817(10)		1,666(10)	
		1,804(10)1,809(10)		1,635(10)	
$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1,47(11)% $2\text{-}[\text{B}_7\text{H}_6\text{Cl}]^{2-}$ exp_741	150	1,825(2)1,820(2)	1,821{2}	1,653(2)	1,6518{10}
		1,811(2)1,819(2)		1,650(2)	
		1,815(2)1,812(2)		1,655(2)	
		1,826(2)1,817(2)		1,650(2)	
		1,830(2)1,832(2)		1,651(2)	
$[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7] \cdot 1,36\text{CH}_3\text{CN}$ exp_726	150	1,812(3)1,807(3)	1,816{2}	1,630(3)	1,643{7}
		1,810(3)1,817(3)		1,642(3)	
		1,821(3)1,831(3)		1,644(3)	
		1,814(3)1,808(3)		1,630(3)	
		1,815(3)1,822(3)		1,667(3)	
$[\text{Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PPh}_3][\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]_2 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ 3,94(17)% Br^- exp_779	150	1,824(3)1,831(4)	1,819{4}	1,644(3)	1,651{3}
		1,824(3)1,824(3)		1,645(3)	
		1,804(3)1,829(3)		1,650(3)	
		1,800(3)1,831(3)		1,656(3)	
		1,800(3)1,825(3)		1,660(4)	
$[\text{PNP}]_2[\text{B}_7\text{H}_7] \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$ 5,96(10)% $2\text{-}[\text{B}_7\text{H}_6\text{Cl}]^{2-}$ exp_1356	150	1,827(2)1,825(2)	1,8185{16}	1,644(2)	1,643{3}
		1,815(2)1,822(2)		1,634(2)	
		1,818(2)1,817(2)		1,651(2)	
		1,820(2)1,810(2)		1,643(2)	
		1,816(2)1,815(2)		1,644(2)	
theor ^[a]			1,831		1,656
theor ^[b]			1,817		1,651

[a] B3LYP/6-311++g(d,p)

[b] MP2(FULL)/6-31G*^[69]

[c] Berechnet mit Origin 7G SR2 (v7.0394), in geschweiften Klammern: Statistischer Fehler.

Tab. 6-12: Details zu den Messungen von [PNP][B₇H₈].

	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	Strahlungsquelle	Kristallgröße, mm
exp_1344	13,1161(3)	19,6890(4)	13,5351(3)	90,289(2)	Cu K _α	0,13·0,18·0,78
exp_1345	13,11820(13)	19,6837(2)	13,53440(14)	90,2458(9)	Cu K _α	0,13·0,18·0,78
exp_1353	13,13263(11)	19,66419(16)	13,54186(10)	90,2086(7)	Cu K _α	0,15·0,21·0,35
exp_1370	13,1364(3)	19,6938(5)	13,5665(3)	90,221(2)	Cu K _α	0,13·0,20·0,51
exp_1371	13,0982(2)	19,6671(4)	13,5405(2)	90,1861(16)	Mo K _α	0,13·0,20·0,51

Tab. 6-13: Kristallstrukturanalysen von [PPh₄][B₇H₈] bei verschiedenen Temperaturen.

Experiment Radiation Crystal size	t, K	a, Å b, Å c, Å β, °	q _x q _x /q _y 3/q _x , 5/q _y	Reflexes, observed	q-det Transformationsmatrix det
exp_1065 Mo K _α 0,23-0,32-0,56	90	12,5951(9) 7,448(2) 12,422(3) 89,725(10)	0,23088(12) / 0 / 0,38529(12) 0,5992(3) 12,994(7), 12,977(4)	3950(0) 7151(±1) 4950(±2) 4263(±3) 1772(±4) 558(±5)	3,0014(16) / 0 / 5,0088(16) 1 0 -2 / 0 1 0 / 5 0 3 det = 13
exp_1078 Cu K _α 0,27-0,33-0,57	90	12,5689(5) 7,4475(5) 12,3943(4) 89,750(3)	0,23193(8) / 0 / 0,38519(8) 0,6021(2) 12,935(4), 12,981(3)	3028(0) 5511(±1) 3411(±2) 2663(±3) 1051(±4) 260(±5)	3,0151(10) / 0 / 5,0075(10) 1 0 -2 / 0 1 0 / 5 0 3 det = 13
exp_998 Cu K _α 0,17-0,43-0,46	150	12,5971(19) 7,4650(10) 12,4464(15) 89,825(11)	0,23122(18) / 0 / 0,3855(2) 0,5998(5) 12,975(10), 12,970(7)	1798(0) 3266(±1) 2181(±2) 2126(±3) 929(±4) 301(±5)	3,006(2) / 0 / 5,012(3) 1 0 -2 / 0 1 0 / 5 0 3 det = 13
exp_1004 Cu K _α 0,16-0,35-0,50	150	12,583(3) 7,4569(12) 12,4541(19) 89,82(2)	0,2298(3) / 0 / 0,3847(3) 0,5973(8) 13,05(2), 13,00(1)	1520(0) 2790(±1) 1489(±2) 1010(±3) 231(±4) 26(±5)	2,987(4) / 0 / 5,001(4) 1 0 -2 / 0 1 0 / 5 0 3 det = 13
exp_1044 Mo K _α 0,21-0,35-0,53	91	12,4576(6) 7,4524(6) 12,4958(6) 90,265(5)	0,1784(3) / 0 / 0,2906(3) 0,6139(10) 16,82(3), 17,21(2)	3243(0) 5825(±1) 3659(±2) 1822(±3) 1483(±4) 434(±5)	3,033(5) / 0 / 4,940(5) 4 0 1 / 0 1 0 / -1 0 4 det = 17
exp_1045 Cu K _α 0,21-0,35-0,53	91	12,4346(16) 7,4362(8) 12,5617(15) 90,383(10)	0,1447(2) / 0 / 0,2327(2) 0,6218(9) 20,73(3), 21,49(2)	1258(0) 2077(±1) 1119(±2) 530(±3) 336(±4)	
exp_1036 Cu K _α 0,17-0,43-0,46	100	12,4027(6) 7,4420(4) 12,5677(8) 90,417(5)	0,1447(2) / 0 / 0,2329(2) 0,6213(9) 20,73(3), 21,44(2)	1987(0) 3780(±1) 2557(±2) 1317(±3) 1005(±4)	
exp_1034 Cu K _α 0,17-0,32-0,43	120	12,4274(9) 7,4497(6) 12,5860(7) 90,524(6)	0,14538(18) / 0 / 0,23321(17) 0,6234(8) 20,64(3), 21,44(2)	1889(0) 3670(±1) 2194(±2) 1006(±3) 612(±4)	
exp_1109 Cu K _α 0,21-0,35v0,53	295	12,6137(2) 7,5240(10) 12,6381(2) 90,1543(15)	0,1506(2) / 0 / 0,2411(2) 0,6246(8) 19,92(3), 20,74(2)	3014(0) 4281(±1) 1132(±2) 19(±3) 0(±4)	
exp_1079 Cu K _α 0,21-0,35-0,53	298	12,6165(2) 7,52788(12) 12,6384(2) 90,1383(16)	0,1507(2) / 0 / 0,2410(2) 0,6253(8) 19,91(3), 20,74(2)	3302(0) 6421(±1) 3794(±2) 954(±3) 16(±4)	

Tab. 6-14: Bindungslängen in dem 1. und 2. Anion in [Ph₄P][B₇H₈] (exp_1078), nur die höchstbesetzten Positionen (ca. 70%) sind berücksichtigt.

d, Å	Anion1	Anion2	Gemittelte Werte ^[a]
B ₁ -B ₂ ,	1,776(7)	1,783(9)	1,783{4}
B ₁ -B ₃	1,777(7)	1,795(9)	
B ₁ -B ₄	1,791(5)	1,793(5)	1,794{5}
B ₁ -B ₆	1,800(4)	1,790(5)	
B ₁ -B ₅	1,803(5)	1,793(6)	1,798{7}
B ₇ -B ₂	2,073(8)	2,040(9)	2,053{15}
B ₇ -B ₃	2,052(8)	2,045(9)	
B ₇ -B ₄	1,795(5)	1,783(5)	1,788{5}
B ₇ -B ₆	1,786(5)	1,788(5)	
B ₇ -B ₅	1,807(5)	1,793(6)	1,800{10}
B ₂ -B ₃	1,740(7)	1,724(8)	1,732{11}
B ₂ -B ₆	1,663(8)	1,660(9)	
B ₃ -B ₄	1,687(8)	1,696(10)	1,677{18}
B ₄ -B ₅	1,644(5)	1,630(5)	
B ₆ -B ₅	1,643(5)	1,630(5)	1,637{8}

[a] Berechnet mit Origin 7G SR2 (v7.0394), in geschweiften Klammern: Statistischer Fehler.

Tab. 6-15: : Bindungslängen in den Anion in [N(*n*-Bu₄)] [B₇H₈] (exp_1439).

d, Å	Anion1	Anion2	Gemittelte Werte ^[a]	theor, ^[b]	theor, ^[c]
B ₁ -B ₂ ,	2,024(4)	2,003(4)	2,014{8}	2,086	2,032
B ₁ -B ₃	2,032(4)	1,997(4)			
B ₁ -B ₄	1,763(3)	1,764(4)	1,762{2}	1,754	1,748
B ₁ -B ₆	1,757(4)	1,765(3)			
B ₁ -B ₅	1,778(4)	1,775(4)	1,777{2}	1,779	1,778
B ₇ -B ₂	1,820(4)	1,803(4)	1,822{7}	1,805	1,798
B ₇ -B ₃	1,836(4)	1,828(4)			
B ₇ -B ₄	1,809(4)	1,816(3)	1,809{3}	1,841	1,827
B ₇ -B ₆	1,808(3)	1,802(4)			
B ₇ -B ₅	1,777(3)	1,797(4)	1,787{10}	1,802	1,799
B ₂ -B ₃	1,715(4)	1,686(5)	1,701{15}	1,745	1,724
B ₂ -B ₆	1,647(4)	1,633(4)	1,639{6}	1,678	1,673
B ₃ -B ₄	1,650(4)	1,625(4)			
B ₄ -B ₅	1,635(4)	1,640(4)	1,639{1}	1,646	1,638
B ₆ -B ₅	1,640(4)	1,640(4)			

[a] Berechnet mit Origin 7G SR2 (v7.0394), in geschweiften Klammern: Statistischer Fehler, [b] B3LYP/6-311++g(d,p), [c] MP2(FULL)/6-31G*^[69]

Tab. 6-16: Vergleichende Betrachtung der Bindungslängen in Cs[7,8,9'-F₃-B₂₁H₁₅] und Cs[B₂₁H₁₈]

Bindung	Cs[7,8,9'-F ₃ -B ₂₁ H ₁₅]		Cs[B ₂₁ H ₁₈]		Δ (d, Å) ^[c]
	Exp. (Å)	Berechnet ^[a] (Å)	Exp. (Å)	Berechnet ^[b] (Å)	
B1-B2	1,745(3)	1,744	1,751(6)	1,755	-0,006
B1-B3	1,762(3)	1,755	1,752(6)	1,755	+0,010
B1-B5	1,811(3)	1,816	1,808(5)	1,807	+0,003
B1-B6	1,813(3)	1,817	1,798(6)	1,807	+0,015
B1-B7	1,730(3)	1,728	1,737(7)	1,739	-0,007
B2-B3	1,760(4)	1,755	1,752(6)	1,755	+0,008
B2-B4	1,815(4)	1,816	1,797(5)	1,807	+0,018
B2-B6	1,810(4)	1,817	1,803(7)	1,807	+0,007
B2-B8	1,732(3)	1,728	1,735(6)	1,739	-0,003
B3-B4	1,803(3)	1,807	1,810(5)	1,807	-0,007
B3-B5	1,800(3)	1,807	1,798(5)	1,807	+0,002
B3-B9	1,731(3)	1,725	1,737(5)	1,739	-0,006
B4-B8	1,787(3)	1,787	1,789(5)	1,782	-0,002
B4-B9	1,793(3)	1,776	1,786(5)	1,782	+0,007
B4-B10	1,808(3)	1,808	1,804(5)	1,809	+0,004
B5-B7	1,789(3)	1,786	1,790(5)	1,782	-0,001

B5-B9	1,775(3)	1,776	1,784(5)	1,782	-0,009
B5-B11	1,811(3)	1,808	1,804(5)	1,809	+0,007
B6-B7	1,782(4)	1,784	1,786(6)	1,782	-0,004
B6-B8	1,788(4)	1,784	1,790(5)	1,782	-0,002
B6-B12	1,829(3)	1,823	1,806(5)	1,809	+0,023
B7-B11	1,951(3)	1,965	1,887(5)	1,902	+0,064
B7-B12	1,929(3)	1,966	1,899(6)	1,902	+0,030
B8-B10	1,947(3)	1,965	1,903(4)	1,902	+0,044
B8-B12	1,964(3)	1,966	1,897(6)	1,902	+0,067
B9-B10	1,889(3)	1,875	1,895(5)	1,902	-0,006
B9-B11	1,881(3)	1,875	1,893(5)	1,902	-0,012
B10-B11	1,821(3)	1,809	1,813(5)	1,809	+0,008
B10-B12	1,816(3)	1,804	1,811(4)	1,809	+0,005
B11-B12	1,816(3)	1,804	1,822(5)	1,809	-0,006
B1'-B2'	1,774(4)	1,765	1,769(6)	1,755	+0,005
B1'-B3'	1,763(4)	1,752	1,756(5)	1,755	+0,007
B1'-B5'	1,810(4)	1,807	1,812(6)	1,807	-0,002
B1'-B6'	1,806(4)	1,806	1,803(6)	1,807	+0,003
B1'-B7'	1,724(4)	1,730	1,736(6)	1,739	-0,012
B2'-B3'	1,753(4)	1,752	1,769(5)	1,755	-0,016
B2'-B4'	1,802(4)	1,807	1,813(5)	1,807	-0,011
B2'-B6'	1,810(3)	1,806	1,803(5)	1,807	+0,007
B2'-B8'	1,732(4)	1,730	1,739(6)	1,739	-0,007
B3'-B4'	1,811(4)	1,816	1,802(6)	1,807	+0,009
B3'-B5'	1,812(4)	1,816	1,804(6)	1,807	+0,008
B3'-B9'	1,729(4)	1,730	1,740(5)	1,739	-0,011
B4'-B8'	1,787(3)	1,775	1,803(5)	1,782	-0,016
B4'-B9'	1,794(4)	1,785	1,787(5)	1,782	+0,007
B4'-B10	1,816(3)	1,817	1,801(5)	1,809	+0,015
B5'-B7'	1,775(4)	1,775	1,791(5)	1,782	-0,016
B5'-B9'	1,790(4)	1,785	1,782(5)	1,782	+0,008
B5'-B11	1,819(4)	1,817	1,791(5)	1,809	+0,028
B6'-B7'	1,781(4)	1,776	1,783(6)	1,782	-0,002
B6'-B8'	1,789(3)	1,776	1,790(6)	1,782	-0,001
B6'-B12	1,800(3)	1,804	1,797(6)	1,809	+0,003
B7'-B11	1,880(3)	1,878	1,908(5)	1,902	-0,022
B7'-B12	1,900(4)	1,884	1,904(6)	1,902	-0,004
B8'-B10	1,886(3)	1,878	1,899(5)	1,902	-0,013
B8'-B12	1,881(3)	1,884	1,893(5)	1,902	-0,012
B9'-B10	1,947(3)	1,978	1,898(5)	1,902	+0,049
B9'-B11	1,950(3)	1,978	1,897(4)	1,902	+0,053
B7-F7	1,358(3)	1,356			
B8-F8	1,364(3)	1,356			
B9'-F9'	1,358(3)	1,356			

[a] B3LYP/6-311g(d,p) (diese Arbeit); [b] B3LYP/6-311++g(d,p) (diese Arbeit) [c] Differenz der Bindungslängen zwischen Cs[7,8,9'-F₃-B₂₁H₁₅] und Cs[B₂₁H₁₈].

7. Anhang

7.1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Molekülstrukturen (berechnet) von $[B_nH_n]^{2-}$ mit $n = 6 - 12$	3
Abb. 1-2: Molekülstruktur (berechnet) von $[closo,closo-B_{21}H_{18}]^-$	5
Abb. 2-1: Molekülstruktur (berechnet) von $[B_2H_7]^-$	6
Abb. 2-2: Mögliche Bindungsarten in Boranen. ^[28]	7
Abb. 2-3: Polyederstrukturen mit $n = 5 - 12$ Ecken; [a] dieser Begriff wird gewöhnlich verwendet, der korrekte Ausdruck laut: Bisdisphenoid. ^[28]	8
Abb. 2-4: Struktureller Zusammenhang zwischen <i>closo</i> -, <i>nido</i> - und <i>arachno</i> -Boranen nach Pretzer und Rudolph. ^[37]	11
Abb. 2-5: Beispiele zur Anwendung des Seco-Prinzip (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt, sowie weitere Unterscheidung hinsichtlich Substituenten und Kohlenstoffatome unterlassen). ^[41]	13
Abb. 2-6: Molekülstruktur (berechnet) der Verbindung $Cp^*IrB_{18}H_{20}$	14
Abb. 2-7: Molekülstruktur (berechnet) der Verbindung $[nido,nido-B_{19}H_{22}]^-$	15
Abb. 2-8: ^{11}B -NMR-Spektren der <i>closo</i> -Borate $[PPh_4]_2[B_nH_n]$ ($n = 6 - 12$) (Aufnahmen erfolgten in CD_2Cl_2)......	19
Abb. 2-9: ^{11}B -NMR-Spektrum von $Cs_2[B_7H_7]$ in H_2O bei 19,3 Mc; externe Referenz $B(OCH_3)_3$. ^[9]	21
Abb. 2-10: Optimierte Strukturen für $[B_7H_7]^{2-}$ (0) und $[B_7H_8]^-$ (1 - 5) (B3LYP/6-311++g(d,p)); in Anlehnung an ^[69]	22
Abb. 2-11: Molekülstruktur (berechnet) und Nummerierung von $[B_8H_9]^-$	23
Abb. 2-12: Berechnete isomere Formen von $[B_8H_8]^{2-}$	25
Abb. 2-13: Struktur des Anions $[B_3H_8]^-$ in $Cs[B_3H_8]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	27
Abb. 2-14: Struktur des Anions $[B_9H_9]^{2-}$ in $[PPh_4]_2[B_9H_9]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	28

Abb. 2-15: Molekülstruktur (berechnet) und Nummerierung des Monoanions $[B_{21}H_{18}]^-$	29
Abb. 2-16: Molekülstruktur (berechnet) von <i>fac</i> - $[B_{20}H_{18}]^{2-}$	30
Abb. 2-17: Molekülstrukturen (berechnete) der <i>closo</i> -Monocarborate $[CB_nH_{n+1}]^-$ ($n = 6, 7, 8$)	32
Abb. 2-18: Molekülstrukturen (berechnete) der <i>closo</i> -Monocarborate $[CB_nH_{n+1}]^-$ ($n = 9, 10, 11$)	33
Abb. 2-19: Molekülstruktur (berechnet) von <i>conjuncto</i> - $[B_{22}H_{22}]^{2-}$. ^[24,109]	35
Abb. 2-20: Molekülstrukturen (berechnete) der bekannten Derivate mit der Grundstruktur $\{CB_6\}$. ^[80,86,106]	36
Abb. 2-21: Molekülstruktur (berechnet) des Anions $[B_3H_8]^-$	39
Abb. 2-22: ^{11}B NMR-Spektrum von $Na[B_3H_8] \cdot 3(1,4\text{-Dioxan})$ ^[55] ; Messung in CD_3CN , eigene Aufnahme.	40
Abb. 2-23: 1H -NMR-Spektrum von $Na[B_3H_8] \cdot 3(1,4\text{-Dioxan})$, ^[55] Messung in CD_3CN , eigene Aufnahme.	41
Abb. 2-24: Die verwendete Matrixsubstanz 1,8,9-Anthracentriol	44
Abb. 3-1: Nummerierung der <i>closo</i> -Borate $[B_7H_7]^{2-}$ und $[B_7H_8]^-$	48
Abb. 3-2: $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 10 minütiger Behandlung mit Sauerstoff, Aufnahme erfolgte in CD_2Cl_2 (27 °C)	49
Abb. 3-3: $^{11}B\{^1H\}$ - (oben) und ^{11}B -NMR-Spektren von $[PPh_4]_2[B_7H_7]$, Messung in CD_2Cl_2	51
Abb. 3-4: 1H - (oben) und $^1H\{^{11}B\}$ -NMR-Spektren von $[PPh_4]_2[B_7H_7]$, Messung in CD_2Cl_2	52
Abb. 3-5: Struktur des Anions $[B_7H_7]^{2-}$ in $[PPh_4]_2[B_7H_7] \cdot CH_2Cl_2$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)	54
Abb. 3-6: ^{11}B -NMR-Spektren von $[PPh_4][B_7H_8]$ (unten) und $[PPh_4]_2[B_7H_7]$ (oben), Aufnahme erfolgte in CD_2Cl_2 bei 27 °C.	56
Abb. 3-7: ^{11}B -NMR-Spektren von $[B_7H_8]^-$, Aufnahmen erfolgten in CD_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen	57
Abb. 3-8: Ausschnitte des $^1H\{^{11}B\}$ -NMR-Spektrums von $[PPh_4][B_7H_8]$, Aufnahme erfolgte in CD_2Cl_2 bei -40 °C	57
Abb. 3-9: ^{11}B -NMR-Spektren einer Reaktionslösung von $[B_7H_7]^{2-}$ und $NEt_3 \cdot HCl$ in CD_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen; * = $[B_7H_7]^{2-}$, ^ = $[B_7H_8]^-$	58

Abb. 3-10: Struktur des Anions $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ in $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_7\text{H}_8]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; grau: kürzere Bindungen als in $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$; dunkelgrau: längere Bindungen als in $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$).	60
Abb. 3-11: Zusammenhang zwischen den Minima und den Übergangszuständen des Anions $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$, Nummerierung siehe Tab. 3-9.	63
Abb. 3-12: ^{11}B -NMR-Spektren von $\text{Na}_2[\text{B}_7\text{H}_7]$ in D_2O unter basischen Bedingungen (oben) und nach 3 Stunden unter neutralen Bedingungen (unten).	65
Abb. 3-13: Molekülstruktur (berechnet) von $[\text{2-Cl-B}_7\text{H}_6]^{2-}$	66
Abb. 3-14: Struktur des Anions $[\text{B}_6\text{Cl}_6]^{2-}$ in $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_6\text{Cl}_6]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	67
Abb. 3-15: Struktur des Anions $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ in $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	68
Abb. 3-16: ^{11}B -NMR-Spektren sowohl von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_8\text{H}_9]$ bei Raumtemperatur (mittig) und bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (unten) als auch ein ^{11}B -NMR-Spektrum von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ bei Raumtemperatur (oben), Aufnahmen erfolgten in CD_2Cl_2	71
Abb. 3-17: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_8\text{H}_9]$, Messung erfolgte in CD_2Cl_2 bei $27\text{ }^\circ\text{C}$ (oben) und bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (unten); $\bullet = [\text{N}(n\text{-Bu}_4)]^+$	73
Abb. 3-18: Struktur des Anions $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ in $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	74
Abb. 3-19: Struktur des Anions $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$ in $[\text{PPh}_4][\text{B}_8\text{H}_9]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; grau: kürzere Bindungen als in $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$; dunkelgrau: längere Bindungen als in $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$).	75
Abb. 3-20: Die berechneten Minima und Übergangszustände von $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$	76
Abb. 3-21 Molekülstruktur (berechnet) von $[\text{B}_2\text{O}(\text{MeCO}_2)_5]^-$	78
Abb. 3-22: Molekülstruktur (berechnet) und Nummerierung von $[\text{arachno-B}_9\text{H}_{12-4,8-Cl}_2]^-$	79
Abb. 3-23: Struktur des Anions $[\text{B}_2\text{O}(\text{MeCO}_2)_5]^-$ in $[\text{PPh}_4][\text{B}_2\text{O}(\text{MeCO}_2)_5]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	80
Abb. 3-24: Mögliche Anordnungen der <i>arachno</i> - $\{\text{B}_9\}$ -Borate und <i>nido</i> - $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$. ^[141]	81
Abb. 3-25: ^{11}B -NMR-Spektren der Verbindungen der Anionen $[\text{B}_9\text{H}_{12-4,8-Cl}_2]^-$ und $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ (Aufnahmen erfolgten jeweils in CD_3CN).	83

Abb. 3-26: Struktur des Anions $[\text{B}_9\text{H}_{12-4,8-}\text{Cl}_2]$ in $[\text{PPh}_4][\text{B}_9\text{H}_{12-4,8-}\text{Cl}_2]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	84
Abb. 3-27: Berechnete Struktur des Anions $[\textit{arachno}\text{-B}_9\text{H}_{12-4,8-}\text{Cl}_2]^-$ mit C_s -Symmetrie.....	85
Abb. 3-28: Molekülstruktur (berechnet) und Nummerierung von $[\textit{7-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$	86
Abb. 3-29: Molekülstruktur (berechnet) von $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$; rote Bindungen verdeutlichen den langen Abstand der jeweiligen Boratome.	87
Abb. 3-30: ^{11}B - (unten) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{PPh}_4]_2[\textit{7-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]$ (Aufnahme erfolgte in CD_3CN).	88
Abb. 3-31: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei der Reaktion von $[\textit{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ mit KCN in H_2O zu $[\textit{7-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$; Messung der jeweiligen Reaktionslösung (\circ symbolisiert $[\textit{closo-B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$).	89
Abb. 3-32: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ - (unten, schwarz) und ^1H -NMR-Spektren von $[\text{PPh}_4]_2[\textit{7-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]$ (Aufnahme erfolgte in CD_3CN).	90
Abb. 3-33: Struktur des Anions $[\textit{7-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ in $[\text{PPh}_4]_2[\textit{7-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	91
Abb. 3-34: Molekülstruktur (berechnet) und Nummerierung des Monocarborats $[\text{CB}_6\text{H}_7]^-$	92
Abb. 3-35: Struktur von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU).	93
Abb. 3-36: Reaktion von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ mit DBU in CHCl_3 zu 3-DBU- <i>closo</i> -2- CB_6H_6 und $[\text{3-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$	93
Abb. 3-37: ^{11}B - (unten) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Produktgemisches von 3-DBU- <i>closo</i> -2- CB_6H_6 und $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{3-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ (Aufnahme erfolgte in CD_3CN).	96
Abb. 3-38: ^{11}B -NMR-Spektren des Reaktionsgemisches von $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_6\text{H}_6]$ und DBU in Chloroform bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und -temperaturen ($\bullet = [\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$; $\circ = 3\text{-DBU-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6$ und $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{3-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$; Aufnahmen erfolgten in CD_2Cl_2).	97
Abb. 3-39: $^1\text{H}\{\text{B}\}$ -NMR-Spektren des Produktgemisches (unten), von $[\text{PPh}_4][\text{3-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ (Mitte) und 3-DBU- <i>closo</i> -2- CB_6H_6 (oben) (Aufnahmen erfolgten jeweils in CD_3CN).	98
Abb. 3-40: Struktur von 3-DBU- <i>closo</i> -2- CB_6H_6 (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	100
Abb. 3-41: Struktur des Anions $[\text{3-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ in $[\text{PPh}_4][\text{3-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	101

Abb. 3-42: Struktur von [DBU-H]I (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	102
Abb. 3-43: Struktur von [Py ₂ (CH ₂)] <i>fac</i> -[B ₂₀ H ₁₈] (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	105
Abb. 3-44: Molekülstrukturen (berechnete) der fluorierten Monoanionen [7-F-B ₂₁ H ₁₇] ⁻ , [7,8'-F ₂ -B ₂₁ H ₁₆] ⁻ , [7,8-F ₂ -B ₂₁ H ₁₆] ⁻ , [7,8,9'-F ₃ -B ₂₁ H ₁₅] ⁻ und [7,8,9-F ₃ -B ₂₁ H ₁₅] ⁻	108
Abb. 3-45: Ausbeuten der verschiedenen fluorierten Verbindungen in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei der Fluorierung von [B ₂₁ H ₁₈] ⁻ in <i>a</i> HF bei 100 °C.	109
Abb. 3-46: Reaktionsschema der Kinetik der Fluorierungsreaktion von [B ₂₁ H ₁₈] ⁻ in <i>a</i> HF bei 100°C.	110
Abb. 3-47: ¹⁹ F-NMR Spektren der Reaktionsgemische nach 40-stündigem (A) und nach vierstündigem (B) erwärmen in <i>a</i> HF auf 100 °C. C: ¹⁹ F{ ¹¹ B}-NMR Spektrum einer Reaktion nach fünftägigem erwärmen auf 30 °C. (Messungen in CD ₃ CN): a = [7-F-B ₂₁ H ₁₇] ⁻ (⁴ J(¹⁹ F, ¹ H) = 39 Hz), b = [7,8'-F ₂ -B ₂₁ H ₁₆] ⁻ (⁴ J(¹⁹ F, ¹ H) = 39 Hz), c = [7,8-F ₂ -B ₂₁ H ₁₆] ⁻ (⁴ J(¹⁹ F, ¹ H) = 39 Hz), d = [7,8,9'-F ₃ -B ₂₁ H ₁₅] ⁻ , e = [7,8,9-F ₃ -B ₂₁ H ₁₅] ⁻	113
Abb. 3-48: ¹¹ B- (unten) und ¹¹ B{ ¹ H}-NMR-Spektren (oben) nach 30 minütiger Reaktionszeit der Verbindungen Cs[7-F-B ₂₁ H ₁₇], Cs[7,8'-F ₂ -B ₂₁ H ₁₆], Cs[7,8-F ₂ -B ₂₁ H ₁₆]; Messung in CD ₃ CN.	114
Abb. 3-49: ¹¹ B{ ¹ H}- (oben) und ¹¹ B-NMR-Spektren der beiden isomeren trisubstituierten Verbindungen Cs[7,8,9'-F ₃ -B ₂₁ H ₁₅] (markiert mit ○) und Cs[7,8,9-F ₃ -B ₂₁ H ₁₅] (markiert mit ●); Messung in CD ₃ CN.	115
Abb. 3-50: Negativ-Maldi des Reaktionsgemisches nach zwanzigstündigem Erhitzen auf 100 °C in <i>a</i> HF.	115
Abb. 3-51: Strukturen der Anionen [7-F-B ₂₁ H ₁₇] ⁻ (Kristall Nr. 7), [7,8'-F ₂ -B ₂₁ H ₁₆] ⁻ (Kristall Nr. 2), [7,8-F ₂ -B ₂₁ H ₁₆] ⁻ (Kristall Nr. 6) und [7,8,9'-F ₃ -B ₂₁ H ₁₅] ⁻ (Kristall Nr. 1) in Cs[F _x -B ₂₁ H _{18-x}] (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; nur die am stärksten besetzten Fluoratome sind gezeigt).	117
Abb. 3-52: Molekülstruktur (berechnet) von [B ₂₁ F ₁₈] ⁻	119
Abb. 3-53: ¹⁹ F{ ¹¹ B}-NMR Spektrum von Na[B ₂₁ F ₁₈], Messung in CD ₃ CN.	119
Abb. 3-54: Strichpräsentation der ¹¹ B-NMR-Spektren von [B ₂₁ F ₁₈] ⁻ und [B ₂₁ H ₁₈] ⁻	120
Abb. 3-55: Negativ-Maldi des Reaktionsgemisches von [B ₂₁ H ₁₈] ⁻ und SbCl ₅ nach achttägigem Erhitzen auf 100 °C.	123

Abb. 3-56: Negativ-Maldi des Reaktionsgemisches von $[B_{21}H_{18}]^-$ mit $SbCl_5$ nach der Aufarbeitung mit K_2CO_3 und H_2O .	124
Abb. 3-57: Verwendete Halogensuccinimide zur Halogenierung von $[B_{21}H_{18}]^-$ (X = Br, I).	124
Abb. 3-58: Negativ-Maldi des Reaktionsgemisches von $[B_{21}H_{18}]^-$ mit NBS in CH_2Cl_2 .	125
Abb. 3-59: Molekülstruktur (berechnet) von $[4-Br-B_{21}H_{17}]^-$.	126
Abb. 3-60: Negativ-Maldi nach Behandlung des Reaktionsgemisches von $[B_{21}H_{18}]^-$ mit NIS in CH_2Cl_2 mit HCl (konz).	127
Abb. 3-61: Negativ-Maldi des Reaktionsgemisches von $[B_{21}H_{18}]^-$ mit ICl in CH_2Cl_2 .	128
Abb. 4-1: Synthese der Monoanionen $[B_7H_8]^-$ und $[B_8H_9]^-$ (Schwingungsellipsoiden jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	129
Abb. 4-2: Strukturen der fluorierten Anionen in $Cs[F_x-B_{21}H_{18-x}]^-$ (Schwingungsellipsoide jeweils für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; nur die am stärksten besetzten Fluoratome sind gezeigt).	130
Schema 1-1: Mögliche Reaktionen zur Halogenierung von $[B_{21}H_{18}]^-$.	5
Schema 2-1: Synthese der Dianionen $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$), ausgehend von $Na[BH_4]$.	16
Schema 2-2: Synthese von $[B_7H_7]^{2-}$, startend von $Na[BH_4]$; Literatur: Schritte I, II ^[55] , Schritte III, IV ^[10] und Schritte V, VI, VII, VIII ^[9] .	20
Schema 2-3: Synthese von $Cs_2[B_8H_8]$, startend von $Na[BH_4]$; Literatur: Schritte I, II ^[55] , Schritte III, IV ^[10] und Schritte V, VI ^[9] .	24
Schema 2-4: Synthese von $[B_9H_9]^{2-}$, startend von $Na[BH_4]$; Literatur: Schritte I, II ^[55] und Schritt III ^[10] . Schritt IV eigene Vorschrift.	26
Schema 2-5: Kationenaustausch von $Cs_2[B_9H_9]$.	27
Schema 2-6: Synthese von $[B_{21}H_{18}]^-$.	29
Schema 2-7: Synthese der <i>closo</i> -Monocarborate $[CB_nH_{n+1}]^-$ ($n = 6, 7, 8$).	31
Schema 3-1: Synthese von $[B_7H_7]^{2-}$, startend von $Na[BH_4]$; Literatur: Schritte I, II ^[55] und Schritt III ^[10] , Schritte IV – VI diese Arbeit ^[19] .	47

Schema 3-2: Synthese von $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ und $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$, startend von $\text{Na}[\text{BH}_4]$; Literatur: Schritte I, II ^[55] , Schritt III ^[10] , Schritt IV ^[21] und diese Arbeit, Schritte V, VI ^[9] , und Schritte VII und VIII ^[21] und diese Arbeit. ...	69
Schema 3-3: Schematische Darstellung der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches von 3-DBU- <i>closo</i> -2- CB_6H_6 und $[\text{3-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$	95
Schema 3-4: Optimierte Synthese von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$	105
Schema 3-5: Reaktion und Aufarbeitung der literaturbekanntesten ^[27] (blau) und der optimierten Synthese (rot) von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$	106
Schema 3-6: Reaktion von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ mit <i>a</i> HF bei 100 °C.	108
Schema 3-7: Reaktion von <i>closo</i> - $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ mit SbCl_5	122
Schema 3-8: Aufarbeitung des Reaktionsgemisches von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ mit SbCl_5 , K_2CO_3 und H_2O	123

7.2 Tabellenverzeichnis

Tab. 1-1: Jahr der Veröffentlichung für die Synthese und der Kristallstrukturbestimmung für die jeweiligen <i>closo</i> -Borate $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ und $[\text{B}_n\text{H}_{n+1}]^-$ ($n = 6 - 12$)	4
Tab. 2-1: Strukturermittlung an ausgewählten Beispielen nach den <i>Wade</i> -Regeln.	10
Tab. 2-2: Seco-Prinzip nach <i>Hermanek</i> . ^[41]	12
Tab. 2-3: Berechnung der zur Stabilität erforderlichen Gerüstelektronenpaare für ausgewählte Beispiele.	14
Tab. 2-4: Kernresonanzmagnetische Daten der relevanten Kerne. ^[113-116]	38
Tab. 2-5: Kristallsysteme und deren Bedingungen.	42
Tab. 2-6: IR-Frequenzen [cm^{-1}] von $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_6]^{[128]}$ und $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{[130]}$	46
Tab. 3-1: Gegenüberstellung einiger Reaktionsparameter der literaturbekanntesten und der optimierten Synthesvorschrift für das <i>closo</i> -Borat $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$	48
Tab. 3-2: Verschiedene Kationen der $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ -Salze	50
Tab. 3-3: Berechnete und experimentell ermittelte NMR-Daten für $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$, Messung in CD_2Cl_2	52
Tab. 3-4: Die gemessenen Kristalle des $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ -Dianions.	53

Tab. 3-5: Bindungslängen (gemittelt) in dem Anion $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ mit verschiedenen Kationen (Experimentelle und theoretische Werte).....	54
Tab. 3-6: Berechnete und experimentelle NMR-Daten für $[\text{PPh}_4][\text{B}_7\text{H}_8]$, Messung erfolgte bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2	58
Tab. 3-7: Bindungslängen der Anionen in $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_7\text{H}_8]$	61
Tab. 3-8: Unterschiede (Δ) in den Bindungslängen in $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_7\text{H}_8]$ und $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)]_2[\text{B}_7\text{H}_7]$	61
Tab. 3-9: Minima und Übergangszustände von $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$	64
Tab. 3-10: Reaktionen von $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ und $[\text{B}_7\text{H}_8]^-$ mit verschiedenen Reagenzien.....	66
Tab. 3-11: Berechnete und experimentelle NMR-Daten für $[\text{2-Cl-B}_7\text{H}_6]^{2-}$; Aufnahme der Spektren erfolgte in CD_2Cl_2	67
Tab. 3-12: Chemische Verschiebungen [ppm] (berechnete ^[a] und experimentelle Werte) von $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-[\text{b}]}$ und $[\text{B}_8\text{H}_9]^{-[\text{c}]}$	71
Tab. 3-13: Kopplungskonstanten (berechnete ^[a] und experimentelle Werte) für $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-[\text{b}]}$ und $[\text{B}_8\text{H}_9]^{-[\text{c}]}$, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ [Hz] ^[a]	72
Tab. 3-14: Überblick der experimentell und berechneten Bindungslängen in $[\text{PPh}_4][\text{B}_8\text{H}_9]$ und $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_8\text{H}_8]$. ^[72]	75
Tab. 3-15: Minima und Übergangszustände von $[\text{B}_8\text{H}_9]^-$	77
Tab. 3-16: Berechnete und experimentelle NMR-Daten von $[\text{B}_9\text{H}_{12}\text{-4,8-Cl}_2]^-$ (Aufnahme erfolgte in CD_3CN).....	83
Tab. 3-17: Berechnete und experimentelle NMR-Daten von $[\text{7-NC-nido-B}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$	88
Tab. 3-18: Berechnete und experimentelle NMR-Daten der Verbindungen 3-DBU- <i>closo</i> -2- CB_6H_6 und $[\text{PPh}_4][\text{3-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ (Aufnahme erfolgte in CD_3CN).....	99
Tab. 3-19: Ausgewählte Bindungslängen (experimentelle und berechnete) der Monocarborate 3-DBU- <i>closo</i> -2- CB_6H_6 und $[\text{PPh}_4][\text{3-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]$	102
Tab. 3-20: Ausgewählte Bindungslängen (experimentelle und berechnete) des DBU-Rests in 3-DBU- <i>closo</i> -2- CB_6H_6 und $[\text{DBU-H}]\text{I}$	103
Tab. 3-21: Reaktion und Aufarbeitung der literaturbekannten ^[27] und der optimierten Synthese von $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$	107

Tab. 3-22: Ausbeuten [%] der Verbindungen $[B_{21}H_{18}]^-$ (0), $[7-F-B_{21}H_{17}]^-$ (a), $[7,8'-F_2-B_{21}H_{16}]^-$ (b), $[7,8-F_2-B_{21}H_{16}]^-$ (c), $[7,8,9'-F_3-B_{21}H_{15}]^-$ (d), $[7,8,9-F_3-B_{21}H_{15}]^-$ (e) und $[F_4-B_{21}H_{14}]^-$ (g) bei der Fluorierung von $[HNEt_3][B_{21}H_{18}]$ in <i>a</i> HF bei 100 °C, basierend auf ^{19}F - und ^{11}B -NMR Spektren).	109
Tab. 3-23: Werte der Geschwindigkeitskonstanten und die summierten Werte für die Bildung von den di- und trisubstituierten Derivaten.	110
Tab. 3-24: Theoretisch berechnete (mit Daten aus Tab. 3-23) maximale Ausbeute für die Reaktion von $[B_{21}H_{18}]^-$ mit <i>a</i> HF bei 100 °C.	111
Tab. 3-25: $\delta^{11}B$ (ppm) von $[B_{21}H_{18}]^-$ (0), $[7-F-B_{21}H_{17}]^-$ (a), $[7,8'-F_2-B_{21}H_{16}]^-$ (b), $[7,8-F_2-B_{21}H_{16}]^-$ (c), $[7,8,9'-F_3-B_{21}H_{15}]^-$ (d) und $[7,8,9-F_3-B_{21}H_{15}]^-$ (e), Messungen der $[Et_3NH]^+$ -Salze in CD_3CN bei Raumtemperatur.	112
Tab. 3-26: ^{19}F -NMR-Verschiebungen der fluorsubstituierten Borate.	112
Tab. 3-27: Daten für die diskutierten Kristallstrukturen $[F_x-B_{21}H_{18-x}]^-$	116
Tab. 3-28: Experimentelle (in CD_3CN) und berechnete ^[34] NMR-Daten von <i>closo</i> - $[B_{21}H_{18}]^-$ und <i>closo</i> - $[B_{21}F_{18}]^-$ (in Klammern: GIAO//B3LYP/6-311g(d), referenziert auf $BF_3 \cdot OEt_2$ ($\delta^{11}B$) = 0 ppm); $\delta^{11}B$) = 101.63 - $\sigma^{11}B$), ($\delta^{19}F$) = -152.8 ppm), ($\delta^{19}F$) = 184.02 - $\sigma^{19}F$) und Me_4Si (δ^1H) = 0 ppm), (δ^1H) = 31.97 - σ^1H).	120
Tab. 3-29: Diederwinkel ($X7B7-B7'X7'$, $X8B8-B8'X8'$ und $X9B9-B9'X9'$ mit $X = H$ oder F) und Werte der relativen Energien der verschiedenen Isomere (B3LYP/6-311G(d)). ^[34]	121
Tab. 3-30: Reaktionen von $[HNEt_3][B_{21}H_{18}]$ mit verschiedenen Reagenzien in CH_2Cl_2 ; Ausbeuten beziehen sich auf die erhaltenen Massenspektren.	125
Tab. 3-31: Berechnete und experimentelle NMR-Daten für $[X-B_{21}H_{17}]^-$ mit $X = Br, I$	126
Tab. 4-1: Reaktionen von $[HNEt_3][B_{21}H_{18}]$ mit verschiedenen Reagenzien in $CHCl_3$ oder CH_2Cl_2	130
Tab. 5-1: Reaktionen von $[B_7H_7]^{2-}$ und $[B_7H_8]^-$ mit verschiedenen Reagenzien.	150
Tab. 6-1: Auflistung der gemessenen Kristalle dieser Arbeit.	156
Tab. 6-2: Details zu den Messungen von $[N(n-Bu_4)]_2[B_7H_7]$	168
Tab. 6-3: Bindungslängen der Anionen in $[N(n-Bu_4)]_2[B_7H_7]$ (exp_227).	168
Tab. 6-4: Details zu den Messungen von $[PPh_4]_2[B_7H_7] \cdot CH_2Cl_2$	168
Tab. 6-5: Bindungslängen in dem Anion $[B_7H_7]^{2-}$ in $[PPh_4]_2[B_7H_7] \cdot CH_2Cl_2$ (exp_741).	168

Tab. 6-6: Details zu den Messungen von $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ ($n = 1.21 - 1.36$).....	169
Tab. 6-7: Bindungslängen in dem Anion $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ in $[\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7] \cdot 1.36\text{CH}_3\text{CN}$ (exp_726).....	169
Tab. 6-8: Details zu den Messungen von $[\text{PNP}]_2[\text{B}_7\text{H}_7] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$	169
Tab. 6-9: Bindungslängen in dem Anion $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ in $[\text{PNP}]_2[\text{B}_7\text{H}_7] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (exp_1356).	169
Tab. 6-10: Bindungslängen in dem Anion $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ in $[p\text{-Ph}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PPh}_3][\text{PPh}_4]_2[\text{B}_7\text{H}_7]_2$ (exp_779).....	170
Tab. 6-11: Überblick der Bindungslängen in $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ mit verschiedenen Kationen: Experimentelle und berechnete Werte.	170
Tab. 6-12: Details zu den Messungen von $[\text{PNP}][\text{B}_7\text{H}_8]$	171
Tab. 6-13: Kristallstrukturanalysen von $[\text{PPh}_4][\text{B}_7\text{H}_8]$ bei verschiedenen Temperaturen.....	172
Tab. 6-14: Bindungslängen in dem 1. und 2. Anion in $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{B}_7\text{H}_8]$ (exp_1078), nur die höchstbesetzten Positionen (ca. 70%) sind berücksichtigt.	173
Tab. 6-15: : Bindungslängen in den Anion in $[\text{N}(n\text{-Bu}_4)][\text{B}_7\text{H}_8]$ (exp_1439).....	173
Tab. 6-16: Vergleichende Betrachtung der Bindungslängen in $\text{Cs}[7,8,9\text{-F}_3\text{-B}_{21}\text{H}_{15}]$ und $\text{Cs}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$	173

8. Literatur

- [1] K. Niedenzu, *Naturwissenschaften* **1977**, *64*, 378.
- [2] A. Stock, C. Massenez, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3539.
- [3] A. Stock, *Naturwissenschaften* **1937**, *25*, 417.
- [4] A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, **1933**.
- [5] W. H. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Libscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 989.
- [6] H. C. Longuet-Higgins, M. d. V. Roberts, *Proc. R. Soc. London* **1954**, A224.
- [7] M. F. Hawthorne, A. R. Pitochelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5519.
- [8] J. L. Boone, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5036.
- [9] F. Klanberg, D. R. Eaton, L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1271.
- [10] F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1955.
- [11] A. R. Pitochelli, F. M. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3228.
- [12] I. Y. Kuznetsov, D. M. Vinitskii, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, L. A. Butman, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1985**, *283*, 873.
- [13] K. Hofmann, M. H. Prosenc, B. R. Albert, *Chem. Commun.* **2007**, 3097.
- [14] D. Förster, S. Scheins, P. Luger, D. Lentz, W. Preetz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3169.
- [15] T. Polyanskaya, M. Drozdova, V. Volkov, K. Myakishev, *J. Struct. Chem.* **2009**, *50*, 368.
- [16] P. A. Wegner, D. M. Adams, F. J. Callabretta, L. T. Spada, R. G. Unger, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7513.
- [17] S. G. Shore, E. J. M. Hamilton, A. N. Bridges, J. Bausch, J. A. Krause-Bauer, D. Dou, J. Liu, S. Liu, B. Du, H. Hall, E. A. Meyers, K. E. Vermillion, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1175.
- [18] R. Schaeffer, Q. Johnson, G. S. Smith, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 917.
- [19] F. Schlüter, E. Bernhardt, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2580.
- [20] L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2771.
- [21] F. Schlüter, E. Bernhardt, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 511.
- [22] L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2260.

- [23] R. D. Dobrott, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1779.
- [24] O. Volkov, W. Dirk, U. Englert, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1193.
- [25] O. Volkov, K. Radacki, P. Paetzold, X. Zheng, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1185.
- [26] J. A. Wunderlich, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4427.
- [27] E. Bernhardt, D. Brauer, M. Finze, H. Willner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2985; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**.
- [28] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [29] F. Stitt, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 780.
- [30] H. C. Longuet-Higgins, R. P. Bell, *J. Chem. Soc.* **1943**, 250.
- [31] S. G. Shore, S. H. Lawrence, M. I. Watkins, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7669.
- [32] H. C. Brown, P. F. Stehle, P. A. Tierney, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2020.
- [33] H. C. Brown, P. A. Tierney, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1552.
- [34] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03* **2003**, Revision B.05.
- [35] R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 210.
- [36] R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 67.
- [37] R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1974.
- [38] R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446.
- [39] K. Wade, *Chem. Commun.* **1971**, 792.

- [40] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
- [41] S. Hermanek, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 325.
- [42] E. I. Tolpin, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2257.
- [43] D. P. Freyberg, R. Weiss, E. Sinn, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1847.
- [44] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4313.
- [45] M. M. Balakrishnarajan, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4516.
- [46] J. A. Dopke, D. R. Powell, D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 463.
- [47] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 93.
- [48] M. G. S. Londesborough, J. Bould, T. s. Basile, D. r. Hnyk, M. Bakardjiev, J. Holub, I. Ciř saricevař , J. D. Kennedy, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4092.
- [49] S. L. Shea, T. D. McGrath, T. Jelinek, B. Stlbr, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, 1, 97.
- [50] S. L. Shea, P. MacKinnon, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 1709.
- [51] W. Preetz, G. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1831.
- [52] O. Volkov, P. Paetzold, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 301.
- [53] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, 67, 679.
- [54] R. M. Kabbani, *Polyhedron* **1996**, 15, 1951.
- [55] W. J. Dewkett, M. Grace, H. Beall, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, 33, 1279.
- [56] M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, W. H. Knoth, *Inorg. Synth.* **1967**, 9, 16.
- [57] G. B. Dunks, K. P. Ordonez, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1514.
- [58] E. Bernhardt, H. Willner, *Vol. DE Pat. Nr. 102008004530A1*, **2009**.
- [59] H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3885.
- [60] C. E. Housecroft, R. Snaith, K. Moss, R. E. Mulvey, M. E. O'Neill, K. Wade, *Polyhedron* **1985**, 4, 1875.
- [61] M. L. McKee, Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4781.

- [62] I. Y. Kuznetsov, D. M. Vinitskii, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, L. A. Butman, *Zh. Neorg. Khim.* **1987**, 32, 3112.
- [63] A. Kaczmarczyk, R. D. Dobrott, W. N. Lipscomb, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A* **1962**, 48, 729.
- [64] F. Kraus, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 152.
- [65] I. Tiritiris, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1390.
- [66] M. F. Hawthorne, I. J. Mavunkal, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4427.
- [67] R. F. W. Bader, D. A. Legare, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 657.
- [68] J. Joseph, B. M. Gimarc, M. Zhao, *Polyhedron* **1993**, 12, 2841.
- [69] A. M. Mebel, O. P. Charkin, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 469.
- [70] A. M. Mebel, P. v. R. Schleyer, K. Najafian, O. P. Charkin, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1693.
- [71] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2005**, 60, 955.
- [72] M. Buehl, A. M. Mebel, O. P. Charkin, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3769.
- [73] D. A. Kleier, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1312.
- [74] E. L. Muetterties, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7520.
- [75] E. L. Muetterties, *Tetrahedron* **1974**, 30, 1595.
- [76] E. L. Muetterties, E. L. Hoel, C. G. Salentine, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 950.
- [77] H. Deiseroth, O. Sommer, H. Binder, K. Wolfer, B. Frei, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 571, 21.
- [78] M. F. Hawthorne, K. Shelly, F. Li, *Chem. Commun.* **2002**, 547.
- [79] B. Stibr, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 225.
- [80] B. Stibr, O. L. Tok, W. Milius, M. Bakardjiev, J. Holub, D. Hnyk, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2126.
- [81] T. Onak, R. Drake, G. Dunks, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2505.
- [82] J. Pleek, T. Jelínek, B. Stíbr, S. Hemánek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 348.

- [83] T. Jelínek, B. Stibr, J. Plešek, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 431.
- [84] T. Jelínek, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, B. Stibr, H.-J. Schanz, B. Wrackmeyer, J. Holub, M. Bakardjiev, D. Hnyk, D. L. Ormsby, *Chem. Commun.* **2001**, 1756.
- [85] S. Korbe, P. J. Schreiber, J. Michl, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5208.
- [86] M. Bakardjiev, J. Holub, D. Hnyk, B. Stibr, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6529.
- [87] B. Brelloch, J. Backovsky, B. Stibr, T. Jelinek, J. Holub, M. Bakardjiev, D. Hnyk, M. Hofmann, I. Cisarova, B. Wrackmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3605.
- [88] J. Plešek, T. Jelinek, B. Stibr, S. Hermanek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 348.
- [89] K. Base, S. Hermanek, B. Stibr, *Chem. Ind.* **1977**, *23*, 951.
- [90] K. Base, B. Stibr, J. Dolansky, J. Duben, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 2345.
- [91] T. Onak, P. Mattschei, E. Groszek, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1990.
- [92] S. R. Prince, R. Schaeffer, *Chem. Commun.* **1968**, 451.
- [93] W. H. Knoth, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1274.
- [94] W. H. Knoth, Jr., *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 598.
- [95] R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 785.
- [96] J. R. Lawrence, F. R. Scholer, L. J. Todd, *Inorg. Synth.* **1968**, *11*, 33.
- [97] J. Plešek, T. Jelinek, E. Drdakova, S. Hermanek, B. Stibr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49*, 1559.
- [98] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927.
- [99] C. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133.
- [100] M. Finze, E. Bernhardt, M. Zaehres, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 490.
- [101] K. Nestor, B. Stibr, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, T. Jelinek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1992**, *57*, 1262.
- [102] W. Quintana, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3242.
- [103] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927.
- [104] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133.

- [105] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116.
- [106] A. Franken, D. L. Ormsby, C. A. Kilner, W. Clegg, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2807.
- [107] B. Stibr, J. Holub, M. Bakardjiev, Z. Janousek, *Dalton Trans.* **2007**, 581.
- [108] G. B. Dunks, K. Barker, E. Hedaya, C. Hefner, K. Palmer-Ordenez, P. Remec, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1692.
- [109] N. S. Hosmane, A. Franken, G. Zhang, R. R. Srivastava, R. Y. Smith, Bernard F. Spielvogel, *Main Group Metal Chem.* **1998**, *21*, 319
- [110] A. Kaczmarczyk, G. B. Kolski, W. P. Townsend, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1413.
- [111] A. Franken, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *657*, 180.
- [112] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Springer, New York, **1987**.
- [113] G. R. Eaton, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 547.
- [114] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1978**.
- [115] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [116] R. Pramila, *At. Data Nucl. Data Tables* **1989**, *42*, 189.
- [117] M. Arunchaiya, J. H. Morris, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *103*, 31.
- [118] W. D. Phillips, H. C. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4496.
- [119] W. N. Lipscomb, *Advances Inorganic Chem. and Radiochem.* **1959**, *1*, 117.
- [120] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [121] I. Tiritiris, Universität Stuttgart (Untersuchungen zu Reaktivität, Aufbau und struktureller Dynamik von salzartigen *closo*-Dodekaboraten), **2003**.
- [122] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Programm for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1997.
- [123] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Programm for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, 1997.
- [124] M. Glückmann, A. Pfenninger, R. Krüger, M. Thierolf, M. Karasa, V. Horneffer, F. Hillenkamp, K. Strupat, *Int. J. Mass spectrom.* **2001**, *210/211*, 121.

- [125] R. Zenobi, R. Knochenmuss, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, *17*, 337.
- [126] F. Hillenkamp, *MALDI MS*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [127] V. Wulf, Bergische Universität Wuppertal (Neue methodische Konzepte beim Einsatz der MALDI-(TOF)-Massenspektrometrie zur Analyse technischer Polymere sowie tensidischer Produkte auf Basis nachwachsender Rohstoffe), **2009**.
- [128] J. Bragin, D. S. Urevig, M. Diem, *J. Raman Spectrosc.* **1982**, *12*, 86.
- [129] A. Weber, M. F. Thorpe, *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, *36*, 967.
- [130] E. L. Muetterties, R. E. Merrifield, H. C. Miller, W. H. Knoth, J. R. Downing, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2506.
- [131] J. K. Ruff, W. J. Schlientz, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 84
- [132] F. Schlüter, E. Bernhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2462.
- [133] D. Bublitz, A. Franken, W. Preetz, H. Thomsen, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1996**, *51b*, 744.
- [134] N. S. Hosmane, J. A. Maguire, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III (COMC-III)*, Vol. 3 (Eds.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos), Elsevier: Oxford, **2006**, pp. 175.
- [135] V. Lorenzen, W. Preetz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1997**, *52*, 565
- [136] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2004**, *59*, 1192.
- [137] G. S. Pawley, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 631.
- [138] R. A. Jacobson, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5571.
- [139] R. A. Jacobson, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 605.
- [140] H. V. Hart, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1070.
- [141] J. Bould, R. Greatrex, J. D. Kennedy, D. L. Ormsby, M. G. S. Londesborough, K. L. F. Callaghan, M. Thornton-Pett, T. R. Spalding, S. J. Teat, W. Clegg, H. Fang, N. P. Rath, L. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7429.
- [142] D. F. Gaines, C. K. Nelson, G. A. Steehler, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7266.
- [143] R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 67.
- [144] L. Barton, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *100*, 169.
- [145] M. Bown, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, C1.
- [146] R. Macias, N. P. Rath, L. Barton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1081.

- [147] U. DÄ¶rfler, P. A. Salter, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, *64*, 947.
- [148] E. L. Muetterties, *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York, **1975**.
- [149] F. E. Wang, P. G. Simpson, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 491.
- [150] F. E. Wang, P. G. Simpson, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1335.
- [151] L. E. Benjamin, S. F. Stafiej, E. A. Takacs, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2674.
- [152] N. N. Greenwood, H. J. Gysling, J. A. McGinnety, J. D. Owen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 505.
- [153] N. N. Greenwood, H. J. Gysling, J. A. McGinnety, J. D. Owen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 986.
- [154] M. Finze, B. Bernhardt, F. Schlüter, *Manuskript in Vorbereitung* **2012**.
- [155] J. Jaballas, T. Onak, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 101.
- [156] W. Preetz, A. Franken, M. Rath, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, *48*, 598.
- [157] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, G. A. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [158] J. V. Barkley, C. J. Davies, B. T. Heaton, C. Jacob, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2861.
- [159] B. Gernot, L. Ira, M. Michael, H. Klaus, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2059.
- [160] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123.
- [161] J. A. Davies, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 79.
- [162] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405.
- [163] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1074.
- [164] H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2506.
- [165] W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345.
- [166] L. J. X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 842.
- [167] R. Mews, E. Lork, P. G. Watson, B. Görtler, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 277.
- [168] S. Brownridge, H. D. B. Jenkins, I. Krossing, J. Passmore, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 397.
- [169] E. Y.-X. Chen, K. A. Abboud, *Organometallics* **2000**, *19*, 5541.

- [170] H. Willner, F. Aubke, *Inorganic Chemistry Highlights*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2002**.
- [171] H. Willner, F. Aubke, *Organometallics* **2003**, *22*, 3612.
- [172] I. Krossing, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1000.
- [173] M. Klahn, C. Fischer, A. Spannenberg, U. Rosenthal, I. Krossing, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8900.
- [174] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687.
- [175] M. Finze, G. J. Reiss, M. Zaehres, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9873.
- [176] S. V. Ivanov, A. J. Lupinetti, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 6419.
- [177] S. H. Strauss, S. V. Ivanov, *Vol. WO 02/36557 A2*, **2002**.
- [178] F. S. Mair, J. H. Morris, D. F. Gaines, D. Powell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1993**, 135.
- [179] Origin 7G SR2 (v7.0394/B394)
- [180] E. Bernhardt, Bergische Universität Wuppertal (Synthesen und Eigenschaften neuer elektronenarmer Borate), **2007**.
- [181] D. V. Peryshkov, A. A. Popov, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18393.
- [182] H. Thomsen, O. Haeckel, U. Krause, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 2061.
- [183] S. V. Ivanov, J. A. Davis, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4489
- [184] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- [185] A. D. Becke, *Phys Rev. B.* **1988**, *38*, 3098.
- [186] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys Rev. B.* **1988**, *41*, 785.
- [187] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [188] F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397.
- [189] R. McWeeny, *Phys Rev.* **1962**, *126*, 1028.
- [190] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.
- [191] J. L. Dodds, R. McWeeny, A. J. Sadlej, *Mol. Phys.* **1980**, *41*, 1419.
- [192] K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251.

- [193] T. Helgaker, M. Watson, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9402.
- [194] V. Sychrovsky, J. Grafenstein, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3530.
- [195] V. Barone, J. E. Peralta, R. H. Contreras, J. P. Snyder, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5607.
- [196] Oxford Diffraction (2009). , *CrysalisPro CCD and CrysAlisPro Red*, including *ABSPACK* Oxford Diffraction Ltd.
- [197] *L.J. Farrugia, WinGX v1.64.05 - An integrated system of Windows programs for the solution, refinement and analysis of singlecrystal X-ray diffraction data., University Glasgow, (J. Appl. Crystallogr. 1999, 32, 837), 2003.*
- [198] *K. Brandenburg, Diamond v.3.2c, Crystal Impact GbR, 2001.*
- [199] A. B. Rudine, M. G. Walter, C. C. Wamser, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4292.
- [200] C. K. White, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4638.
- [201] B. L. Chamberland, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1450.
- [202] L. Horner, G. Mumenthey, H. Moser, P. Beck, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2782.