

Untersuchungen zur Redoxstabilität
halogenierter Carborate und Entwicklung
des schwach koordinierenden Anions



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

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

von Christoph Bolli
geboren am 03.05.1986 in Donaueschingen

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20141216-102520-6

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20141216-102520-6>]

Es irrt der Mensch, solange er strebt

– *Johann Wolfgang von Goethe*

Die vorliegende Arbeit wurde vom Dezember 2010 bis Oktober 2014 unter der Anleitung von Prof. Dr. Carsten Jenne am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg und am Institut für Anorganische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal durchgeführt.

Eidesstattliche Erklärung

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

Wuppertal, den

Christoph Bolli

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt allen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Prof. Carsten Jenne danke ich für das spannende Thema und die gute Betreuung während meiner Promotionszeit sowie dafür, dass er bei Problemen immer ein offenes Ohr für mich hatte und mir die Teilnahme an einer Vielzahl von Konferenzen ermöglicht hat.

Ich möchte mich bei Prof. Ingo Krossing für die Begutachtung dieser Arbeit bedanken. Zudem danke ich ihm für die wissenschaftliche Unterstützung meiner Arbeit während der Zeit in Freiburg und für das Verfassen von Gutachten für meine Promotionsstipendien.

Prof. Fabian Mohr danke ich ebenfalls für die Begutachtung dieser Arbeit sowie die Unterstützung bei kristallographischen Fragen.

Für meinen Aufenthalt an der University of Lethbridge möchte ich mich bei Prof. René Boéré und Dr. Tracey Roemmele bedanken. Beide haben mich fachlich hervorragend betreut und waren mir bei meinem Aufenthalt in Kanada auch organisatorisch eine große Hilfe.

Bedanken möchte ich mich bei meinen beiden Forschungspraktikanten, Christian Sindlinger und Bianca Wegener für die ausgezeichnete Arbeit, die sie geleistet haben und für die neuen Erkenntnisse, die ich durch ihre Arbeiten erhalten habe.

Für die Messung zahlloser Proben möchte ich mich bei Dr. Harald Scherer (NMR), Fadime Bitgül (NMR), Boumahdi Benkmil (X-Ray), Andreas Siebert (NMR), Ilka Polanz (ESI-MS) und Dr. Jane Hübner (DSC/TGA) bedanken.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern und Kollegen der anorganischen Chemie in Freiburg und Wuppertal, die mir bei wissenschaftlichen Fragen meiner Promotion weitergeholfen haben und mit denen ich an beiden Orten eine schöne Zeit hatte. Danken möchte ich insbesondere Harald Scherer, Daniel Himmel, Sebastian Riedel, Tobias Köchner, Philipp Eiden, Christoph Schulz, Tobias Engesser, Alexander Rupp, Mara Büchner, Hannes Böhler, Rainer Riebau, Mathias Keßler, Janis Derendorf, Christoph Kirsch, Helene Seeger, Nadine Meyer, Bernd Mell und Christine Kasper.

Besonderer Dank geht auch an all diejenigen, welche die zahllosen Fehler dieser Arbeit gesucht und gefunden haben. Mein Dank gilt Lena Voß, Mathias Keßler, Nadine Meyer, Janis Derendorf, Christoph Kirsch, Christine Kasper und Bernd Mell.

Zuletzt möchte ich meiner Familie, meinen Freunden und Lena danken für all die Unterstützung, die sie mir auf meinem Lebensweg, in allen guten und auch allen schlechten Phasen, haben zukommen lassen. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Kurzzusammenfassung

Schwach koordinierende, halogenierte Borate und Carborate stellen eine faszinierende Verbindungsklasse dar. Diese Anionen erlauben eine einzigartige Chemie wie die Isolierung von Salzen mit sehr reaktiven Kationen oder die Darstellung ihrer (neutralen) Radikale, die sehr starke Oxidationsmittel sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Redoxstabilität einer Reihe von schwach koordinierenden 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen $[1-R-CB_{11}X_5Y_6]^-$ ($R = H, Me$; $X = H, Hal, Me$; $Y = Hal$) mit quantenchemischen Berechnungen und elektrochemischen Messungen bestimmt. Die berechneten Strukturen sind in guter Übereinstimmung mit bereits existierenden experimentellen Daten. Die elektrochemische Oxidation der Anionen wurde in Acetonitril bei Raumtemperatur und SO_2 bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt. Alle Anionen besitzen eine große Oxidationsstabilität (2.15 - 2.85 V gegen $Fc^{0/+}$) die für die unterschiedlichen Halogensubstituenten nur leicht variiert. Im Gegensatz dazu zeigen die in Acetonitril gemessenen Reduktionspotentiale der Anionen eine starke Abhängigkeit von den Substituenten (1.93 - 3.32 V gegen $Fc^{0/+}$). Die berechneten Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten korrelieren linear mit den entsprechenden experimentellen Potentialen und bestätigen die Zuverlässigkeit der elektrochemisch gemessenen Potentiale. Die großen elektrochemischen Fenster der untersuchten Anionen zeigen ihr Potential für zukünftige elektrochemische Anwendungen, beispielsweise als Leitsalze.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zudem versucht schwach koordinierende $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen ($R = Alkyl$; $X = Cl, Br$) zu entwickeln. Die Untersuchungen führten zu einer zweistufigen Vorschrift für die Synthese des schwach koordinierenden Anions $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$. Dieses kann in Mengen von über 20 g ausgehend von dem bereits bekannten $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anion durch Chlorierung mit $SbCl_5$ und anschließender *N*-Methylierung mit Methyljodid erhalten werden. Ausgehend von $Na[Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ wurden präparativ nützliche Salze mit reaktiven Kationen ($[NO]^+$, $[Ph_3C]^+$, und $[(Et_3Si)_2H]^+$) dargestellt und charakterisiert. Die thermische, chemische und elektrochemische Stabilität sowie die Basizität des $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anions ist vergleichbar mit den strukturell verwandten schwach koordinierenden 1-Carba-*closo*-dodecaboraten und *closo*-Dodecaboraten. Die einfache Synthetisierbarkeit des $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anions und seine hervorragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften machen es zu einer preiswerten Alternative zu bereits etablierten Klassen von schwach koordinierenden Anionen.

Abstract

Weakly coordinating halogenated borates and carborates belong to a fascinating group of compounds. These anions allow extraordinary chemistry like the isolation of solid salts with highly reactive cations or the preparation of their (neutral) radicals which are very strong oxidizers themselves. During this work, the range of redox stability of a series of weakly coordinating 1-carba-*closo*-dodecaborate anions, $[1-R-CB_{11}X_5Y_6]^-$ ($R = H, Me$; $X = H, Hal, Me$; $Y = Hal$), has been established by using quantum chemical calculations and electrochemical methods. The calculated structures are in good agreement with existing experimental data and previous calculations. Electrochemical oxidation was performed in acetonitrile at room temperature and in liquid sulfur dioxide at lower temperatures. All of the anions show a very high resistance to the onset of oxidation (2.15 - 2.85 V versus $Fc^{0/+}$), with only a minor dependence of the oxidation potential on the different halogen substituents. In contrast, the reduction potentials in acetonitrile are strongly substituent dependent (1.93 - 3.32 V versus $Fc^{0/+}$). The calculated ionization energies and electron affinities correlate well with the experimental redox potentials, which provide important verification of the thermodynamic validity of the mostly irreversible redox processes that are observed for this series. The large electrochemical windows, that are afforded by these anions, indicate their suitability for electrochemical applications, for example, as supporting electrolytes.

During this work synthetic approaches to obtain the hitherto unknown weakly coordinating anions $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ ($R = alkyl$; $X = Cl, Br$) were performed. The investigations resulted in a two-step procedure for the preparation of the weakly coordinating anion $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$. The anion is easily obtained in batches of up to 20 g by chlorination of the known $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ anion with $SbCl_5$ and subsequent *N*-methylation with methyl iodide. Starting from $Na[Me_3NB_{12}Cl_{11}]$, several synthetically useful salts with reactive cations ($[NO]^+$, $[Ph_3C]^+$, and $[(Et_3Si)_2H]^+$) were prepared. The thermal, chemical, and electrochemical stability, as well as the basicity of the $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ anion is similar to that of the structurally related weakly coordinating 1-carba-*closo*-dodecaborate and *closo*-dodecaborate anions. The facile preparation of the $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ anion and its ideal chemical and physical properties make it a cheap alternative to other classes of weakly coordinating anions.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Schwach koordinierende Anionen	1
1.1.1	Entstehung des Begriffs „schwach koordinierende Anionen“	1
1.1.2	Verbindungsklassen	2
1.1.2.1	Perfluorierte Alkoxyaluminate	2
1.1.2.2	Fluorierte Borate	4
1.1.2.3	Carborate und <i>closo</i> -Borate	5
1.1.2.4	Weitere Anionenklassen	5
1.1.3	Anwendungen	6
1.2	Halogenierte Carborate und Borate als WCAs	7
1.2.1	Strukturelle Eigenschaften	7
1.2.2	Synthese und Halogenierung der Carborate und Dodecaborate	9
1.2.2.1	Synthese	9
1.2.2.2	Halogenierungen	11
1.2.3	Besonderheiten und Anwendungsgebiete der Borcluster-WCAs	12
1.2.3.1	Stabilisierung von sehr starken Elektrophilen	12
1.2.3.2	Bildung von festen Supersäuren	13
1.2.3.3	Stabilisierung von Dikationen	13
1.2.3.4	Anionische und neutrale Radikale als starke Oxidationsmittel	13
1.2.4	Grenzen der Carborat- und Borat-WCAs sowie Alternativen	14
2	Zielsetzung	17
3	Theoretische Grundlagen zur elektrochemischen Messung von Redoxpotentialen	19
3.1	Allgemeine Grundlagen	19
3.1.1	Elektrochemische Zellen	20

3.1.2	Lösungsmittel, Leitsalze und das elektrochemische Fenster	23
3.1.3	Referenzierung von Redoxpotentialen	24
3.2	Verwendete Messmethoden	25
3.2.1	Cyclovoltammetrie	26
3.2.2	Square-Wave-Voltammetrie	30
4	Redoxstabilität von 1-Carba-<i>closo</i>-dodecaboratanionen	33
4.1	Quantenchemische Berechnung von Strukturen, Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten	33
4.1.1	Berechnete Strukturparameter	35
4.1.1.1	[1-R-CB ₁₁ X ₅ Y ₆] ⁻ -Anionen	35
4.1.1.2	1-R-CB ₁₁ X ₅ Y ₆ [•] -Radikale	39
4.1.1.3	[1-R-CB ₁₁ X ₅ Y ₆] ²⁻ -Dianionen	45
4.1.2	Berechnete Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten	48
4.2	Untersuchung der Redoxstabilität der 1-Carba- <i>closo</i> -dodecaborate	50
4.2.1	Elektrochemische Oxidation	50
4.2.1.1	Elektrochemische Oxidation in Acetonitril	51
4.2.1.2	Elektrochemische Oxidation in flüssigem Schwefeldioxid	53
4.2.2	Elektrochemische Reduktion	59
4.2.3	Das elektrochemische Fenster	63
5	Synthese der schwach koordinierenden Anionen [R₃NB₁₂X₁₁]⁻	65
5.1	Aminierung von [B ₁₂ H ₁₂] ²⁻	67
5.1.1	Reaktion und Aufreinigung	67
5.1.2	Untersuchung des Reaktionsverlaufs mittels ¹¹ B-NMR- Spektroskopie	68
5.1.3	Spektroskopische Charakterisierung des [H ₃ NB ₁₂ H ₁₁] ⁻ -Anions	70
5.2	Versuche zur Synthese der [R ₃ NB ₁₂ X ₁₁] ⁻ -Anionen gemäß Route I	72
5.2.1	Halogenierung von [H ₃ NB ₁₂ H ₁₁] ⁻	72
5.2.1.1	Untersuchte Chlorierungsmethoden	73
5.2.1.2	Optimierte Synthese von [H ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] ⁻	75
5.2.1.3	Charakterisierung von [H ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] ⁻	77
5.2.1.4	Untersuchte Bromierungsmethoden	84
5.2.1.5	Charakterisierung von [H ₃ NB ₁₂ Br ₁₁] ⁻	86
5.2.2	Alkylierung von [H ₃ NB ₁₂ X ₁₁] ⁻ (X = Cl, Br)	90
5.2.2.1	Alkylierung von [H ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] ⁻	90

5.2.2.2	Alkylierung von $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]^-$	93
5.2.3	Zusammenfassung Syntheseroute I	95
5.3	Syntheseveruche der $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]^-$ -Anionen gemäß Route II	96
5.3.1	Alkylierung von $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$	96
5.3.1.1	Synthese	96
5.3.1.2	Charakterisierung	97
5.3.2	Halogenierung von $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$	99
5.3.2.1	Durchführung	99
5.3.2.2	Charakterisierung des bei Chlorierung mit SbCl_5 erhaltenen Produkts	102
5.3.3	Zusammenfassung Syntheseroute II	106

6 Charakterisierung und Eigenschaften des schwach koordinierenden

Anions $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ 107

6.1	Spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$	107
6.1.1	NMR-Spektroskopie	107
6.1.2	Schwingungsspektroskopie	110
6.2	Strukturelle Charakterisierung von $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$	112
6.2.1	Kristallstruktur von $[\text{HNMe}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$	113
6.2.2	Kristallstruktur von $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	113
6.2.3	Vergleich der experimentell erhaltenen Strukturdaten mit berechneten Werten	117
6.3	Physikalische Eigenschaften von $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$	119
6.3.1	Thermische Stabilität	119
6.3.2	Synthese und Eigenschaften von $[\text{HNOct}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	121
6.3.2.1	Die Basizität des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions	122
6.3.3	Synthese und Eigenschaften von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	123
6.3.3.1	Elektrochemische Stabilität von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	124

7 Verbindungen des schwach koordinierenden Anions $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ 127

7.1	Synthese und Eigenschaften von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	127
7.1.1	Synthese von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	128
7.1.2	Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	129
7.1.2.1	NMR-Spektroskopie	129
7.1.2.2	Schwingungsspektroskopie	129
7.1.3	Kristallstruktur von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{SO}_2$	131

7.2	Synthese und Eigenschaften von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	132
7.2.1	Synthese von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	132
7.2.2	Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	133
7.2.2.1	NMR-Spektroskopie	133
7.2.2.2	Schwingungsspektroskopie	135
7.2.3	Kristallstruktur von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	135
7.3	Synthese und Eigenschaften von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	136
7.3.1	Synthese von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	138
7.3.2	Spektroskopische Eigenschaften von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	138
7.3.2.1	NMR-Spektroskopie	138
7.3.2.2	Schwingungsspektroskopie	144
7.3.3	Kristallstrukturen von $\text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$ und $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$	144
8	Zusammenfassung und Ausblick	149
9	Experimenteller Teil	153
9.1	Instrumentelle Details	154
9.2	Elektrochemische Messungen	158
9.2.1	Arbeiten an der University of Lethbridge	158
9.2.1.1	Instrumentelles	158
9.2.1.2	Referenzierung	159
9.2.1.3	Durchführung	161
9.2.2	Arbeiten Bergischen Universität Wuppertal	164
9.2.2.1	Instrumentelles	164
9.2.2.2	Referenzierung	164
9.2.2.3	Durchführung	166
9.3	Synthesen	166
9.3.1	Darstellung von $[\text{HNEt}_3][\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$	166
9.3.2	Darstellung von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$	167
9.3.3	Unvollständige Halogenierungen von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$	168
9.3.4	Unvollständige Halogenierungen von $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$	170
9.3.5	Darstellung von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	173
9.3.6	Darstellung von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]$	174
9.3.7	Darstellung von $[\text{HNEt}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	176
9.3.8	Darstellung von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	176

9.3.9	Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	177
9.3.10	Darstellung von $[\text{HNOct}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	178
9.3.11	Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	178
9.3.12	Darstellung von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	179
9.3.13	Darstellung von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	180
A	Anhang	183
A.1	Energien der berechneten $[1\text{-R-CB}_{11}\text{X}_5\text{Y}_6]^{2-}$ -Strukturen	183
A.2	Kristallstrukturen	185
	Abkürzungsverzeichnis	191
	Abbildungsverzeichnis	193
	Tabellenverzeichnis	199
	Literaturverzeichnis	201

1 Einleitung

1.1 Schwach koordinierende Anionen

1.1.1 Entstehung des Begriffs „schwach koordinierende Anionen“

Lange Zeit wurden Anionen wie $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) oder $[\text{ClO}_4]^-$ als nicht-koordinierende Anionen angesehen, da aus wässriger Lösung keine Koordinationsverbindungen dieser Anionen isoliert werden konnten. Bereits 1973 veröffentlichte Rosenthal einen Artikel, in dem er Koordinationsverbindungen dieser Anionen unter wasserfreien Bedingungen beschreibt. Er empfahl den Begriff „nicht-koordinierend“ für Anionen und Lösungsmittel nicht mehr zu verwenden.^[1]

In einem Übersichtsartikel von Strauss im Jahre 1993 bedauert dieser die weitere Verwendung des Begriffs „nicht-koordinierend“ und geht davon aus, dass unter den geeigneten Bedingungen für jedes Anion oder Lösungsmittel eine Koordinationsverbindung gefunden werden kann.^[2] Er stellt zudem verschiedene Anionen(klassen) vor, welche schwächer koordinierend sind als $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) oder $[\text{ClO}_4]^-$, und die er als schwach koordinierende Anionen (engl. weakly coordinating anions, WCA) bezeichnet.^[2] Für ideale WCAs sollte laut Strauss die Peripherie nur aus schwach basischen Atomen wie Fluor oder Wasserstoff bestehen. Eine möglichst große Oberfläche sorgt dabei für eine bessere Delokalisierung bzw. Abschirmung der Ladung, und das damit einhergehende größere Ionenvolumen verbessert die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Zu guter Letzt sollte ein derartiges Anion zumindest kinetisch, idealerweise aber auch thermodynamisch, stabil gegenüber der Abstraktion von Atomen oder Molekülgruppen, sowie stabil gegenüber der Oxidation durch starke Oxidationsmittel sein.^[2]

Eine weitere Auseinandersetzung mit dem nicht-koordinierenden Anion findet in dem Review „Nicht-koordinierende Anionen - Fakt oder Fiktion“ von Krossing und Raabe

1 Einleitung

statt.^[3] Gemäß Krossing und Raabe benötigt ein WCA, welches dem Ideal eines nicht-koordinierenden Anions nahe kommen soll, eine „Delokalisierung der negativen Ladung über eine große Fläche von nichtnukleophilen und chemisch robusten Gruppen“.^[3] Die Ladung des Anions sollte dabei möglichst niedrig sein, idealerweise -1. Für einzelne Anwendungen, wie beispielsweise der Stabilisierung von Dikationen, sind aber höhere Ladungen besser geeignet.^[4] Krossing und Raabe stellen zudem verschiedene Anionen(klassen) vor, die dem idealen nicht-koordinierenden Anion möglichst nahe kommen und die von anderen Autoren auch als „superweak coordinating anions“ bezeichnet wurden.^[5]

Da sich diese Arbeit ausschließlich mit der Chemie und der Entwicklung schwach koordinierender Anionen befasst, sollen in den folgenden Abschnitten zunächst exemplarisch ausgewählte Anionenklassen und die Anwendungen schwach koordinierender Anionen vorgestellt werden. Die vorgestellten WCAs erfüllen dabei die von Strauss sowie die von Krossing und Raabe beschriebenen Kriterien unterschiedlich gut. Schon Krossing und Raabe stellen daher fest, dass untersucht werden muss „welches aus der Vielzahl an bekannten WCAs das beste und somit auch nicht-koordinierend für ein spezielles System ist“.^[3] Zudem sind weitere Kriterien, wie kommerzielle Verfügbarkeit oder zeitlicher und preislicher Aufwand für die Synthese, entscheidend für die Verbreitung schwach koordinierender Anionen.

1.1.2 Verbindungsklassen

1.1.2.1 Perfluorierte Alkoxyaluminat

Unter den perfluorierten Alkoxy metallaten $[M(OR^F)_n]^{-a}$ (mit M z.B. Niob(III),^[6,7] Tantal(V)^[7] oder Aluminium(III)^[5,8,9]) sind die Alkoxyaluminat die Verbindungsklasse, die in den letzten beiden Dekaden breite Anwendung als WCAs gefunden hat. Ihre Chemie in diesem Zeitraum war bereits Inhalt zweier ausführlicher Übersichtsartikel.^[10,11] Das am häufigsten genutzte (per)fluorierte Alkoxyaluminat ist das Tetrakis(perfluoro-*tert*-butoxy)aluminat $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$, welches in Abbildung 1.1 gezeigt ist. Das Anion kann gemäß Gleichung 1.1 im 100 g Maßstab in 94 % Ausbeute aus $Li[AlH_4]$ und dem fluorierten Alkohol synthetisiert werden und ist kommerziell erhältlich.^[3,9]

^a n = Oxidationstufe des Metalls + 1



Die große Anzahl an Fluoratomen sorgt für eine hohe Delokalisierung der negativen Ladung an der Oberfläche und eine geringe Basizität des Anions. Die vier basischen Sauerstoffatome im $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Anion werden zudem durch die sterisch anspruchsvollen $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ -Gruppen abgeschirmt. Durch diese Abschirmung ist das Anion gegenüber Hydrolyse, selbst in 6N wässriger Salpetersäure, stabil. Auch Salze super-saurer Verbindungen wie $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ oder $[\text{H}(\text{THF})_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ lassen sich isolieren,^[12] nicht jedoch die solvens-freie Brönsted-Säure $\text{H}(\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4)$.

Daneben wurden mit dem $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Anion auch bis dahin unbekannte und stark elektrophile Nichtmetallkationen wie $[\text{P}_5\text{X}_2]^+$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) oder $[\text{P}_9]^+$ isoliert.^[13,14] Bei der Stabilisierung von sehr elektrophilen Kationen wie $[\text{P}_5\text{X}_2]^+$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) kommt es in Lösung zu einer Zersetzung des $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Anions.^[13] Das dabei entstehende $[(\text{F}_3\text{C})_3\text{CO})_3\text{Al}-\text{F}-\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_3]^-$ -Anion ist ein noch größeres und stabileres WCA und kann gezielt durch Umsetzung von $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ mit PCl_3 in einem Maßstab von bis zu 10 g dargestellt werden.^[15,16] Zudem sind die perfluorierten Alkoxyaluminatate nicht geeignet um sehr stark lewis-acide Elektrophile, wie Silylium- oder Alumeniumkationen, zu stabilisieren.^[15]

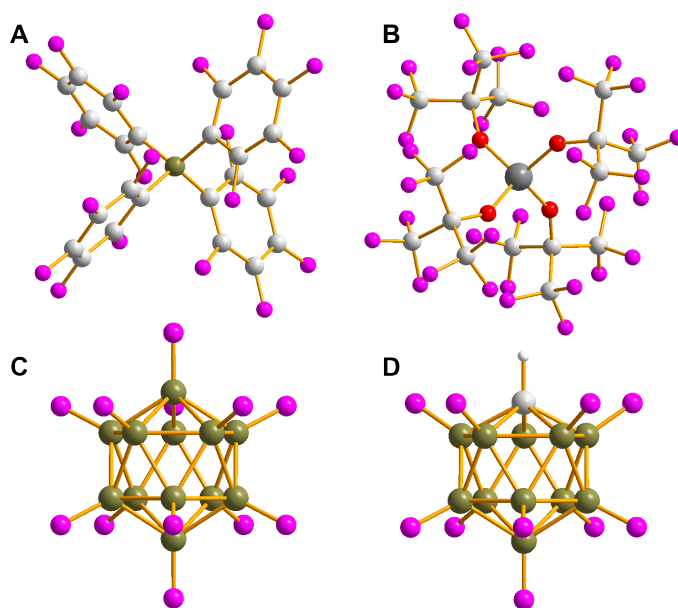
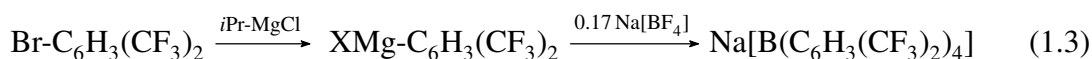
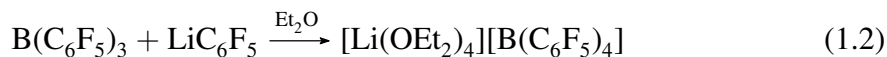


Abbildung 1.1: Übersicht über einige ausgewählte schwach koordinierende Anionen. Gezeigt sind das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anion (A), das $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Anion (B), das $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ -Anion (C) und das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anion (D).

1.1.2.2 Fluorierte Borate

Durch Substitution der Fluoratome des $[\text{BF}_4]^-$ -Anions mit fluorierten Aryl- oder Trifluormethylgruppen können die Tetrakis(aryl)- bzw. Tetrakis(trifluormethyl)borate erhalten werden, welche zu den am häufigsten genutzten WCAs gehören. Die Chemie dieser Anionen ist in einem aktuellen Übersichtartikel ausführlich zusammengefasst.^[17] Einen kurzen Überblick über die wichtigsten Vertreter dieser Verbindungsklasse geben die folgenden Abschnitte.

Fluorierte Tetrakis(aryl)borate Die bekanntesten fluorierten Arylborate sind das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anion (Abbildung 1.1) und das $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ -Anion ($[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$). Daneben sind zahlreiche weitere Derivate synthetisiert worden, auf die hier nicht weiter eingegangen wird.^[17] Die Darstellung von $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ erfolgt ausgehend von der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ durch Umsetzung mit einem Äquivalent LiC_6F_5 (Gleichung 1.2).^[18,19] Die Originalsynthese von $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ erfolgt ausgehend vom Grignard-Reagenz $\text{BrMg-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ durch Umsetzung mit Bortrifluorid-Etherat.^[20,21] In Gleichung 1.3 ist zudem eine alternative Darstellung gezeigt, welche kein elementares Magnesium benötigt.^[22] $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ sind kommerziell erhältlich und finden dadurch Verbreitung in verschiedenen Anwendungsbereichen.



Die Stabilität der fluorierten Tetrakisarylborate ist vergleichbar mit den eben diskutierten Aluminaten. So lassen sich Supersäuren wie das $[\text{H}(\text{OEt}_2)]^+$ -Kation darstellen,^[23,24] Salze mit einem unkoordinierten Proton dagegen nicht. Dialkylaluminium- oder Alkylzinkkationen zersetzen das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anion durch C_6F_5 -Transfer auf das Kation.^[25,26] Unkoordinierte Silyliumkationen wurden zudem mit sperrigen Resten wie in $[\text{Mes}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ beschrieben.^[27] Das Vorliegen von basenfreien $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ -Kationen in $[\text{Et}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ^[28,29] wurde aber angezweifelt.^[30] Das Gegenion in dieser Verbindung ist vielmehr ein Silan-stabilisiertes $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$ -Kation.^[30,31]

Weitere fluorierte Borate Als Alternative zu den voluminösen fluorierten Tetrakisarylborationen wurde das kompakte Tetrakis(trifluormethyl)borat entwickelt. Die Synthese von $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ ist anspruchsvoll und gelingt durch Umsetzung von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ mit ClF_3 in wasserfreiem Fluorwasserstoff (Gleichung 1.4).^[32] Die Chemie dieses Anions ist, bis auf die Synthese einiger Derivate sowie die Oxidation von Cobaltcarbonylkomplexen mit $[\text{NO}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$, nur wenig untersucht.^[33,34,35]



Ausgehend von der freien Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ kann durch Umsetzung mit verschiedenen Reagenzien wie beispielsweise Nitrilen, Thiolen, Alkoholen oder Wasser eine Vielzahl verschiedener Anionen dargestellt werden, die oftmals auch WCAs sind. Diese Verbindungen finden aber deutlich weniger Anwendung als das $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ und das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anion.^[17]

1.1.2.3 Carborate und *closo*-Borate

Eine weitere sehr wichtige und bekannte Klasse schwach koordinierender Anionen repräsentieren die 1-Carba-*closo*-dodecaborate^a und die mit ihnen verwandten *closo*-Dodecaborate. Verschiedene halogenierte, methylierte oder auch trifluormethylierte Derivate dieser beiden Cluster wurden als WCAs eingesetzt. Die Chemie der Carborate war bereits Bestandteil mehrerer Übersichtsartikel,^[36,37,38,39,40] ein erst kürzlich erschienener Review umfasst auch die Anwendung der *closo*-Dodecaborate als WCAs.^[41]

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden ausschließlich mit Carboraten und *closo*-Dodecaboraten als schwach koordinierenden Anionen vorgenommen. Aus diesem Grund werden ihre Eigenschaften und ihre Chemie in einem separaten Kapitel ausführlicher vorgestellt.

1.1.2.4 Weitere Anionenklassen

Neben den hier bereits genannten Alkoxyaluminaten, fluorierten Aryl- und Alkylboraten sowie den *closo*-Boraten und Carboraten, die man durchaus als die drei wichtigsten

^a In dieser Arbeit auch als Carborate bezeichnet.

1 Einleitung

Gruppen von WCAs bezeichnen kann, gibt es noch weitere Klassen an schwach koordinierenden Anionen, die aber deutlich weniger verbreitet sind.

Bei der Substitution der Fluoride in den Anionen $[\text{BF}_4]^-$ oder $[\text{MF}_6]^-$ durch OTeF_5 -Gruppen entstehen sogenannte Teflate mit der Zusammensetzung $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$ bzw. $[\text{M}(\text{OTeF}_5)_6]^-$. Die Zunahme der Anzahl der Fluoratome an der Peripherie der Anionen senkt die negative Ladungsdichte pro Fluoratom und macht die Anionen so weniger basisch. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Teflatanionen macht ihre Handhabung aber kompliziert. Trotzdem gelang mit ihnen die Synthese von sehr elektrophilen Kationen wie z.B. $[\text{SbX}_4]^+$ und $[\text{AsX}_4]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).^[42,43]

Ein weiteres Beispiel für potentielle WCAs sind Polyoxometallate wie $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ oder $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Obwohl ihre Peripherie nur aus Sauerstoffatomen besteht und sie relativ hoch geladen sind, wurden mit ihnen ebenfalls verschiedene reaktive Kationen wie $[\text{NO}]^+$ und $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ stabilisiert.^[44,45,46]

1.1.3 Anwendungen

Schwach koordinierende Anionen sind in ihrer Anwendung äußerst vielfältig, wobei je nach Anwendungsart unterschiedliche Eigenschaften zum Tragen kommen. Im folgenden werden ausgewählte Beispiele aufgezählt, die aber nur einen Überblick über die vielfältige Anwendungsbreite bieten sollen und keinesfalls vollständig sind.

Stabilisierung reaktiver Kationen Aufgrund ihrer chemischen Robustheit eignen sich WCAs für die Stabilisierung von sehr elektrophilen Kationen. Beispiele sind die bereits genannten Silylium- oder Alumeniumkationen,^[27,47,48] Nichtmetallkationen wie $[\text{P}_5\text{X}_2]^+$,^[13] $[\text{P}_4\text{NO}]^+$ ^[49,50] oder $[\text{P}_9]^+$ ^[14] oder Übergangsmetallkationen wie $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Ar})]^+$ ($\text{Ar} = \text{Benzol}, \text{Toluol}$).^[51]

Das hohe Ionenvolumen und die äußerst schwache Basizität der Anionen führt zu sogenannten Pseudo-Gasphasenbedingungen.^[3,10] Diese erlauben die Isolierung und Charakterisierung von Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukten im Festkörper, die bisher nur in der Gasphase nachgewiesen werden konnten. Beispiele sind Metallkomplexe mit sehr schwachen Lewis-Basen wie $[(\text{P}_4)_2\text{M}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ oder $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_3][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$).^[16,52,53,54,55,56]

Katalyse Die stabilisierten Kationen verfügen teilweise auch über interessante katalytische Eigenschaften, so dass WCAs auch Anwendung in der Katalyse finden. Beispielsweise finden die eben genannten Silyliumkationen Anwendung in der Hydrodefluorierung von aromatischen Fluorkohlenwasserstoffen^[57,58,59,60] und Salze des protonierten Diethylethers $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+$ sind sehr potente Isobutenpolymerisationskatalysatoren.^[61,62] Zahlreiche weitere Beispiele für die Anwendung von WCA-Salzen in der Katalyse sind in den Übersichtsartikeln von Krossing, Chen und Jenne zu finden.^[11,17,41]

Ionische Flüssigkeiten Aufgrund ihres großen Ionenvolumens und der damit einhergehenden niedrigen Coloumb-Energie sind schwach koordinierende Anionen als Bestandteile von Ionischen Flüssigkeiten (engl. Ionic Liquids, ILs) geeignet. ILs mit verschiedenen fluorierten Tetrakis(aryl)boraten,^[63] mehreren Alkoxyaluminatanionen,^[64,65,66] halogenierten Carboraten^[67,68] und halogenierten *closo*-Dodecaboraten^[69,70] wurden beschrieben.

Elektrochemische Anwendungen In der elektrochemischen Analytik finden die $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$ -Salze von WCAs Anwendung als Leitsalze. Schwach koordinierende Anionen sind insbesondere in jenen Fällen gefragt, in denen klassischen Leitsalzanionen wie $[\text{PF}_6]^-$ Nebenreaktionen mit Elektrophilen eingehen, die bei der Untersuchung entstehen. Am weitesten verbreitet für diese Anwendungen sind die fluorierten Tetrakis(aryl)borate, deren Anwendung in diesem Bereich bereits Thema eines Übersichtsartikels war.^[71] Aber auch das $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Anion oder das $[\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}]^-$ -Anion wurden bereits in Leitsalzen für derartige Experimente eingesetzt.^[72,73]

Eine weitere denkbare Anwendung im elektrochemischen Bereich ist der Einsatz als Anion im Elektrolyten von Lithiumionenbatterien. Obwohl für derartige Anwendungen die Anionen idealerweise möglichst klein und schwach koordinierend sein sollten, zeigen verschiedene Li^+ -Salze von voluminösen WCAs die höchsten Ionenleitfähigkeiten.^[3]

1.2 Halogenierte Carborate und Borate als WCAs

1.2.1 Strukturelle Eigenschaften

Das Element Bor nimmt im Periodensystem der Elemente eine besondere Stellung ein. So ist Bor das einzige Nichtmetall in der 13. Gruppe und besitzt lediglich drei Valenzelektro-

1 Einleitung

nen. In Verbindungen wie BF_3 , BCl_3 oder BH_3 ist die Oktettregel verletzt und es liegt eine sogenannte Elektronenmangelverbindung vor. Der Ausgleich dieses Mangels und die Stabilisierung des Elektronensextetts kann auf verschiedene Weise erfolgen: Durch die Ausbildung von π -Bindungen mit den Substituenten (z.B. in BF_3), durch die Ausbildung von dativen Bindungen zu Donormolekülen (z.B. in $\text{Cl}_3\text{B}-\text{NH}_3$) oder durch die Bildung von Mehrzentrenbindungen unter Entstehung von dimeren oder oligomeren Strukturen.^[74] Der letzte Fall tritt insbesondere bei den Boranen auf. Das einfachste Beispiel hierfür ist die Dimerisierung von BH_3 zu B_2H_6 , bei der zwei Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen ausgebildet werden.^[74,75] Bei höheren Boranen werden komplexe oligomere Clusterverbindungen gebildet, deren Strukturen mit den Wade-Mingos-Regeln beschrieben werden können.^[76,77,78,79] Neben den neutralen Boranen bilden auch die Boranat-Anionen derartige Clusterstrukturen aus. Für die anionischen Cluster werden Strukturen mit $2n + 2$ -Gerüstelektronen, die sogenannten *closo*-Boranate ($[\text{B}_m\text{H}_m]^{2-}$; $m = 5-12$), gebildet. Wie der Vorsilbe zu entnehmen ist handelt es sich dabei um geschlossene Cluster. Einige Beispiele hierfür sind in Abbildung 1.2 gezeigt.

In der Serie der *closo*-Boranate sind die Verbindungen mit zehn und zwölf Boratomen, also die Dianionen $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ und $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, chemisch besonders stabil. Sie zersetzen sich auch bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ nicht in wässrigen Säuren und Laugen und ihre Metallsalze besitzen eine sehr hohe thermische Stabilität (bis $600\text{ }^\circ\text{C}$).^[74,80] Das Ersetzen eines B-H-Fragments durch eine isoelektronische C-H-Gruppe führt zu den monoanionischen Carboraten $[\text{1-H-CB}_9\text{H}_9]^-$ und $[\text{1-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$, welche ebenfalls eine sehr hohe chemische Stabilität aufweisen.

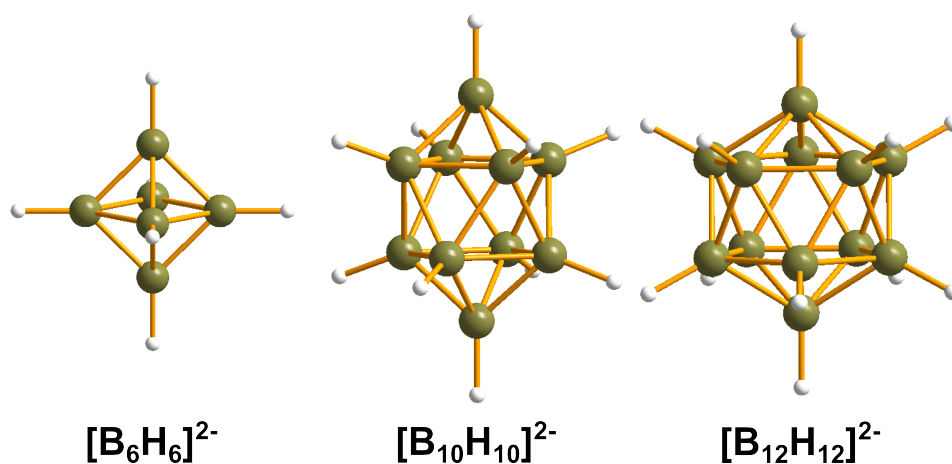


Abbildung 1.2: Graphische Darstellung der Molekülstrukturen ausgewählter *closo*-Boranate $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ (für $n = 6, 10, 12$).

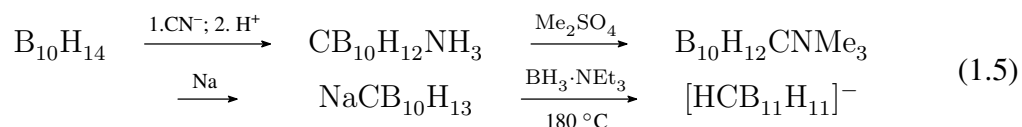
Als Ursache für die besondere Stabilität dieser Anionen gilt die Delokalisierung der Gerüstelektronen innerhalb des Clusters, wodurch ein dreidimensionales, aromatisches System entsteht. Entsprechende Berechnungen des Nucleus Independent Chemical Shift (NICS) der dianionischen *closo*-Borate, der 1-Carba-*closo*-borate und der Dicarba-*closo*-borane zeigen die stärkste Aromatizität jeweils in den 12-eckigen Verbindungen.^[81] Die Aromatizität erklärt neben der außerordentlichen Stabilität auch die Ähnlichkeiten in der Reaktivität zwischen dem dreidimensionalen Aromaten $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ und zweidimensionalen Aromaten wie Benzol.

1.2.2 Synthese und Halogenierung der Carborate und Dodecaborate

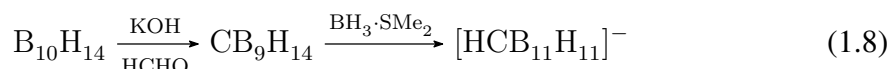
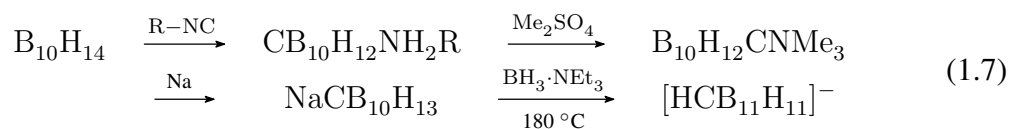
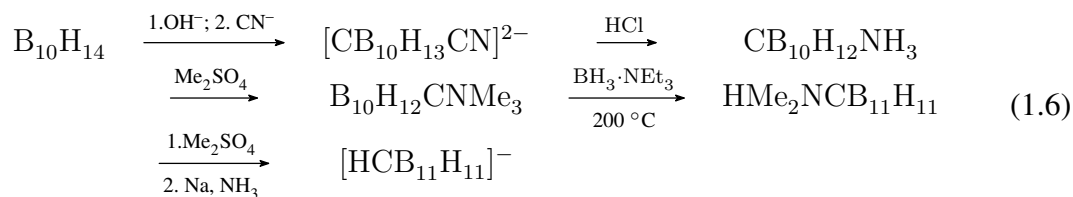
Im Rahmen mehrerer Übersichtsartikel über die Chemie der 1-Carba-*closo*-dodecaborat-anionen und der *closo*-Dodecaborate sind auch ihre Synthesen und die möglichen Funktionalisierungen mehrfach detailliert zusammengefasst worden.^[36,37,38,40,41] In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Reaktionen daher nur kurz zusammengefasst. Ausführliche Informationen oder detailliertere Zusammenfassungen sind den als Referenzen angeführten Originalpublikationen beziehungsweise den Übersichtsartikeln zu entnehmen.

1.2.2.1 Synthese

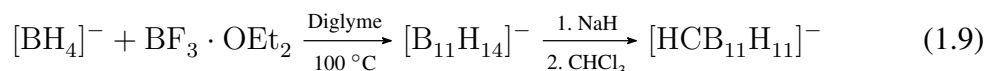
Carborate Für die Darstellung des $[1-H-CB_{11}H_{11}]^{-}$ -Anions sind mehrere Vorschriften sowie Modifikationen dieser Vorschriften veröffentlicht, die in den Gleichungen 1.5 bis 1.8 aufgelistet sind.^[82,83,84,85,86] Diese Synthesen gehen von dem teuren und giftigen $B_{10}H_{14}$ als Startmaterial aus. Eine modifizierte Variante der Vorschrift von Hermanek et al. dient als Grundlage für die kommerzielle Synthese von Carborat-Salzen,^[36,84] was die hohen Preise für Carborat-WCAs erklärt.



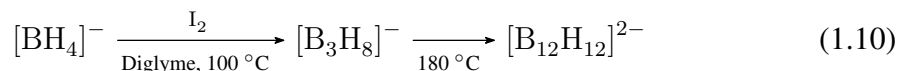
1 Einleitung



Eine alternative Synthese wurde ausgehend von $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$, welches in guten Ausbeuten aus relativ günstigen Startmaterialien ($\text{Na}[\text{BH}_4]$, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) zugänglich ist, entwickelt (Gleichung 1.9). Bei dieser Reaktion sind die Ausbeuten bei kleinen Ansätzen noch zufriedenstellend, bei größeren Mengen liegt sie aber bei lediglich 20 %.^[87,88] Auch sie erlaubt somit keinen preiswerten Zugang zu Carborat-WCAs.



Dodecaborate Das $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion wurde erstmals 1960 von Hawthorne et al. aus 2-Iododecaboran und Triethylamin dargestellt.^[89] Eine kürzlich von Knapp et al. veröffentlichte Vorschrift nutzt die thermische Disproportionierung von $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ -Anion zu $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ und $[\text{BH}_4]^-$.^[90] Das $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ -Anion wird dabei *in situ* durch Oxidation von $\text{Na}[\text{BH}_4]$ mit elementarem Iod hergestellt (Gleichung 1.10). Auf diese Weise kann das $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion in Ausbeuten von bis zu 50 % in Mengen bis zu 30 g pro Ansatz hergestellt werden. Die einfache und günstigere Synthese macht das $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion zu einer interessanten Alternative zu den teuren Carboraten.



1.2.2.2 Halogenierungen

Allgemeines Aufgrund ihrer besonderen thermischen und chemischen Stabilität wurden zunächst die 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen und später auch die *closo*-Dodecaboratanionen als schwach koordinierende Anionen eingesetzt.^[90,91] Da B-H-Bindungen gegenüber Elektrophilen wie z.B. dem $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Kation nicht inert sind,^[92] wurden im Laufe der Jahre verschiedene Anionen synthetisiert, in denen diese durch Halogenatome, Methylgruppen oder Trifluormethylgruppen substituiert wurden. Hierdurch wird die chemische Stabilität der Anionen erhöht und gleichzeitig ihre Basizität gesenkt. Die beiden folgenden Abschnitte sollen einen kurzen Überblick über bekannte schwach koordinierende Carborate und *closo*-Dodecaborate geben.

Carborate Die Substitution einer B-H-Gruppe durch ein C-H-Fragment senkt nicht nur die Ladung des Clusters, sondern ermöglicht auch eine vielfältige Substitutionschemie. So ist es für die Carborate möglich, gezielt an verschiedenen Positionen des Anions zu funktionalisieren. Eine Übersicht über alle bisher publizierten Carborate ist in einem Übersichtsartikel von Michl et al. zu finden,^[36] welcher 2013 aktualisiert wurde.^[40]

Für die Anwendung als WCA wird die Peripherie des Carboratclusters mit chemisch inerten Atomen oder funktionellen Gruppen versehen. Abbildung 1.3 zeigt die möglichen Positionen, an denen 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen funktionalisiert werden können und verschiedene Atome oder funktionelle Gruppen, die in Carborat-WCAs bereits zum Einsatz gekommen sind.

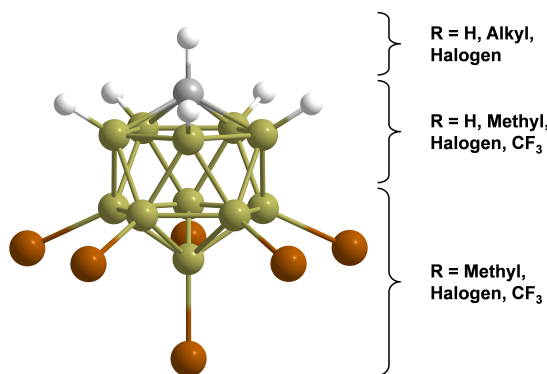


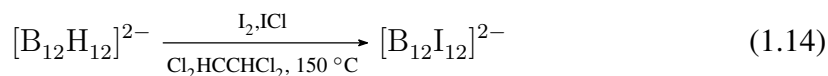
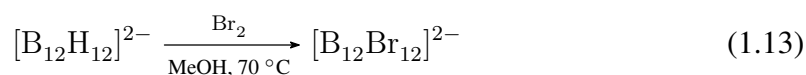
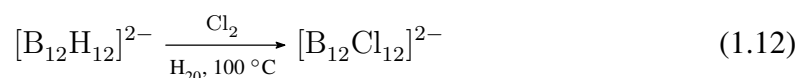
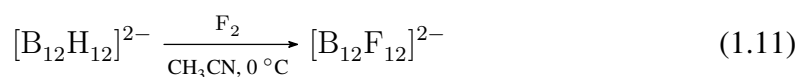
Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Funktionalisierungsmöglichkeiten in schwach koordinierenden Carboraten der Zusammensetzung $[1\text{-R-CB}_{11}\text{X}_5\text{Y}_6]^-$.

Obwohl die fluorierten Carborate bekannt sind, finden sich auch viele Veröffentlichungen bei denen die Boratome mit den vermeintlich stärker basischen Halogenen wie Chlor,

1 Einleitung

Brom oder Iod funktionalisiert sind, da diese Anionen synthetisch oftmals leichter zugänglich sind. Auch Carborate die mit Chlor, Brom oder Iod halogeniert sind eignen sich um reaktive Elektrophile zu stabilisieren. Beispiele hierfür sind die Supersäure $\text{H}(1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11})$ ^[93] oder Verbindungen mit Silyliumkationen wie $[\text{Mes}_3\text{Si}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]$ ^[47] oder $i\text{Pr}_3\text{Si}(1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{I}_6)$.^[94]

Dodecaborate Das $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anion kann durch die Reaktion mit den elementaren Halogenen in die schwach koordinierenden $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) überführt werden.^[90,95,96,97] Die entsprechenden Reaktionen sind in den Gleichungen 1.11 bis 1.14 gezeigt. Die vollständige Halogenierung des $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Anions gelingt unter milderen Bedingungen als die Perhalogenierung des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anions.



1.2.3 Besonderheiten und Anwendungsgebiete der Borcluster-WCAs

1.2.3.1 Stabilisierung von sehr starken Elektrophilen

Mit Hilfe der halogenierten Carborate und Borate und lassen sich extrem kleine und sehr stark lewis-acide Elektrophile stabilisieren. Dazu gehört beispielsweise das Addukt mit dem Methylkation $\text{Me}_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ oder Verbindungen mit den Kationen $[\text{R}_3\text{Si}]^+$ - oder $[\text{R}_2\text{Al}]^+$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$).^[47,48,94,98,99,100] Alle diese Salze sind mit fluorierten Arylboraten oder Alkoxyaluminaten nicht zugänglich, da sie das Anion zersetzen. Die halogenierten Carborate und Borate sind ihnen gegenüber aber stabil. In diesen Verbindungen liegen allerdings keine freien Kationen vor, stattdessen werden Koordinationsverbindungen zwischen den Kationen und den Anionen gebildet. Obwohl die koordinative Bindung dabei einen deutlichen kovalenten Anteil aufweisen kann,^[98] sind die isolierten Verbindungen weiterhin

sehr reaktiv. So fungiert $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ als Methylierungsmittel, welches auch das schwach basische SO_2 in Lösung zum $[\text{MeOSO}]^+$ -Kation methyliert.^[98] Auch die Silyliumsalze verschiedener Carborate und Borate, welche ebenfalls sehr starke Anion-Kation-Kontakte besitzen, weisen eine hohe Reaktivität auf und wurden bereits für die Hydrodefluorierung von Fluorkohlenwasserstoffen eingesetzt.^[48,58,59]

1.2.3.2 Bildung von festen Supersäuren

Eine Besonderheit der Carborate und Borate ist, dass sie in der Lage sind die solvensfreien Supersäuren $\text{H}_2(\text{B}_{12}\text{X}_{12})$ und $\text{H}(1\text{-H-CB}_{11}\text{X}_{11})$ zu bilden.^[39,93,99,101,102,103] Alle anderen bekannten WCAs würden durch das in diesen Verbindungen vorliegende freie Proton sofort zersetzt werden und auch die $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen werden bei Raumtemperatur in Lösung oxidiert.^[104]

Die Säuren der halogenierten Carborate hingegen sind sublimierbare Feststoffe. Ihre Stabilität wurde genutzt um die Supersäure $\text{H}(1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11})$ durch Röntgenbeugung an Einkristallen strukturell zu charakterisieren.^[93,101,102] In dieser Struktur ist das Proton über eine $\text{Cl}\cdots\text{H}^+\cdots\text{Cl}$ -Brücke an zwei Anionen koordiniert. Trotz dieser Koordination sind die Verbindungen super-sauer und in der Lage beispielsweise Fulleren zu protonieren.^[102]

1.2.3.3 Stabilisierung von Dikationen

Im Laufe der letzten Jahre wurde gezeigt, dass die $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen, trotz ihrer zweifach negativen Ladung, als WCAs zu vergleichbarer Chemie wie die Carborate befähigt sind.^[41,90,98,100,105] Durch die zweifache Ladung der $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen besitzen deren Salze eine höhere Gitterenergie. Dies ermöglicht die Stabilisierung von dikationischen Verbindungen, die in Salzen mit Monoanionen aufgrund der Coloumb-Explosion dissoziieren würden. Mit den $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen sind aber sie aufgrund der hohen Gitterenergie im Festkörper stabilisierbar. Beispiele hierfür sind solvensverknüpfte Dikationen wie $[\text{Cs}_2(\text{NCCH}_3)_2]^{2+}$,^[106,107] $[\text{K}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+}$ ^[108] oder $[\text{Li}_2(\text{SO}_2)_8]^{2+}$,^[4] sowie dikationische Komplexe mit Halogeniden als Zentralatom wie in $[(\text{HNMe}_3)_3\text{Cl}]^{2+}$.^[109]

1.2.3.4 Anionische und neutrale Radikale als starke Oxidationsmittel

Eine weitere Besonderheit der borcluster-basierten WCAs ist ihre Fähigkeit von einem ausreichend starken Oxidationsmittel unter Erhalt ihrer Struktur oxidiert zu werden. Für

1 Einleitung

die halogenierten *closo*-Dodecaborate ist dabei sogar eine zweifache Oxidation zu neutralen *hypercloso*-Clustern möglich. Obwohl WCAs eigentlich möglich stabil gegenüber der Oxidation sein sollen, sind die oxidierten Anionen chemisch sehr interessant. So kann ein derartige Radikal (A^\cdot) gemäß Gleichung 1.15 mit einem Molekül (M) umgesetzt werden, dabei entsteht das WCA (A^-) und ein reaktives Kation (M^+), welches durch das Anion stabilisiert wird.



Derartige Oxidationsreaktionen wurden für das $[\text{MeCB}_{11}\text{Me}_{11}]^-$ -Anion, welches durch PbO_2 in Trifluoressigsäure zum $\text{MeCB}_{11}\text{Me}_{11}^\cdot$ -Radikal oxidiert wird, bereits durchgeführt.^[110] Auf diese Weise wurden beispielsweise Salze mit $[\text{Me}_3\text{M}]^+$ -Kationen ($M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) isoliert.^[111] Für das $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^-$ -Radikal wurde zudem gezeigt, dass es in der Lage ist, elementaren Schwefel zu oxidieren.^[104]

Leider sind bisher keine geeigneten Verfahren bekannt, welche die häufig genutzten $[1\text{-R-CB}_{11}\text{X}_{11}]^-$ -Anionen ($X = \text{Halogen}$) in das entsprechende neutrale Radikal überführen. Versuche das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^\cdot$ -Radikal mit AsF_5 zu erzeugen waren nicht erfolgreich.^[112] Die neutralen Radikale der Anionen $[1\text{-H-CB}_{11}(\text{CF}_3)_5\text{F}_6]^-$ und $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_5(\text{CF}_3)_6]^-$ wurden mit $[\text{NiF}_3]^+$ in wasserfreier Flusssäure als Oxidationsmittel erzeugt.^[113] Sie zersetzen sich aber bereits oberhalb von -40°C . Für die Erzeugung neutraler $1\text{-R-CB}_{11}\text{X}_{11}^\cdot$ -Radikale, wäre die Kenntnis ihrer Oxidationspotentiale von großem Interesse.

1.2.4 Grenzen der Carborat- und Borat-WCAs sowie Alternativen

Trotz der hier kurz vorgestellten Eigenschaften, welche die Carborat- und Borat-WCAs gegenüber anderen schwach koordinierenden Anionen hervorheben, gibt es sowohl für die *closo*-Dodecaborate als auch für die 1-Carba-*closo*-dodecaborate Grenzen, die ihre Nutzbarkeit einschränken. Die Verbreitung und Anwendung der 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen bleibt gegenüber der anderer WCAs aufgrund der aufwendigen Synthese und des hohen Preises deutlich zurück. Die im Vergleich dazu kostengünstigeren *closo*-Dodecaborate besitzen als Dianionen deutlich schlechtere Löslichkeiten, insbesondere in unpolaren Lösungsmitteln, was ein großer Nachteil für viele Anwendungen ist.

1.2 Halogenierte Carborate und Borate als WCAs

Eine Alternative, welche die Nachteile dieser beiden Klassen eliminieren und ihre Vorteile kombinieren sollte, wurde von Strauss et al. entwickelt. Sie entwickelten WCAs der Zusammensetzung $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$).^[114,115] Dabei wird zunächst das $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Dianion in einer seit den 60er Jahren bekannten Reaktion zum $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anion aminiert.^[116] Die folgende Fluorierung der Boratome mit elementarem Fluor und die Alkylierung des Stickstoffs ergibt ein schwach koordinierendes Anion, welches den von Strauss selbst beschriebenen Kriterien genügt. Diese WCAs fanden aber nach ihrer Entwicklung, trotz vielversprechender Eigenschaften, niemals weitere Anwendung. Ursache hierfür könnte die in vielen Laboratorien fehlende Ausrüstung zum Umgang mit elementarem Fluor sein. Die Entwicklung von $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]^-$ -Anionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) könnte der Chemie der Borcluster als WCAs neuen Antrieb verleihen und ihre weitere Verbreitung ermöglichen.

2 Zielsetzung

Halogenierte Carborate und *closo*-Dodecaborate gehören zu den am wenigsten basischen und stabilsten schwach koordinierenden Anionen. Die Verwendung dieser borclusterbasierten WCAs hinkt in vielen Anwendungsbereichen hinter anderen schwach koordinierenden Anionen, zum Beispiel den Tetrakis(perfluoroaryl)boraten oder die Tetrakis(perfluoroalkoxy)aluminaten, hinterher. Ein konkretes Beispiel hierfür ist die Anwendung schwach koordinierender Anionen in Leitsalzen für elektrochemische Messungen. $[n\text{Bu}_4\text{N}]^+$ -Salze von Tetrakis(perfluoroaryl)boraten und Tetrakis(perfluoroalkoxy)aluminaten werden hierfür bereits erfolgreich eingesetzt.^[71,72] Um den Einsatz von halogenierten 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen in Leitsalzen für zukünftige Anwendungen zu ermöglichen, soll im Rahmen dieser Arbeit deren Stabilität gegenüber Oxidation und Reduktion systematisch untersucht werden. Hierzu soll zunächst mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität einer Serie von halogenierten Carboraten in der Gasphase berechnet werden. Anschließend sollen mit Hilfe von elektrochemischen Methoden (Cyclovoltammetrie und Square-Wave-Voltammetrie) die Oxidations- und Reduktionspotentiale dieser Anionen in Lösung bestimmt werden. Die auf diese Weise bestimmten elektrochemischen Fenster dieser Anionen sollen helfen, für zukünftige Arbeiten das geeignete Anion auszuwählen.

Der Hauptgrund für die geringere Verbreitung der schwach koordinierenden 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen liegt in ihrem hohen Preis. Die halogenierten *closo*-Dodecaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ (X = Halogen) stellen eine Alternative dar und lassen sich günstig und in großen Mengen darstellen.^[90] Aufgrund der doppelt-negativen Ladung besitzen ihre Salze in vielen Lösungsmitteln aber eine schlechte Löslichkeit, wodurch ihre Anwendungsbreite verringert wird.

Die von Strauss et al. entwickelten $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ -Anionen sind eine weitere Alternative zu den 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen und sind ebenfalls nur einfach geladen.^[114,115] Allerdings fanden sie bisher trotz vielversprechender Eigenschaften keine weitere Anwendung. Als Alternative zu den halogenierten Carboraten, soll im Rahmen dieser Arbeit

2 Zielsetzung

versucht werden, schwach koordinierende Anionen der Zusammensetzung $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]^-$ (R = Alkyl; X = Cl, Br) darzustellen. Ziel ist es dabei eine zuverlässige und günstige Synthese zu entwickeln, die ein entsprechendes Anion in hohen Ausbeuten liefert.

Für die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte, schwach koordinierende Anionen sollen wichtige Eigenschaften wie die thermische Stabilität, die Redoxstabilität und die Basizität untersucht und mit bereits etablierten Anionen verglichen werden. Durch die Synthese von Salzen mit reaktiven Kationen soll die Eignung der neu isolierten Anionen als WCA unter Beweis gestellt werden. Die dabei isolierten Verbindungen sollen zum einen die Stabilität der Anionen gegenüber diesen Elektrophilen unter Beweis stellen und zum anderen als Precursoren für die Synthese von neuen reaktiven Kationen dienen.

3 Theoretische Grundlagen zur elektrochemischen Messung von Redoxpotentialen

Anmerkungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden elektrochemische Messungen zur Bestimmung der Oxidations- bzw. Reduktionsstabilität von schwach koordinierenden Anionen durchgeführt. Im folgenden Kapitel werden einige allgemeine Grundlagen, sowie die zur Messung der Redoxstabilität eingesetzten Messmethoden erläutert. Fundamentale Grundkenntnisse über die Nernst-Gleichung, elektrochemische (Halb)Zellen oder die elektrochemische Doppelschicht werden vorausgesetzt und finden sich in physikalisch-chemischen Lehrbüchern.^[117] Da der Schwerpunkt hier auf dem allgemeinen Verständnis der verwendeten Methoden liegen soll, wurde auf die den einzelnen Messtechniken zu Grunde liegenden physikalischen und physikalisch-chemischen Hintergründe bewusst verzichtet. An dieser Stelle sei auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen, welche diese Aspekte detailliert behandelt.^[117,118,119]

3.1 Allgemeine Grundlagen

Das Gebiet der Elektrochemie umfasst generell alle Vorgänge bei denen eine elektrische Größe und ein chemischer Prozess miteinander einhergehen. So handelt es sich beim Laden und Entladen einer Batterie, bei der Korrosion eines Metalls oder bei der Schmelzflusselektrolyse von Aluminium um elektrochemische Prozesse. Zur Elektrochemie gehören

3 Theoretische Grundlagen zur elektrochemischen Messung von Redoxpotentialen

aber auch analytische Methoden zur Messung von Strömen oder Potentialen, bzw. von deren Änderungen, in einem definierten chemischen System bei Einwirkung eines äußeren Einflusses.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten elektrochemischen Messungen werden die bei Veränderung des angelegten Potentials beobachteten Strom-Spannungskurven aufgenommen. Mit Hilfe dieser Messungen werden die Redoxpotentiale der Analyten, d.h. ihre Stabilität gegenüber Oxidation und Reduktion bestimmt. Der dabei verwendete experimentelle Aufbau wird in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt und erläutert.

3.1.1 Elektrochemische Zellen

Zwei-Elektroden-Aufbau Um eine Strom-Spannungskurve aufzunehmen werden mindestens zwei Elektroden benötigt, zwischen denen der Stromfluss und die anliegende Potentialdifferenz gemessen werden kann. Bei einem Zwei-Elektroden-Aufbau nennt man die Elektrode, an der der zu untersuchende Prozess stattfindet, die Arbeitselektrode. Die zweite Elektrode wird Referenzelektrode genannt.

Arbeitselektroden können aus verschiedenen Materialien und in unterschiedlichen Formen gebaut sein. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Elektroden waren Scheibenelektroden aus Platin oder Glaskohlenstoff. Für die Polarographie werden aber beispielsweise auch Tropfelektroden aus Quecksilber verwendet. Das Material der Arbeitselektrode muss dem zu untersuchenden Prozess angepasst werden, damit nicht das Elektrodenmaterial selbst oxidiert oder reduziert wird. Elektroden aus dem Edelmetall Platin sind beispielsweise sehr oxidationsstabil, wohingegen die Glaskohlenstoffelektroden für die Beobachtung von Reduktionsprozessen besser geeignet sind.^a Eine wichtige Größe bei den verwendeten Scheibenelektroden ist ihre Oberfläche. Von ihr hängt die Menge des Analyten ab, die gleichzeitig oxidiert oder reduziert werden kann, und somit die Menge des fließenden Stroms.

Für die Referenzelektroden existiert eine Vielzahl von verschiedenen Elektroden (siehe Abschnitt 3.1.3). Bei einem Zwei-Elektroden-Aufbau muss für die Referenzelektrode sichergestellt werden, dass ihr Potential auch beim Fließen eines Stroms konstant bleibt, was beispielsweise für die gesättigte Kalomelektrode (engl. Saturated Calomel Electrode, SCE) der Fall ist. Diese setzt sich aus einer flüssigen Quecksilberelektrode, festem

^a Eine Übersicht über die Messbereiche von Platin und Quecksilber findet sich in Referenz [117] auf Seite 156.

Quecksilber(I)chlorid und einer gesättigten Kaliumchloridlösung zusammen. Die Aktivitäten der an dem Redoxpaar $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 2 e^-$ teilnehmenden Teilchen sind konstant oder ändern sich nur minimal, wodurch sich entsprechend der Nernst-Gleichung das Halbzellenpotential nicht ändert.

Mit Hilfe einer geeigneten Referenzelektrode wie der SCE können mit dem Zwei-Elektroden-Aufbau die Potentialänderungen an der Arbeitselektrode untersucht werden. Hierfür wird, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, ein Spannungsmessgerät parallelgeschaltet. Dieses ermittelt dann die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden.

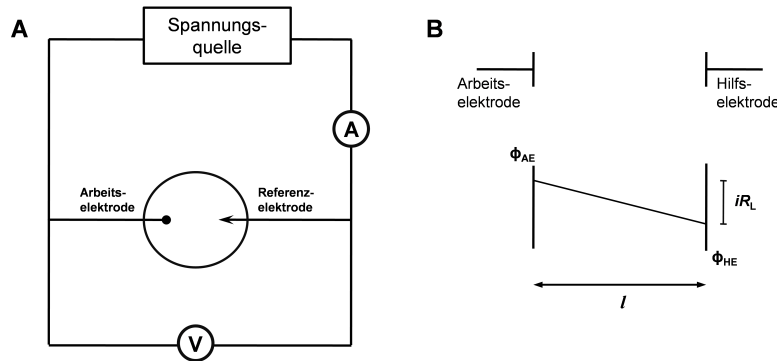


Abbildung 3.1: Schaltkreis eines Zwei-Elektroden-Aufbaus (A) und schematische Darstellung des Potentialabfalls am Lösungswiderstand (B).

In einem Zwei-Elektroden-Aufbau befinden sich die beiden Elektroden in einem Abstand l zueinander. Die Lösung zwischen den Elektroden verfügt über einen Lösungswiderstand R_L , der als der Kehrwert des elektrischen Leitwerts G definiert ist und über Gleichung 3.1 mit dem Abstand der Elektroden zusammenhängt.

$$G = \frac{1}{R_L} = \kappa \cdot \frac{A}{l} \quad (3.1)$$

Der Widerstand R_L hängt neben dem Abstand l der Elektroden noch von der Fläche A und der spezifischen Leitfähigkeit κ der Lösung ab. R_L verursacht in einem Zwei-Elektroden-Aufbau einen Potentialabfall (der sog. IR -Abfall) zwischen den beiden Elektroden (vgl. Abbildung 3.1, B), der die gemessenen Werte verfälscht.

Die Abhängigkeit von geeigneten Referenzelektroden und der IR -Abfall in einem Zwei-Elektroden-Aufbau führen dazu, dass bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messmethoden ein Drei-Elektroden-Aufbau verwendet wurde. Dessen Vorteile sind im folgenden Abschnitt diskutiert.

Drei-Elektroden-Aufbau Der Schaltkreis des Drei-Elektroden-Aufbaus ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Bei diesem Aufbau findet der Ladungstransport bzw. der Stromfluss zwischen der Arbeitselektrode und der Hilfselektrode statt. Ein Strommessgerät ist hinter diesen Elektroden in Reihe geschaltet.

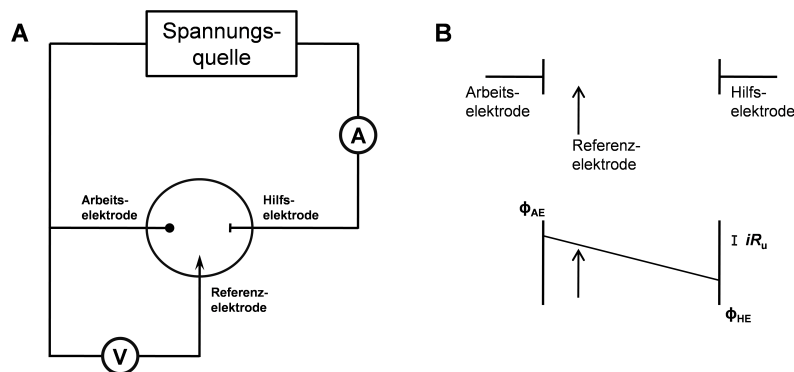


Abbildung 3.2: Schaltkreis eines Drei-Elektroden-Aufbaus (A) und schematische Darstellung des Potentialabfalls am Lösungswiderstand (B).

Die Hilfselektrode schließt somit den Stromkreis und an ihr findet der gegenläufige Redoxprozess zu dem an der Arbeitselektrode untersuchten statt. Da lediglich Letzterer von Interesse ist, kann die Hilfselektrode prinzipiell aus jedem beliebigen Material bestehen. Es muss aber darauf geachtet werden, dass ihre Elektrolyse keine störenden Substanzen erzeugt. Um derartige Beeinträchtigungen zu verhindern, befindet sich die Hilfselektrode oftmals in einem separaten Bereich und ist durch eine Glasfritte von der Lösung getrennt. Die Anwendung einer solchen Fritte ist im experimentellen Teil der Arbeit in Abbildung 9.2 gezeigt. Zudem ist die Oberfläche der Hilfselektrode größer als die der Arbeitselektrode, um zu verhindern, dass geschwindigkeitsbestimmende Schritte an dieser Elektrode stattfinden.

Die Messung des Potentials erfolgt in einem Drei-Elektroden-Aufbau zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode. Das in Abbildung 3.2 gezeigte Anbringen der Referenzelektrode nahe der Arbeitselektrode minimiert den Lösungswiderstand R_L auf den unkompensierbaren Widerstand R_u .^a Durch den Einbau eines hochohmigen Spannungsmessers zwischen Arbeitselektrode und Stromkreis wird der Stromfluss durch die Referenzelektrode auf ein Minimum reduziert, wodurch ihr Potential, unabhängig vom Material, konstant bleibt. Dies erlaubt als Referenzelektrode einfache Metalldrähte wie

^a Moderne Potentiostaten haben eingebaute Schaltkreise die für eine automatische Kompensation dieses Widerstandes sorgen. Dies kann in einzelnen Fällen dann aber auch zu einer Überkompensation führen.

beispielsweise Platin zu verwenden, was für die Messung in nicht-wässrigen Systemen oder verflüssigten Gasen essentiell ist. Die Nachteile eines Zwei-Elektroden-Aufbaus werden durch den Drei-Elektroden-Aufbau somit systematisch eliminiert.

3.1.2 Lösungsmittel, Leitsalze und das elektrochemische Fenster

Das Leitsalz Wie in Gleichung 3.1 gezeigt, hängt der Lösungswiderstand neben dem Elektrodenabstand l auch von der spezifischen Leitfähigkeit κ ab. κ ist eine Stoffkonstante, die für organische Lösungsmittel sehr klein ist. Daher wird bei elektrochemischen Experimenten in derartigen Lösungsmitteln immer ein sogenanntes Leitsalz zugesetzt. Die Ionen dieser Salze sind sehr redoxstabil. Klassische Beispiele hierfür sind die Kationen $[\text{NEt}_4]^+$ oder $[n\text{Bu}_4\text{N}]^+$ oder die Anionen $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ oder $[\text{AsF}_6]^-$. Das Leitsalz wird in der Regel in deutlich größeren Konzentrationen als der zu untersuchende Analyt eingesetzt. In dieser Arbeit war die Leitsalzkonzentration in etwa hundertmal größer als die Konzentration der untersuchten Verbindungen. Bei einem derartigen Überschuss übernimmt das Leitsalz den Ladungstransport zwischen den Elektroden nahezu vollständig.

Lösungsmittel Der oben erwähnte Drei-Elektroden-Aufbau erlaubt neben der Nutzung von konventionellen organischen und anorganischen Lösungsmitteln die Verwendung von verflüssigten Gasen als Lösungsmittel, welche teilweise über interessante elektrochemische Eigenschaften verfügen. So ist SO_2 beispielsweise sehr oxidationsstabil und kann daher für die Bestimmung von sehr hohen Oxidationspotentialen verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde es deshalb ebenfalls verwendet.

Arbeiten mit verflüssigten Gasen können entweder unter Druck in speziellen Messzellen oder durch Abkühlen der Messzelle unter den Siedepunkt des jeweiligen Gases durchgeführt werden. Details zur Arbeit und zur Referenzierung für die elektrochemischen Messungen in Schwefeldioxid finden sich im experimentellen Teil der Arbeit in Abschnitt 9.2.

Das elektrochemische Fenster Ein oftmals gebrauchter Begriff ist der des elektrochemischen Fensters, welcher benutzt wird um den Stabilitätsbereich eines Lösungsmittels oder eines Leitsalzes zu beschreiben. Nur innerhalb dieses Bereichs ist die Untersu-

chung eines Analyten möglich. Außerhalb von diesem kommt es zur Oxidation bzw. Reduktion von Lösungsmittel oder Leitsalz, dabei wird ein deutlicher Anstieg des fließenden Stroms beobachtet. Es ist zu beachten, dass das elektrochemische Fenster in einem Messsystem vom Elektrodenmaterial, dem Lösungsmittel und dem Leitsalz abhängt und das Ändern einer Komponente das elektrochemische Fenster des ganzen Systems beeinflusst. Der Stabilitätsbereich kann zudem durch Verunreinigungen in einer der Komponenten gesenkt werden, daher ist die Verwendung von sauberen Leitsalzen und Lösungsmitteln essentiell.

3.1.3 Referenzierung von Redoxpotentialen

Allgemeines Um die Potentiale verschiedener Redox-Prozesse vergleichen zu können, ist eine Referenzierung auf einen bestimmten Standard notwendig. Historisch gewachsen ist die Referenzierung gegen die Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE). Diese besteht aus dem Redoxpaar $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$, dabei wird unter Normalbedingungen Wasserstoff um ein Platinblech in 1 N wässriger Salzsäure geleitet. Die Anwendung dieser Elektrode ist aber verhältnismäßig aufwendig, weswegen sich die Gesättigte Kalomelektrode (engl. Saturated Calomel Electrode) (SCE) als Alternative etabliert hat. Andere häufig verwendete Referenzelektroden sind Ag/AgCl in einer gesättigten KCl-Lösung oder Hg/Hg₂SO₄ in einer gesättigten K₂SO₄-Lösung deren Potentiale gegen die NHE bekannt sind.^[118]

Alle diese Referenzelektroden sind in wässriger Lösung, aber nicht in nicht-wässrigen Lösungsmitteln einsetzbar. Es wurden daher zum einen Referenzelektroden für nicht-wässrige Lösungsmittel entwickelt, zum Beispiel Ag/Ag⁺ (0.01 M in CH₃CN). Zum anderen können mit geeignete Salzbrücken wässrige Referenzelektroden mit nicht-wässrigen Systemen verbunden werden. Die Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit dieser Methoden wurde allerdings angezweifelt und stattdessen eine andere Art der Referenzierung empfohlen.^[120] So sollen dem Messsystem geeignete Referenzsubstanzen, empfohlen wurden Ferrocen (Fc) sowie Bisphenylchrom(I)-Tetrafluoroborat mit den entsprechenden Redoxpaaren Ferrocen/Ferrocenium (Fc^{0/+}) bzw. Bisphenylchrom(I)/Bisphenylchrom ([Cr(Ph)₂]⁺⁰), zugesetzt werden und der Analyt dann auf diese referenziert werden. Hierdurch soll die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Lösungsmitteln gewährleistet werden. Die Funktionsweise dieser Referenzierung wird im folgenden Abschnitt erläutert.

Referenzierung gegen Ferrocen und die Verwendung einer Quasireferenz-elektrode Bei der Zugabe von Ferrocen zu einer elektrochemischen Zelle kann das Potential des Analyten und des Ferrocens zusammen bestimmt werden. Die Differenz der beiden Potentiale ist das Potential des Analyten gegen das Redoxpaar $\text{Fc}^{0/+}$.^a Wenn nun das Potential des Ferrocens gegen NHE oder SCE in dem Messsystem bekannt ist, kann das Potential auch gegen die entsprechende Referenzelektroden angegeben werden.

In Fällen in denen Ferrocen gegenüber dem Analyten chemisch nicht stabil oder es aus anderen Gründen nicht möglich ist dieses direkt hinzuzufügen, kann eine Quasi-Referenzelektrode eingesetzt werden. Dabei handelt es sich in der Regel um einen Metalldraht der als Referenzelektrode dient, mit der Annahme dass sich dessen Potential im Rahmen des Experiments nicht ändert. Für die zu untersuchenden Analyten werden zunächst die Potentiale gegen diese „feste“ Quasi-Referenz gemessen. Anschließend wird, in einer separaten Messung, das Potential von Ferrocen gegen die Quasi-Referenzelektrode bestimmt. Mit Hilfe dieses Wertes können dann die Potentiale des Analyten gegen das $\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaar angegeben werden.

Die Verwendung einer Quasi-Referenzelektrode wurde im Rahmen dieser und früherer Arbeiten zur Bestimmung des Oxidationspotentials von halogenierten *closo*-Dodecaboraten und 1-Carba-*closo*-dodecaboraten in flüssigem SO_2 zuverlässig angewendet und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls eingesetzt.^[104,121,122,123]

3.2 Verwendete Messmethoden

Es existiert ein Vielzahl verschiedener elektroanalytischer Methoden von denen im Rahmen dieser Arbeit lediglich zwei, die Cyclovoltammetrie (CV) und die Square-Wave Voltammetrie (SWV), eingesetzt wurden. Übersichten über weitere Techniken und ihre Anwendungen finden sich in Referenz^[118]. In den folgenden Abschnitten sollen die beiden zur Messung der Redoxpotentiale der halogenierten 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen eingesetzten Methoden vorgestellt werden.

^a Das Potential des Analyten wird idealerweise vor und nach Zugabe des Ferrocens gemessen und sollte sich, im Rahmen der Messgenauigkeit, nicht verändern.

3.2.1 Cyclovoltammetrie

Funktionsweise der Cyclovoltammetrie Die Cyclovoltammetrie gehört zu den voltammetrischen^a Methoden, bei diesen wird eine Strom-Spannungskurve gemessen. Bei der CV handelt es sich außerdem um eine sogenannte linear sweep Methode, bei der im Laufe der Zeit das an die Messzelle angelegte Potential linear ansteigt. Die Besonderheit der Cyclovoltammetrie gegenüber der einfachen Linear Sweep Voltammetrie (LSV) ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Bei beiden Methoden wird ab einem bestimmten Zeitpunkt das angelegte Potential linear erhöht oder abgesenkt, dies ist in den beiden linken Potential-Zeit-Kurven der Abbildung zu sehen.^b Die Steigung wird Scangeschwindigkeit genannt und beschreibt die Änderung des Potentials pro Zeiteinheit. Für die Cyclovoltammetrie wird die angelegte Spannung bei einem bestimmten Zeitpunkt λ mit der selben Geschwindigkeit wieder abgesenkt, das Potential bei dem dies geschieht ist das Umkehrpotential E_λ .

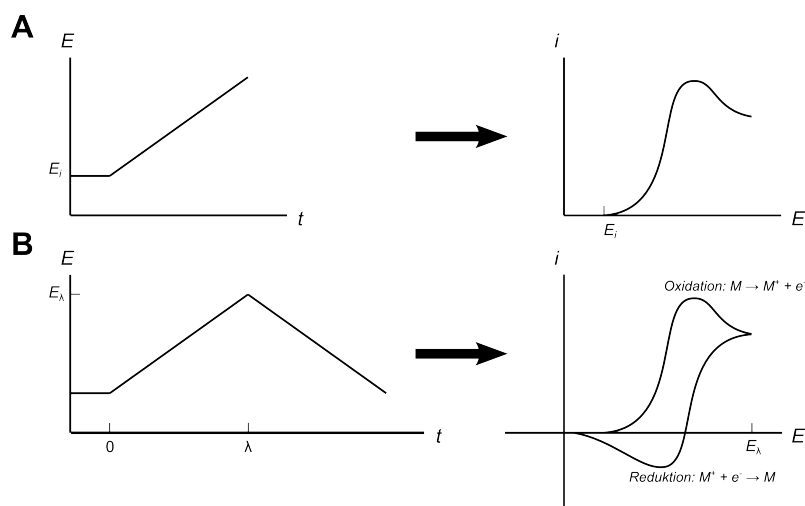


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs und der daraus resultierenden Strom-Spannungskurve für die Linear Sweep Voltammetrie (A) und für die Cyclovoltammetrie (B).

Während dieser Potentialänderungen werden die daraus resultierenden Strom-Spannungskurven aufgenommen, die für die beiden Methoden auf der rechten Seite in Abbildung

^a Das Wort Voltammetrie setzt sich aus den den Worten **Volt** und **Amperometrie** zusammen.

^b Bei den hier gezeigten Beispielen wird das Potential stets erhöht, dass heißt es werden die Voltammogramme von Oxidationen gezeigt. Das Vorzeichen der Stromstärke folgt der Empfehlung der IUPAC, welche positive Stromstärken für anodische Prozesse empfiehlt. Es ist zu beachten, dass in vielen älteren Publikationen und Lehrbüchern die amerikanische Konvention verwendet wird, bei welcher für anodische Prozesse negative Stromstärken definiert sind.

3.3 zu sehen sind. In dem hier gewählten Beispiel wird in der LSV zunächst ein Anstieg des fließenden Stroms beobachtet, welcher nach dem Erreichen einer Maximalstromstärke wieder abnimmt. Bei der Cyclovoltammetrie wird dieser Prozess identisch aufgenommen, zusätzlich wird beim Absenken des angelegten Potentials in diesem Beispiel eine entgegengesetzt verlaufende Strom-Spannungs-Kurve beobachtet, bei der ein Minimum mit einem negativen Stromfluss durchlaufen wird. Das in diesem Beispiel gezeigte Cyclovoltammogramm zeigt zunächst die Oxidation einer Verbindung M zu M^+ , dies führt zu einem erhöhten Stromfluss. Nach Erreichen von E_λ wird das angelegte Potential wieder abgesenkt und das *in situ* entstandene M^+ wird zum neutralen Molekül M zurück reduziert. Dabei wird ein Stromfluss mit entgegengesetztem Vorzeichen beobachtet.

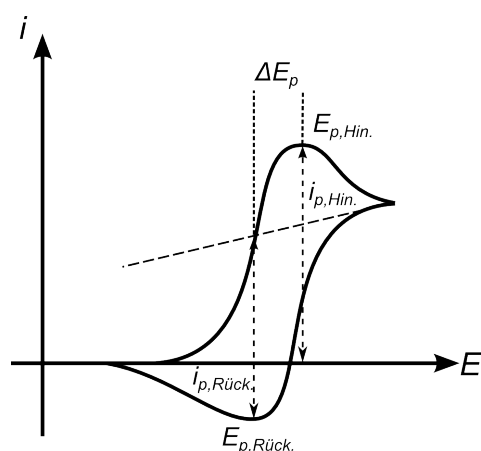


Abbildung 3.4: Graphische Darstellung eines Cyclovoltammogramms mit einigen daraus entnehmbaren Größen.

Elektrochemische Prozesse können anhand der Form des Cyclovoltammogramms und der aus ihm ablesbaren Stromstärken und Peakpotentiale in verschiedene Kategorien unterteilt werden. Die wichtigsten aus einem Cyclovoltammogramm ablesbaren Daten sind in Abbildung 3.4 eingezeichnet und in Tabelle 3.1 nochmals aufgelistet. Nicht eingezeichnet, aber aus den obigen Größen berechenbar ist zudem das formale Potential des untersuchten Redoxpaares. Mit Hilfe dieser Größen lässt sich beurteilen wie der in einem Cyclovoltammogramm beobachtete Redoxprozess beschrieben werden muss. Die genauen Kriterien hierfür sowie einige mögliche Prozesse sind im folgenden Abschnitt näher erläutert.

Reversible, quasi-reversible und irreversible Prozesse in der CV Die in einem Cyclovoltammogramm beobachteten Redoxprozesse können zunächst in reversibel,

3 Theoretische Grundlagen zur elektrochemischen Messung von Redoxpotentialen

Tabelle 3.1: Wichtige aus einem Cyclovoltammogramm ablesbare Größen sowie Werte, die für die Kategorisierung von elektrochemischen Prozessen benötigt werden.

Größe	Beschreibung
$E_{p,Hin.}$	Peakpotential der Hinreaktion
$E_{p,Rück.}$	Peakpotential der Rückreaktion
ΔE	Differenz der Peakpotentiale
$i_{p,Hin.}$	Stromstärke am Peakpotential der Hinreaktion
$i_{p,Rück.}$	Stromstärke am Peakpotential der Rückreaktion
$E_{Hin./Rück.}^{o/} = \frac{E_{p,Hin.} + E_{p,Rück.}}{2}$	Formales Potential des Redoxpaares Ox./Red.
v	Scangeschwindigkeit, in der Regel in $mV \cdot s^{-1}$
n	Anzahl der beim Redoxprozess übertragenen Elektronen

irreversibel oder quasi-reversibel unterteilt werden. Beispielhafte Cyclovoltammogramme für diese drei Fälle sind in Abbildung 3.5 gezeigt. Die Unterscheidung dieser Prozesse kann anhand verschiedener Kriterien durch Auswertung der entsprechenden Strom-Spannungs-Kurven getroffen werden. Die einzelnen Merkmale sind von Zanello et al. sehr übersichtlich aufgeführt.^[119] Die wichtigsten Unterscheidungskriterien sind in der folgenden Tabelle 3.2 kurz zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Auflistung der Kriterien für die Unterscheidung von reversiblen, irreversiblen und quasi-reversiblen Redoxprozessen bei der Cyclovoltammetrie.^[119]

Kriterium	reversibel	irreversibel	quasi-reversibel
Form	Wellen für Hin- und Rückreaktion beobachtbar	Nur Hinreaktion beobachtbar	Wellen für Hin- und Rückreaktion beobachtbar; Form abhängig von v
Potential	$E_{p,Hin.}$ unabhängig von v $\Delta E_p \approx \frac{57}{n}$ mV; unabhängig von v ^b	$E_{p,Hin.}$ abhängig von v ^a	$E_{p,Hin.}$ abhängig von v ^a $\Delta E_p > \frac{57}{n}$ mV ^c
Strom	$\frac{i_{p,Hin.}}{\sqrt{v}}$ ist konstant mit v $\frac{i_{p,Hin.}}{i_{p,Rück.}} = \text{konstant} (\approx 1)$	$\frac{i_{p,Hin.}}{\sqrt{v}}$ ist konstant $\frac{i_{p,Hin.}}{i_{p,Rück.}}$ nicht bestimmbar	$i_{p,Hin.}$ steigt mit \sqrt{v} ^d $\frac{i_{p,Hin.}}{i_{p,Rück.}} = \text{konstant}$ ^e

^a Verschiebt sich hin zu negativeren Werten für Reduktionen. ^b Abweichungen von 10 - 20 mV insbesondere bei hohen Scangeschwindigkeiten werden auch bei reversiblen Prozessen beobachtet.

^c Kann sich für große Scangeschwindigkeiten diesem Wert annähern. ^d Der Zusammenhang ist nicht-linear.

^e Nur in Ausnahmen gleich 1 (siehe Referenz^[119], Seite 56).

Wichtig ist zudem die chemische Interpretation dieser drei Arten an Redoxprozessen. Bei reversiblen Prozessen kann man davon ausgehen, dass die Redoxreaktion keine hohe Aktivierungsenergie besitzt und sich die Struktur des entsprechenden Moleküls nicht grundlegend ändert, so dass die Rückreaktion leicht ablaufen kann. Ein klassisches Beispiel hierfür ist das Redoxpaar $Fc^{0/+}$. Bei irreversiblen Prozessen ist die Energiebarriere höher

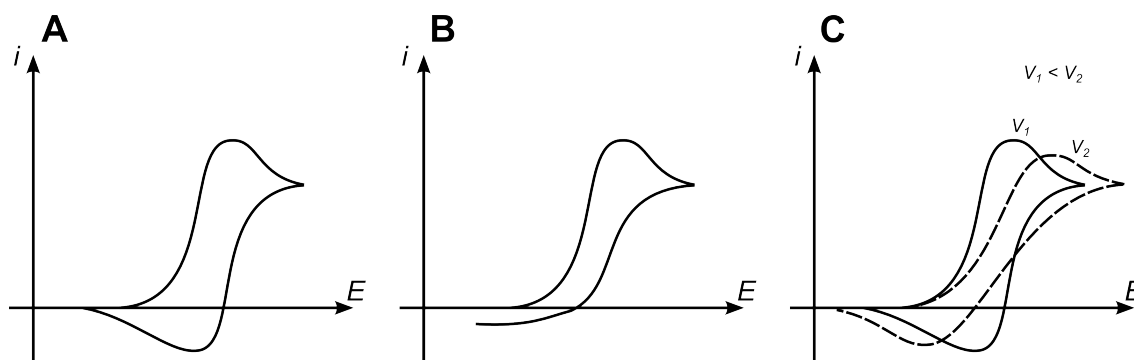


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung von Cyclovoltammogrammen eines reversiblen (A), eines irreversiblen (B) und eines quasi-reversiblen (C) Prozesses.

und beim Stattfinden der Redoxreaktion kommt es zu signifikanten Strukturänderungen, beispielsweise durch Bindungsbrüche. Das ursprüngliche Molekül kann durch die rückwärtige Potentialänderung nicht wieder gebildet werden und im Cyclovoltammogramm wird somit keine Rückreaktionswelle beobachtet. Der quasi-reversible Prozess kann als eine Mischung der beiden anderen Prozesse betrachtet werden. Hier kommt es zwar zu signifikanten Strukturänderungen, diese sind aber nicht komplett irreversibel und können daher wieder umgekehrt werden, wenn auch nicht so einfach wie im reversiblen Fall.

Weitere Effekte Neben den diskutierten Redoxprozessen gibt es noch weitere Vorgänge, welche die Form eines Cyclovoltammogramms beeinflussen können. Zum einen kann nach einem elektrochemischen Prozess die erzeugte Verbindung eine sofortige Folgereaktion mit Lösungsmittel, Leitsalz oder sich selbst eingehen. Abhängig von der Art des Redoxprozesses und den Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Reaktionen können im Cyclovoltammogramm verschiedene Änderungen beobachtet werden. Ausführlichere Erklärungen hierzu finden sich in den Lehrbüchern von Bard und Zanello.^[118,119] Da derartige Effekte im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle spielen, werden sie hier nicht ausführlich erläutert.

Auch im Falle einer Mehrelektronenübertragung sind Änderungen der Form des Cyclovoltammogramms möglich. Das Vorliegen eines derartigen Falls kann durch die Zugabe einer äquimolaren Menge einer Referenzsubstanz wie Ferrocen überprüft werden. Aus der Integration der Flächen unter den Peaks kann dann die geflossene Ladung ermittelt werden, bei einer Mehrelektronenübertragung muss das Integral des Analyten somit größer sein als das der Referenz. Für weitere Veränderungen der Cyclovoltammogramme,

deren Klassifizierung und Identifizierung sei an dieser Stelle wieder auf die weiterführende Literatur verwiesen.^[118,119]

3.2.2 Square-Wave-Voltammetrie

Die Square-Wave-Voltammetrie, auch Osteryoung-Square-Wave-Voltammetrie genannt,^a gehört zu den sogenannten Puls-Voltammetrie-Techniken. Dabei werden in einem Drei-Elektroden-Aufbau Rechteckspannungspulse an das System angelegt und der dabei resultierende Stromfluss wird gemessen. Bei der SWV wird dabei ein spezifisches Spannungsprofil genutzt, welches in Abbildung 3.6 gezeigt ist.

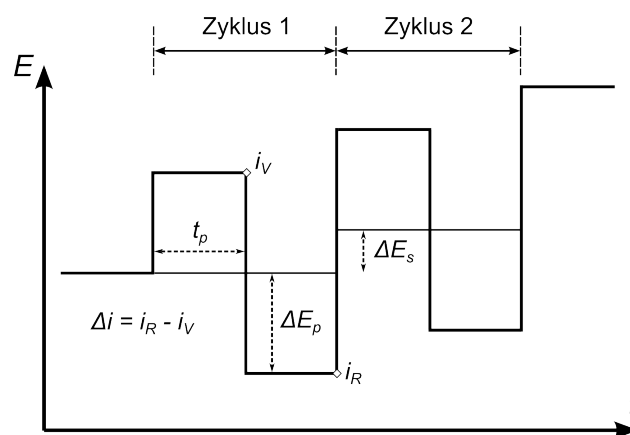


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des angelegten Potentials bei einem Square-Wave-Experiment.

Das Spannungsprofil bzw. die Pulsfolge ist durch drei Größen charakterisiert. Erstens durch die Pulshöhe ΔE_p , gemessen zur Basislinie der entsprechenden Stufe, zweitens durch die Stufenhöhe ΔE_s , welche die Anhebung des Potentials vor Beginn jedes Pulszyklus beschreibt und drittens durch die Pulsbreite t_p . Da jeder Zyklus aus zwei Pulsen besteht, ist die Frequenz $\frac{1}{2t_p}$ und für die Scangeschwindigkeit gilt $v = \frac{\Delta E_s}{2 \cdot t_p}$. In der Literatur finden sich für diese Größen optimierte Parameter, Osterjoug und O’Dea empfehlen beispielsweise $t_p = 8 \text{ ms}$, $\Delta E_s = 10/n \text{ mV}$ und $\Delta E_p = 50/n \text{ mV}$.^[124]

Die Messung des Stroms wird innerhalb jedes Zyklus zweimal durchgeführt, jeweils vor dem Wechsel des angelegten Potentials. Dabei wird zunächst der Strom i_V bei zu ΔE_s

^a Ursache hierfür ist die Existenz einer weiteren Methode die auch als Square-Wave-Voltammetrie bezeichnet wird (siehe Referenz^[118], S. 294, Fussnote 11.).

gleich gerichteten Potentialen gemessen und der Strom i_R bei ΔE_s entgegengesetzt gerichteten Potentialen. Den Differenzstrom Δi erhält man durch Subtraktion des Vorwärtsstroms i_V vom Rückwärtsstrom i_R . In Abbildung 3.7 sind beispielhaft alle drei Ströme für einen reversiblen Prozess gezeigt. Es ist gut zu erkennen, dass die Strom-Spannungskurven des Vor- und des Rückwärtsstrom in diesem Falle einem Cyclovoltammogramm ähneln.

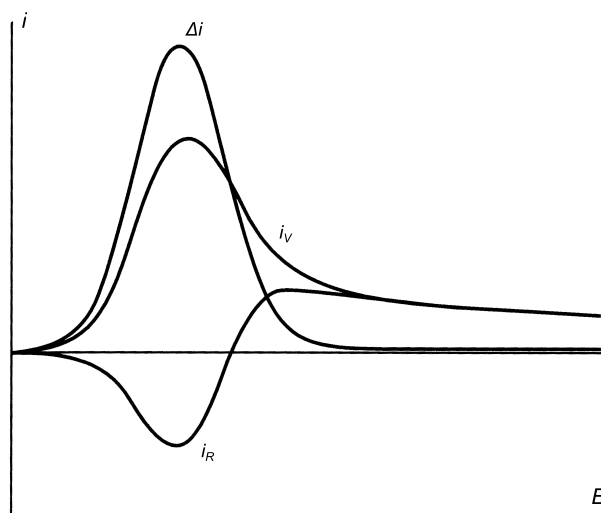


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Zusammensetzung der Strom-Spannungskurve in einem Osteryoung-Square-Wave-Voltammogramm.

Für reversible Oxidationsprozesse sollte der aus dem CV bestimmte $E_{1/2}$ -Wert eines Redoxpaares mit dem Peakpotential der Differenzstromkurve im Square-Wave-Voltammogramm übereinstimmen. Der größte Vorteil der Square-Wave-Voltammetrie gegenüber der Cyclovoltammetrie ist die höhere Empfindlichkeit, dadurch dass die Hintergrundströme unterdrückt werden.^[118] Zudem können Prozesse, die sich im Cyclovoltammogramm nahezu komplett überlagern, im Square-Wave-Voltammogramm separiert werden.^[119]

4 Redoxstabilität von 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen

4.1 Quantenchemische Berechnung von Strukturen, Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten

Theoretisch berechnete oder abgeschätzte Ionisierungsenergien oder Elektronenaffinitäten in der Gasphase sind nicht direkt mit experimentell ermittelten Redoxpotentialen vergleichbar, da sie verschiedene Effekte wie zum Beispiel Solvation oder Oberflächeneffekte nicht berücksichtigen. Der Vergleich von gemessenen Oxidations- und Reduktionspotentialen einer Serie von strukturell ähnlichen Verbindungen mit den entsprechenden berechneten Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten erlaubt aber trotzdem Aussagen über die Zuverlässigkeit dieser Untersuchungen. So sollten sich innerhalb dieser Serie die experimentellen und die berechneten Werte relativ zueinander idealerweise gleich ändern, d.h. die Auftragung von gemessenen Potentialen gegen berechnete Werte sollte eine lineare Korrelation ergeben.^[125] Lineare Zusammenhänge zwischen berechneten Ionisierungsenergien und gemessenen Oxidationspotentialen wurden beispielsweise für verschiedene aromatische Verbindungen^[126] und organische Dithiadiazole^[127] aber auch für methylierte 1-Carba-*closo*-dodecaborate^[128] und halogenierte *closo*-Dodecaboratanionen beobachtet.^[123] Dewar et al. zeigten den linearen Zusammenhang ebenfalls zwischen berechneten Elektronenaffinitäten und Reduktionspotentialen von aromatischen Kohlenwasserstoffen.^[125] Treten für einzelne Verbindungen dann Abweichungen von diesem linearen Zusammenhang auf, so kann dies auf Fehler in der Messung bzw. bei der Berechnung der Daten oder auf ein abweichendes Reaktionsverhalten hinweisen.

Für die Berechnung bzw. Abschätzung der Ionisierungsenergie (IE) und Elektronenaffinität (EA) eines Moleküls mit Hilfe von quantenchemischen Methoden gibt es verschiedene

4 Redoxstabilität von 1-Carba-closo-dodecaboratanionen

Möglichkeiten. Die erste bedient sich dabei Koopmans Theorem, welches besagt, dass die „Ablösungsarbeit“ eines Elektrons näherungsweise dem negativen Energieeigenwert seiner Wellenfunktion entspricht.^[129] Für die Oxidation eines beliebigen Moleküls bedeutet dies, dass die Energie des höchsten besetzte Molekülorbitals (HOMO) in etwa der negativen Ionisierungsenergie entspricht. In einer früheren Arbeit von Michl et al. wurden die anodischen Oxidationspotentiale verschiedener methylierter 1-Carba-closo-dodecaboratanionen mittels CV gemessen und gegen die berechneten HOMO-Energien aufgetragen.^[128] Dabei wurde zwischen den experimentellen Potentialen und den berechneten HOMO-Energien eine grobe lineare Korrelation gefunden. Die relative Abfolge der berechneten HOMO-Energien spiegelt die relative Abfolge der experimentellen Oxidationspotentiale nur teilweise wider.

Zuverlässiger erwies sich dagegen die Verwendung von berechneten vertikalen und adiabatischen Ionisierungsenergien.^[128] Um die vertikale oder die adiabatische Ionisierungsenergie (oder Elektronenaffinität) eines Moleküls zu erhalten, muss zunächst dessen Struktur optimiert und dessen innere Energie berechnet werden. Beim vertikalen Ansatz wird die innere Energie des Oxidations- bzw. Reduktionsproduktes dann mit der optimierten Struktur des neutralen Moleküls mit $n - 1$ -Elektronen (für das Oxidationsprodukt) bzw. $n + 1$ -Elektronen (für das Reduktionsprodukt) berechnet. Beim adiabatischen Ansatz werden die Strukturen des Oxidations- bzw. Reduktionsproduktes separat optimiert und von diesen die innere Energie berechnet. Die IE oder EA erhält man durch Subtraktion der inneren Energien. Der große Vorteil des adiabatischen Ansatzes gegenüber dem vertikalen, ist die Berücksichtigung der Strukturänderung die bei der Oxidation bzw. Reduktion des Moleküls stattfindet. Dadurch beschreibt der adiabatische Ansatz reale Prozesse besser, durch die zusätzlich benötigten Strukturoptimierungen ist dieser Ansatz aber rechenaufwendiger.

Alle bisher vorgestellten Berechnungen beziehen sich auf einzelne Moleküle in der Gasphase. Elektrochemische Bestimmungen von Redoxpotentialen finden aber in der Regel in Lösung statt, das heißt sowohl Edukte als auch entstehende Oxidations- oder Reduktionsprodukte sind solvatisiert. Die Berücksichtigung der Solvation kann bei quantenchemischen Berechnungen mit Hilfe verschiedener Solvationsmodelle erfolgen. Die Verwendung von geeigneten Modellen auf hohem theoretischen Niveau erlaubte Lee und McKee die Berechnung von Elektronenaffinitäten von neutralen $B_{12}X_{12}$ -Clustern^a ($X = H, F, Cl, OH, Me$) in wässriger Lösung, bei denen die berechneten absoluten Werte teilweise

^a Die erste und zweite Reduktion der $B_{12}X_{12}$ -hypercloso-Cluster entspricht der zweiten und ersten Oxidation der entsprechenden closo-Dodecaboratanionen.

eine sehr gute Übereinstimmung mit den elektrochemisch gemessenen Potentialen zeigten.^[130] Derartige Berechnungen sind allerdings sehr rechenintensiv und profitieren daher von kleinen, hochsymmetrischen Molekülen mit einer geringen Anzahl an Elektronen.

Da im Rahmen dieser Arbeit die Strukturen von Molekülen mit niedriger Symmetrie (beispielsweise C_s) mit bis zu elf elektronenreichen Halogenatomen berechnet werden sollen, wurde auf die Verwendung von rechenaufwendigen Solvationsmodellen verzichtet. Eine theoretische Abschätzung der Trends für den energetischen Verlauf der Oxidations- und Reduktionsprozesse wurde stattdessen mit Hilfe von adiabatisch berechneten Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau durchgeführt.

4.1.1 Berechnete Strukturparameter

Wie oben erläutert, werden für die Berechnung der adiabatischen Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten die optimierten Strukturen der Ausgangsverbindungen, der Oxidationsprodukte und der Reduktionsprodukte benötigt. In diesem Falle also die Strukturen der $[1-R-CB_{11}X_5Y_6]^-$ -Anionen, der neutralen $1-R-CB_{11}X_5Y_6\cdot$ -Radikale und der Dianionen $[1-R-CB_{11}X_5Y_6]^{2-}$. Sämtliche Strukturen wurden auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau bei Gasphasenbedingungen und 0 K optimiert. Zur Verifikation der erhaltenen Strukturen sollen zunächst die berechneten Strukturparameter der Anionen mit bereits bekannten experimentellen Daten aus röntgenografischen Messungen an Einkristallen verglichen werden. Anschließend werden die berechneten Strukturparameter der neutralen Radikale und der Dianionen im Vergleich mit den Strukturen der jeweiligen Anionen diskutiert.

4.1.1.1 $[1-R-CB_{11}X_5Y_6]^-$ -Anionen

Allgemeines Die Strukturen der untersuchten 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen wurden mit dem PBE0-Funktional auf def2-TZVPP-Niveau berechnet. Diese Methode zeigte in früheren Veröffentlichungen für die halogenierten *closo*-Dodecaborate gute Übereinstimmungen zwischen den berechneten und den experimentell erhaltenen Strukturen.^[90,123] Die Strukturoptimierung für die untersuchten 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen resultierte in C_{5v} -symmetrischen Minimumstrukturen für alle untersuchten Anionen mit Ausnahme des $[1-Me-CB_{11}Br_{11}]^-$ -Anions, für welches eine C_s -symmetrische Minimumstruktur gefunden wurde. Eine Übersicht über die berechneten Bindungslängen findet sich in Tabelle 4.1, die Energien der entsprechenden Strukturen

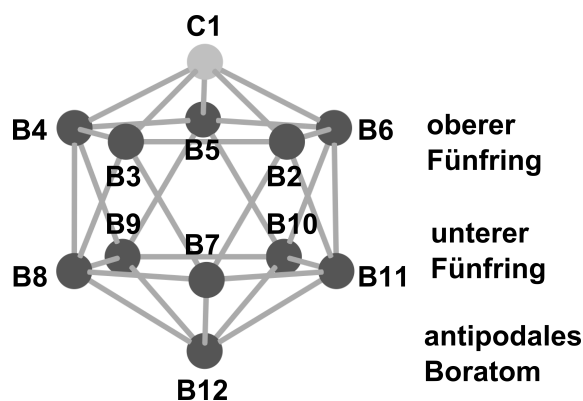


Abbildung 4.1: IUPAC-empfohlenes Nummerierungsschema für die Clusteratome im 1-Carba-closo-dodecaboratanion.

finden sich im Anhang in Tabelle A.1 und ein allgemeines Schema zur Nummerierung der Clusteratome der 1-Carba-closo-dodecaborate ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

Die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Bindungslängen der 1-Carba-closo-dodecaboratanionen sind in guter Übereinstimmung mit bereits berechneten Werten für die $[1\text{-H-CB}_{11}\text{X}_{11}]^{-}$ -Anionen (mit $\text{X} = \text{H}, \text{F}$)^[81,113,128,136,137,138] sowie für C-funktionalisierte Carborate wie $[1\text{-NC-CB}_{11}\text{X}_{11}]^{-}$ (mit $\text{X} = \text{H}, \text{Halogen}$)^[139] oder $[1\text{-H}_2\text{N-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{-}$.^[140] Sie sind zudem in guter Übereinstimmung mit, soweit vorhanden, experimentellen Daten die per Röntgenbeugung an Einkristallen erhalten wurden (siehe Tabelle 4.1).

Bindungen innerhalb des Clusters Der Einfluss einer zunehmenden Anzahl an Fluorsubstituenten auf die Struktur des Clusters sind bereits theoretisch untersucht und diskutiert worden. Dabei wurde bei zunehmendem Fluorierungsgrad eine Verlängerung der C-B- und B-B-Bindungen im Cluster beobachtet.^[138] Dieser Effekt wurde zum einen dadurch erklärt, dass die stark elektronegativen Fluorsubstituenten Elektronendichte aus den bindenden Clusterorbitalen entziehen. Als weitere Ursache wurden π -Bindungen von nicht-bindenden Fluorelektronenpaaren in antibindende Bor-Bor-Orbitale des Clusters angesehen.^[138,139,140]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals die Strukturen der $[1\text{-H-CB}_{11}\text{X}_{11}]^{-}$ -Anionen mit den schwereren Halogenen Chlor, Brom und Iod berechnet. Somit kann auch der Einfluss der schwereren Halogensubstituenten auf die Struktur des Clusters untersucht werden. Die Daten in Tabelle 4.1 zeigen für die Anionen $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^{-}$ und $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^{-}$ kürzere B-B- und C-B-Bindungslängen im Vergleich zum $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{-}$ -

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) für die 1-Carba-closo-dodecaboratanionen berechnet auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau. Experimentelle gemittelte Bindungslängen (in pm), bestimmt per röntgenografischer Untersuchung von Einkristallen, sind in Klammern angegeben.

Bindung	C_{5v}						C_s	
	$[HCB_{11}H_{11}]^-$ ber. (exp.) ^a	$[HCB_{11}F_{11}]^-$ ber. (exp.) ^b	$[HCB_{11}Cl_{11}]^-$ ber. (exp.) ^c	$[HCB_{11}Br_{11}]^-$ ber. (exp.) ^d	$[HCB_{11}I_{11}]^-$ ber. (exp.) ^e	$[HCB_{11}H_5Br_6]^-$ ber. (exp.) ^f	$[HCB_{11}Me_5Br_6]^-$ ber. (exp.) ^g	$[MeCB_{11}Br_{11}]^-$ ber. ^h
C-R	108.0 (93.2)	108.3 (99.2)	108.1 (103.9)	108.1 (110.0)	108.1 (96.0)	108.0 (112.1)	108.2 (111.0)	150.7
C-B(2-6)	169.5 (170.4)	170.8 (170.6)	170.5 (171.7)	170.6 (172.4)	170.9 (171.8)	169.1 (170.4)	169.6 (170.7)	172.8
B(2-6)-B(2-6)	176.9 (177.7)	179.3 (177.9)	178.3 (179.0)	178.2 (179.4)	178.6 (178.9)	176.8 (178.2)	178.8 (179.6)	177.9
B(2-6)-B(7-11)	176.7 (176.9)	178.0 (174.5)	177.9 (177.7)	177.9 (177.9)	178.3 (178.2)	176.9 (177.7)	177.7 (177.1)	177.9
B(7-11)-B(7-11)	178.0 (178.3)	181.4 (178.3)	179.8 (179.7)	179.5 (179.5)	179.6 (179.2)	178.8 (179.0)	178.0 (177.7)	179.2
B(7-11)-B12	177.7 (178.1)	180.1 (177.8)	179.3 (179.2)	179.2 (178.4)	179.4 (179.7)	179.4 (179.2)	178.9 (177.9)	179
B(2-6)-X	119.1 (107.3)	135.6 (136.4)	177.0 (176.3)	193.0 (192.4)	214.8 (214.9)	118.4 (112.0)	158.2 (156.7)	193.2
B(7-11)-Y	119.3 (108.0)	136.2 (138.1)	177.5 (177.6)	193.5 (193.0)	215.1 (215.4)	195.2 (195.4)	195.5 (195.8)	193.6
B12-Y	119.4 (113.3)	136.2 (137.6)	177.6 (177.1)	193.6 (195.0)	215.3 (214.4)	194.2 (194.7)	194.5 (195.1)	193.6

^a $[nBu_4N][1-H-CB_{11}H_{11}]^{[131]}$ ^b $[Me_3Si][1-H-CB_{11}F_{11}]$ (die B6-F6-Bindung (145.7 pm) wurde aufgrund der signifikanten Wechselwirkung zwischen dem F6-Atom und dem Kation nicht berücksichtigt. ^[132] ^c $[H_9C_4NC_5H_5][1-H-CB_{11}Cl_{11}]^{[133]}$ ^d $[Ph_3C][1-H-CB_{11}Br_{11}]^{[134]}$ ^e $[nBu_3NH][1-H-CB_{11}I_{11}]^{[135]}$ ^f $Cs[1-H-CB_{11}H_5Br_6]^{[86]}$ ^g $[Mes_3Si][1-H-CB_{11}Me_5Br_6]^{[47]}$

^h Für $[1-Me-CB_{11}Br_{11}]^-$ sind die berechneten Mittelwerte angegeben; keine experimentellen Daten verfügbar.

4 Redoxstabilität von 1-Carba-closo-dodecaboratanionen

Anion, die Bindungen sind aber immer noch signifikant verlängert gegenüber dem unsubstituierten $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{-}$ -Anion. Dies zeigt, dass entweder die schwereren Halogene wegen ihrer geringeren Elektronegativität weniger Elektronendichte aus den Clusterorbitalen abziehen oder dass die Überlappung der nicht-bindenden p-Orbitale mit den anti-bindenden Clusterorbitalen auf Grund der zunehmenden Größe abnimmt. Für das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^{-}$ -Anion nimmt die Länge der B-B- und B-C-Bindungslängen im Vergleich zum chlorierten und bromierten Anion aber wieder zu. Einzelne Bindungen sind dabei sogar länger als im $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{-}$ -Anion. Ein derartiges Verhalten wurde auch schon in der Reihe der $[1\text{-NC-CB}_{11}\text{X}_{11}]^{-}$ -Anionen für das iodierte Anion beobachtet.^[139] Offensichtlich spielt hier noch eine andere Eigenschaft des Halogens, möglicherweise die Atomgröße, eine Rolle.

Für die unterschiedlich substituierten bromierten Anionen $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^{-}$ und $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^{-}$ zeigt sich, dass die Substitution der Wasserstoffatome durch Methylgruppen für eine Zunahme der B-B- und B-C-Bindungslängen im oberen Teil des Clusters sorgt, wohingegen die B(7-11)-B(7-11)- und die B(7-11)-B12-Bindungen kürzer werden. Für das C-methylierte Anion bietet sich der Vergleich mit dem ebenfalls an dieser Position funktionalisierten $[1\text{-NC-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^{-}$ -Anion und dem am Kohlenstoffatom unsubstituierten $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^{-}$ -Anion an. Bei den hier betrachteten Anionen hat die funktionelle Gruppe am Kohlenstoffatom nur einen kleinen Einfluss auf die Bindungslängen innerhalb des Clusters. Hierbei werden für die elektronenziehende NC-Gruppe die kürzesten und für die elektronenschiebende Methyl-Gruppe die längsten Bor-Bor-Bindungen beobachtet. Ob es sich dabei um eine allgemeine Regel handelt, müsste im Rahmen weiterer systematischer Untersuchungen geklärt werden.

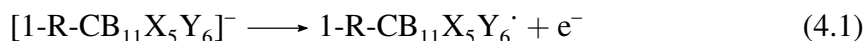
Bindungen zwischen Cluster und Substituent In einer 1999 veröffentlichten theoretischen Arbeit über die Strukturen des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{-}$ -Anions sowie verschiedener fluorierter 1-Carba-closo-dodecaborate inklusive des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{-}$ -Anions wurde gezeigt, dass die Bor-Fluor-Bindungslänge von der Position des Substituenten am Cluster abhängt.^[138] Dieser Effekt wurde theoretisch vorhergesagt und auch experimentell in Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen beobachtet.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen auf dem PBE0/def2-TZVPP-Niveau zeigen, dass dieser Effekt auch in den anderen $[1\text{-H-CB}_{11}\text{X}_{11}]^{-}$ -Anionen (X = Halogen) auftritt. So sind die B-X-Bindungslängen im oberen Fünfring des Clusters immer kürzer als im unteren Fünfring.

Für das $[1\text{-Me-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^{-}$ -Anion zeigt die Methylgruppe keinen Einfluss auf die B-Br-Bindungslängen, diese sind mit denen im $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^{-}$ -Anion identisch. Allerdings sind im $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^{-}$ -Anion und im $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^{-}$ -Anion die (B7-11)-Br-Bindungen 1.7 bzw. 2.0 pm länger als im $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^{-}$ -Anion. Zudem ist die B12-Br-Bindung in den beiden hexabromierten Anionen jeweils 1.0 pm kürzer als die B(7-11)-Br-Bindungen, was auch experimentell in Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen beobachtet wurde. Das Verhalten der B-X-Bindungslängen der hexabromierten Anionen unterscheidet sich also stark von dem der undecabromierten Anionen.

4.1.1.2 1-R-CB₁₁X₅Y₆-Radikale

Elektronische und energetische Betrachtung Die Einelektronenoxidation von 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen gemäß Gleichung 4.1 führt zu den entsprechenden neutralen Radikalen. Mit $\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^{\cdot}$, $1\text{-H-CB}_{11}(\text{CF}_3)_5\text{F}_6^{\cdot}$ oder $1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_5(\text{CF}_3)_6^{\cdot}$ sind von dieser Verbindungsklasse bereits mehrere Beispiele synthetisiert und charakterisiert worden.^[110,113]



Die Strukturänderungen der Carborat-Cluster durch die Oxidation hängen vom Orbital ab, aus dem das entsprechende Elektron entfernt wird. Durch die Betrachtung der entsprechenden Grenzorbitale (HOMO und LUMO (niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital)) des Anions, kann eine qualitative Aussage über die Art der strukturellen Veränderung gemacht werden.

Die Eigenschaften (Symmetrie, Entartungsgrad) des HOMO bzw. LUMO hängen dabei von der Symmetrie des Anions ab. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Anionen sind, mit Ausnahme des $[1\text{-Me-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^{-}$ -Anions, alle C_{5v} -symmetrisch. Von diesen Anionen besitzen alle, außer dem $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^{-}$ -Anion, ein zweifach entartetes e_2 -Orbital als HOMO. Das LUMO ist für die C_{5v} -symmetrischen Anionen ein einfach entartetes a_1 -Orbital. Abbildung 4.2 zeigt eine repräsentative Abbildung des HOMO und des LUMO des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^{-}$ -Anions sowie der einfach besetzten Molekülorbitale (SOMOs) des entsprechenden Oxidations- und Reduktionsproduktes.

Um qualitativ die Strukturänderungen bei der Oxidation bzw. Reduktion der 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen vorherzusagen, wurden die jeweiligen HOMOs und LUMOs

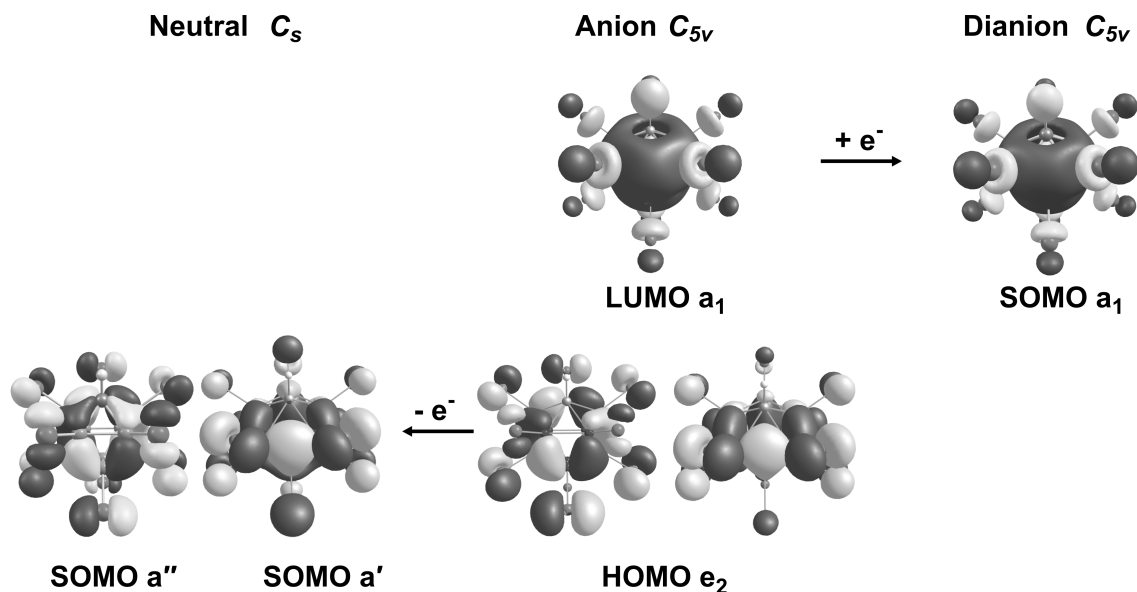


Abbildung 4.2: Kohn-Sham-Orbitaloberflächen (PBE0/def2-TZVPP) für die Grenzorbitale der untersuchten 1-Carba-closo-dodecaboratanionen und der entsprechenden SOMOs der neutralen und dianionischen Radikale. In der Abbildung ist der Übersichtlichkeit halber nur das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion gezeigt, die gezeigten Orbitale besitzen aber Gültigkeit für alle untersuchten Anionen außer $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$.

betrachtet. Bei der Entfernung eines Elektrons aus dem zweifach entarteten HOMO kommt es zu einer Jahn-Teller-Verzerrung. Aus den beiden Orbitalen des e_2 -Niveaus werden dann ein a' - und ein a'' -Orbital, gleichzeitig wird der Cluster verzerrt und die Symmetrie nimmt von C_{5v} im Anion zu C_s im neutralen Radikal ab. Dabei liegen nun, je nachdem ob das a' - oder das a'' -Orbital das SOMO bildet, unterschiedliche Isomere vor. Die beiden Isomere werden anhand ihres elektronischen Zustandes als A' und A'' bezeichnet. Die elektronischen und strukturellen Eigenschaften dieser beiden Isomere wurden von Michl et al. für das $1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}^\cdot$ -Radikal auf verschiedenen theoretischen Niveaus (CASSCF(13,12)/6-31+G*, B3LYP/6-31G*) untersucht.^[113,128] Die Berechnungen auf CASSCF(13,12)/6-31+G*-Niveau zeigen, dass der energetische Unterschied für die beiden Isomere gering ist, so liegt das A' -Isomer nur $17\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher.^[113] In einer weiteren Veröffentlichung berechnen Michl et al. quantenchemisch die Strukturen der neutralen Oxidationsprodukte von ausgewählten fluorierten, methylierten und trifluormethylierten 1-Carba-closo-dodecaboraten. Alle berechneten Radikale konvergierten dabei in einer C_s -symmetrischen Struktur im A'' -Zustand.^[113]

Die im Rahmen dieser Arbeit auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau durchgeführten Strukturoptimierungen ergaben für die Radikale $1\text{-H-CB}_{11}\text{X}_{11}^\cdot$, ($X = \text{H, F, Cl, Br}$) sowie

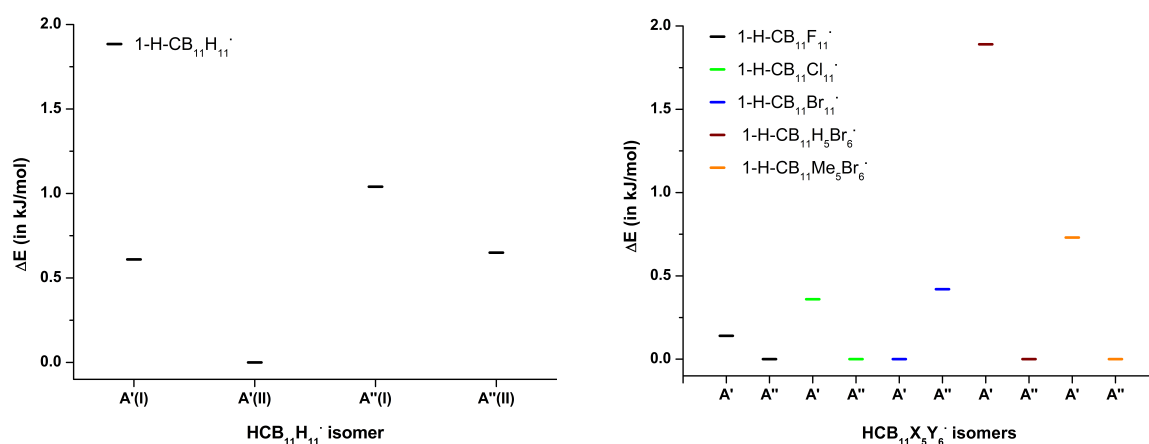


Abbildung 4.3: Links: Energieunterschiede (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) für die auf PBE0/def2-TZVPP berechneten Isomere von 1-H-CB₁₁H₁₁·. **Rechts:** Energieunterschiede (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) für die auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechneten Isomere von 1-H-CB₁₁X₁₁· (X = F, Cl, Br), 1-H-CB₁₁H₅Br₆· und 1-H-CB₁₁Me₅Br₆·.

1-H-CB₁₁H₅Br₆· und 1-H-CB₁₁Me₅Br₆· C_s-symmetrische Minimumstrukturen sowohl im A'- als auch im A''-Zustand. Für alle berechneten Moleküle, außer für die 1-H-CB₁₁Br₁₁·-Radikale, ist ebenfalls der A''-Zustand der energetisch günstigste. Die Energieunterschiede sind aber mit 0.14 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für 1-H-CB₁₁F₁₁· bis 1.89 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für 1-H-CB₁₁H₅Br₆· sehr klein (siehe Abbildung 4.3 und Tabelle A.3 im Anhang dieser Arbeit). Da diese Energiedifferenzen kleiner als die Genauigkeit der angewandten Methode sind, kann hier keine abschließende Aussage gemacht werden welcher energetische Zustand bevorzugt ist.

Für das 1-H-CB₁₁H₁₁·-Radikal wurden für den A'- und den A''-Zustand jeweils zwei strukturell unterschiedliche Minimumstrukturen berechnet. Dies lässt vermuten, dass die Energiehyperfläche für das 1-H-CB₁₁H₁₁·-Radikal sehr flach ist und verschiedene, energetisch sehr ähnliche Minimumstrukturen existieren. Aufgrund des geringen Energieunterschieds zwischen den berechneten Isomeren, sollte das Vorhandensein weiterer, im Rahmen dieser Arbeit nicht gefundener, Isomere keinen signifikanten Einfluss auf die hier gemachten Aussagen haben.

Bei der bisherigen Betrachtung wurden die beiden Anionen [1-H-CB₁₁I₁₁]⁻ und [1-Me-CB₁₁Br₁₁]⁻, beziehungsweise deren neutrale Radikale, außen vorgelassen. Das HOMO des [1-Me-CB₁₁Br₁₁]⁻-Anions, welches wegen der am Kohlenstoffatom gebundene Methylgruppe lediglich C_s-Symmetrie aufweist, ist kein entartetes e₂-Niveau, sondern

ein a'' -Orbital. Die Oxidation kann daher nicht zu einer Jahn-Teller-Verzerrung führen und das neutrale Radikal ist ebenfalls C_5 -symmetrisch.

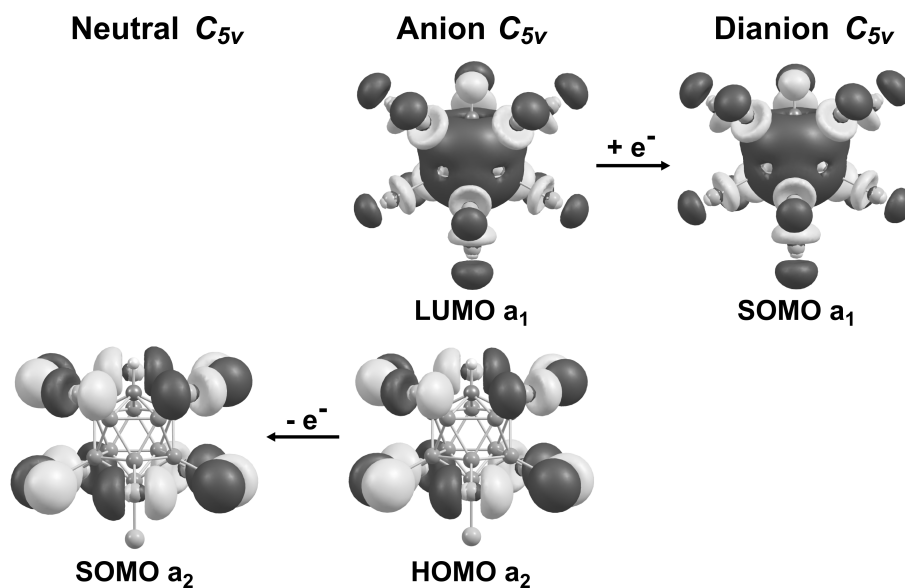


Abbildung 4.4: Kohn-Sham-Orbitaloberflächen (PBE0/def2-TZVPP für H, C und B; PBE0/def2-SVPD für I) für die Grenzorbitale des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ -Anions sowie der entsprechenden SOMOs des neutralen und dianionischen Radikals.

Obwohl das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ -Anion ebenso wie die anderen undecahalogenierten Carborate C_{5v} -symmetrisch ist, unterscheidet es sich von diesen in der Natur seines HOMO. Dieses ist in $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ kein entartetes e_2 sondern ein a_2 -Orbital. Die Visualisierung in Abbildung 4.4 zeigt, dass dieses ausschließlich an den Iodatomen lokalisiert ist. Es beschreibt also nicht-bindende Elektronenpaare an den Iodatomen, wohingegen das e_2 -Niveau in den anderen Anionen Cluster-bindende Orbitale beschreibt. Da das a_2 -Orbital nur einfach entartet ist, führt die Entfernung eines Elektrons zu keiner Jahn-Teller-Verzerrung für das entsprechende Radikal, dieses behält die C_{5v} -Symmetrie des Anions. Aufgrund des unterschiedlichen Charakters des HOMO in $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ (nicht-bindend am Iod statt bindend im Cluster) lässt sich für die folgenden elektrochemischen Untersuchungen ein abweichendes Verhalten erwarten. Interessanterweise wurde im Rahmen der von Seppelt et al. untersuchten Oxidationen von hexahalogenierten Benzolen für $C_6\text{I}_6$ ebenfalls ein abweichendes Verhalten beobachtet.^[141] Bei diesen Arbeiten zeigte sich, dass das HOMO von $C_6\text{I}_6$, abweichend von den anderen untersuchten $C_6\text{X}_6$ -Verbindungen ($X = \text{H, F, Cl, Br}$), ein Orbital mit nicht-bindendem Charakter auf den Iodatomen ist. Dieses Verhalten zeigt die Ähnlichkeit zwischen zweidimensionalen ($C_6\text{X}_6$) und dreidimensionalen ($[1\text{-H-CB}_{11}\text{X}_{11}]^-$ oder $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$) aromatischen Systemen.^[122,123,141]

Strukturelle Betrachtung Während sich der vorherige Abschnitt auf die elektronischen Eigenschaften und die Stabilität der einzelnen Isomere der berechneten 1-R-CB₁₁X₅Y₆·-Radikale konzentriert hat, sollen in diesem Abschnitt die bei der Oxidation auftretenden Strukturänderungen detaillierter diskutiert werden. Wie in Abbildung 4.2 bereits gezeigt wurde ist das HOMO für die C_{5v}-symmetrischen Anionen außer [1-H-CB₁₁I₁₁]⁻ ein e₂-Orbital, welches Bor-Bor-bindenden und Bor-Substituent-antibindenden Charakter besitzt. Der gleiche Charakter wird auch für das a''-Orbital des [1-Me-CB₁₁Br₁₁]⁻-Anions beobachtet. Im Vergleich zur Struktur der Anionen wird für die neutralen Radikale demzufolge die Verlängerung der Bor-Bor-Bindungen innerhalb des Clusters und die Verkürzung der Bor-Substituent-Bindungen erwartet.

Tabelle 4.2 listet die entsprechenden Bindungslängen der berechneten, neutralen 1-Carba-*closo*-dodecaborane auf. Dabei werden entsprechend der Natur des SOMO, unterschiedliche Bindungen verlängert beziehungsweise verkürzt. Für die A'-Isomere verlängert sich beispielsweise bei den Bor-Bor-Bindungen im oberen Fünfring die B4-B5-Bindung um 3.5 (1-H-CB₁₁H₅Br₆·) bis 4.8 pm (1-H-CB₁₁F₁₁·). Auch im 1-Me-CB₁₁Br₁₁·-Radikal wird eine Verlängerung der B4-B5-Bindung beobachtet. Bei den A''-Isomeren hingegen verlängern sich im oberen Fünfring des Clusters entweder die B3-B4- und die B5-B6-Bindung (nur in den beiden Isomeren von 1-H-CB₁₁H₁₁·) oder die B2-B3- und die B2-B6-Bindung um bis zu 4 pm (in 1-H-CB₁₁F₁₁·).

Bei den Bor-Substituent-Bindungen kommt es wie erwartet zur Verkürzung aller Bindungen, lediglich in den Isomeren des 1-H-CB₁₁H₁₁·-Radikals sind einzelne B-H-Bindungen (B10-H um 1.2 pm in den A'-Isomeren, B9-H und B11-H um 0.4 pm in den A''-Isomeren) länger als im Anion. Die Bindungsverkürzung variiert auch hier wieder zwischen verschiedenen Bindungen je nach elektronischem Zustand der Isomere. So werden im unteren Borfünfring bei den A'-Isomeren die B9-Y- und B11-Y-Bindung um 0.9 (für Y = H) bis 3.6 pm (für Y = Br in 1-H-CB₁₁Me₅Br₆·) verlängert. Auch im 1-Me-CB₁₁Br₁₁·-Radikal werden diese Bindungen verkürzt. In den A''-Isomeren werden hingegen die B10-Y-Bindungen um 1.0 (für Y = H) bis hin zu 3.5 pm (für Y = F) verlängert.

Im Gegensatz zu den Strukturen der 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen liegen für die neutralen Radikale keine experimentellen Strukturdaten vor um sie mit den hier aufgeführten berechneten Daten vergleichen zu können. Allerdings wurde die Struktur des 1-H-CB₁₁H₁₁·-Radikals bereits von McKee auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau und von Michl et al. auf RI-DFT(B-P)/TZVP-Niveau berechnet.^[128,137] Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Strukturdaten sind in guter Übereinstimmung mit den Daten aus diesen beiden Arbeiten. Allerdings lag in dem von Michl et al. berechnete A'-Isomer die B12-H-Bindung nicht

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) für die 1-Carba-closo-dodecaboranradikale berechnet auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau.

Bindung	C_5												C_{5v}			
	A' (D)	A' (DD) [a]	$HCB_{11}H_{11}^{\cdot}$ A'' (D)	A'' (DD)	$HCB_{11}F_{11}^{\cdot}$ A'	A''	$HCB_{11}Cl_{11}^{\cdot}$ A''	A''	$HCB_{11}Br_{11}^{\cdot}$ A'	A''	$HCB_{11}H_5Br_6^{\cdot}$ A''^{β}	A''^{β}		$HCB_{11}Me_5Br_6^{\cdot}$ A'	A''	MeCB ₁₁ Br ₁₁ [·]
R-C1	108.0	108.0	108.0	108.0	108.5	108.5	108.3	108.3	108.2	108.2	108.0	180.0	108.3	108.3	150.7	108.2
C1-B2	168.7	168.7	171.2	171.2	169.5	173.3	169.8	172.0	170.1	171.6	168.4	168.5	168.9	170.8	171.8	
C1-B3/B6	170.1	170.1	168.7	168.7	170.9	172.1	171.0	171.6	171.2	171.6	169.4	169.7	170.1	170.7	173.3	170.6
C1-B4/B5	169.3	169.3	169.3	169.3	173.1	169.8	172.0	170.2	171.6	170.5	169.3	168.9	171.2	169.3	173.5	
B2-B3/B6	177.0	176.9	176.2	176.1	177.0	183.0	176.9	181.8	177.2	181.5	175.1	179.2	177.3	182.5	176.7	
B3-B4/B5-B6	176.1	176.1	178.8	178.9	181.0	178.6	180.0	178.1	179.8	178.2	177.3	176.1	180.5	178.3	179.2	177.9
B4-B5	180.6	180.5	175.9	175.9	184.1	176.5	182.7	176.5	182.3	176.9	180.3	174.7	183.2	176.8	181.9	
B2-B7/B8	175.4	175.4	175.9	175.9	184.8	180.4	183.0	179.5	182.3	179.3	181.4	177.2	182.6	178.8	182.7	
B3-B8/B6-B7	176.4	176.4	176.0	176.0	178.8	186.2	178.7	183.5	178.7	182.4	177.8	179.8	178.2	182.5	178.4	
B3-B9/B6-B11	176.2	176.2	174.4	174.4	187.6	177.4	184.3	177.3	183.0	177.4	180.5	175.5	183.2	176.6	182.6	177.8
B4-B9/B5-B11	175.9	175.8	177.0	177.0	178.0	187.0	177.7	184.1	177.6	182.9	175.5	180.7	177.0	183.3	177.7	
B4/B5-B10	174.0	174.0	176.4	176.4	183.6	181.6	181.8	181.0	181.3	180.7	178.9	180.2	180.9	180.5	181.3	
B7-B8	186.1	186.0	176.1	176.0	186.0	178.6	183.3	177.7	182.6	177.7	181.6	176.5	181.4	175.9	182.1	
B7-B11/B8-B9	176.2	176.2	182.9	183.1	183.4	181.0	181.5	179.8	181.1	179.7	180.4	180.0	179.6	178.0	180.9	178.4
B10-B9/B11	180.1	180.0	178.0	178.0	179.4	185.2	178.3	182.8	178.3	182.1	177.8	181.0	176.5	180.8	177.9	
B7/B8-B12	179.8	179.7	180.9	181.0	182.3	180.1	180.3	179.6	179.8	179.6	178.9	181.4	179.7	179.4	179.5	
B9/B11-B12	187.8	187.7	180.0	180.0	180.8	181.6	180.1	180.3	180.1	180.1	181.7	181.1	179.6	179.9	180.0	179.1
B10-B12	181.5	181.5	193.1	193.0	179.8	182.5	179.3	180.1	179.4	179.5	180.6	177.4	179.0	179.1	179.4	
B2-X	118.9	118.9	118.4	118.3	133.5	132.4	175.1	174.0	191.3	190.5	118.1	118.1	157.5	156.7	191.5	
B3/B6-X	118.3	118.3	188.8	118.8	133.1	132.8	174.9	174.5	191.2	190.9	118.1	118.1	157.3	157.1	191.4	214.0
B4/B5-X	118.5	118.5	118.3	118.3	132.5	133.4	174.2	175.0	190.6	191.3	118.1	118.1	156.9	157.4	190.7	
B7/B8-Y	118.9	118.9	118.5	118.5	132.8	134.0	174.4	175.6	190.8	191.8	191.9	192.9	191.9	193.2	190.8	
B9/B11-Y	118.4	118.4	119.7	119.7	133.7	133.2	175.3	174.8	191.5	191.1	192.7	192.2	192.9	192.4	191.7	214.5
B10-Y	120.5	120.5	118.3	118.3	134.2	132.7	175.8	174.2	191.9	190.6	192.9	192.0	193.4	191.8	192.0	
B12-Y	118.1	118.1	118.1	118.1	134.5	134.5	176.3	176.2	192.5	192.4	192.7	192.6	193.1	193.1	192.5	214.5

auf einer Achse mit der C-H-Bindung.^[128] Versuche diese Struktur auf dem PBE0/def2-TZVPP-Niveau zu reproduzieren waren allerdings nicht erfolgreich. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, scheint die Energiehyperfläche für dieses Radikal sehr flach zu sein. Möglicherweise lassen sich daher abhängig von Methode, Funktional und Basisatz verschiedene, leicht voneinander abweichende Minimumstrukturen erhalten.

Wie im vorherigen Abschnitt besprochen, zeigt für das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ -Anion das Kohn-Sham-Orbital des entsprechenden HOMOs lediglich nicht-bindende Elektronenpaare an den Iodatomen. Bei einer Oxidation des entsprechenden Anions werden daher keine großen Strukturänderungen erwarten. Tatsächlich wird auch nur eine geringe Abnahme aller Bindungslängen beobachtet. Möglicherweise sorgt die geringere Elektronendichte an den Substituenten für eine verringerte Abstoßung zwischen diesen und dadurch für eine Verkleinerung des Clusters.

4.1.1.3 $[1\text{-R-CB}_{11}\text{X}_5\text{Y}_6]^{2-}$ -Dianionen

Bei der Reduktion der entsprechenden 1-Carba-*closo*-dodecaborate gemäß Gleichung 4.2 wird dem LUMO des Anions ein Elektron hinzugefügt. Analog zur Oxidation lässt sich auch bei der Reduktion durch die Betrachtung des LUMO die Änderung der Struktur des Dianions im Vergleich zum Anion qualitativ beschreiben.



Für C_{5v} -symmetrischen 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen ist das LUMO ein a_2 -Orbital, welches Bor-Bor-bindenden und Bor-Substituent-antibindenden Charakter hat. Das Hinzufügen eines Elektrons in das LUMO bei der Reduktion führt demzufolge zu einer Verkürzung der Bindungen innerhalb des Clusters und zu einer Verlängerung der Bor-Substituent-Bindungen. Auch für das $[1\text{-Me-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ -Anion, dessen LUMO ein a'' -Orbital mit ebenfalls Bor-Bor-bindendem und Bor-Substituent-antibindendem Charakter ist, werden diese Strukturänderungen beobachtet (Tabelle 4.3). Nur für die Dianionen $[\text{HCB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ und $[\text{HCB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^{2-}$ werden kleine Bindungsverlängerungen innerhalb des Clusters beobachtet.

Innerhalb des Clusters finden die stärksten Bindungsverkürzungen in den beiden Borfünfringen und zwischen dem unteren Fünfring und dem antipodalen B12-Atom statt. Beim oberen Borfünfring hängt die Abnahme der Bindungslänge stark von den Substituenten ab

Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) für die 1-Carba-closo-dodecaboratdianionen berechnet auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau.

Bindung	C_{5v}								C_s
	$[HCB_{11}H_{11}]^{2-}$	$[HCB_{11}F_{11}]^{2-}$	$[HCB_{11}Cl_{11}]^{2-}$	$[HCB_{11}Br_{11}]^{2-}$	$[HCB_{11}I_{11}]^{2-}$	$[HCB_{11}H_5Br_6]^{2-}$	$[HCB_{11}Me_5Br_6]^{2-}$	$[MeCB_{11}Br_{11}]^{2-}$ ^a	
C-R	109.9	109.3	109.3	109.0	108.8	108.9	108.7	151.4	
C-B(2-6)	168.8	170.6	169.5	169.6	169.9	169.2	169.8	171.9	
B(2-6)-B(2-6)	176.4	177.8	176.9	176.9	177.1	176.2	178.4	176.3	
B(2-6)-B(7-11)	176.4	177.7	177.0	176.9	177.2	176.3	177.4	176.8	
B(7-11)-B(7-11)	177.8	179.2	177.6	177.4	177.7	176.7	175.3	177.3	
B(7-11)-B12	177.9	179.2	177.9	177.8	178.0	176.6	175.4	177.6	
B(2-6)-X	119.7	138.4	182.0	198.3	219.9	119.2	159.0	198.5	
B(7-11)-Y	120.2	139.3	182.5	198.5	219.7	203.7	205.0	198.7	
B12-Y	120.3	139.5	183.7	200.0	221.2	204.1	206.9	199.9	

^a Für $[MeCB_{11}Br_{11}]^{2-}$ sind die durchschnittlichen Bindungslängen angegeben.

4.1 Quantenchemische Berechnung von Strukturen, Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten

und ist mit 1.3 bis 1.6 pm für die Halogene deutlich größer als für Methyl oder Wasserstoff (0.4 bis 0.6 pm). Grund hierfür ist der größere Koeffizient des LUMO im oberen Borfünfring für die in diesen Positionen halogensubstituierten Carborate. Die größte Verkürzung einer B-B-Bindung wird für die B(7-11)-B12-Bindung im $[\text{HCB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^{2-}$ -Dianion mit 3.5 pm berechnet.

Bei den Bor-Substituent-Bindungen wird immer eine Verlängerung beobachtet, diese variiert stark von 0.6 pm (für B(2-6)-H in $[\text{HCB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$) bis zu 12.7 pm (für B12-Br in $[\text{HCB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^{2-}$). Auffällig ist, dass die Zunahme der Bindungslängen zwischen den Boratomen und den Substituenten für die B12-Y-Bindung immer am größten ist. Interessanterweise gibt es für dieses Verhalten auch experimentelle Indizien. So beobachteten Strauss et al. für das $[\text{1-Me-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anion bei der Zugabe von 2.2 Äquivalenten Natrium-Naphthalinid^a die Entstehung einer dunkelbraunen Lösung aus der, nach Zugabe von Ph_3SiCl , das $[\text{1-Me-12-SiPh}_3\text{-CB}_{11}\text{F}_{10}]^-$ -Anion in guter Ausbeute isoliert werden kann.^[143] Die Autoren postulieren eine zweifache Reduktion des Anions wodurch die B12-F-Bindung so stark geschwächt wird, dass sie heterolytisch gespalten wird. Das dabei aus der Lösung ausfallende NaF sorgt für die nötige Triebkraft. Das nun vorliegende Dianion mit einem „nackten“ Boratom reagiert dann in einer einfachen nukleophilen Substitution mit dem Ph_3SiCl zum isolierten Reaktionsprodukt (siehe Gleichungen 4.3 und 4.4).



Zur Bestätigung des postulierten Mechanismus wurde von Strauss et al. unter anderem die Struktur des Dianions $[\text{1-Me-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{2-}$ berechnet, welche in guter Übereinstimmung mit der des hier berechneten $[\text{1-HCB}_{11}\text{F}_{11}]^{2-}$ -Dianions ist.

^a Natrium-Naphthalinid ($\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$) ist ein sehr starkes Reduktionsmittel mit einem Reduktionspotential von $E^{0/} = -3.10 \text{ V}$ gegen $\text{Fc}^{0/+}$.^[142]

4.1.2 Berechnete Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten

Aus den absoluten Energien der berechneten Strukturen des Anions, des neutralen Radikals und des Dianions lässt sich die adiabatische IE und EA berechnen. Mit Hilfe der berechneten Gasphasenionisierungsenergien und -elektronenaffinitäten können die Trends der Oxidations- und Reduktionspotentiale in Lösung abgeschätzt werden, auch wenn eine Bestimmung der absoluten Potentiale in Lösung auf diese Weise nicht zugänglich ist.^[104,121,123,128] Die im Rahmen dieser Arbeit auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechneten Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten in der Gasphase bei 0 K finden sich in Tabelle 4.4.

Tabelle 4.4: HOMO- und LUMO-Energien (in eV; die Symmetrie der Orbitale ist in Klammern angegeben) sowie auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete adiabatische Ionisierungsenergien (IE) und Elektronenaffinitäten (EA, in eV) der halogenierten 1-Carba-closo-dodecaboratanionen bei 0 K in der Gasphase geordnet nach der Größe der berechneten Ionisierungsenergien.^a

	$\epsilon(\text{HOMO})$	$\epsilon(\text{LUMO})$	IE	EA
$[\text{HCB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$	-4.960 (e_2)	0.825 (a_1)	5.95	-1.53
$[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$	-4.885 (e_2)	1.438 (a_1)	5.91	-2.17
$[\text{MeCB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$	-4.924 (a'')	0.862 (a'')	5.90	-1.60
$[\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]^-$	-4.472 (e_2)	1.521 (a_1)	5.73	-2.60
$[\text{HCB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$	-4.562 (e_2)	1.859 (a_1)	5.71	-2.59
$[\text{HCB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$	-4.412 (e_2)	2.135 (a_1)	5.45	-2.73
$[\text{HCB}_{11}\text{H}_{11}]^-$	-4.352 (e_2)	3.568 (a_1)	5.30 ^b	-4.42
$[\text{HCB}_{11}\text{I}_{11}]^-$	-4.100 (a_2)	0.135 (a_1)	5.16	-0.85

^a Für die Berechnung der IE wurde das jeweilige energetisch günstigste Isomer der neutralen Radikale verwendet. ^b In früheren Arbeiten berechnet mit 5.24 eV (RI-DFT(B-P)/TZVP-Niveau)^[128] bzw. auf 5.36 eV (B3LYP/6-31+G(2d,p)-Niveau)^[137].

Die berechneten Ionisierungsenergien liegen im Bereich von 5.16 eV bis zu 5.95 eV. Dabei ist die berechnete Gasphasenionisierungsenergie für das $[\text{1-HCB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anion (5.34 eV) in guter Übereinstimmung mit früheren Berechnungen von McKee (5.19 eV auf B3LYP/6-31+G(2d,p)-Niveau)^[137] und Michl et al. (5.24 eV auf RI-DFT(B-P)/TZVP-Niveau).^[128] Zudem sind die Ionisierungsenergien der untersuchten 1-Carba-closo-dodecaborate alle in der gleichen Größenordnung wie die berechneten, zweiten Ionisierungs-

4.1 Quantenchemische Berechnung von Strukturen, Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten

energien der halogenierten *closo*-Dodecaborate.^[104,123] Wie bei den $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Anionen, steigt die IE für die $[1-H-CB_{11}X_{11}]^{-}$ -Anionen ($X = H, F, Cl, Br$) von Wasserstoff zu Brom hin an. Der Vergleich der bromierten Anionen $[1-H-CB_{11}Br_{11}]^{-}$, $[1-Me-CB_{11}Br_{11}]^{-}$, $[1-H-CB_{11}H_5Br_6]^{-}$ und $[1-H-CB_{11}Me_5Br_6]^{-}$ zeigt den Einfluss verschiedener Substitutionsmuster auf die IE. Die C-Methylierung des undecabromierten Anions lässt die Ionisierungsenergie nahezu unverändert, sie sinkt um lediglich 0.05 eV. Das Ersetzen von fünf Bromatomen an den Boratomen 2-6 durch Wasserstoff im $[1-H-CB_{11}H_5Br_6]^{-}$ -Anion senkt die IE gegenüber dem elffach bromierten Anion auf 5.71 eV. Durch die Substitution der Wasserstoffatome durch fünf Methylgruppen sinkt die Ionisierungsenergie nochmals um weitere 0.26 eV auf 5.45 eV. Das Sinken der IE bei zunehmender Substitution der Boratome mit Methylgruppen wurde von Michl et al. auch für das nicht-halogenierte $[1-H-CB_{11}H_{11}]^{-}$ -Anion beobachtet.^[128]

Die niedrigste Ionisierungsenergie wurde für das $[1-H-CB_{11}I_{11}]^{-}$ -Anion berechnet, dieses fällt somit auch aus der Reihe der elffach halogenierten Carborate. Ein Abfallen der Ionisierungsenergien vom bromierten hin zum iodierten Anion wurde auch für die $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Anionen beobachtet.^[123] Wie in Abschnitt 4.1.1.2 diskutiert, unterscheidet sich der Charakter des für die Oxidation maßgeblichen HOMO bei $[1-H-CB_{11}I_{11}]^{-}$ grundlegend von dem der anderen Anionen, wodurch ein anderes Redoxverhalten zu erwarten ist. Offensichtlich lässt sich für das $[1-H-CB_{11}I_{11}]^{-}$ -Anion dieser Unterschied auch in den berechneten Gasphasenionisierungsenergien beobachten.

Berechnungen zu den Gasphasenelektronenaffinitäten der 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen sind bisher nicht veröffentlicht worden. Die in dieser Arbeit in Tabelle 4.4 aufgeführten Werte reichen, im Vergleich zu den Ionisierungsenergien, über eine große Spanne von -4.42 eV für $[1-H-CB_{11}H_{11}]^{-}$ bis zu -0.85 eV für $[1-H-CB_{11}I_{11}]^{-}$. Offensichtlich üben die verschiedenen Substituenten einen größeren absoluten Einfluss auf die Elektronenaffinität aus als auf die Ionisierungsenergie. Innerhalb der Serie der $[1-H-CB_{11}X_{11}]^{-}$ -Anionen ($X = H, F, Cl, Br, I$) wird die EA von Wasserstoff nach Fluor von -4.42 auf -2.60 eV deutlich weniger negativ. Beim Ersetzen von Fluor durch die schwereren Halogene wird die Elektronenaffinität schrittweise weniger negativ bis hin zum Minimum von -0.85 eV beim $[1-H-CB_{11}I_{11}]^{-}$ -Anion. Eine analoge Änderung der Elektronenaffinitäten wurde auch für die $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ -Anionen (für $X = H, F, Cl$) berechnet, auch wenn für diese die Absolutwerte der EA deutlich negativer sind (z.B. -10.4 eV für $[B_{12}H_{12}]^{2-}$; -6.24 für $[B_{12}F_{12}]^{2-}$).^[144]

Die C-Methylierung im $[1-Me-CB_{11}Br_{11}]^{-}$ -Anion zeigt auch auf die Elektronenaffinität kaum Einfluss. Die EA nimmt gegenüber dem $[1-H-CB_{11}Br_{11}]^{-}$ -Anion (-1.53 eV) nur

leicht auf -1.60 eV ab. Einen starken Einfluss auf die Elektronenaffinität übt aber die Substitution des Broms an den Boratomen 2-6 mit Wasserstoff oder Methylgruppen aus. So sinkt die EA von -1.53 eV im $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^{-}$ -Anion auf -2.59 eV im $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^{-}$ -Anion und sogar auf -2.73 eV im $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^{-}$ -Anion. Das Entfernen von elektronenziehenden Substituenten wie Bromid senkt demzufolge die Elektronenaffinität ab und durch das Hinzufügen von elektronenschiebenden Substituenten wie Methyl wird die EA sogar noch stärker abgesenkt.

4.2 Untersuchung der Redoxstabilität der 1-Carba-closo-dodecaborate

Bei den experimentellen Untersuchungen zur Redoxstabilität wurden für alle im vorherigen Unterkapitel mittels DFT-Methoden berechneten 1-Carba-closo-dodecaboratanionen die Oxidations- und Reduktionspotentiale mittels CV und SWV gemessen. Die Messungen der Oxidationspotentiale wurden in Acetonitril bei Raumtemperatur und in flüssigem Schwefeldioxid bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Die Bestimmungen der Reduktionspotentiale erfolgte in Acetonitril oder Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur. Für alle Messungen wurden die $[n\text{Bu}_4\text{N}]^{+}$ -Salze der Anionen eingesetzt, da das $[n\text{Bu}_4\text{N}]^{+}$ -Kation eine sehr hohe Oxidationsstabilität (4.9(1) V vs. SCE)^[145] besitzt und bereits als Kation im Leitsalz ($[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$) verwendet wird. Ausführliche experimentelle und instrumentelle Details zu den durchgeführten Messungen werden im Ergebnisteil dieser Arbeit nicht besprochen, sie finden sich gesondert in Abschnitt 9.2.

4.2.1 Elektrochemische Oxidation

Obwohl die halogenierten 1-Carba-closo-dodecaborate zu einer der etabliertesten Klassen von schwach koordinierenden Anionen gehören, ist ihre Oxidationsstabilität bisher nicht quantifiziert worden. Die ersten elektrochemischen Untersuchungen am unsubstituierten $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{-}$ -Anion fanden bereits 1973 statt. Die elektrochemischen Messungen in Acetonitril zeigten damals keinen Oxidationspeak innerhalb der Grenzen des Lösungsmittelsystems (> 2.4 V gegen SCE mit $[\text{Et}_4\text{N}][\text{ClO}_4]$ als Leitsalz).^[146] Spätere Untersuchungen an diesem Anion von Reed et al. in Dichlormethan zeigten eine irreversible Oxidation bei bereits 0.7 V, für welche die Autoren eine Aktivierung der B-H-Bindung an

der Platinoberfläche der Elektrode verantwortlich machten.^[92] Hingegen zeigten spätere Untersuchungen von Michl et al. in flüssigem SO₂ mit [nBu₄N][PF₆] und [nBu₄N][AsF₆] als Leitsalz keinerlei Oxidations- oder Reduktionspeaks.^[128]

Für die halogenierten 1-Carba-closo-dodecaborate wurde bisher nur von Versuchen zur elektrochemischen Oxidation des [1-Me-CB₁₁Cl₁₁]⁻-Anions in Acetonitril berichtet. Auch hier wurde keinerlei Oxidation des Anions bis 2.0 V (1.55 V gegen Fc^{0/+}) beobachtet, eine detaillierte Studie zur Oxidationsstabilität von halogenierten 1-Carba-closo-dodecaboraten wurde bisher aber nicht veröffentlicht. Systematische Ergebnisse sind nur für C_{5v}-symmetrische methylierte Carborate und für [1-X-12-Y-CB₁₁Me₁₀]⁻-Anionen (X = H, Alkyl, Halogen, COOH, COOCH₃, OCH₃, B(OH)₂; Y = H, Me, Halogen) bekannt.^[121,128] Im Rahmen der folgenden beiden Unterkapitel sollen nun die gemessenen Oxidationspotentiale verschiedener halogenerter 1-Carba-closo-dodecaboratanionen erstmals vorgestellt und diskutiert werden.

4.2.1.1 Elektrochemische Oxidation in Acetonitril

Die Bestimmung der Oxidationspotentiale der theoretisch untersuchten Anionen wurde zunächst in Acetonitril durchgeführt. Acetonitril besitzt ein elektrochemisches Fenster von +2.5 bis -2.5 V (gegen SCE, mit 0.1 M [nBu₄N][BF₄]; dies entspricht etwa +2.05 bis -2.95 V gegen Fc^{0/+}).^[118] Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an einer Platin-Arbeits Elektrode mit 0.1 M [nBu₄N][AsF₆] als Leitsalz durchgeführt. Dabei wurde für die Anionen [1-H-CB₁₁X₁₁]⁻ (mit X = H, F, Cl und Br), [1-Me-CB₁₁Br₁₁]⁻ und [1-H-CB₁₁H₅Br₆]⁻ kein Oxidationspeak innerhalb des Stabilitätsbereichs des Lösungsmittelsystems beobachtet. Nur für die Anionen [1-H-CB₁₁Me₅Br₆]⁻ und [1-H-CB₁₁I₁₁]⁻ waren Oxidationspeaks zu beobachten. Das Cyclovoltammogramm und das Square-Wave-Voltammogramm von [nBu₄N][1-H-CB₁₁Me₅Br₆] in Acetonitril ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Es lässt sich im Square-Wave-Voltammogramm bei 2.34 V gegen Fc^{0/+} der Oxidationspeak für das [1-H-CB₁₁Me₅Br₆]⁻-Anion beobachten. Der Anstieg des Stroms direkt nach dem Peak zeigt aber, dass sich die Oxidation sehr nahe an der Grenze des elektrochemischen Fensters befindet. Dies wird im abgebildeten Cyclovoltammogramm noch deutlicher, dort hebt sich das Maximum des Oxidationspeaks (bei 2.48 V gegen Fc^{0/+}) kaum vom stetig ansteigenden Strom ab, die typische Form eines Cyclovoltammogramms wird hier nicht beobachtet. Der beobachtete Prozess verläuft zudem vollständig irreversibel.

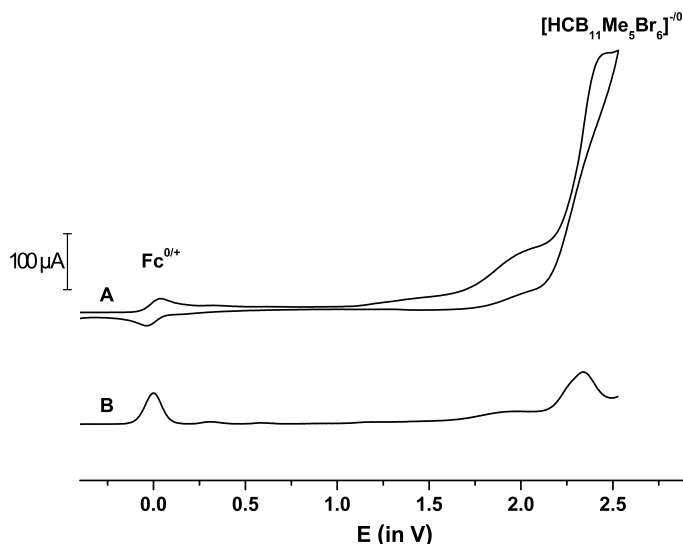


Abbildung 4.5: Cyclovoltammogramm ($v = 0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, **A**) und Square-Wave-Voltammogramm (**B**) von $[\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]$ in Acetonitril bei Raumtemperatur mit $0.1 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ an einer Platin-Arbeitslektrode.

Auch für das iodierte Anion wurde in Acetonitril eine Oxidation beobachtet, Abbildung 4.6 zeigt das zugehörige Square-Wave- und Cyclovoltammogramm. Dabei ist der beobachtete Oxidationsprozess vollständig irreversibel und die gemessenen Oxidationspotentiale liegen bei 2.11 V (CV) bzw. 2.03 V (SWV) gegen $\text{Fc}^{0/+}$ und somit etwa 0.35 V niedriger als für das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ -Anion. Deutlich zu erkennen ist insbesondere im Cyclovoltammogramm das Vorhandensein eines weiteren Oxidationspeaks bei 1.31 V (in Abbildung 4.6 mit einem Sternchen markiert). Da die Fläche unterhalb dieses Oxidationspeaks bei der Zugabe von $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{I}$ zunimmt, handelt es sich dabei um Iodid, welches in der Probe des Anions enthalten ist. Im allgemeinen weicht das Oxidationsverhalten des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ -Anions in Acetonitril nicht wesentlich vom $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ -Anion ab, allerdings lässt sich im Square-Wave-Voltammogramm beobachten, dass der Oxidationspeak des iodierten Carborats eine größere Halbwertsbreite besitzt.

Weil bei den Messungen der Oxidationspotentiale in Acetonitril nur Daten für diese zwei Anionen erhalten wurden, ist es schwierig die Genauigkeit der Messung abzuschätzen, da eine Korrelation mit den berechneten Ionisierungsenergien, wie im folgenden Abschnitt durchgeführt, keinen Sinn ergibt. Ganz allgemein sind die berechneten Ionisierungsenergien von $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ (5.16 eV) und $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ (5.45 eV) mit die niedrigsten, so dass für eben diese Anionen auch die experimentellen Oxidationspotentiale am niedrigsten sein sollten, was durch deren Bestimmung in Acetonitril prinzipiell auch bestätigt

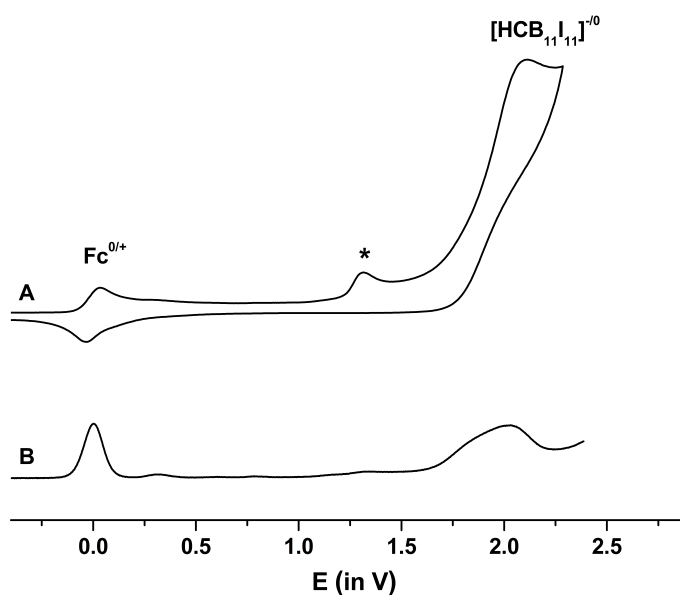


Abbildung 4.6: Cyclovoltammogramm ($v = 0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, **A**) und Square-Wave-Voltammogramm (**B**) von $[\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]$ in Acetonitril bei Raumtemperatur mit $0.1 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ an einer Pt-Arbeits Elektrode. Das Sternchen (*) markiert den Oxidationspeak (CV) der I^- -Verunreinigung.

wird. Allerdings wurde für das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anion, dessen IE mit 5.34 eV zwischen denen der beiden anderen Anionen liegt, kein Oxidationspeak beobachtet, was die Aussagekraft des simplen Vergleichs der in Acetonitril gemessenen Potentiale mit den berechneten Ionisierungsenergien mindert.

Da für die Mehrzahl der untersuchten Anionen in Acetonitril keine Oxidationspotentiale bestimmt werden konnten, wurde die Messreihe in flüssigem Schwefeldioxid, welches als Lösungsmittel deutlich oxidationsstabiler ist ($+4.7 \text{ V}$ gegen SCE mit $0.1 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ als Leitsalz),^[147] wiederholt.

4.2.1.2 Elektrochemische Oxidation in flüssigem Schwefeldioxid

Flüssiges Schwefeldioxid als Lösungsmittel für die elektrochemische Bestimmung der Oxidationspotentiale von 1-Carba-closo-dodecaboraten wurde bereits von Michl et al. bei den C_{5v} -symmetrischen, methylierten Carboraten und bei den $[1\text{-X-12-Y-CB}_{11}\text{Me}_{10}]^-$ -Anionen ($X = \text{H, Alkyl, Halogen, COOH, COOCH}_3, \text{OCH}_3, \text{B(OH)}_2$; $Y = \text{H, Me, Halogen}$) benutzt.^[121,128] Zudem gelang es, das erste und teilweise auch das zweite Oxidationspotential der $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen ($X = \text{Halogen}$) in SO_2 als Lösungsmittel zu bestimmen.^[104,123] Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente in Schwefeldioxid

4 Redoxstabilität von 1-Carba-closo-dodecaboratanionen

wurden bei Temperaturen von -20 bis -65 °C durchgeführt. Die in Tabelle 4.5 aufgeführten Oxidationspotentiale wurden dabei im Temperaturbereich zwischen -20 und -35 °C gemessen. Zwar lösten sich die $[n\text{Bu}_4\text{N}]^+$ -Salze der bromierten und iodierten Anionen unter diesen Bedingungen nicht vollständig, es wurden aber Oxidationspeaks für alle untersuchten Anionen beobachtet.

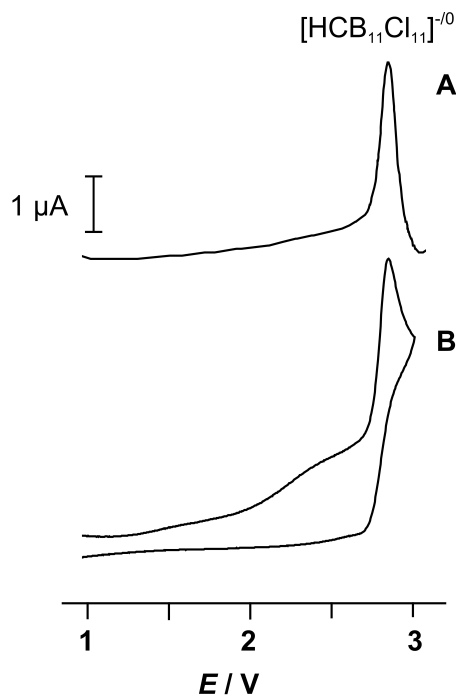


Abbildung 4.7: Square-Wave- (A) und Cyclovoltammogramm ($v = 0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, B) von 1.6 mM $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ mit 0.083 M $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ in flüssigem SO_2 mit einer Pt-Arbeits Elektrode.

Die Cyclovoltammogramme für die Mehrheit der untersuchten Anionen zeigten bei den verwendeten Scangeschwindigkeiten von 0.05 bis $5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ keine Rückreduktion. Lediglich für das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ -Anion wurde eine kleiner Peak für die Rückreduktion beobachtet. Die anodischen Oxidationen der 1-Carba-closo-dodecaborate können daher als irreversible Prozesse beschrieben werden. Das in Abbildung 4.7 gezeigte Cyclovoltammogramm von $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ ist ein typisches Beispiel für die im Rahmen dieser Untersuchung erhaltenen Voltammogramme. Die bei den cyclo- und square-wave-voltammetrischen Messungen erhaltenen Peakpotentiale der halogenierten 1-Carba-closo-dodecaboratanionen sind in Tabelle 4.5 angegeben. Die mittels CV und SWV erhaltenen Werte stimmen dabei sehr gut miteinander überein. Die einzige Ausnahme ist das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anion, für welches der Peak im Square-Wave-Voltammogramm sehr breit ist und dessen Peakpotential somit schwierig zu bestimmen war. Es ist um 0.25 V

4.2 Untersuchung der Redoxstabilität der 1-Carba-closo-dodecaborate

positiver ist als das mittels CV ermittelte. Überraschenderweise beobachteten Michl et al. bei früheren Arbeiten keine elektrochemische Oxidation des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anions in flüssigem SO_2 , vermutlich aufgrund der höheren Messtemperatur ($0\text{ }^\circ\text{C}$).^[128]

Bei der anodischen Oxidation des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ -Anions wurde im Cyclovoltammogramm ein abweichendes Verhalten gegenüber den anderen untersuchten Anionen beobachtet. So ist die Fläche unterhalb des Oxidationspeaks im Cyclovoltammogramm deutlich größer als für die anderen Anionen (siehe Abbildung 4.8), was bedeutet, dass ein höherer Strom fließt. Da sich die Analytkonzentration bei den Messungen des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ -Anions nicht signifikant von den anderen Anionen unterscheidet, müssen hier weitere elektrochemische Prozesse abgelaufen sein. Die Ursache für dieses abweichende Verhalten ist, wie bei der Diskussion der HOMOs der Carborate bereits angedeutet, vermutlich auf die andersartige elektronische Struktur des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ -Anions zurückzuführen. Auch die im Vergleich zu den anderen Bor-Halogen-Bindungen deutlich schwächere Bor-Iod-Bindung kann einen Einfluss auf die Oxidationsstabilität des Anions haben. Bei der elektrochemischen Untersuchung der anodischen Oxidation der $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen wurde ebenfalls für das iodierte Anion ein abweichendes Verhalten beobachtet.^[148] Die genauen Gründe sowie die ablaufenden Prozesse bei der Oxidation der iodierten Anionen müssen im Rahmen weiterer Arbeiten noch detaillierter untersucht werden. Die in Tabelle 4.5 angegebenen Potentiale für die anodische Oxidation und die kathodische Reduktion des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ -Anions sind daher zunächst als vorläufig zu betrachten.

Die mittels CV erhaltenen Oxidationspotentiale der halogenierten Carborate liegen im Bereich von 2.15 V ($[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$) bis 2.85 V ($[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$) gegen $\text{Fc}^{0/+}$. Die 1-Carba-closo-dodecaboratanionen sind somit schwieriger zu oxidieren als die halogenierten closo-Dodecaborate (z.B. für $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$: 2.31 V gegen $\text{Fc}^{0/+}$ in SO_2).^[104,123] Dabei hat das Halogenatom für die $[1\text{-H-CB}_{11}\text{X}_{11}]^-$ -Anionen (für X = F, Cl, Br), im Gegensatz zu den $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen (1.78 V für X = F, 2.15 V für X = Cl), nur einen geringen Einfluss auf das Oxidationspotential. Bei den 1-Carba-closo-dodecaboratanionen ist das chlorierte $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion und bei den closo-Dodecaboraten das bromierte $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ am oxidationsstabilsten.

Bei den unterschiedlich substituierten bromierten Anionen besitzt das $[1\text{-Me-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ -Anion nahezu das gleiche Oxidationspotential wie der entsprechende unmethylierte Cluster. Die Substitution der Bromatome am oberen Borfünfring durch Wasserstoffatome oder Methylgruppen hat erwartungsgemäß einen größeren Einfluss. So sinkt das Oxidationspotential auf 2.63 V (für $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$) bzw. 2.29 V (für $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$) ab.

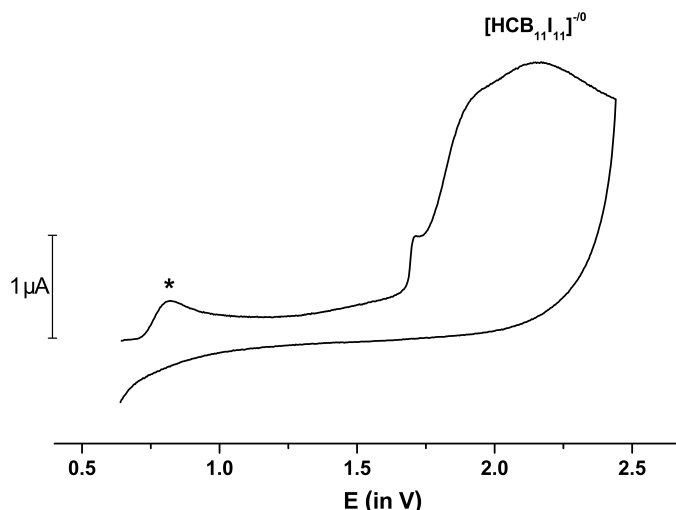


Abbildung 4.8: Cyclovoltammogramm ($v = 0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) von $[\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]$ in flüssigem SO_2 mit $0.1 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ als Leitsalz an einer Pt-Arbeits Elektrode. Das Sternchen (*) kennzeichnet den Oxidationspeak der Bromidverunreinigung im Leitsalz.

Dass sich das Oxidationspotential von unsubstituierten 1-Carba-closo-dodecaboratanionen durch systematisches Funktionalisieren mit Methylgruppen absenken lässt, wurde von Michl et al. untersucht und gilt offensichtlich auch für die halogenierten Carborate.^[128]

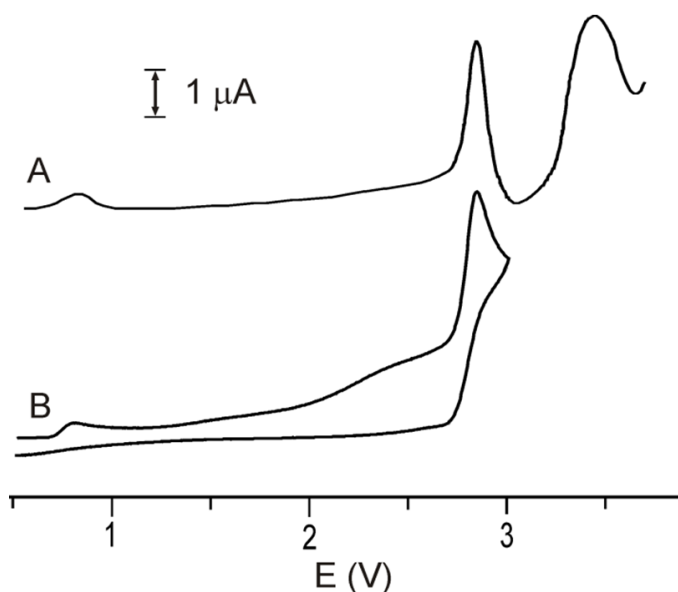


Abbildung 4.9: Square-Wave- (A) und Cyclovoltammogramm (B) ($v = 0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) von $1.6 \text{ mM } [\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ mit $0.083 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ in flüssigem SO_2 an einer Pt-Arbeits Elektrode.

4.2 Untersuchung der Redoxstabilität der 1-Carba-closo-dodecaborate

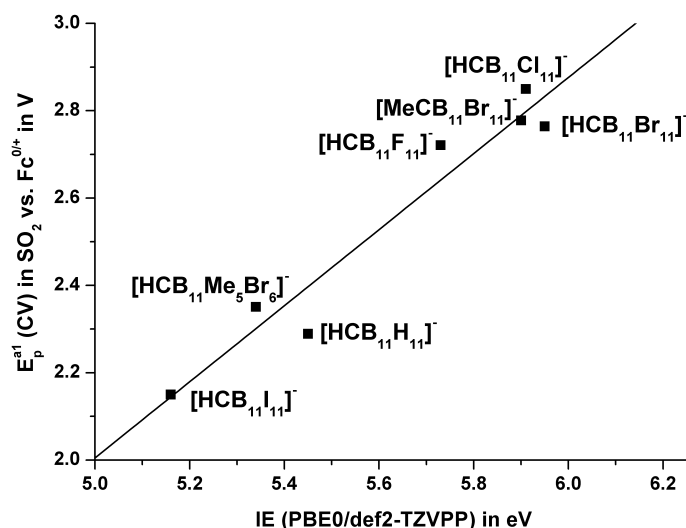


Abbildung 4.10: Auftragung der gemessenen Oxidationspotentiale in SO_2 (CV) gegen die berechneten Ionisierungsenergien. Die Gleichung der Regressionsgerade ist $y = 0.871x - 2.350$ ($R^2 = 0.930$). Die Ionisierungsenergien sind auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau in der Gasphase bei 0 K berechnet, die Oxidationspotentiale sind gegen Fc^{0+} referenziert.

Neben der bereits in Abbildung 4.7 exemplarisch für das $[1-H-CB_{11}Cl_{11}]^-$ -Anion gezeigten ersten Oxidation wurde bei einer weiteren Erhöhung des Potentials, bei etwa 3.5 V gegen Fc^{0+} ein weiterer anodischer Oxidationsprozess im Square-Wave-Voltammogramm beobachtet (Abbildung 4.9). Zwar wurden auch für die *closo*-Dodecaborate $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ (für $X = Cl$ und Br) eine zweite Oxidation vom $[B_{12}X_{12}]^{\cdot-}$ -Radikal zum neutralen $B_{12}X_{12}$ beobachtet, eine weitere Oxidation des neutralen $1-H-CB_{11}Cl_{11}^{\cdot}$ -Radikals ist aber aufgrund von dessen hoher Ionisierungsenergie (+9.44 eV auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau) sehr unwahrscheinlich. Die Irreversibilität des im CV gezeigten ersten Oxidationsprozesses zeigt, dass die Lebensdauer des elektrochemisch generierten $1-H-CB_{11}Cl_{11}^{\cdot}$ -Radikals zu kurz ist, um dessen Rückreduktion zu detektieren. Es ist daher sehr viel wahrscheinlicher, dass der im Square-Wave-Voltammogramm beobachtete zweite Oxidationsprozess von einem Folgeprodukt des neutralen Radikals stammt.

Um zu überprüfen, ob ein Zusammenhang zwischen den experimentell gemessenen Oxidationspotentialen und den berechneten Ionisierungsenergien besteht, wurden die für die verschiedenen Anionen erhaltenen Werte gegeneinander aufgetragen. Aus dem in Abbildung 4.10 gezeigten Diagramm lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den berechneten und den experimentellen Daten herleiten. Die Gleichung für die Regressi-

4 Redoxstabilität von 1-Carba-closo-dodecaboratanionen

onsgerade lautet $y = 0.871x - 2.350$ mit einem Bestimmtheitsmaß^a R^2 von 0.930. Von besonderem Interesse bei derartigen Auftragungen ist die Steigung der Regressionsgeraden. Steigungen mit einem Wert von 1 würden bedeuten, dass die jeweilige Änderung zwischen den berechneten Werten genauso groß ist wie die jeweilige Änderung zwischen den experimentellen Werten, d.h. dass die Berechnung alle für die Messung relevanten Einflüsse korrekt simuliert. So müsste in diesem Fall beispielsweise bei der Verdopplung eines experimentellen Potentials durch einen Substituenteneffekt die Berechnung ebenfalls eine doppelte IE ergeben. Bei Auftragungen von experimentell bestimmten Potentialen gegen berechnete oder experimentelle Ionisierungsenergien werden aber von 1 abweichende Steigungen beobachtet. Dies ist beispielsweise für organische Dithiadiazole der Fall. Hier wird für die Auftragung von experimentell bestimmten Ionisierungsenergien (Ultraviolette Photo-Elektronen-Spektroskopie (UV-PES)) gegen die Oxidationspotentiale in Lösung eine Steigung von 0.50 beobachtet.^[127] Die Abweichung von der Steigung 1 wurde in dieser Publikation mit der Nicht-Berücksichtigung der Solvation des Lösungsmittels und der strukturellen Änderungen nach der Oxidation bei den UV-PES-Messungen begründet.

Da bei den im Rahmen dieser Arbeit berechneten adiabatischen Ionisierungsenergien strukturelle Änderungen nach der Oxidation berücksichtigt werden, ist die von 1 abweichende Steigung vermutlich ausschließlich durch Lösungsmittelleffekte verursacht. Die geringere Abweichung in SO_2 im Vergleich mit konventionellen, organischen Lösungsmitteln (z.B. CH_2Cl_2 , CH_3CN , Beispiele siehe Boéré et al.^[127] und darin enthaltene Referenzen) zeigt, dass in SO_2 die Lösungsmittelleffekte geringer ausgeprägt sind.^[127,148] In der 2012 veröffentlichten Arbeit von Lee und McKee wurden die Reduktionspotentiale von *hypercloso*-Boraten, d.h. der Umkehrprozess der Oxidation der entsprechenden *closo*-Dodecaborate, mit Hilfe von verschiedenen Solvationsmodellen (Conductor-Like Polarizable Continuum Modell (CPCM) und Solvation Model Density (SMD)) und verschiedener theoretischer Methoden (B3LYP/aug-cc-pvtz, M06-2X/augcc-pvtz, G4) berechnet.^[130] Die mit Hilfe dieser Modelle berechneten Elektronenaffinitäten stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Potentialen überein und zeigen daher, dass Solvationseffekte bei der Oxidation von Boraten eine wichtige Rolle spielen. Da deren Einfluss in Schwefeldioxid aber offensichtlich geringer ist, ist dieses für die elektrochemische Untersuchung von Borclustern das Lösungsmittel der Wahl.

^a Das Bestimmtheitsmaß R^2 beschreibt bei einer Regression wie gut die Regressionsgleichung mit den tatsächlichen Datenpunkten übereinstimmt. Bei $R^2 = 1$ stimmt die Regressionsgleichung mit den Datenpunkten perfekt überein.

4.2.2 Elektrochemische Reduktion

Für die Ermittlung des Reduktionspotentials der 1-Carba-closo-dodecaboratanionen erwiesen sich Acetonitril als Lösungsmittel und $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ als Leitsalz als geeignetes System. Im Fall des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ -Anions war Acetonitril allerdings nicht ausreichend reduktionsstabil, die Messung wurde daher in Tetrahydrofuran (-3.0 V gegen SCE mit 0.1 M $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{ClO}_4]$; etwa -3.5 V gegen $\text{Fc}^{0/+}$)^[118,142] wiederholt. Lediglich für das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anion war es nicht möglich einen Reduktionsprozess zu beobachten. Abbildung 4.11 zeigt exemplarisch das Cyclo- und das Square-Wave-Voltammogramm für die kathodische Reduktion des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anions in Acetonitril. Speziell für dieses Anion wurde im Cyclovoltammogramm auch ein Peak für die Rückoxidation beobachtet, dessen Fläche aber deutlich kleiner als die der Reduktion war. Eine derartiges Verhalten wurde auch von Strauss et al. bei der elektrochemischen Reduktion von $[1\text{-Me-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ in Dimethoxyethan beobachtet.^[143] Das Cyclovoltammogramm des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anions zeigte keine Veränderung bei einer Erhöhung der Scangeschwindigkeit (bis zu $5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) oder bei einem Absenken der Temperatur auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Für alle anderen untersuchten 1-Carba-closo-dodecaboratanionen wurde keine Rückoxidation beobachtet, sie sind also irreversible Prozesse.

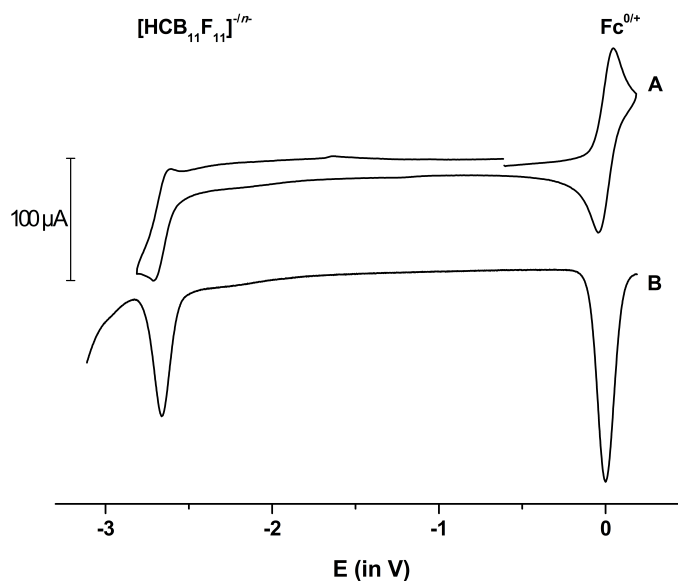


Abbildung 4.11: Cyclovoltammogramm ($v=0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, **A**) und Square-Wave-Voltammogramm (**B**) von 1.9 mM $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ mit 0.1 M $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ in Acetonitril. Die Messungen erfolgten an einer Glaskohlenstoff(GC)-Arbeits Elektrode mit Ferrocen (1.9 mM) als interner Referenz.

4 Redoxstabilität von 1-Carba-closo-dodecaboratanionen

Während für die Anionen $[1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$, $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ und $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ lediglich eine kathodische Reduktion beobachtet wurde, konnten für die Anionen $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$, $[1\text{-Me-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ und $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ neben der ersten Reduktion weitere Reduktionsprozesse bei negativeren Potentialen beobachtet werden (siehe Abbildung 4.12). Bei diesen Reduktionsprozessen kann es sich um weitere Reduktionen der Anionen handeln, bei welchen eventuell auch Halogenidabspaltungen oder anderen Folgereaktionen auftreten. Die Reduktion des $[1\text{-Me-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anions zu einem Trianion in Anwesenheit von $\text{Na}[\text{ClO}_4]$ wurde bereits postuliert.^[143] Zudem wurde für dieses Anion eine Halogenidabspaltung nach Reduktion experimentell bestätigt. Die in Abschnitt 4.1.1.3 beschriebenen, starken Bindungsverlängerungen bei der Reduktion der bromierten und iodierten Carborate zeigen, dass die Halogenidabspaltung auch für diese Anionen ein denkbarer Prozess ist. Produkte von derartigen Zersetzungsreaktionen sind als weitere Ursache für die zusätzlichen Reduktionspeaks denkbar.

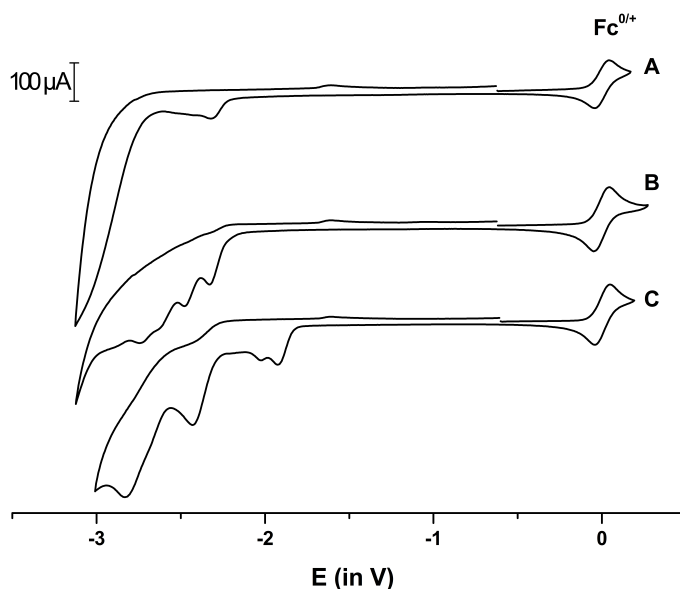


Abbildung 4.12: Cyclovoltammogramme von $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ (A), $[1\text{-Me-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ (B) und $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ (C) in denen das komplexe Verhalten der bromierten und iodierten Anionen bei Potentialen unterhalb von -3 V gegen $\text{Fc}^{0/+}$ gezeigt ist. Die Voltammogramme wurden an einer GC-Arbeits Elektrode ($v = 0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) in Acetonitril mit 0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ gemessen und gegen $\text{Fc}^{0/+}$ referenziert.

Für die Redoxstabilität der 1-Carba-closo-dodecaboratanionen ist nur die erste kathodische Reduktion von Belang. Die mittels CV und SVW erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.5 aufgeführt und zeigen für die jeweiligen Anionen gute Übereinstimmung. Die beobachteten leichten Abweichungen sind für irreversible Prozesse nicht ungewöhnlich.

4.2 Untersuchung der Redoxstabilität der 1-Carba-closo-dodecaborate

Die gemessenen Werte reichen von -1.9 V für $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ bis hin zu -3.3 V für das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ -Anion. Wie bereits erwähnt, musste das Reduktionspotential von letzterem in Tetrahydrofuran gemessen werden und für das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anion wurde kein Reduktionsvorgang beobachtet. Dies ist nicht verwunderlich wenn man die berechneten EAs mit den gemessenen Potentialen vergleicht. So ist die Elektronenaffinität von $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ mit -4.42 eV fast doppelt so groß wie die von $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ (-2.73 eV), wodurch für das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anion ein Reduktionspotential von deutlich unter -3 V zu erwarten ist. Dieser niedrige Wert ist durch das Fehlen von elektronenziehenden Substituenten in diesem Anion zu erklären. So wird in der Serie der perhalogenierten $[1\text{-H-CB}_{11}\text{X}_{11}]^-$ -Anionen (X = F, Cl, Br, I) das erste Reduktionspotential von Fluor zu Iod hin weniger negativ. Die Substitution des Wasserstoffatoms am Kohlenstoff des $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ -Anions durch eine Methylgruppe zeigt bei der kathodischen Reduktion nahezu keinen Einfluss ($\Delta E = 0.02$ V).

Tabelle 4.5: Gemessene Oxidationspotentiale in flüssigem SO_2 und Reduktionspotentiale in Acetonitril der untersuchten 1-Carba-closo-dodecaborate. Die Daten sind entsprechend des anodischen Peakpotentials (CV-Wert) geordnet.

	Oxidation in SO_2^a		Reduktion in CH_3CN^b	
	E_p^{a1} (CV)	E_p^{a1} (SWV)	E_p^{c2} (CV)	E_p^{c2} (SWV)
$[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$	2.85 ^c	2.85	-2.59	-2.57
$[\text{MeCB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$	2.78 ^d	2.79	-2.33	-2.29
$[\text{HCB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$	2.76 ^d	2.84	-2.31	-2.27
$[\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]^-$	2.72 ^e	2.80	-2.71	-2.66
$[\text{HCB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$	^f	2.63	-2.91	-2.83
$[\text{HCB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$	2.29 ^c	2.27	-3.32 ^g	-3.32 ^g
$[\text{HCB}_{11}\text{H}_{11}]^-$	2.35 ^c	2.60	^h	^h
$[\text{HCB}_{11}\text{I}_{11}]^-$	2.15 ^c	2.15	-1.93	-1.88

^a Oxidationspotentiale wurden mit $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ als Leitsalz mit einer Pt-Arbeits Elektrode bestimmt.

^b Reduktionspotentiale wurden bei mit $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ als Leitsalz mit einer GC-Arbeits Elektrode bei Scangeschwindigkeiten von $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ gemessen. Die genauen Leitsalz-, Analyten- und Referenzkonzentrationen finden sich im experimentellen Teil der Arbeit in den Tabellen 9.4 und 9.2.1.3. ^c $v = 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

^d $v = 1000 \text{ m}\cdot\text{Vs}^{-1}$. ^e $v = 5000 \text{ m}\cdot\text{Vs}^{-1}$. ^f Für $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ konnte im Cyclovoltammogramm keine Oxidationswelle beobachtet werden. ^g Das Reduktionspotential wurde in Tetrahydrofuran mit $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ als Leitsalz gemessen.

^h Innerhalb des elektrochemischen Fensters des Leitsalz/Lösungsmittelsystems wurde keine Reduktion des Anions beobachtet.

4 Redoxstabilität von 1-Carba-closo-dodecaboratanionen

Ein deutlicher Effekt ist beim Ersetzen der elektronenziehenden Bromatome am oberen Borfünfring durch Wasserstoffatome oder elektronenschiebende Methylgruppen zu beobachten. Hier nimmt das erste kathodische Reduktionspotential vom $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ -Anion hin zum $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ -Anion bereits von -2.31 V auf -2.91 V ab und sinkt für das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ -Anion dann weiter auf -3.32 V. Durch die Substitution von Wasserstoffatomen bzw. Halogenatomen durch Methylgruppen scheint also auch eine Justierung des Reduktionspotentials für die 1-Carba-closo-dodecaboratanionen möglich zu sein. Interessanterweise verringert die Substitution der Wasserstoffatome im $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ -Anion durch Methylgruppen sowohl das Oxidations- als auch das Reduktionspotential um etwa 0.4 V.

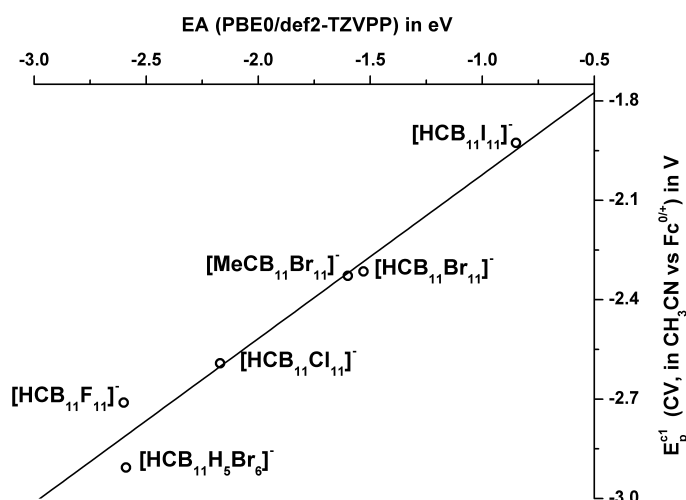


Abbildung 4.13: Auftragung der gemessenen Reduktionspotentiale in Acetonitril (CV) gegen die berechneten Elektronenaffinitäten. Die Gleichung der Regressionsgeraden ist $y = 0.495x - 1.527$ ($R^2 = 0.955$). Die Elektronenaffinitäten sind in der Gasphase auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau bei 0 K berechnet, die Reduktionspotentiale sind gegen $Fc^{0/+}$ referenziert.

Auch für die Untersuchung der kathodischen Reduktion der 1-Carba-closo-dodecaboratanionen wurde das gemessene (erste) Reduktionspotential gegen die berechnete Elektronenaffinität aufgetragen (siehe Abbildung 4.13). Auch für die kathodische Reduktion existiert zwischen den berechneten und experimentellen Daten ein linearer Zusammenhang. Die entsprechende Korrelationsgerade lautet $y = 0.495x - 1.527$ mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.955$. Die Geradensteigung weicht mit 0.495 deutlich stärker von 1 ab als für die anodische Oxidation, das heißt für die kathodische Reduktion spielen Solvatationseffekte eine deutlich größere Rolle. Dies wird zum einen durch das stärker koordinierende Lösungsmittel verursacht, zum anderen entstehen bei der Reduktion hö-

her geladene Verbindungen, die dann vom Lösungsmittel entsprechend stärker solvatisiert werden.

4.2.3 Das elektrochemische Fenster

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich für alle untersuchten 1-Carba-closo-dodecaborate, außer dem $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anion, das kathodische Reduktionspotential und das anodische Oxidationspotential mit Hilfe von Cyclo- und/oder Square-Wave-Voltammetrie zu bestimmen. Dies ermöglicht erstmals das elektrochemische Fenster für eine Reihe von halogenierten Carboraten anzugeben (siehe Tabelle 4.6). Da alle Verbindungen mit dem $[n\text{Bu}_4\text{N}]^+$ -Kation als Gegenion untersucht wurden, beziehen sich die in Tabelle 4.6 aufgelisteten Stabilitäten auf die entsprechenden Salze.

Tabelle 4.6: Gemessene Oxidations- und Reduktionspotentiale der $[n\text{Bu}_4\text{N}]^+$ -Salze der untersuchten 1-Carba-closo-dodecaborate und die ΔE -Werte ihres elektrochemischen Fensters, sortiert nach dem ΔE -Wert. Die Werte stammen, soweit nicht anders vermerkt, aus den CV-Messungen.^a

	E_p^{c2} / V	E_p^{a1} / V	$\Delta E / \text{V}$
$[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]$	-3.32 ^b	2.29	5.61
$[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]$	-2.91	2.63 ^c	5.54
$[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$	-2.59	2.85	5.44
$[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$	-2.71	2.72	5.43
$[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^d$	< -3.00	2.35	> 5.35
$[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-Me-CB}_{11}\text{Br}_{11}]$	-2.33	2.78	5.11
$[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Br}_{11}]$	-2.31	2.76	5.07
$[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]$	-1.93	2.15	4.08

^a E_p^{c2} in Acetonitril und E_p^{a1} in SO_2 ; $\Delta E = E_p^{a1} - E_p^{c2}$.

^b Messung (CV) erfolgte in Tetrahydrofuran mit $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ als Leitsalz. ^c Potential wurde aus dem Square-Wave-Voltammogramm ermittelt.

^d Die Abwesenheit eines Reduktionspeaks von $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ in Acetonitril zeigt, dass das Salz über das elektrochemische Fenster des Solvent/Leitsalz-Systems (-3.0 V gegen $\text{Fc}^{0/+}$) stabil ist. Das elektrochemische Fenster von $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ kann daher auf größer als 5.35 V geschätzt werden.

Für die untersuchten Verbindungen besitzt $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]$ mit 4.08 V das kleinste elektrochemische Fenster, der Stabilitätsbereich ist aber bereits sehr groß. Für

4 Redoxstabilität von 1-Carba-closo-dodecaboratanionen

$[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Br}_{11}]$ (5.07 V) und $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-Me-CB}_{11}\text{Br}_{11}]$ (5.11 V) ist das elektrochemische Fenster etwa um 1 Volt größer. Der direkte Vergleich zeigt, dass die C-Methylierung nahezu keinen Einfluss auf die elektrochemische Stabilität des Carborats ausübt. Für die Salze der entsprechenden chlorierten oder fluorierten Anionen erhöht sich das elektrochemische Fenster nochmals auf 5.44 V ($[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$) bzw. 5.43 V ($[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$). Hierbei zeigt Abbildung 4.14 sehr gut, dass, obwohl die Stabilitätsbereiche gleich groß sind, $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ stabiler gegenüber der elektrochemischen Reduktion ist, wohingegen $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ oxidationsstabiler ist. Die größten elektrochemischen Fenster wurden für $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]$ (5.54 V) und $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]$ (5.61 V) gemessen. Zwar sind diese beiden Verbindungen weniger oxidationsstabil als die Reihe $[n\text{Bu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{X}_{11}]$ (mit X = F, Cl, Br), ihre deutlich höhere Reduktionsstabilität sorgt aber insgesamt für die größten elektrochemischen Fenster. Diese großen Stabilitätsbereiche machen die untersuchten Verbindungen für elektrochemische Anwendungen interessant, beispielsweise als Leitsalze für CV- oder SWV-Experimente.

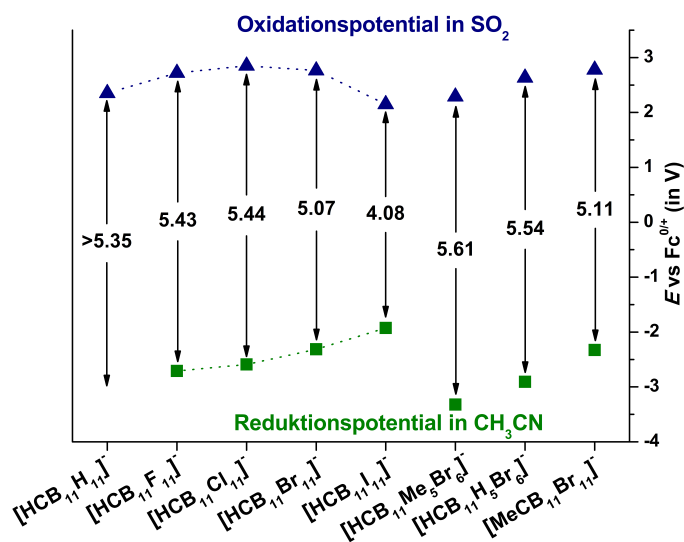


Abbildung 4.14: Graphische Darstellung des elektrochemischen Fensters der untersuchten 1-Carba-closo-dodecaboratanionen.

5 Synthese der schwach koordinierenden Anionen



Auf das große Interesse an neuen Borcluster-basierten schwach koordinierenden Anionen wurde bereits in der Einleitung dieser Arbeit hingewiesen. Besonders geeignet könnten hierfür Anionen der Zusammensetzung $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]^-$ (R = Alkyl; X = Halogen) sein. Schwach koordinierende Anionen des Typs $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ (R = Alkyl) wurden bereits von Strauss et al. dargestellt.^[114,115] Obwohl diese Verbindungen sehr vielversprechende Eigenschaften für die Anwendung als WCA zeigten, sind diese nicht weiter untersucht worden. Eine Ursache könnte das Fehlen von Know-How und Laborausstattung für den Umgang mit elementarem Fluor sein, welches für die Synthese dieser Verbindungen benötigt wird. Daher sollten Anionen der Zusammensetzung $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]^-$, in denen der Borcluster chloriert oder bromiert ist, breitere Anwendung finden können. Voraussetzung hierfür ist die Entwicklung eines Synthesewegs, der ausgehend von möglichst günstigen Ausgangsverbindungen die Synthese von reinen $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]^-$ -Anionen in guten Ausbeuten und in großen Ansatzgrößen erlaubt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher untersucht inwiefern die Synthese von reinen $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]^-$ -Anionen ausgehend vom $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anion möglich ist.

Die Synthese der $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]^-$ -Anionen erfolgt ausgehend vom leicht zugänglichen *closo*-Dodecaborat $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Der erste Schritt ist zunächst die Aminierung des *closo*-Dodecaborats mit H_3NOSO_3 in Wasser zum $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anion. Von diesem kann der Zugang zu den Zielverbindungen $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]^-$ auf zwei Wegen erfolgen (Abbildung 5.1). So ist es zum einen möglich zuerst den Borcluster zu halogenieren und anschließend die Ammoniumgruppe (NH_3^+) zu alkylieren (Route I). Bei dieser Route spielt die Stabilität der eingeführten Alkylsubstituenten gegenüber dem Halogenierungsmittel bei den

5 Synthese der schwach koordinierenden Anionen $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$

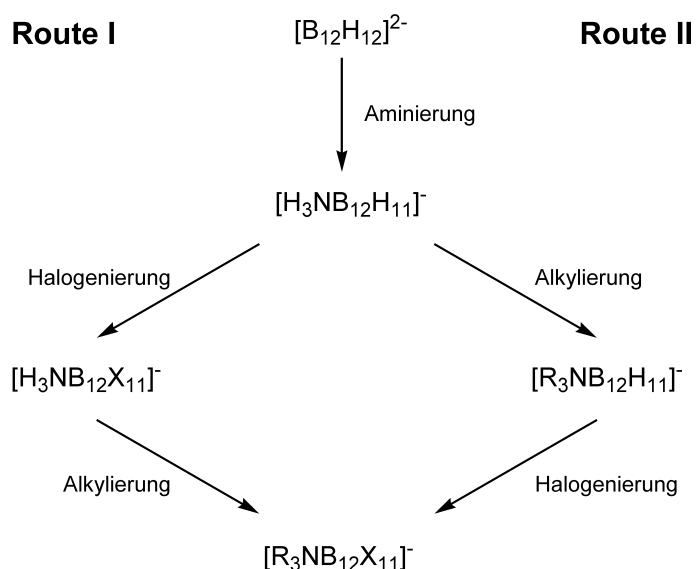


Abbildung 5.1: Allgemeines Reaktionsschema der untersuchten Synthesewege zu $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen (R = Alkyl, X = Cl oder Br).

gewählten Reaktionsbedingungen keine Rolle, da diese erst nach der Halogenierung eingeführt werden. Durch den erhöhten sterischen Anspruch der Halogenatome kann die Funktionalisierung mit größeren Alkylresten möglicherweise erschwert werden.

Bei Route (II) wird zunächst die Ammonio-Gruppe des $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions vollständig alkyliert und die Boratome werden dann in einer zweiten Stufe halogeniert. Die bei dieser Route eingefügten Substituenten am Stickstoff müssen bei den Reaktionsbedingungen für die Halogenierung gegenüber dem Halogenierungsmittel stabil sein, zudem könnten große Alkylsubstituenten eine vollständige Halogenierung erschweren oder unmöglich machen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide in Abbildung 5.1 gezeigten Syntheserouten untersucht. Die dabei erhaltenen Erkenntnisse werden im folgenden Kapitel diskutiert. Die Untersuchungen führten schließlich zu einer optimierten Synthese für das neuartige schwach koordinierende Anion $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$.

5.1 Aminierung von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

5.1.1 Reaktion und Aufreinigung



Die Aminierung des $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Dianions mit H_3NOSO_3 in wässriger Lösung gemäß Gleichung 5.1 wurde erstmals von Hertler und Raasch im Jahr 1965 beschrieben.^[116] Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden später zwei modifizierte Vorschriften veröffentlicht, die aber auf der Erstdarstellung von 1965 aufbauen.^[115,149] Die ersten Versuche das $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anion gemäß der Vorschrift von Hertler und Raasch darzustellen und anschließend als $[HNMe_3]^+$ -Salz auszufällen waren nicht erfolgreich. Es wurden nur geringe Mengen an Rohprodukt isoliert welche sehr stark mit nicht umgesetztem $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ sowie mit zweifach aminiertem $(H_3N)_2B_{12}H_{10}$ verunreinigt waren.

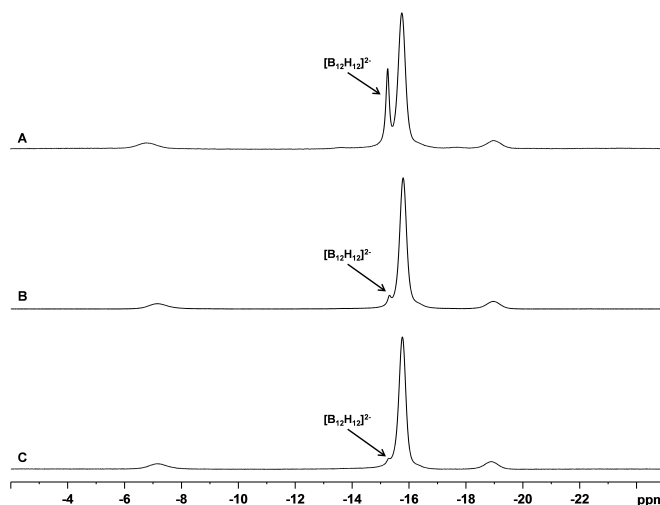


Abbildung 5.2: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.39 MHz, 298 K) des Rohprodukts aus $[HNEt_3][H_3NB_{12}H_{11}]$ und $[HNEt_3]_2[B_{12}H_{12}]$ (A), von einmal suspendiertem und filtriertem $[HNEt_3][H_3NB_{12}H_{11}]$ (B) und von zweimal suspendiertem und filtriertem $[HNEt_3][H_3NB_{12}H_{11}]$ (C) in CD_3CN .

Bei weiteren Versuchen wurde $K_2[B_{12}H_{12}]$ als Edukt und $[HNEt_3]^+$ als Gegenion für die Fällung verwendet. Die Ausbeute an ausgefälltem Rohprodukt konnte hierdurch

5 Synthese der schwach koordinierenden Anionen $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$

auf 55 - 86 % gesteigert werden. Das Rohprodukt war aber weiterhin mit den oben genannten Nebenprodukten verunreinigt (siehe Abbildung 5.2, A) und musste daher aufgereinigt werden. Als Grundlage für die weitere Aufreinigung diente die unterschiedlichen Löslichkeit von $[HNEt_3][H_3NB_{12}H_{11}]$ und $[HNEt_3]_2[B_{12}H_{12}]$ in Acetonitril. So kann das Rohprodukt in Acetonitril suspendiert werden, wobei $[HNEt_3][H_3NB_{12}H_{11}]$ überwiegend in Lösung geht während $[HNEt_3]_2[B_{12}H_{12}]$ als Rückstand verbleibt und abfiltriert werden kann. Durch, falls nötig, mehrmaliges Wiederholen dieses Vorgangs kann $[HNEt_3][H_3NB_{12}H_{11}]$ mit nur Spuren an $[HNEt_3]_2[B_{12}H_{12}]$ (Abbildung 5.2, B+C) in einer Ausbeute von 41 % isoliert werden. Ein ähnliches Vorgehen wurde von Strauss et al. für die Reinigung des Cäsiumsalzes des $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions beschrieben.^[115] Die in diesem Patent angegebene Ausbeute lag aber bei lediglich 32 %.

Nach Beendigung der Arbeiten zur Isolierung von reinem $[HNEt_3][H_3NB_{12}H_{11}]^-$ veröffentlichten Hawthorne et al. 2013 eine weitere Vorschrift zur Isolierung von reinem $Cs[H_3NB_{12}H_{11}]^-$.^[149] Das als Cäsiumsalz ausgefällte Rohprodukt wird hierbei zunächst mit Methanol gewaschen und anschließend ebenfalls in Acetonitril suspendiert und abfiltriert. Die beschriebene Ausbeute für dieses Verfahren liegt bei 60 %. Allerdings kann das Cäsiumsalz im Gegensatz zum $[NEt_3]^+$ -Salz nicht so einfach umgesalzt werden, weswegen das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ über die hier vorgestellte Reinigungsmethode isoliert wurde.

5.1.2 Untersuchung des Reaktionsverlaufs mittels

¹¹B-NMR-Spektroskopie

Bei den ersten Syntheseversuchen von $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ war das Produkt stark verunreinigt und wurde in deutlich geringeren Ausbeuten als in der ursprünglichen Vorschrift angegeben erhalten.^[116] Zum besseren Verständnis bezüglich des Einflusses von Reaktionsdauer und zugesetzter Menge an Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure wurde der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von diesen beiden Parametern mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie untersucht. Hierfür wurde zu in Wasser gelöstem $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ein Äquivalent H_3NOSO_3 gegeben und die Mischung dann drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach eineinhalb und drei Stunden Reaktionszeit wurde aus der Reaktionsmischung jeweils eine Probe entnommen. Nach der zweiten Entnahme wurde ein weiteres Äquivalent Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure zugegeben und nochmals drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei wurden eineinhalb und drei Stunden nach der Zugabe der zweiten Portion H_3NOSO_3 nochmals

Proben für die NMR-Spektroskopie entnommen. Abbildung 5.3 zeigt die gemessenen $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren.

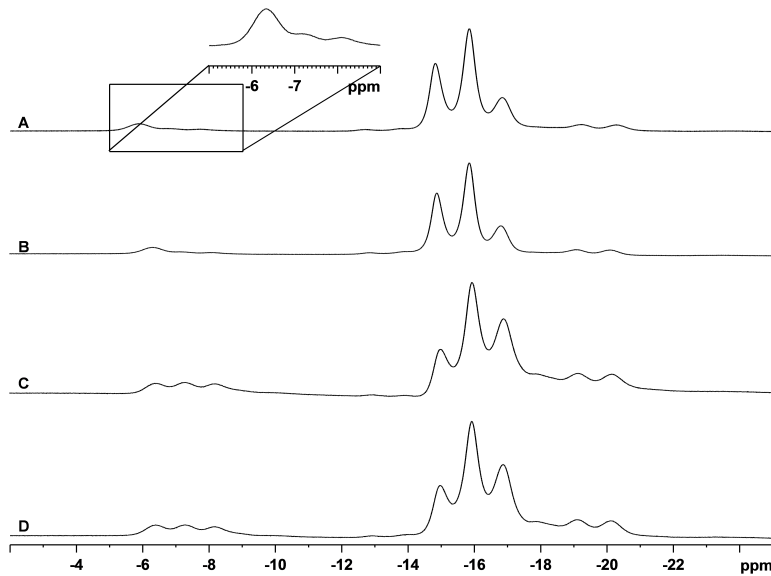


Abbildung 5.3: Vergleich der $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren (128.39 MHz, 298 K, D_2O) von Proben aus dem Reaktionsgemisch von H_3NOSO_3 mit $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ in kochendem Wasser. Abgebildet sind die Spektren nach anderthalb Stunden Reaktionszeit mit einem Äquivalent H_3NOSO_3 (A), nach drei Stunden Reaktionszeit mit einem Äquivalent H_3NOSO_3 (B), nach anderthalb Stunden Reaktionszeit mit zwei Äquivalenten H_3NOSO_3 (C) und nach drei Stunden Reaktionszeit mit zwei Äquivalenten H_3NOSO_3 (D).

Das $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nach 90 Minuten Erhitzen unter Rückfluss (Abbildung 5.3, A) mit einem Äquivalent H_3NOSO_3 zeigt neben dem scharfen Signal bei -15.4 ppm für nicht umgesetztes $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion und den Resonanzen bei -19.6, -16.3 und -6.3 ppm des $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions bereits Signale bei -17.8, -13.3 und im Bereich von -7.2 ppm die den verschiedenen Isomeren des zweifach aminierten $(H_3N)_2B_{12}H_{10}$ zuzuordnen sind. Eine längere Reaktionszeit mit einem Äquivalent H_3NOSO_3 führt zu keinen signifikanten Änderungen im Intensitätsverhältnis der in der Reaktionsmischung vorliegenden Verbindungen. Die Reaktionszeit scheint somit keinen signifikanten Einfluss auf den Umsatz der Reaktion zu haben.

Nach Zugabe eines zweiten Äquivalentes H_3NOSO_3 wurde die Reaktionsmischung weitere 90 Minuten unter Rückfluss erhitzt bevor eine weitere Probe entnommen wurde. Im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum dieser Probe (Abbildung 5.3, C) ist zu erkennen, dass die relative Intensität des Signals von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ im Vergleich zu den Resonanzen des

$[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions abnimmt. Auch die relative Intensität der den zweifach aminierten Clustern zugeordneten Signale nimmt im Vergleich zum Edukt und zu den Spektren A und B deutlich zu. Auch in den gemessenen Spektren 90 Minuten beziehungsweise drei Stunden nach Zugabe des zweiten Äquivalents H_3NOSO_3 (Abbildung 5.3, C bzw. D) unterscheiden sich die relativen Intensitäten der Signale, wie schon bei den Spektren A und B, nicht signifikant. Die Reaktionszeit hat also auch bei einem Überschuss H_3NOSO_3 keinen Einfluss auf den Umsatz des Edukts.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der Aminierung von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ mit H_3NOSO_3 zeigen die folgenden Zusammenhänge auf. Zum einen hat eine längere Reaktionszeit, im Rahmen der hier untersuchten Bedingungen, keinen Einfluss auf den Umsatz des Edukts. H_3NOSO_3 wird zügig (in weniger als 90 Minuten) umgesetzt oder hydrolysiert. Des Weiteren zeigt die untersuchte Aminierungsreaktion so gut wie keine Selektivität, da bereits bei der Zugabe von nur einem Äquivalent H_3NOSO_3 im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale beobachtet werden, die dem zweifach aminierten $(H_3N)_2B_{12}H_{10}$ zuzuordnen sind. Weiterhin wurde beobachtet, dass die Zugabe eines Überschusses H_3NOSO_3 zwar für einen erhöhten Umsatz von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ zu $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ sorgt, allerdings steigt durch die niedrige Selektivität auch der Anteil an Nebenprodukten. Die Isolierung von sauberem $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ bei Verwendung der Aminierung nach Hertler und Raasch ist somit nur durch die Abtrennung der im Rohprodukt enthaltenen Verunreinigungen möglich, nicht aber durch eine Variation der Reaktionsparameter.

5.1.3 Spektroskopische Charakterisierung des $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions

Das $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anion konnte als $[HNEt_3]^+$ - und K^+ -Salz mittels NMR- und Schwingungsspektroskopie sowie mittels negativer Elektrosprayionisation (ESI)-Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert werden. Das Massenspektrum des $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions zeigt zwei Signale bei einem m/z -Verhältnis von 158 und 141. Ersteres kann dem $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anion zugeordnet werden. Das zweite gehört zu einem $[B_{12}H_{11}]^-$ -Fragment, welches wahrscheinlich durch die Abspaltung eines NH_3 -Moleküls bei der Ionisation entstanden ist.

Für das ikosaedrische $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion ist auf Grund der Symmetrie im 1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum jeweils nur ein Signal zu beobachten. Die formale Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Ammoniogruppe senkt die Symmetrie für das

$[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anion auf C_5 . Die gemessenen ^{11}B -NMR-Spektren zeigen aber eine relative Intensitätsverteilung von 1:5:5:1, was einem C_5 -symmetrischen Cluster entspricht. Die höhere Symmetrie resultiert aus der Rotation der NH_3 -Gruppe um die B-N-Bindung in Lösung. Die im Rahmen dieser Arbeit mittels 1H - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie erhaltenen chemischen Verschiebungen (Tabelle 5.1) stimmen mit Daten aus früheren Arbeiten überein. Da es sich beim $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anion um eine bereits charakterisierte Verbindung handelt wird auf eine detaillierte Diskussion der NMR-Spektren verzichtet.

Tabelle 5.1: Experimentell bestimmte 1H - und ^{11}B -NMR-Verschiebungen (in ppm) von $K[H_3NB_{12}H_{11}]$ in D_2O und CD_3CN sowie Vergleichsdaten aus früheren Arbeiten.

		D_2O	CD_3CN	H_2O^a	D_2O^b	CD_3CN^b
1H	B1- NH_3	n.b. ^c	4.42			4.7
	B(2-6)- H	1.44	1.26			0.48 - 1.63
	B(7-11)- H	1.20	1.04			
	B12- H	1.04	0.87			
^{11}B	B1- NH_3	-6.3	-7.1	-5.6	-6.36	
	B(2-6)- H	-15.4	-15.8	-15.2	-15.47	
	B(7-11)- H	-16.2			-16.35	
	B12- H	-19.5	-18.9		-19.68	

^a Chemische Verschiebung von $Na[H_3NB_{12}H_{11}]$.^[116] Die Originalwerte wurden gegen $B(OMe)_3$ als externem Standard angegeben. Die Umrechnung auf $BF_3 \cdot OEt_2$ als externem Standard erfolgte mit Hilfe der chemischen Verschiebung von $B(OMe)_3$ (gegen $BF_3 \cdot OEt_2$) in D_2O .^[150] ^b Chemische Verschiebung von $Cs[H_3NB_{12}H_{11}]$.^[149] ^c n.b. = nicht beobachtet

Das IR- und das Ramanspektrum von $K[H_3NB_{12}H_{11}]$ sind in Abbildung 5.4 gezeigt. Charakteristische Banden finden sich im Bereich von 3250 und 3207 cm^{-1} , bei ca. 2500 cm^{-1} sowie bei 1682 und 1414 cm^{-1} . Die ersten beiden Banden können der asymmetrischen und der symmetrischen N-H Valenzschwingung zugeordnet werden, die sehr intensive Bande bei ca. 2500 cm^{-1} den B-H Valenzschwingungen des Clusters und die beiden Banden bei 1682 und 1414 cm^{-1} sind die entsprechenden Deformationsschwingungen der Ammonio-Gruppe. Die Spektren entsprechen den bereits von Hertler et al. beziehungsweise Hawthorne et al. publizierten Daten.^[116,149] Die weiteren Banden unterhalb von 1250 cm^{-1} stammen von Valenz- und Deformationsschwingungen des Borclusters. Die Banden in diesem Bereich können aber nicht zugeordnet werden, da simulierte Schwingungsspektren in diesem Bereich eine Vielzahl von Schwingungen zeigen, die im Rahmen der Genauigkeit mehreren experimentellen Banden zugeordnet werden könnten.

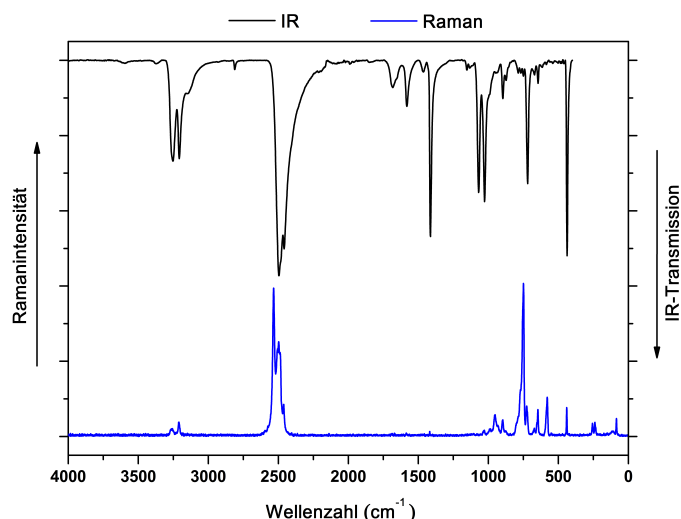


Abbildung 5.4: IR- (Diamant-ATR, schwarz) und Raman- (1000 scans, 100 mW, blau) Spektrum von $K[H_3NB_{12}H_{11}]$.

5.2 Versuche zur Synthese der $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen gemäß Route I

Im folgenden Unterkapitel sollen die Versuche zur Darstellung schwach koordinierender Anionen des Typs $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ (R = Alkyl; X = Cl, Br) entsprechend des in Abbildung 5.1 als Route I bezeichneten Syntheseweges diskutiert werden. Zunächst werden dabei die durchgeführten Halogenierungsreaktionen sowie die spektroskopischen Eigenschaften der perhalogenierten Anionen $[H_3NB_{12}X_{11}]^-$ (X = Cl, Br) vorgestellt. Anschließend wird auf die durchgeführten Versuche zur *N*-Alkylierung dieser Anionen näher eingegangen.

5.2.1 Halogenierung von $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$

Die in Route I gewählte Reaktionsabfolge, zuerst den Borcluster zu halogenieren und anschließend die Ammonio-Gruppe zu *N*-alkylieren, wurde auch von Strauss et al. für die Synthese der fluorierten $[R_3NB_{12}F_{11}]^-$ -Anionen gewählt.^[114,115] Für die Perchlorierung und Perbromierung in dieser Arbeit wurden verschiedene Reaktionsbedingungen untersucht, die bereits erfolgreich für die (Per)halogenierung von 1-Carba-*closo*-dodecaboraten bzw. *closo*-Dodecaboraten eingesetzt wurden.^[60,90,114,134,151] In den folgenden

Abschnitten werden zunächst die untersuchten Chlorierungsmethoden erläutert, anschließend wird eine optimierte Synthese für das $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion vorgestellt und dessen spektroskopische Eigenschaften werden diskutiert. Die Ergebnisse für die Bromierung des $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions werden anschließend in der gleichen Abfolge vorgestellt.

5.2.1.1 Untersuchte Chlorierungsmethoden

Zur Chlorierung von ikosaedrischen Borclustern findet sich eine Vielzahl von Veröffentlichungen. So kann durch ca. 40-stündiges Einleiten von Cl_2 -Gas in eine refluxierende, wässrige Lösung des $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anions dieses in das $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ -Anion überführt werden.^[90] Refluxieren von $Cs_2[B_{12}H_{12}]$ in einem siedenden 1:1-Gemisch aus Acetonitril und SO_2Cl_2 ergibt ebenfalls das $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ -Anion nach bereits 24 Stunden Reaktionszeit.^[60] Für das isoelektronische $[1-H-CB_{11}H_{11}]^-$ -Anion werden für die vollständige Halogenierung der Boratome deutlich drastischere Reaktionsbedingungen benötigt. So erfolgte die Erstdarstellung von $[1-H-CB_{11}Cl_{11}]^-$ durch das Erhitzen von $Cs[1-H-CB_{11}H_{11}]$ mit ICl in Trifluormethansulfonsäure in einer geschlossenen Ampulle auf $220\text{ }^\circ C$ für zwei Tage.^[151] Neuere Verfahren von Ozerov et al. erlauben die Perchlorierung in refluxierendem SO_2Cl_2 oder $SbCl_5$ nach jeweils vier Tagen Reaktionszeit, allerdings ist die Chlorierung mit SO_2Cl_2 nur unter streng definierten Bedingungen reproduzierbar.^[112,134]

Zur Chlorierung von $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ wurden von Strauss et al. bereits Versuche mit *N*-Chlorsuccinimid (NCS) in refluxierendem Eisessig durchgeführt. Das erhaltene Reaktionsprodukt stellte sich aber als ein unvollständig chloriertes Gemisch von $[H_3NB_{12}HCl_{10}]^-$ und $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ heraus. Es gelang nicht reines $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ zu isolieren.^[114]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher zunächst versucht, das $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anion mit Chlorgas in refluxierendem Wasser bzw. Eisessig zu chlorieren (Gleichungen 5.3 und 5.4). Außerdem wurden Versuche mit SO_2Cl_2 in refluxierendem Acetonitril und mit $SbCl_5$ gemacht (Gleichungen 5.5 und 5.6).



5 Synthese der schwach koordinierenden Anionen $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$

Die Ergebnisse der durchgeführten Reaktionen sind in der Tabelle 5.2 zusammengefasst. Bei allen Reaktionen wurde der Reaktionsfortschritt regelmäßig mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie überprüft. Wenn wiederholt kein Reaktionsfortschritt erkennbar war wurde die Reaktion abgebrochen und aufgearbeitet. Experimentelle Details zu den Chlorierungsreaktionen sowie die spektroskopischen Eigenschaften der isolierten Reaktionsprodukte sind in Abschnitt 9.3.3 im experimentellen Teil der Arbeit zu finden.

Tabelle 5.2: Übersicht über die untersuchten Reaktionen zur vollständigen Chlorierung des $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anions.

Chlorierungsmittel	Lösungsmittel	Temperatur (in °C)	Dauer (in h)	Halogenierungsgrad ^a (in %)
SO_2Cl_2	CH_3CN	80-90	16	93.8
SbCl_5	-	180-190	96	100
Cl_2	H_2O	100-110	28	89.7
Cl_2	Eisessig	130-150	30	99.4

^a Der Halogenierungsgrad wurde mittels NMR-Spektroskopie aus den Intensitäten der ^{11}B -Resonanzen ermittelt.

Bei der Chlorierung mit Cl_2 in siedendem Wasser gemäß Gleichung 5.3 wurde mit 89.7 % der geringste Chlorierungsgrad erzielt. Durch den Wechsel des Lösungsmittels von Wasser zu wasserfreier Essigsäure, konnte der Chlorierungsgrad auf 99.4 % erhöht werden, d.h. in dem Reaktionsprodukt waren noch 7 % $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{HCl}_{10}]^-$ enthalten. Alle Reaktionen wurden durchgeführt, bis kein weiterer Reaktionsfortschritt mehr beobachtet werden konnte. Die Reaktionszeit kann folglich als Ursache für die unterschiedlichen Halogenierungsgrade ausgeschlossen werden. Der Grund für den höheren Chlorierungsgrad in Essigsäure ist also entweder im Lösungsmittel oder der höheren Reaktionstemperatur zu suchen. Da bei der Reaktion von $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ mit Chlorgas in Essigsäure durch das Erhöhen der Temperatur der Heizquelle von 130 °C auf bis zu 150 °C ein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet wurde, scheint die Reaktionstemperatur der entscheidende Faktor zu sein. Allerdings wird bei diesen hohen Temperaturen auch das Lösungsmittel zu unterschiedlich stark substituierten Chloressigsäuren chloriert, die bei der anschließend Aufarbeitung der Reaktion nur schwer abgetrennt werden konnten.

Bei der untersuchten Chlorierung von $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ in einem bis zum Rückfluss erhitzten Gemisch aus SO_2Cl_2 und Acetonitril wurde ein Chlorierungsgrad von 93.8 % erreicht. Die später in Abschnitt 5.3.2 präsentierten Ergebnisse zeigen aber, dass das methylierte $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anion mit SO_2Cl_2 und Acetonitril vollständig chloriert wurde, so dass

5.2 Versuche zur Synthese der $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen gemäß Route I

dies auch für das $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anion möglich sein sollte. Bei diesen Chlorierungen entstehen aber durch die ablaufende thermische Zersetzung des Sulfurylchlorids große Mengen an korrosiven und toxischen Gasen.

Die Chlorierung von $K[H_3NB_{12}H_{11}]$ mit Antimonpentachlorid gemäß Gleichung 5.6 führt dagegen zum gewünschten $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion als reinem Produkt, wie das in Abbildung 5.5 gezeigte ESI-Massenspektrum zeigt. Auch ^{11}B -NMR-Spektroskopie, Schwingungsspektroskopie sowie eine Kristallstruktur bestätigen die Abwesenheit von nicht chlorierten Boratomen. Im folgenden Abschnitt wird deshalb die Optimierung dieser Reaktion sowie die spektroskopische Charakterisierung des $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anions diskutiert.

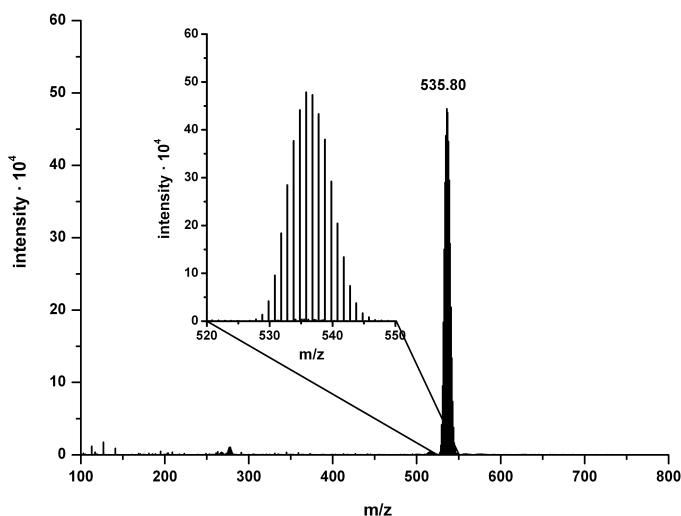


Abbildung 5.5: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$.

5.2.1.2 Optimierte Synthese von $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$

Die Chlorierung von $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ mit $SbCl_5$ über vier Tage lieferte zwar das gewünschte Produkt, aber zunächst nur in Ausbeuten von 30 - 40 %. Um höhere Ausbeuten zu erzielen mussten sowohl die Reaktionsdurchführung als auch die Aufarbeitung angepasst werden. Die beiden entscheidenden Schritte werden im Folgenden erläutert.

Optimierung der Reaktionsdurchführung Der erste Optimierungsschritt betraf die der Temperatur bei welcher $SbCl_5$ zum $K[H_3NB_{12}H_{11}]$ zugegeben wurde. Generell reagieren die Borate bzw. Carborate $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$, $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$ und $[1-H-CB_{11}H_{11}]^-$

5 Synthese der schwach koordinierenden Anionen $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$

sehr heftig mit $SbCl_5$, dieses geschieht aber bei unterschiedlichen Temperaturen. So reagieren $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$ und $[1-H-CB_{11}H_{11}]^-$ bereits bei Raumtemperatur in einer stark exothermen Reaktion unter Gasentwicklung mit Antimonpentachlorid, dieses muss daher sehr vorsichtig hinzugefügt werden. Bei der Zugabe von $SbCl_5$ zum $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anion bei Raumtemperatur wurde keine sofortige Reaktion beobachtet. Stattdessen reagieren das Chlorierungsmittel und das Anion beim Erhitzen der Reaktionsmischung auf etwa $120\text{ }^\circ\text{C}$ plötzlich sehr heftig miteinander. Wenn zu diesem Zeitpunkt bereits das gesamte Chlorierungsmittel hinzugegeben war, erwies sich die Reaktion als unkontrollierbar. Durch die starke Gasentwicklung dehnte sich das Reaktionsgemisch bis in den Rückflusskühler aus. Dies hatte zwar keine direkt Gefährdung zur Folge, die große Menge an Feststoff, die nach Abklingen der Reaktion im Rückflusskühler verblieb, sorgte aber für einen massiven Ausbeuteverlust. Verschiedene Versuche diese Reaktion durch stufenweises Erhitzen und längeres Rühren bei Temperaturen unterhalb von $120\text{ }^\circ\text{C}$ zu kontrollieren, hatten keinen Erfolg.

Schlussendlich wurde das vorgelegte feste $K[H_3NB_{12}H_{11}]$ auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und Antimonpentachlorid mit einem Tropftrichter bei dieser Temperatur langsam hinzugegeben. Auch in diesem Falle findet eine sofortige, stark exotherme Reaktion mit Gasentwicklung statt. Diese kann aber durch die Geschwindigkeit der Zugabe von $SbCl_5$ reguliert werden, so dass die Reaktion kontrolliert abläuft. Die Heftigkeit der Reaktion nimmt mit zunehmender Menge an zugegebenem $SbCl_5$ immer weiter ab und die Reaktionsmischung kann nach vollständiger Zugabe gefahrlos für vier Tage auf $180\text{-}190\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt werden um die Chlorierung zu vervollständigen. Durch diesen Teil der Optimierung wurde die Ausbeute auf über 60% gesteigert.

Optimierung der Aufarbeitung Die Aufarbeitung des Rohproduktes des erfolgte in Anlehnung an die von Ozerov et al. gemachten Angaben.^[134] Zunächst wurde überschüssiges Chlorierungsmittel unter Vakuum abdestilliert. Dabei wurde abweichend von der Literaturvorschrift, um die Menge an abdestilliertem Chlorierungsmittel zu erhöhen, dieser Schritt bei Temperaturen zwischen 80 und $100\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Das zurückbleibende Reaktionsprodukt wurde anschließend mit NaOH-Lösung und Wasser hydrolysiert und die erhaltene weiße Suspension über Celite filtriert. Nach Ansäuern des Filtrats konnten Ozerov et al. das $[1-H-CB_{11}Cl_{11}]^-$ -Anion als Ammoniumsalz in guten Ausbeuten (81%) ausfällen.^[134]

5.2 Versuche zur Synthese der $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen gemäß Route I

Im Rahmen dieser Arbeit waren, um das $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion in guten Ausbeuten zu erhalten, noch weitere Schritte notwendig. So fällt bei Zugabe einer äquimolaren Menge an Triethylamin zum angesäuerten Filtrat das $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion nicht quantitativ aus. Vermutlich erhöht die polare Ammonio-Gruppe die Wasserlöslichkeit von Salzen des $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anions deutlich. Es ist daher notwendig, einen Überschuss an NEt_3 portionsweise zuzugeben und zwar solange, bis keine weitere Bildung eines Niederschlages beobachtet werden kann. Das farblose $[HNEt_3][H_3NB_{12}Cl_{11}]$ kann dann durch Filtration isoliert werden, es sollte nach dem Filtrationsvorgang aber nur mit wenig, kaltem Wasser gewaschen werden (eventuell überschüssiges NEt_3 wird durch das anschließende Trocknen am Vakuum entfernt). Durch die zusätzliche Optimierungen bei der Aufarbeitung wurden schließlich Ausbeuten von über 95 % realisiert.

Es zeigte sich, dass bei niedrigen Ausbeuten ($< 80\%$) durch Auswaschen des über Celite abfiltrierten Feststoffes und aus dem Filtrat der NEt_3 -Fällung noch eine zweite Produktfraktion isoliert werden kann, wodurch sich die Ausbeute steigern lässt. Die Details hierzu finden sich in Kapitel 9.3.5 im experimentellen Teil der Arbeit.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Optimierungsversuche wurden ausgehend von lediglich einem Gramm $K[H_3NB_{12}H_{11}]$ durchgeführt. Mit den hier vorgestellten optimierten Reaktionsbedingungen lassen sich auch größere Mengen an $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ synthetisieren. So wurden ausgehend von acht Gramm $K[H_3NB_{12}H_{11}]$ in einer Reaktion über 20 g $[HNEt_3][H_3NB_{12}Cl_{11}]$ synthetisiert.^[152] Die vorgestellte, optimierte Reaktion eignet sich also als erster Schritt für die Synthese von schwach koordinierenden Anionen des Typs $[R_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ ($R = \text{Alkyl}$).

5.2.1.3 Charakterisierung von $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$

Im folgenden Abschnitt wird die Charakterisierung des $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anions mittels NMR- und Schwingungsspektroskopie und die Kristallstruktur von $Cs_2[H_2NB_{12}Cl_{11}] \cdot 2CH_3CN$ diskutiert.

NMR-Spektroskopie Durch die vollständigen Chlorierung der Boratome wird im 1H -NMR-Spektrum von $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ lediglich die Protonenresonanz der Ammonio-Gruppe erwartet. Da in D_2O und in nicht getrocknetem CD_3CN ein Austausch mit dem Wasser bzw. schwerem Wasser stattfindet, der schneller als die NMR-Zeitskala ist, kann die 1H -NMR-Verschiebung nur in getrocknetem CD_3CN ermittelt werden. Abbildung 5.6 zeigt

5 Synthese der schwach koordinierenden Anionen $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$

das entsprechende Spektrum. Die zu einem Triplet mit $^1J_{HN} = 47.5$ Hz aufgespaltene Protonenresonanz der Ammonio-Gruppe findet sich bei $\delta = 4.47$. Wie erwartet werden weitere Protonenresonanzen nicht beobachtet.

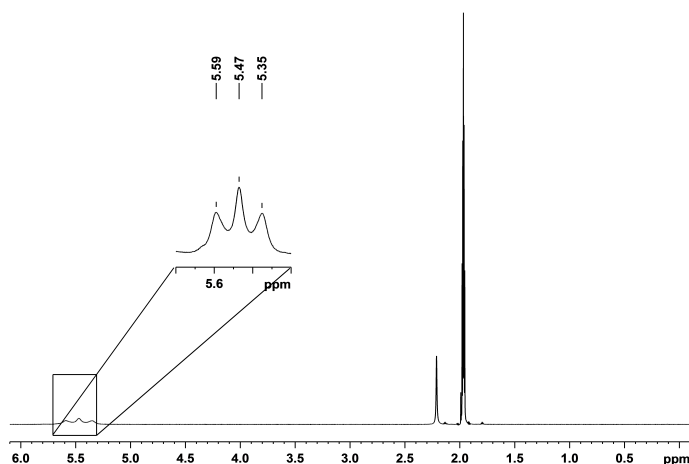


Abbildung 5.6: ^1H -NMR-Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN .

Für das ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wird, wie für das unchlorierte Anion, ein Aufspaltungsmuster mit relativen Intensitäten von 1:5:5:1 beobachtet (siehe Abbildung 5.7). Die Signale finden sich bei $\delta = -17.8, -13.4, -12.3$ und -11.2 . Eine genaue Zuordnung der einzelnen Borresonanzen zu den verschiedenen Positionen des Borclusters ist mit Hilfe weiterer, zweidimensionaler NMR-Experimente möglich.

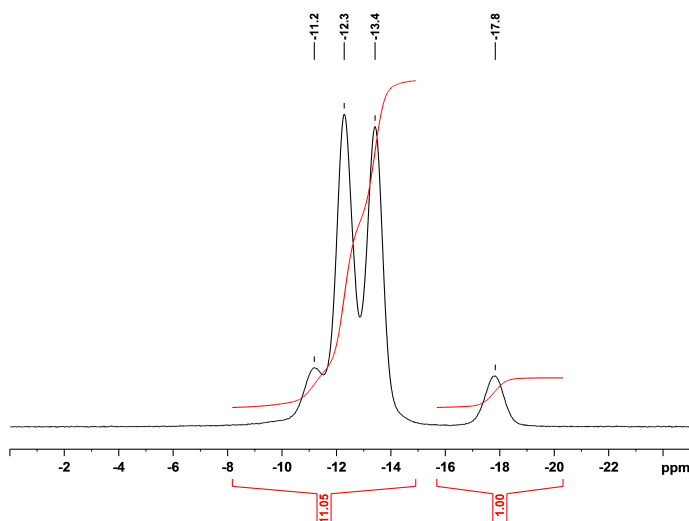


Abbildung 5.7: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, 298 K) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN .

5.2 Versuche zur Synthese der $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen gemäß Route I

Das 1H - ^{11}B -Heteronuclear Single Quantum Coherence (HSQC)-Spektrum (Abbildung 5.8) zeigt einen Crosspeak zwischen der Protonenresonanz der Ammonio-Gruppe und dem ^{11}B -Signal bei -17.8 ppm, welches somit dem stickstoffgebundenen Boratom B1 zugeordnet werden kann. Mit Hilfe des ^{11}B - ^{11}B -COSY-Spektrums in Abbildung 5.9 können die verbleibenden drei Borresonanzen zugeordnet werden. Das ^{11}B -Signal bei $\delta = -13.4$ kann den Boratomen B2-6 zugeordnet werden, die Borresonanz bei -12.3 ppm dem unteren Borfünfring mit den Atomen B7-11 und das Signal bei $\delta = -11.2$ gehört zu dem antipodalen Atom B12.

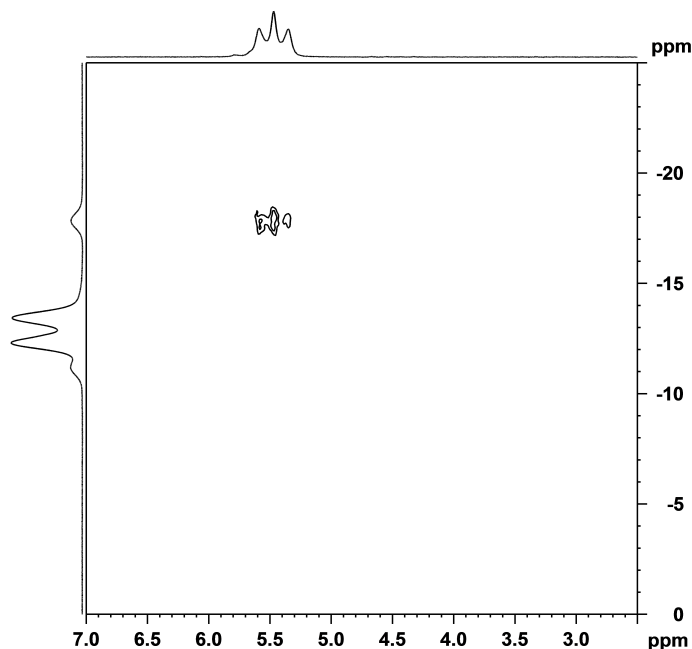


Abbildung 5.8: 1H , ^{11}B -Korrelation (400.13 MHz, HSQC, optimiert auf $J_{HB} = 100$ Hz) von $K[H_3NB_{12}Cl_{11}]$ in CD_3CN bei 298 K.

Abbildung 5.10 zeigt schematisch die ^{11}B -NMR-Spektren von $K[H_3NB_{12}Cl_{11}]$ und $K[H_3NB_{12}H_{11}]$ in CD_3CN und D_2O sowie eine Zuordnung der Borresonanzen zu den entsprechenden Boratomen innerhalb des Clusters. Das Aufspaltungsmuster der relativen Intensitäten von $K[H_3NB_{12}H_{11}]$ in CD_3CN bzw. D_2O ist 1:10:1 bzw. 1:5:5:1 und nach der Chlorierung zum $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion zeigen die relativen Intensitäten mit 6:5:1 (D_2O) bzw. 1:5:5:1 auf den ersten Blick keine signifikanten Veränderungen. Vergleicht man allerdings die Zuordnung der einzelnen Resonanzen, so fällt sofort die mit der Chlorierung einhergehende starke Verschiebung des ^{11}B -Signals des Atoms B1 um 10.7 ppm (CD_3CN) ins höhere Feld auf. Gleichzeitig dreht sich die Abfolge der Borresonanzen für $K[H_3NB_{12}Cl_{11}]$ im Vergleich zu $K[H_3NB_{12}H_{11}]$ um. Ähnliche Hochfeldverschiebungen

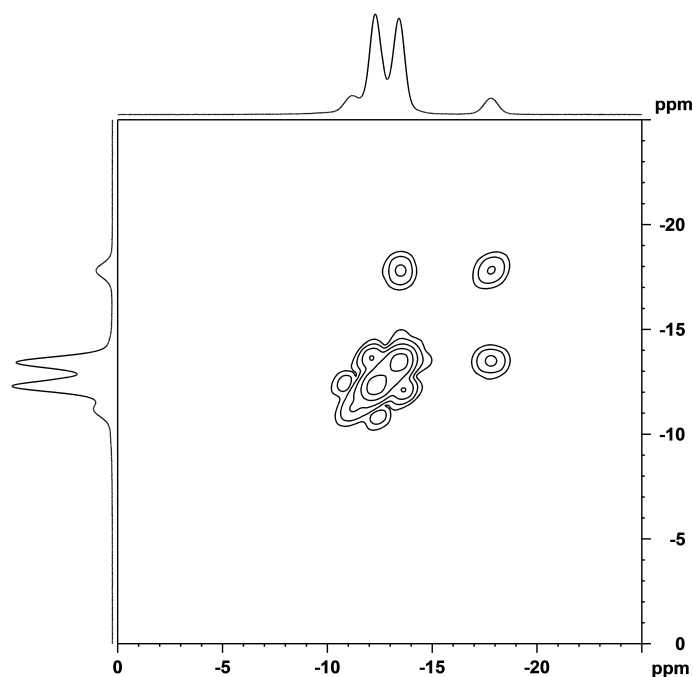


Abbildung 5.9: ^{11}B - ^{11}B -COSY-Spektrum (128.38 MHz, 298 K) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ in CD_3CN .

der jeweiligen antipodalen B-H-Gruppe wurden bereits für Halogenierungen von Dicarba-*closo*-dodecaboranen, Metallacarboranen oder Phosphocarboranen beschrieben.^[153] Dieser Effekt wird „antipodaler Shift“ genannt und auch in zweidimensionalen, aromatischen Systemen beobachtet. Dort zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen verschiedenen Substituenten in einfach substituierten Benzolen und der chemischen Verschiebung der ^{13}C -Resonanz des *para*-Kohlenstoffs.^[154] Neben dem antipodalen Effekt ist auch ein sogenannter *meta*-Effekt bekannt. So beobachten Todd et al. in $1,2\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{H}_2$ nach der Dibromierung eine Verschiebung der ^{11}B -Resonanzen der Boratome in *meta*-Position zu den bromierten Atome ins höhere Feld um etwa 1.6 ppm.^[155] Beim $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion wird die deutliche Hochfeldverschiebung der ^{11}B -Resonanz des stickstoffgebundenen B1-Atoms durch eine Kombination der beiden beschriebenen Effekte verursacht, woraus sich dann die Änderung der Signalabfolge ergibt.

Für das $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ -Anion ist bekannt, dass es in wässriger Lösung eine schwache Säure ist, deren pK_s -Wert mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie auf 9.7 bestimmt wurde.^[114] Für das perchlorierte $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion ist eine analoge Untersuchung wegen der schlechten NMR-spektroskopischen Eigenschaften der beiden Hauptisotope des Chlors nicht möglich. Mit Hilfe von ^{11}B -NMR-Spektroskopie wurden ebenfalls untersucht ob sich das

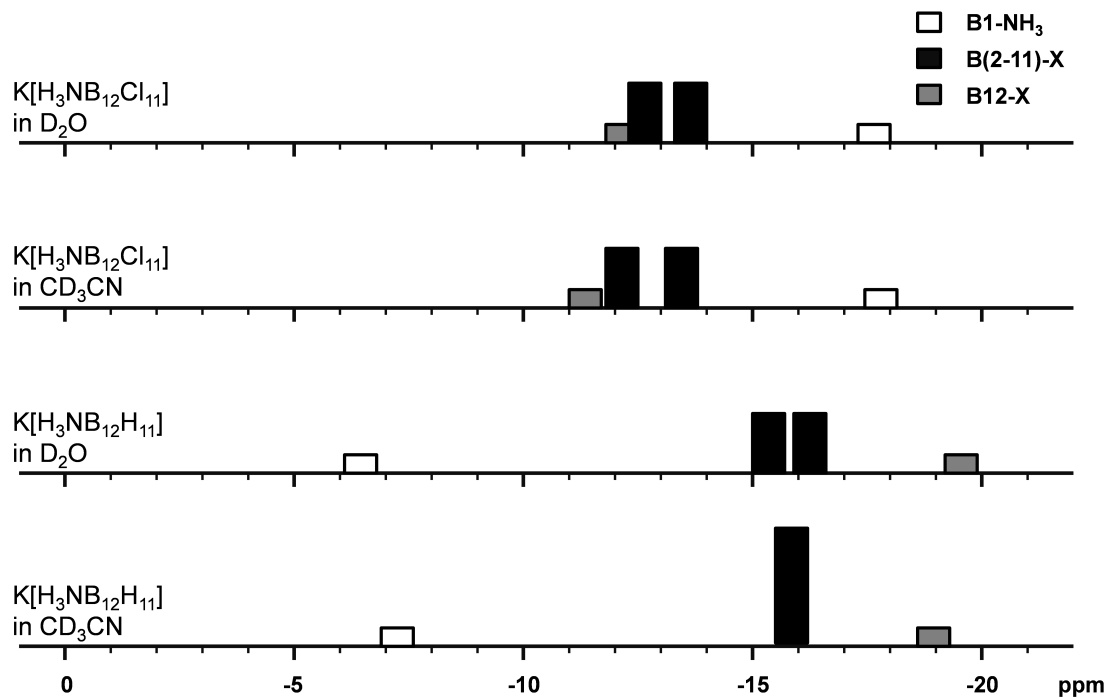


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der ^{11}B -NMR-Spektren von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ und $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ in D_2O und CD_3CN .

$[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion in wässriger basischer Lösung deprotonieren lässt und ob dies anhand der ^{11}B -NMR-Verschiebung beobachtbar ist. Das ^{11}B -NMR-Spektrum einer Lösung von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in einer KOD-Lösung (10%ig in D_2O) zeigt aber ebenfalls eine Veränderung der chemischen Verschiebung der ^{11}B -Resonanzen (siehe Abbildung 5.11). So verändert sich das Aufspaltungsmuster von 6:5:1 in neutralem D_2O hin zu 1:10:1 in der stark basischen Lösung. Zudem wird das bei höchstem Feld liegende Signal des stickstoffgebundenen B1-Atoms um etwa 3 ppm ins tiefere Feld verschoben. Das $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion lässt sich in wässriger Lösung also ebenfalls deprotonieren. Dies wird durch die im übernächsten Abschnitt diskutierte Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{H}_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ nochmals bestätigt.

Schwingungsspektroskopie Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen des $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions wurden mit dessen Kaliumsalz durchgeführt. Durch die Chlorierung der Boratome sind im IR-Spektrum statt der B-H-Valenzschwingungen bei 2495 cm^{-1} nun intensive ν_{BCl} und δ_{BBCl} -Schwingungen bei 1005 cm^{-1} und bei 532 cm^{-1} zu beobachten (Abbildung 5.12). Ebenfalls beobachtet werden die Valenz- und die Deformationsschwingungen der Ammonio-Gruppe bei 3223 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym.}}$) und 3180 cm^{-1}

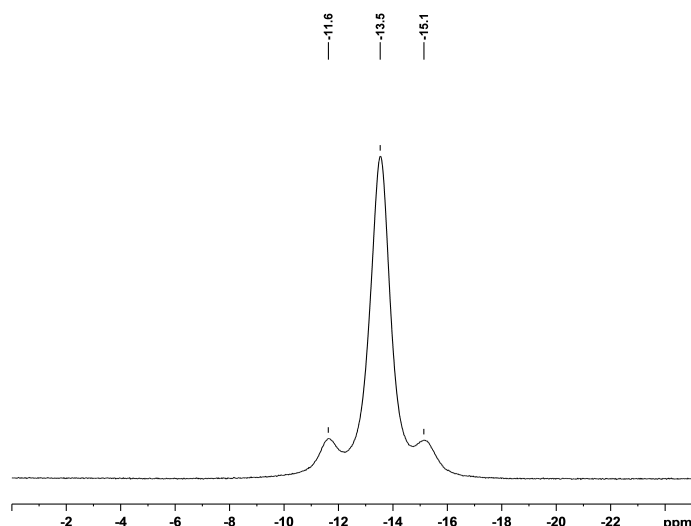


Abbildung 5.11: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, 298 K) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ in einer KOD-Lösung (ca. 10 % in D_2O).

($\nu_{\text{sym.}}$) sowie bei 1419 ($\delta_{\text{asym.}}$) und 1052 cm^{-1} ($\delta_{\text{sym.}}$). Unterhalb von 1005 cm^{-1} werden noch weitere, wenig intensive Schwingungsbanden beobachtet. Diese Banden können aber nicht genau zugeordnet werden, insbesondere weil das simulierte Schwingungsspektrum in diesem Bereich mehrere Schwingungen besitzt, die im Rahmen der Genauigkeit verschiedenen experimentellen Banden zugeordnet werden könnten.

Während im Ramanspektrum von $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ sehr viele Banden beobachtet wurden, lassen sich im Spektrum von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ nur noch insgesamt sechs Banden eindeutig ausmachen. Davon können die Banden bei 3185 cm^{-1} bzw. 1420 cm^{-1} ebenfalls der symmetrischen Valenzschwingung bzw. der asymmetrischen Deformationsschwingung der Ammonio-Gruppe im $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion zugeordnet werden. Die intensivste Bande findet sich bei 311 cm^{-1} (ν_{BB}) und somit bei sehr ähnlichen Wellenzahlen wie im $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anion (306 cm^{-1}). Auch im Ramanspektrum können die verbleibenden, schwachen Banden nicht eindeutig zugeordnet werden.

Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{H}_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ Zur weiteren Strukturaufklärung des $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions wurde versucht Einkristalle von verschiedenen Salzen zu erhalten. Vom Cäsiumsalz des deprotonierten $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions konnten dabei Einkristalle per Gasphasendiffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von $\text{Cs}_2[\text{H}_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^{\text{a}}$ erhalten werden.

^a Die Darstellung von $\text{Cs}_2[\text{H}_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ erfolgte aus einer Suspension von $[\text{HNEt}_3][\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ durch Zugabe von 2 Äquivalenten $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und anschließendem Erhitzen bis zur vollständigen Entfernung

5.2 Versuche zur Synthese der $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen gemäß Route I

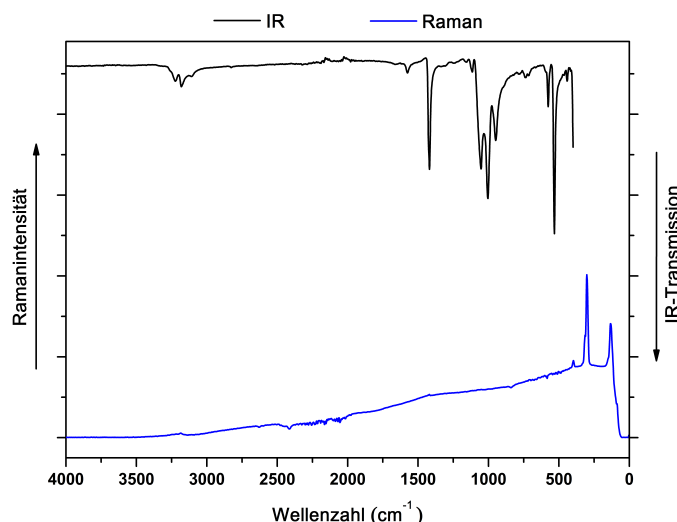


Abbildung 5.12: IR- (Diamant-ATR, schwarz) und Raman- (1000 scans, 100 mW, blau) Spektrum von $K[H_3NB_{12}Cl_{11}]$.

Das Cäsiumsalz des $[H_2NB_{12}Cl_{11}]^{2-}$ -Dianions kristallisiert mit zwei Acetonitrilmolekülen pro Formeleinheit in der monoklinen Raumgruppe $I2/m$. Dabei ist die Aminogruppe von $[H_2NB_{12}Cl_{11}]^{2-}$ statistisch über alle Positionen verteilt und kann nicht lokalisiert werden. Allerdings ergibt die Strukturlösung und -verfeinerung mit zwölf Chloratomen eine zufriedenstellende Strukturlösung ($R_1 = 4.67\%$). ESI-MS-Untersuchungen der Kristalle zeigten aber lediglich das Signal des $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anions bei $m/z = 536$, ein Vorliegen des $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ -Anions kann also ausgeschlossen werden.

Innerhalb der Struktur findet sich ein planares $[Cs_2(NCCH_3)_2]^{2+}$ -Dikation, in welchem die beiden Cäsiumkationen über die Stickstoffatome von zwei Acetonitrilmolekülen miteinander zu einem Vierring verknüpft sind (siehe Abbildung 5.13). Dieses Strukturmotiv ist bereits aus den Kristallstrukturen der $Cs_2[B_{12}X_{12}] \cdot 2 CH_3CN$ -Salze (mit $X = Cl, Br, I$) bekannt.^[96,107] Der $Cs1 \cdots N1$ -Abstand mit 315.7 pm in $Cs_2[H_2NB_{12}Cl_{11}] \cdot 2 CH_3CN$ entspricht dabei nahezu dem von 318.9 pm in $Cs_2[B_{12}Cl_{12}] \cdot 2 CH_3CN$.

Neben der Koordination durch die Acetonitrilmoleküle besitzt jedes Kation sechs $Cs^+ \cdots Cl$ -Kontakte zu insgesamt zwei $[H_2NB_{12}Cl_{11}]^{2-}$ -Anionen und jedes Anion koordiniert insgesamt vier Cäsiumkationen. In der Kristallstruktur von $Cs_2[H_2NB_{12}Cl_{11}] \cdot 2 CH_3CN$ liegt die Länge dieser Kontakte zwischen 368.1 und 388.2 pm und somit in der Größenordnung der Summe des van-der-Waals-Radius von Chlor und des Ionenradius von Cäsium (351 - 371 pm).^[75] Die $Cs^+ \cdots Cl$ -Abstände in $Cs_2[B_{12}Cl_{12}] \cdot 2 CH_3CN$ sind hingegen deutlich

des Amins und des Lösungsmittels.

5 Synthese der schwach koordinierenden Anionen $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$

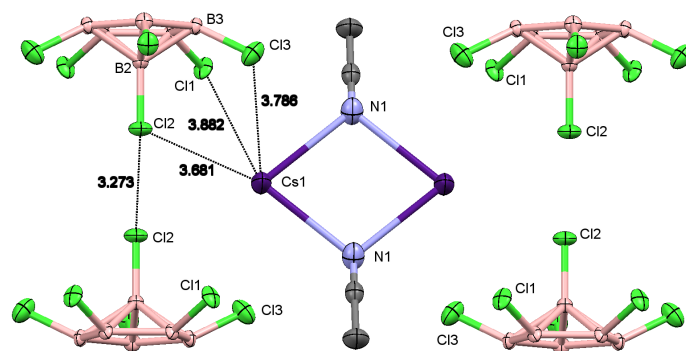


Abbildung 5.13: Koordinationsumgebung der Cäsiumkationen innerhalb der Kristallstruktur von $Cs_2[H_2NB_{12}Cl_{11}] \cdot 2 CH_3CN$. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % eingezeichnet, Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

länger (401.8 bis 414.8 pm).^[96] Neben den erwähnten Kation-Anion Kontakten finden sich auch zwischen den Anionen kurze Abstände. So ist der Cl2...Cl2-Abstand (327.3 pm) zwischen zwei Anionen ebenfalls kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (340 bis 380 pm).^[75]

5.2.1.4 Untersuchte Bromierungsmethoden

Für die Synthese des $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$ -Anions wurde ebenfalls auf die bereits veröffentlichten Reaktionsbedingungen für die Bromierungen des $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anions und des $[1-H-CB_{11}H_{11}]^-$ -Anions zurückgegriffen. Das $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion kann bereits durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluss in einer wässrigen Methanollösung mit elementarem Brom vollständig bromiert werden. Die erstmalige Perbromierung des 1-Carba-closododecaboratanions gelang durch viertägiges Erhitzen einer Lösung des $[1-H-CB_{11}H_{11}]^-$ -Anions in Trifluormethansulfonsäure mit elementarem Brom in einer geschlossenen Ampulle bei 220 °C.^[151] Unter etwas milderen Bedingungen und in deutlich kürzerer Zeit verläuft die von Ozerov et al. entwickelte Reaktion. Hierbei wird das $[1-H-CB_{11}H_{11}]^-$ -Anion zunächst mit elementarem Brom und anschließend mit $SbCl_5$ versetzt und die Mischung anschließend für eine Stunde auf 150 °C erhitzt. Das $[1-H-CB_{11}Br_{11}]^-$ -Anion wurde hierbei in guten Ausbeuten (77 %) isoliert.^[134]

Ebenfalls bekannt ist, dass die Reaktion von $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ mit Br_2 in siedendem Eisessig ein Produktgemisch von $[H_3NB_{12}HBr_{10}]^-$ und $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$ ergibt.^[114] Aufgrund ihrer

5.2 Versuche zur Synthese der $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen gemäß Route I

Einfachheit wurde im Rahmen der Untersuchungen zur Bromierung des $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions zunächst diese Reaktion wiederholt. Hierbei gelang überraschenderweise die Isolierung von reinem $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$ nach viertägigem Erhitzen mit einem großen Überschuss Br_2 bei 120 °C. In dem in Abbildung 5.14 gezeigten ESI-Massenspektrum sind vier Hauptsignale zu erkennen, davon können die Peaks bei $m/z = 512.70$ und 1025.40 dem $[H_2NB_{12}Br_{11}]^{2-}$ -Dianion (berechnet: $m/z = 512.35$) und dem $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$ (berechnet: $m/z = 1025.70$) zugeordnet werden. Die beiden weiteren Massepeaks bei $m/z = 544.15$ und 1048.39 können dem $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ -Dianion (berechnet: $m/z = 544.79$) sowie dem Ionenpaar $[Na(H_2NB_{12}Br_{11})]^-$ (berechnet: $m/z = 1047.68$) zugeordnet werden. Borcluster mit geringerem Bromierungsgrad können nur mit sehr geringer Intensität ausgemacht werden. Die NMR- und Schwingungsspektren des $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$ -Anions im folgenden Abschnitt zeigen ebenfalls die Abwesenheit von B-H-Gruppen.

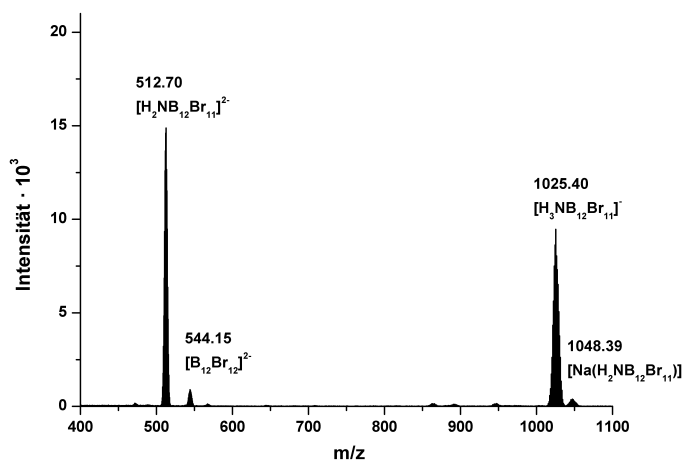


Abbildung 5.14: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$.

Bei der wiederholten Durchführung der Reaktion wurden allerdings nur noch Gemische von $[H_3NB_{12}HBr_{10}]^-$ und $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$ isoliert. Die erfolgreiche Perbromierung in Eisessig mit elementarem Brom erwies sich also als nicht reproduzierbar. Als Alternative hätte auch noch die Bromierung mit elementarem Brom und Antimonpentachlorid gemäß der Vorschrift von Ozerov et al. untersucht werden können. Da die Versuche zur Methylierung des $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$ -Anions zeigten, dass dieses nicht trimethyliert werden kann (siehe Abschnitt 5.2.2.2), wurde auf weitere Arbeiten zur Bromierung des $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions verzichtet.

5.2.1.5 Charakterisierung von $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$

NMR-Spektroskopie Für das $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$ -Anion sind sehr ähnliche NMR-Spektren wie für das $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion zu erwarten. In dem in Abbildung 5.15 gezeigten 1H -NMR-Spektrum sind neben dem Signal für das Lösungsmittel noch zwei breite Resonanzen bei $\delta = 0.36$ und 2.19 zu beobachten. Während das in tieferem Feld liegende Signal von Feuchtigkeitsspuren im Lösungsmittel stammt, konnte die Protonenresonanz bei 0.36 ppm zunächst nicht zugeordnet werden.

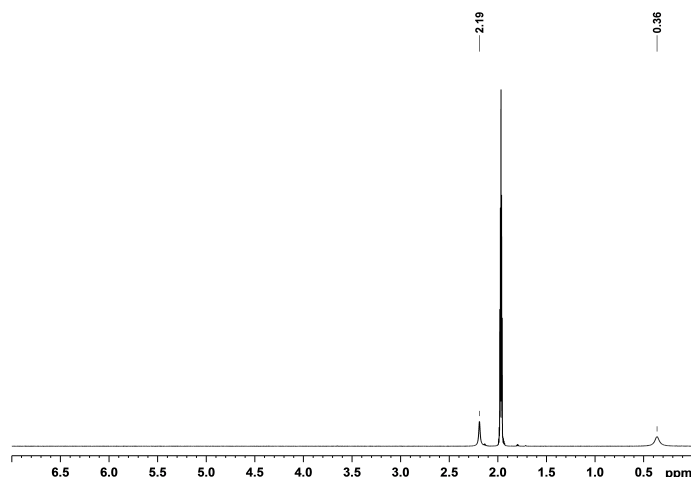


Abbildung 5.15: 1H -NMR-Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von $K[H_3NB_{12}Br_{11}]$ in CD_3CN .

Mit Hilfe eines 1H , ^{11}B -Korrelationsexperimentes (HSQC) wurde untersucht, ob die unbekannte Protonenresonanz einen Crosspeak zu einer ^{11}B -Resonanz besitzt. Das in Abbildung 5.17 gezeigte Spektrum weist zwei solcher Crosspeaks zu Borresonanzen bei -12.3 ppm und -11.2 ppm, auf die eine relative Intensität von fünf bzw. eins besitzen. Die Protonenresonanz bei $\delta = 0.36$ kann somit von der NH_3 -Gruppe zugeordnet werden. Auffällig ist, dass sich die Protonenresonanz der Ammonio-Gruppe in einem sehr untypischen Verschiebungsbereich bei hohem Feld befindet. So ist sie gegenüber dem Signal der Ammonio-Gruppe im $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion um über 4 ppm ins höhere Feld verschoben. Quantenchemische Berechnungen der 1H -NMR-Verschiebung der NH_3 -Gruppe in $[H_3NB_{12}X_{11}]^-$ ($X = H, Cl, Br$) zeigen zwar eine leichte Verschiebung (0.4 ppm) zu höherem Feld für $X = Br$ im Vergleich zu $X = H$, der experimentelle Trend ist aber deutlich stärker. Da weder in den 1H -, ^{11}B - oder ^{13}C -Spektren der Probe Nebenprodukte beobachtet wurden, muss diese Verschiebung mit der Substitution mit Bromatomen in Verbindung stehen.

5.2 Versuche zur Synthese der $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen gemäß Route I

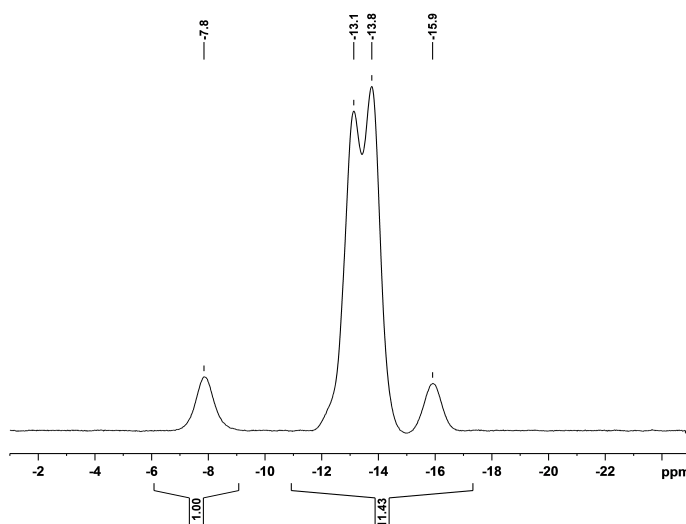


Abbildung 5.16: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, 298 K) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]$ in CD_3CN .

Da mit Hilfe der $^1\text{H},^{11}\text{B}$ -Korrelation die Borresonanz bei -11.2 ppm dem stickstoffgebundenen B1-Atom zugeordnet wurde, können mit Hilfe des in Abbildung 5.16 gezeigten ^{11}B -Spektrums und mit dem in Abbildung 5.18 gezeigten ^{11}B - ^{11}B -COSY-Spektrums die weiteren Borsignale zugeordnet werden. So findet sich bei höherem Feld bei -12.3 ppm das Signal des oberen Borfünfrings der Atome B2 bis B6. Bei $\delta = -13.4$ findet sich der untere Borfünfring und am stärksten Hochfeld verschoben wird die Borresonanz des antipodalen B12-Atoms mit der relativen Intensität von eins bei -17.8 ppm beobachtet.

Im Vergleich zu den ^{11}B -NMR-Spektrum des $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anions findet eine leichte Verschiebung (1-3 ppm) der Borresonanzen der Atome B(2-12) in $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]^-$ zu tieferem Feld statt. Die Reihenfolge der Signale bleibt dabei unverändert. Das ^{11}B -Signal des stickstoffgebundenen B1-Atoms wird im Vergleich zum $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ um 4 ppm ins höhere Feld verschoben. Diese Hochfeldverschiebung ist deutlich geringer als für das $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion bei dem sie in CD_3CN bei 10.7 ppm liegt und eine Änderung der Signalreihenfolge verursacht. Abbildung 5.19 visualisiert die Änderungen der chemischen Verschiebung der ^{11}B -Resonanzen im $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]^-$ -Anion schematisch und zeigt die Unterschiede zu den Anionen $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ und $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]^-$ auf.

Schwingungsspektroskopie Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurde $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]$ auch schwingungsspektroskopisch mittels IR- und Raman-spektroskopie charakterisiert, die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 5.20 ge-

5 Synthese der schwach koordinierenden Anionen $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$

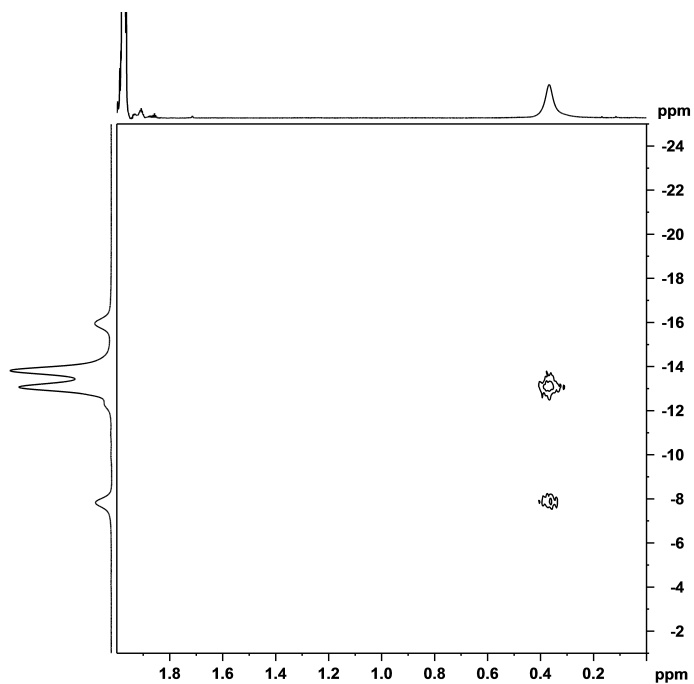


Abbildung 5.17: ^1H , ^{11}B -Korrelation (600.13 MHz, HSQC, optimiert auf $J_{\text{HB}} = 145$ Hz) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]$ in CD_3CN bei 298 K.

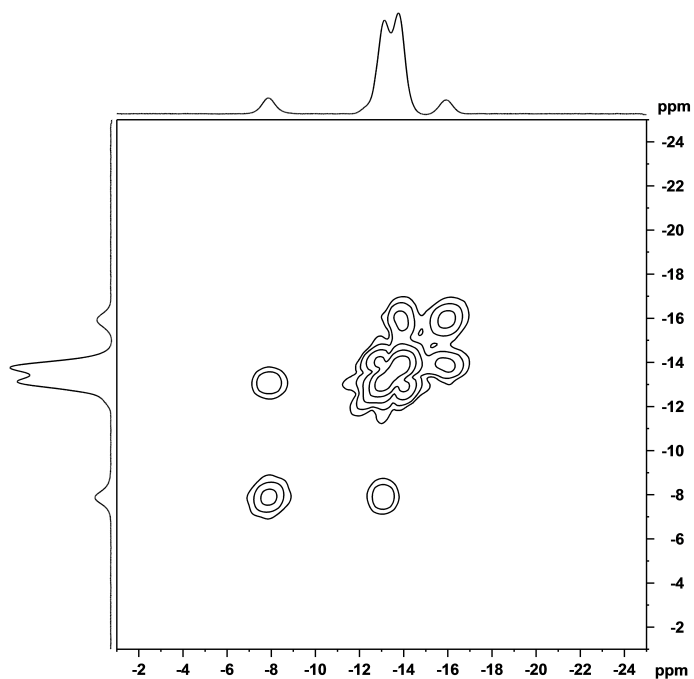


Abbildung 5.18: ^{11}B - ^{11}B -COSY-Spektrum (128.38 MHz, 298 K) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]$ in CD_3CN .

5.2 Versuche zur Synthese der $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen gemäß Route I

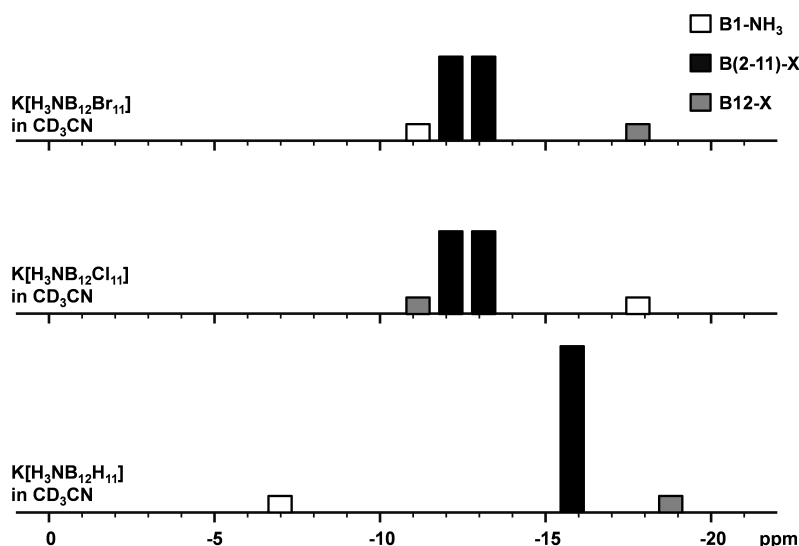


Abbildung 5.19: Schematischer Vergleich der ^{11}B -NMR-Spektren von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$) in CD_3CN bei 298 K.

zeigt. Oberhalb von 1500 cm^{-1} werden in den Spektren nur die Valenzschwingungen der Ammonio-Gruppe bei 3365 und 3305 cm^{-1} (IR) bzw. bei 3369 und 3309 cm^{-1} (Raman) beobachtet. Im Gegensatz zum $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion besitzen diese Valenzschwingungen im IR-Spektrum von $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]^-$ nur eine sehr geringe Intensität. Die entsprechenden Deformationsschwingungen der Ammonio-Gruppe werden im IR-Spektrum von $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]^-$ bei 1403 und 1167 cm^{-1} beobachtet. Unterhalb von 1000 cm^{-1} ist im IR-Spektrum eine Vielzahl von Schwingungen zu erkennen, dabei können die sehr intensiven Schwingungen bei 977 bzw. 444 cm^{-1} der ν_{BBr} bzw. der δ_{BBBr} -Schwingung zugeordnet werden, die beim $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Dianion bei nahezu identischen Wellenzahlen (983 und 442 cm^{-1}) liegen.^[156] Alle weiteren Schwingungen zwischen 1000 und 400 cm^{-1} im IR-Spektrum können, aus den beim $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion genannten Gründen, nicht zugeordnet werden.

Im Ramanspektrum von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]$ werden unterhalb von 1000 cm^{-1} Schwingungsbanden bei 534 , 448 , 196 und 86 cm^{-1} beobachtet. Hiervon kann aufgrund der guten Übereinstimmung mit dem $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ -Anion die Bande bei 196 cm^{-1} , die im Ramanspektrum von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]$ auch das intensivste Signal ist, der B-B-Schwingung innerhalb des Clusters zugeordnet werden.^[156] Die verbleibenden, weniger intensiven Banden können, ebenfalls nicht zugeordnet werden.

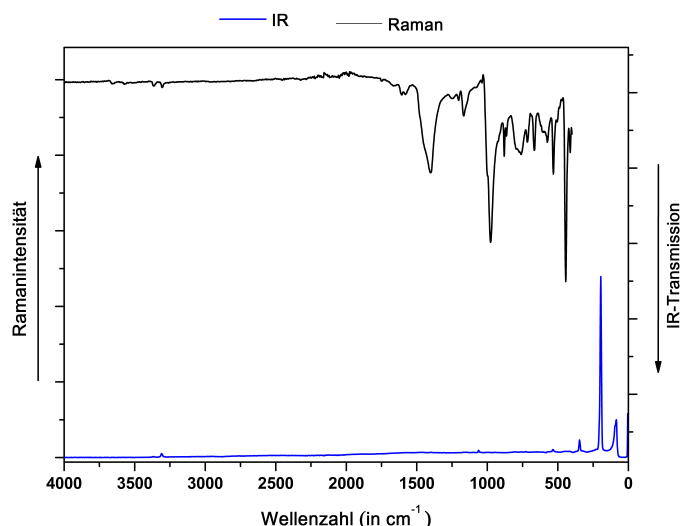


Abbildung 5.20: IR- (Diamant-ATR, schwarz) und Raman- (1000 scans, 100 mW, blau) Spektrum von $K[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$.

5.2.2 Alkylierung von $[H_3NB_{12}X_{11}]^-$ (X = Cl, Br)

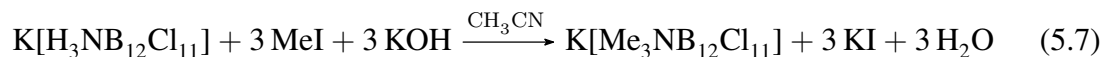
In den folgenden beiden Unterkapiteln wird die *N*-Alkylierung der beiden Anionen $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ und $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$ diskutiert. Das Ziel hierbei ist die Ammonio­gruppe dreifach zu alkylieren damit im resultierenden Anion keine aciden Protonen mehr vorhanden sind. Als Testreaktion wurde zunächst die Methylierung der Anionen untersucht. Bei erfolgreicher Trimethylierung wurden anschließend Versuche mit längeren Alkylresten durchgeführt. Die entsprechenden Verbindungen wurden nach einer wässrigen Aufarbeitung als $[HNEt_3]^+$ -Salz ausgefällt. Der Alkylierungsgrad in den isolierten Anionen wurde anschließend mittels ESI-Massenspektrometrie bestimmt.

5.2.2.1 Alkylierung von $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$

Methylierung von $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ Für die Methylierung von $K[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ wurde der Feststoff mit einem Überschuss an Kaliumhydroxid und sechs Äquivalenten Methyl­iodid in Acetonitril für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (siehe Gleichung 5.7). Die Reaktionsbedingungen sind ähnlich wie die von Gabel et al. angewandten zur Tri­alkylierung des $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions,^[157,158] es wurde lediglich auf ein vorhergehendes Trocknen des Lösungsmittels verzichtet und ein größerer Überschuss des Alkylierungs­mittels eingesetzt. Um das Produkt anschließend als $[HNEt_3]^+$ -Salz fällen zu können,

5.2 Versuche zur Synthese der $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen gemäß Route I

wurde die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches angepasst, genaue Details hierzu finden sich im experimentellen Teil der Arbeit in Abschnitt 9.3.7.



Nach beendeter Reaktion wurde mit Triethylamin aus saurer wässriger Lösung ein farblos-er Feststoff isoliert. Das in Abbildung 5.21 gezeigte 1H -NMR-Spektrum zeigt neben dem Triplet und dem Quartett des $[HNEt_3]^+$ -Kations bei $\delta = 1.27$ und 3.15 noch ein Singulett bei 3.39 ppm für die Methylgruppen am Borcluster. Die Integration der Protonenresonanzen zeigt ein relatives Intensitätsverhältnis von 1:1 zwischen diesem Singulett und dem Triplet des $[HNEt_3]^+$ -Kations, was in Übereinstimmung ist mit dem erwarteten Intensitätsverhältnis in $[HNEt_3][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$.

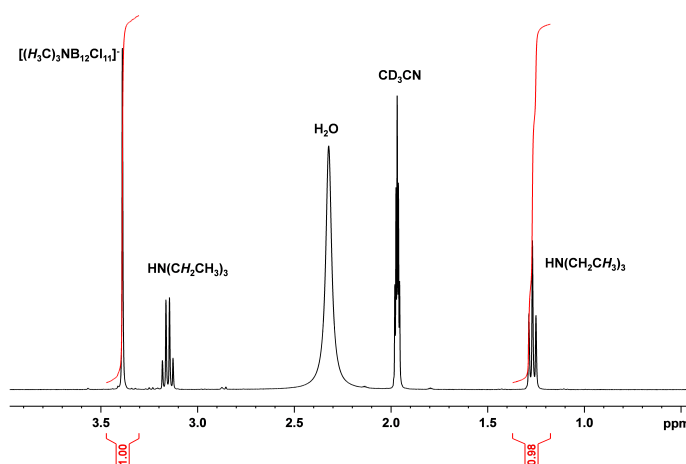


Abbildung 5.21: $^1H\{^{11}B\}$ -NMR-Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von $[HNEt_3][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ in CD_3CN .

Die endgültige Bestätigung liefert das in Abbildung 5.22 gezeigte ESI-Massenspektrum des Feststoffs. Dieses zeigt ein Signal bei einem m/z -Verhältnis von 577.88 was in Übereinstimmung mit dem berechneten m/z -Verhältnis für das $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion ($m/z = 577.84$) ist. Das $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion kann also auf einfache Art und Weise in guten Ausbeuten (75 %) dargestellt werden.^[152] Eine ausführliche spektroskopische Charakterisierung des Anions findet sich im folgenden Kapitel.

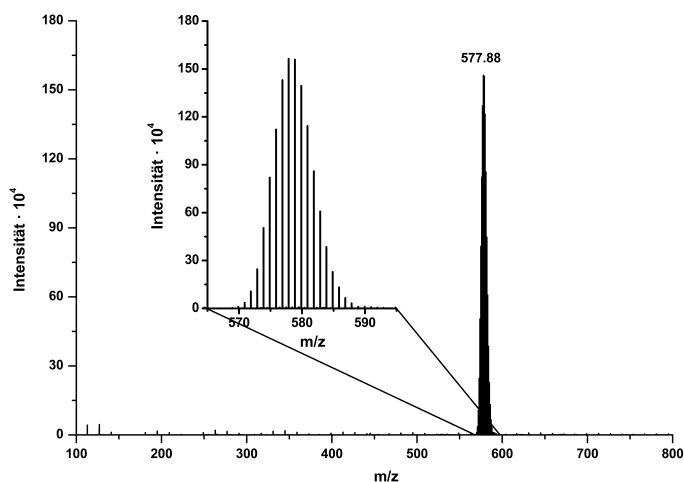
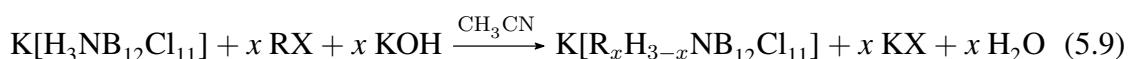


Abbildung 5.22: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$.

Weitere Alkylierungen von $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ Obwohl das $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion für Anwendungen als WCA geeignet ist, sind $[R_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anionen mit größeren Alkylresten weiterhin von Interesse. Die Verwendung größerer Alkylreste sollte die chemischen Eigenschaften (z.B. Basizität, Redox-Potential, chemische Stabilität) im Vergleich zum $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion unverändert lassen, gleichzeitig aber physikalische Eigenschaften wie den Schmelzpunkt oder die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln verändern. Auf diese Weise könnten sich zum Beispiel ionische Flüssigkeiten mit einem $[R_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion entwickeln lassen oder Salze dieses Anions in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder *n*-Pentan eine höhere Löslichkeit besitzen.



Es wurde daher versucht gemäß Gleichung 5.9, das $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion mit größeren Alkylsubstituenten zu funktionalisieren. Entsprechende Versuche wurden für R = Ethyl, *n*-Propyl und *n*-Butyl ausgehend von dem jeweiligen Alkylbromid oder -iodid durchgeführt. Der Alkylierungsgrad in den erhaltenen Produkten wurde anschließend mittels negativer ESI-Massenspektrometrie ermittelt, die erhaltenen Ergebnisse sind qualitativ in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Bei allen untersuchten Alkylierungsreaktionen ist immer das einfach alkylierte Anion das bzw. eines der Hauptprodukte. Bei allen Reaktionen war das nicht-funktionalisierte

Tabelle 5.3: Mittels ESI-MS ermittelte qualitative Produktzusammensetzungen für die Alkylierung von $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ mit R-Br. (R = Ethyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl).

R =	$[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$	$[R_1H_2NB_{12}Cl_{11}]^-$	$[R_2HNB_{12}Cl_{11}]^-$	$[R_3NB_{12}Cl_{11}]^-$
Ethyl	<i>NP</i> ^a	<i>HP</i> ^b	<i>NP</i>	n.b. ^c
Propyl	<i>HP</i>	<i>HP</i>	n.b.	n.b.
Butyl	<i>NP</i>	<i>HP</i>	n.b.	n.b.

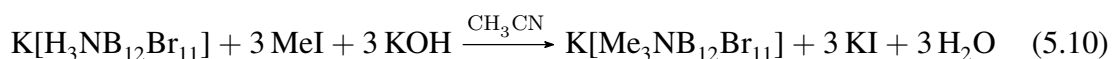
^a *NP* = Nebenprodukt ^b *HP* = Hauptprodukt ^c n.b. = nicht beobachtet

$[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion als Nebenprodukt zu beobachten, bei der Propylierung war es sogar eines der Hauptprodukte. Das zweifach alkylierte Anion war lediglich bei der Ethylierung als Nebenprodukt mit geringer Intensität im entsprechenden Massenspektrum zu beobachten. Eine dreifache Alkylierung wurde für keines der verwendeten Alkylhalogenide beobachtet. Somit ist mit den für die Methylierung verwendeten Reaktionsbedingungen keine Trialkylierung mit längeren Alkylketten möglich.

Für die schwach koordinierenden Anionen $[R_3NB_{12}F_{11}]^-$ wurden trialkylierte Derivate mit großen Resten wie zum Beispiel Dodecyl isoliert.^[114] Detailliertere Versuchsdurchführungen in einer Patentvorschrift von Strauss und Ivanov zeigen allerdings, dass deren Synthese zwar ebenfalls in Acetonitril mit einem Alkalimetallhydroxid als Base durchgeführt wurde, allerdings deutlich erhöhte Reaktionstemperaturen benötigt und es mindestens ein Äquivalent $[nBu_4N]Cl$ als Phasentransferkatalysator eingesetzt wurde.^[115] Die auf diesem Wege erhaltenen Produkte enthielten aber immer noch Spuren des zweifach alkyliertem $[R_2HNB_{12}F_{11}]^-$ -Anions.

Die von Strauss et al. beschriebenen Reaktionsbedingungen würden zunächst zur Isolierung des Produkts als Tetrabutylammoniumsalz führen. Dieses könnte dann mit einem Ionenaustauscher in ein entsprechendes Alkalimetallsalz überführt werden. Dieser Zugang zu Alkalimetallsalzen wäre aber deutlich aufwändiger und mit größeren Ausbeuteverlusten verbunden als die direkte Isolierung eines $[HNEt_3]^+$ -Salzes. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher der Fokus auf die weitere Untersuchung der Chemie des leicht zugänglichen $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anions gerichtet. Die Synthese von $[R_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ mit längeren Alkylketten bleibt zukünftigen Arbeiten vorenthalten.

5.2.2.2 Alkylierung von $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$



5 Synthese der schwach koordinierenden Anionen $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$

Für das $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$ -Anion wurde ausschließlich die Methylierung untersucht. Die Reaktion wurde entsprechend Gleichung 5.10 unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie für das $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion durchgeführt. Das nach wässriger Aufarbeitung isolierte Triethylammoniumsalz wurde anschließend mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht um den Methylierungsgrad zu bestimmen. In dem in Abbildung 5.23 gezeigten Spektrum sind bei $m/z = 1053.46$ und 1067.48 zwei Signale zu erkennen die dem zweifach methylierten Anion $[Me_2HNB_{12}Br_{11}]^-$ (berechnet: $m/z = 1053.76$) und dem dreifach methylierten Anion $[Me_3NB_{12}Br_{11}]^-$ (berechnet: $m/z = 1067.78$) zugeordnet werden können. Das $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$ -Anion wurde also unter diesen Reaktionsbedingungen nicht vollständig trimethyliert.

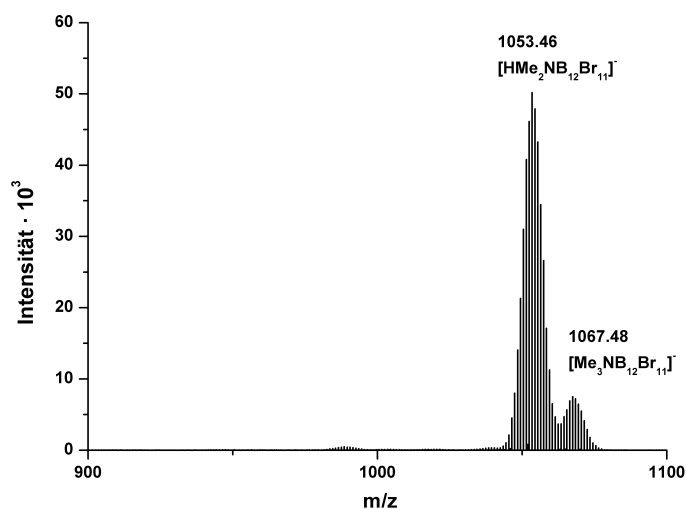


Abbildung 5.23: ESI-Massenspektrum (negativer Modus) nach der Methylierung von $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$ mit Methyljodid.

Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktgemisches zeigt, dass sich nach 18 Stunden Reaktionszeit (Abbildung 5.24, A) zwei verschiedene Produkte im ^{11}B -Spektrum nachweisen lassen. In Übereinstimmung mit den Massenspektren werden diese dem zweifach und dem dreifach methylierte Anion zugeordnet (Abbildung 5.23). Nach weiteren 96 Stunden Reaktionszeit (Abbildung 5.24, B) verringert sich die relative Intensität der Signale bei $\delta = -15.9, -14.4, -13.2$ und -7.4 ppm zu denen bei $\delta = -15.1, -12.3, -10.7$ und -9.9 . Ein ebenfalls aufgenommenes ^{11}B - ^{11}B -COSY-Spektrum bestätigt, dass jeweils diese vier Signale miteinander korrelieren und somit zum selben Molekül gehören. Aufgrund der Abnahme der Intensität der Borresonanzen bei $-15.9, -14.4, -13.2$ und -7.4 ppm bei längerer Reaktionszeit können diese dem nur zweifach methylierten Anion $[Me_2HNB_{12}Br_{11}]^-$ zugeordnet werden. Die Verlängerung der Reaktionszeit auf über

120 Stunden und das Erhitzen der Reaktionsmischung führen nicht zu einer vollständigen Trimethylierung des Borclusters.

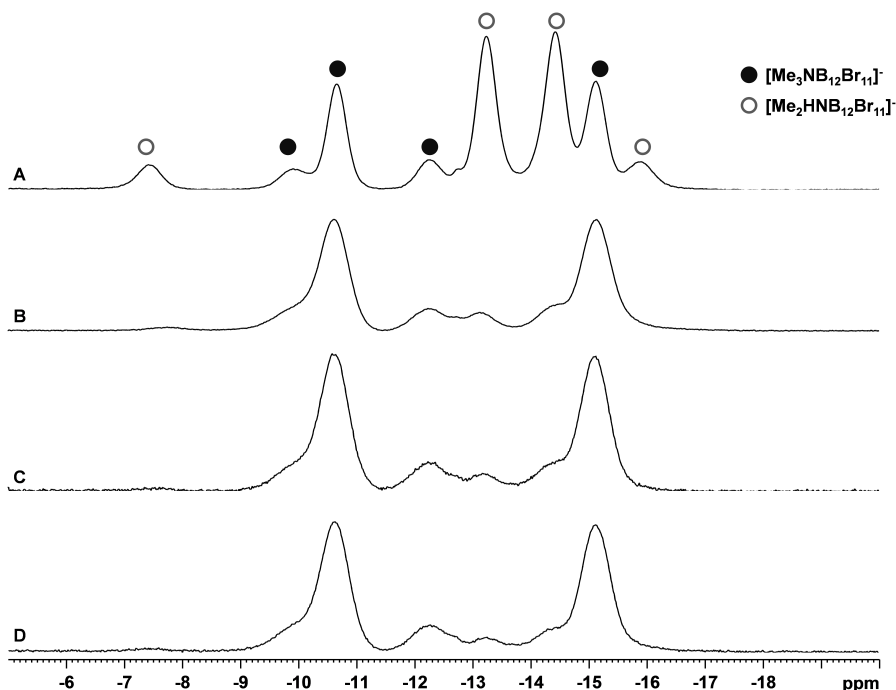


Abbildung 5.24: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (128.39 MHz, 298 K) der Methylierungsreaktion von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]$ mit H_3CI nach 18 Stunden Rühren mit sechs Äquivalenten H_3CI (A), nach weiteren 96 Stunden Rühren mit sechs Äquivalenten H_3CI (B), nach weiteren 46 Stunden Rühren mit neun Äquivalenten H_3CI (C) und nach zusätzlichen 30 Stunden Rühren bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ (D).

Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt also, dass sich das $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]^-$ -Anion auch bei einer Erhöhung der Reaktionszeit oder der Reaktionstemperatur mit Methyljodid in Acetonitril nicht dreifach methylieren lässt. Versuche mit dem stärkeren Methylierungsmittel Me_2SO_4 zeigten ebenfalls keine Trimethylierung. Offensichtlich sorgt der größere Raumbedarf der Bromatome gegenüber Chlor oder Fluor dafür, dass die dritte Methylierung des Stickstoffatoms nur noch sehr langsam abläuft. Eine vollständige Methylierung zum $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]^-$ -Anion war daher bei den durchgeführten Reaktionen nicht möglich.

5.2.3 Zusammenfassung Syntheseroute I

Im Rahmen der hier untersuchten Halogenierungsmethoden gelang es das $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion mit SbCl_5 und das $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]^-$ -Anion mit elementarem Brom als Halogenie-

rungsmittel darzustellen und zu charakterisieren. Die Reaktion zum $[H_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion erwies sich dabei als sehr zuverlässig und konnte zu sehr guten Ausbeuten optimiert werden. Die Bromierung stellte sich dagegen als nur schlecht reproduzierbar heraus. Die Trialkylierung der $[H_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen ($X = Cl, Br$) war nur für $X = Cl$ mit Methyljodid möglich. Die Verwendung größerer Alkylreste führte zu einem geringeren Alkylierungsgrad. Für $X = Br$ wurde bereits für die Methylierung ein Gemisch aus zwei- und dreifach alkyliertem Anion erhalten. Somit bietet Route I einen zuverlässigen Syntheseweg zum schwach koordinierenden Anion $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ mit sehr guten Ausbeuten.

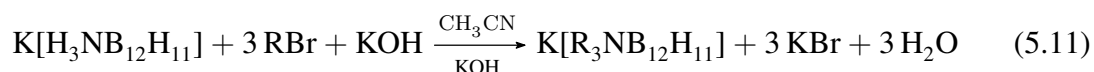
5.3 Syntheseveruche der $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen gemäß Route II

In diesem Abschnitt werden die Versuche zur Darstellung schwach koordinierender Anionen des Typs $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ ($R = \text{Alkyl}; X = Cl, Br$) entsprechend des in Abbildung 5.1 als Route II bezeichneten Synthesewegs diskutiert. Als erster Schritt findet dabei die Trialkylierung des $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions statt, für die von Gabel et al. bereits Darstellungsmethoden veröffentlicht sind.^[157,158] Die folgenden Versuche zur vollständigen Halogenierung der $[R_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anionen orientieren sich, wie bei Route I, an den Reaktionsbedingungen, die für die Perhalogenierung von 1-Carba-*closo*-dodecaboraten und *closo*-Dodecaboraten entwickelt wurden.^[60,90,114,134,151]

5.3.1 Alkylierung von $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$

5.3.1.1 Synthese

Ein einfaches Darstellungsverfahren für trialkylierte $[R_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anionen ($R = \text{Alkyl}$) wurde 2008 von Gabel et al. beschrieben.^[157,158] Hierbei wird das Kaliumsalz des $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions mit dem entsprechenden Alkylbromid und einem Überschuss Kaliumhydroxid als Base in Acetonitril für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt (siehe Gleichung 5.11). Nach der Aufarbeitung wurden zunächst die Kaliumsalze der $[R_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anionen erhalten, welche anschließend zu Salzen mit größeren organischen Kationen (z.B. *N*-Hexyl-pyridinium) umgesetzt wurden. Auf diesem Wege wurden von Gabel et al. ionische Flüssigkeiten mit Schmelzpunkten unter 25 °C erhalten.^[157,158]



Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Anion $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$ entsprechend der von Gabel et al. veröffentlichten Vorschriften synthetisiert. Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein und sind im folgenden Abschnitt kurz zusammengefasst. Zusätzlich gelang es Einkristalle der Zusammensetzung $K[Me_3NB_{12}H_{11}] \cdot CH_3CN$ zu erhalten und somit die Struktur des $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$ erstmals röntgenografisch zu charakterisieren. Eine detaillierte Strukturdiskussion befindet sich ebenfalls im nächsten Abschnitt.

5.3.1.2 Charakterisierung

NMR-Spektroskopie Für das Kaliumsalz des $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions wurden die chemischen Verschiebungen für die Kerne 1H , ^{11}B und ^{13}C in CD_3CN bestimmt (siehe Tabelle 5.3.1.2) und mit Literaturwerten, soweit bekannt, verglichen.^[157,158]

Tabelle 5.4: Experimentell bestimmte 1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen (in ppm) von $K[Me_3NB_{12}H_{11}]$ in CD_3CN sowie Vergleichsdaten aus früheren Arbeiten.

		CD_3CN	Lit. ^[157,158]
1H	B1- $N(CH_3)_3$	2.85	2.84
	B(2-6)-H	1.35	
	B(7-11)-H	1.06	0.12 - 2.42
	B12-H	0.98	
^{11}B	B1- $N(CH_3)_3$	1.5	
	B(2-6)-H	-16.5	
	B(7-11)-H	-16.1	
	B12-H	-18.0	
^{13}C	B1- $N(CH_3)_3$	56.0	57.3

Im Vergleich zum $[H_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anion kommt es bei den ^{11}B -NMR-Verschiebungen des $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions zu einer starken Tieffeldverschiebung (8.6 ppm in CD_3CN) der Resonanz für das B1-Atom. Offensichtlich führt die *N*-Methylierung des borgebundenen

Stickstoffatoms zu einer stärkeren Entschirmung des B1-Atoms. Ebenfalls leicht zu tieferem Feld verschoben (0.9 ppm) befindet sich das Signal des antipodalen B12-Atoms. Die ^{11}B -Resonanzen der beiden Bor-Fünfringe sind im $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anion bei $\delta = -16.1$ (B(7-11)) und $\delta = -16.5$ (B(2-6)) zu finden, die beide, im Vergleich zum $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anion, leicht zu höherem Feld verschoben sind.

Kristallstruktur von $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle von $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ wurden durch die Zugabe von Diethylether zu einer Lösung von $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ in Acetonitril erhalten. Das Salz kristallisiert mit einem Acetonitrilmolekül pro Formeleinheit in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Durch die dreifache Methylierung des N1-Atoms der Ammonio-Gruppe am Borcluster verlängert sich die B1-N1-Bindung (159.9(1) pm) gegenüber dem unmethylierten $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anion (153.5(11) pm).^[159] Die B-N Bindung im $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anion ist aber etwa 3-4 pm kürzer als in den K^+ - und $[\text{NMe}_4]^+$ -Salzen des $[\text{Et}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anions (B1-N1: 164.6(13) und 163.5(12) pm in $\text{K}[\text{Et}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$;^[160] 163.7(6) und 163.2(11) pm in $[\text{NMe}_4][\text{Et}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ ^[161,162]). Die sterisch anspruchsvolleren Ethylketten erhöhen den Raumbedarf der Ammonio-Gruppe und sorgen so für eine zusätzliche Verlängerung der B-N-Bindung.

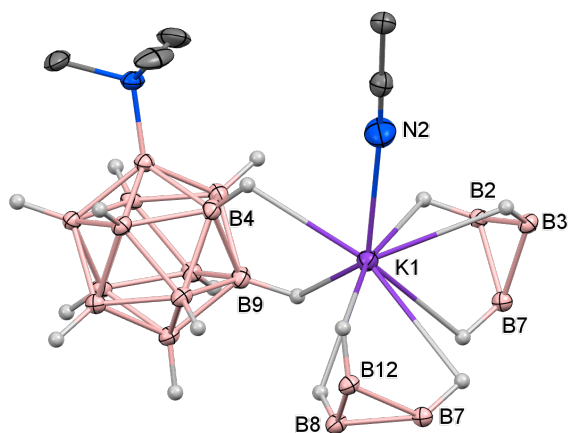


Abbildung 5.25: Visualisierung der Koordinationsumgebung des Kaliumkations in der Kristallstruktur von $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet, kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

Das Kaliumkation ist von insgesamt acht Wasserstoffatomen dreier $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anionen und von dem Stickstoffatom eines Acetonitrilmoleküls koordiniert. Die Län-

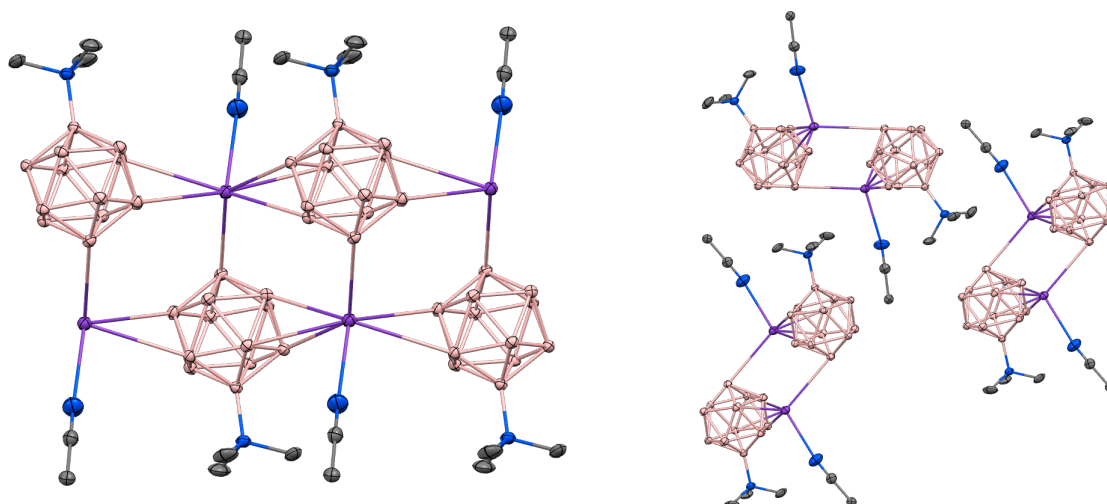


Abbildung 5.26: Abbildung der eindimensionalen Koordinationspolymere innerhalb der Kristallstruktur von $K[Me_3NB_{12}H_{11}] \cdot CH_3CN$ mit Blickrichtung senkrecht zur Kettenrichtung (**Links**) und entlang der Kettenrichtung (**Rechts**). Thermische Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet, Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

gen der acht K-H-Kontakte liegen zwischen 268(1) pm (für H9...K1 und H8...K1) und 309(1) pm (für H7...K1) und sind im Bereich der Summe des van-der-Waals-Radius für Wasserstoff und des Ionenradius für K^+ (272 - 297 pm).^[75] Der K1...N2-Abstand zwischen dem Kation und dem Lösungsmittelmolekül liegt bei 275.2(1) pm. Dies ist deutlich kürzer als die Summe von van-der-Waals- und Ionenradius (307 pm)^[75] und weist auf eine starke Koordination des Acetonitrilmoleküls an das Kation hin.

Innerhalb der Struktur findet eine abwechselnde Koordination von jedem Kaliumkation zu drei $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anionen und einem Acetonitrilmolekül, sowie von jedem $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anion zu insgesamt drei Kationen statt. Dies führt zur Ausbildung von eindimensionalen Ketten innerhalb der Struktur (siehe Abbildung 5.26 links).

5.3.2 Halogenierung von $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$

5.3.2.1 Durchführung

Um schwach koordinierende Anionen der Zusammensetzung $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ (R = Alkyl; X = Cl oder Br) auf dem in Abbildung 5.1 als Route II bezeichneten Weg darzustellen,

wurde $K[Me_3NB_{12}H_{11}]$ mit verschiedenen Halogenierungsmitteln umgesetzt. Es wurde dabei zunächst untersucht, ob bei den gewählten Reaktionsbedingungen eine vollständige Halogenierung stattfindet. Hierbei war von besonderem Interesse, ob die Methylgruppen des $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions unter den gewählten Reaktionsbedingungen gegenüber dem Halogenierungsmittel inert sind.

Untersuchte Halogenierungsmethoden Für die Halogenierung von Anionen des Typs $[R_3NB_{12}H_{11}]^-$ (mit R = Alkyl) wurden bereits erste Arbeiten von Muetterties et al. im Jahr 1964 veröffentlicht.^[163] Ausgehend von $Na[Me_3NB_{12}H_{11}]$ wurde mit *N*-Bromsuccinimid in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch das $[Me_3NB_{12}H_{10}Br]^-$ -Anion und mit elementarem Brom in einem Wasser/Methanol-Gemisch das $[Me_3NB_{12}H_5Br_6]^-$ -Anion erhalten. Ausgehend von $[HNEt_3][Et_3NB_{12}H_{11}]$ wurde mit Chlorgas in einem Wasser/Methanol-Gemisch das $[Et_3NB_{12}H_4Cl_7]^-$ -Anion dargestellt. Der Halogenierungsgrad der Verbindungen wurde von Muetterties et al. mittels Elementaranalyse bestimmt. Es ist daher wahrscheinlich, dass es sich dabei um Anionengemische dieser Zusammensetzungen handelt. Weitere Arbeiten zur vollständigen Halogenierung von $[R_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anionen sind bisher nicht bekannt.

Tabelle 5.5: Übersicht über die Untersuchungen zur vollständigen Halogenierung des Anions $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$.

Halogenierungsmittel	Lösungsmittel	Temperatur (in °C)	Dauer (in h)	Halogenierungsgrad (in %)
SO ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	80-90	148	100
SbCl ₅	-	190	96	100
Br ₂	Eisessig	120	96	94

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Halogenierungsmittel, die verwendeten Reaktionsbedingungen sowie der gefundene maximale Halogenierungsgrad des Reaktionsproduktes sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Für die Bromierung mit elementarem Brom in wasserfreier Essigsäure bei Temperaturen bis zu 130 °C wurde keine vollständige Bromierung des Borclusters erreicht. ¹¹B-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen einen Bromierungsgrad von lediglich 94 %. Auch im entsprechenden ¹H-NMR-Spektrum sind bei $\delta = 3.17, 3.39$ und 3.43 drei Protonenresonanzen zu beobachten, die im Verschiebungsbereich von halogenierten $[Me_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Clustern liegen und die von bromierten Clustern mit unterschiedlichem Bromierungsgrad stammen. Vermutlich ist das

Bromatom durch seinen erhöhten Platzbedarf nicht mehr in der Lage die Wasserstoffatome am oberen Ring des Borclusters zu substituieren. Da die im vorherigen Abschnitt diskutierte Methylierung des $[H_3NB_{12}Br_{11}]^-$ -Anions kein reines, vollständig methyliertes Produkt ergab, wurden keine weiteren Versuche zur Synthese von $[R_3NB_{12}Br_{11}]^-$ -Anionen (R = Alkyl) durchgeführt.

Tabelle 5.5 zeigt, dass für die beiden untersuchten Chlorierungsmethoden eine vollständige Chlorierung des Anions erreicht wurde. Die beiden Methoden werden daher in den folgenden Abschnitten kurz besprochen, für die Chlorierung mit $SbCl_5$ werden auch die gemessenen NMR- und ESI-MS-Spektren detailliert diskutiert, da diese Aufschluss über die Stabilität der Methylgruppen unter den Reaktionsbedingungen geben.

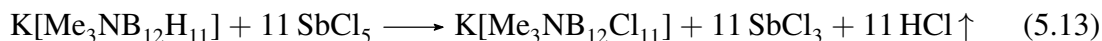
Chlorierung mit SO_2Cl_2 in Acetonitril



Zur Chlorierung von $K[Me_3NB_{12}H_{11}]$ wurden mehrere Ansätze analog zu den von Ozerov et al. entwickelten Bedingungen zur Chlorierung von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ in einer Mischung von SO_2Cl_2 und Acetonitril durchgeführt (Gleichung 5.12).^[60] Nach 24 Stunden Reaktionszeit, die sich für die vollständige Chlorierung von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ als ausreichend erwiesen, war für das $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$ keine vollständige Chlorierung zu beobachten. Die Reaktionsmischungen wurden daher bis zu 148 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde in dieser Zeit mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie verfolgt, zudem wurde regelmäßig SO_2Cl_2 hinzugegeben, da sich dieses stetig zersetzte. Für einige Ansätze wurde bei diesem Vorgehen eine vollständige Chlorierung erreicht, allerdings wurden in den isolierten Produkten noch Signale von Verunreinigungen in den 1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet. Die Protonenresonanzen dieser Verunreinigungen wurden ebenfalls bei der Chlorierung mit $SbCl_5$ beobachtet und konnten dort einem definierten Nebenprodukt zugeordnet werden.

Aufgrund der enthaltenen Verunreinigungen und der schlechten Reproduzierbarkeit wurde die Chlorierung des $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions unter diesen Bedingungen nicht weiter verfolgt. Auch das Entstehen großer Mengen an gasförmigen, korrosiven und giftigen Nebenprodukten durch die Zersetzung von SO_2Cl_2 ist ein Nachteil dieser Reaktion.

Chlorierung mit $SbCl_5$



$K[Me_3NB_{12}H_{11}]$ wurde mit $SbCl_5$ versetzt und für vier Tage bei 190 °C erhitzt um entsprechend Gleichung 5.13 das $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion zu erhalten. Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige Chlorierungsmittel unter Vakuum abdestilliert, der Rückstand wässrig aufgearbeitet und das gewünschte Produkt als $[HNEt_3]^+$ -Salz ausgefällt. Da die NMR-spektroskopischen Untersuchungen eine vollständige Chlorierung des Borclusters zeigten, wurde das $[HNEt_3]^+$ -Salz durch eine Metathesereaktion mit NaOH weiter in das entsprechende Natriumsalz überführt, dessen Zusammensetzung dann mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie untersucht wurde. Die genauen experimentellen Details sind in Abschnitt 9.3.4 zu finden.

5.3.2.2 Charakterisierung des bei Chlorierung mit $SbCl_5$ erhaltenen Produkts

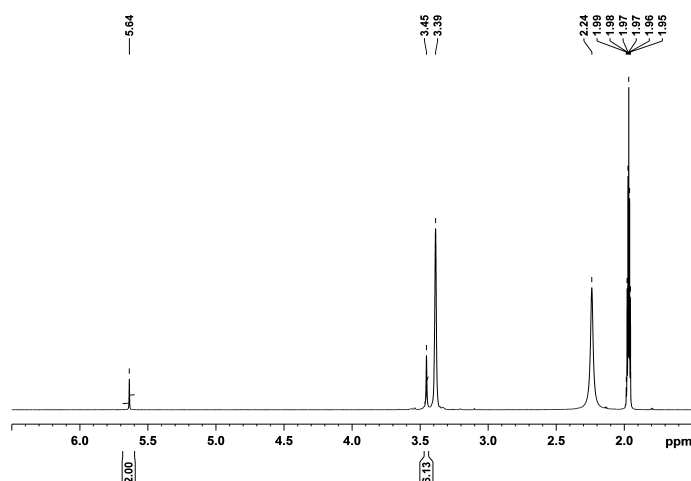


Abbildung 5.27: 1H -NMR-Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von $Na[Me_3NB_{12}Cl_{11}]/Na[((H_2ClC)(H_3C)_2)NB_{12}Cl_{11}]$ in CD_3CN .

Das 1H -NMR-Spektrum von $Na[Me_3NB_{12}Cl_{11}]$, welches über Route II mit $SbCl_5$ als Chlorierungsmittel hergestellt wurde, ist in Abbildung 5.27 gezeigt. In diesem ist ein Signal bei $\delta = 3.39$ zu beobachten, welches dem $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion zugeordnet werden kann. Zudem sind zwei weitere Protonenresonanzen bei $\delta = 3.45$ und 5.64 zu erkennen. Diese beiden Signale besitzen ein Intensitätsverhältnis von 6:2 und stammen von un-

5.3 Syntheseveruche der $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen gemäß Route II

bekannten Nebenprodukten. Das in Abbildung 5.28 dargestellte 1H - 1H -COSY-Spektrum zeigt Crosspeaks zwischen den beiden Nebenproduktsignalen, d.h. sie können dem gleichen Molekül zugeordnet werden.

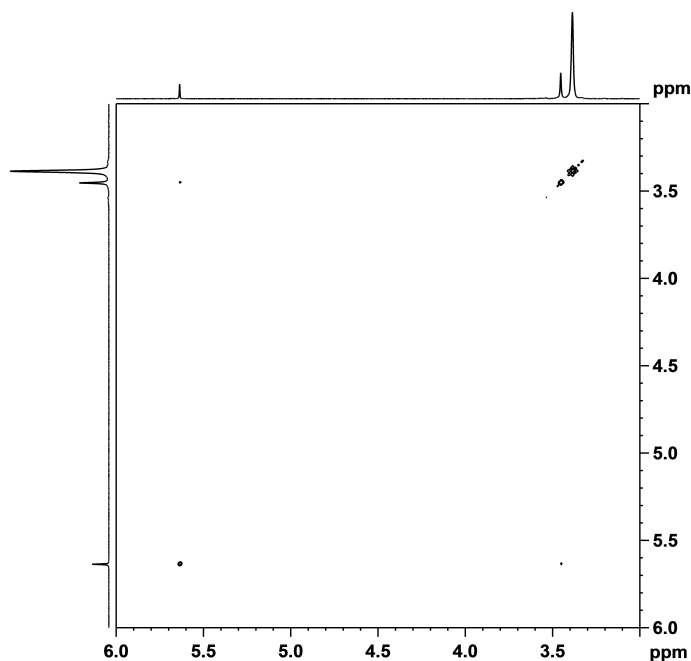


Abbildung 5.28: 1H - 1H -COSY-Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von $Na[[(H_2ClC)(H_3C)_2]NB_{12}Cl_{11}]/Na[Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ in CD_3CN .

Ein 1H , ^{11}B -Korrelationsexperiment (HSQC, siehe Abbildung 5.29) zeigt, dass die beiden Signale einen Crosspeak zur ^{11}B -Resonanz des B1-Atoms des $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anions aufweisen. Das Reaktionsprodukt ist also ein Gemisch aus dem $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion und einem weiteren Borcluster. Die beiden Verbindungen sind im ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 5.30) nicht unterscheidbar.

Wie das 1H -NMR-Spektrum zeigt, besitzt der unbekannte Borcluster zwei verschiedene, wasserstoffhaltige Substituenten. Das 1H , ^{13}C -Korrelationsspektrum (HSQC, Abbildung 5.31) zeigt Crosspeaks zwischen dem Protonensignal bei 3.46 ppm und einer ^{13}C -Resonanz bei 51.7 ppm und zwischen dem zu tieferem Feld verschobenen Protonensignal bei 5.64 ppm und der ^{13}C -Signal bei 72.7 ppm. Die chemischen Verschiebungen des Protonensignals bei 3.46 ppm sind denen im $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion sehr ähnlich. Es ist daher naheliegend, dass sie ebenfalls von einem methylierten Ammonium an einem chlorierten Borcluster stammen. Die Verschiebungen der verbleibenden Signale im 1H - und ^{13}C -Spektrum zu tieferem Feld weisen auf einen weiteren elektronenziehenden

5 Synthese der schwach koordinierenden Anionen $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$

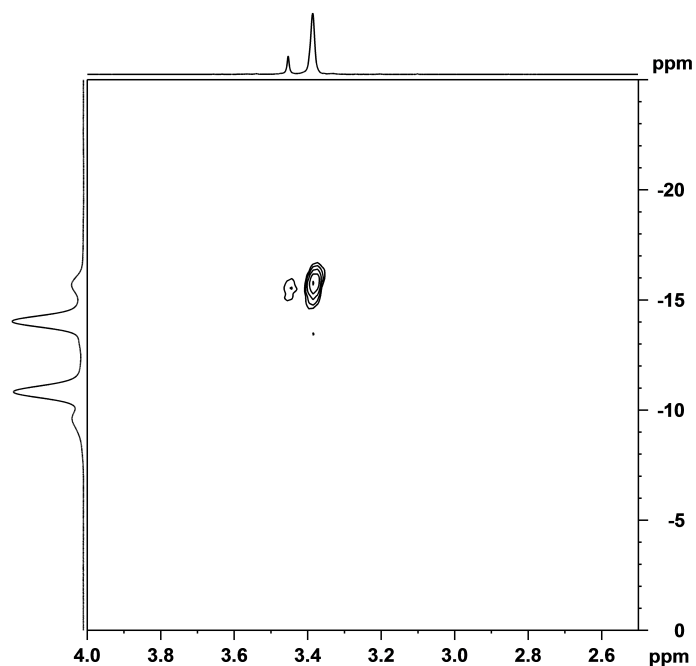


Abbildung 5.29: ^1H , ^{11}B -Korrelation (400.13 MHz, 298 K, HSQC, optimiert auf $J_{\text{BH}} = 100$ Hz) von $\text{Na}[(\text{H}_2\text{ClC})(\text{H}_3\text{C})_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]/\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN .

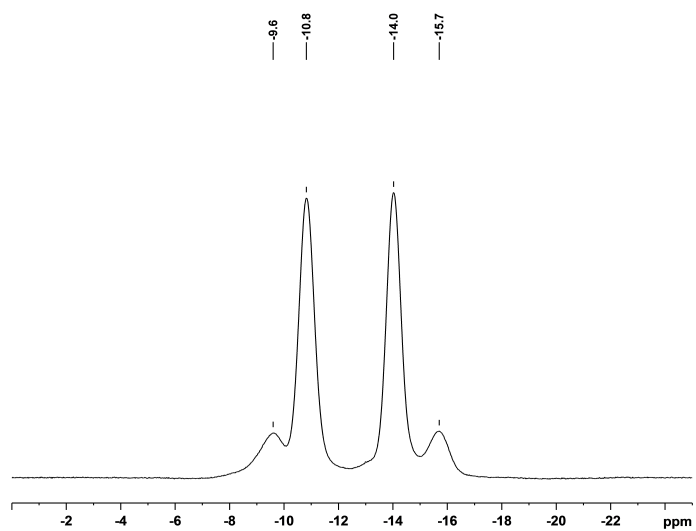


Abbildung 5.30: ^{11}B -NMR-Spektrum (128.39 MHz, 298 K) von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]/\text{Na}[(\text{H}_2\text{ClC})(\text{H}_3\text{C})_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN .

5.3 Syntheseveruche der $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen gemäß Route II

Substituenten in der Nachbarschaft der Protonen und des Kohlenstoffs hin. Das Intensitätsverhältnis von 6:2 lässt vermuten, dass es sich bei der Protonenresonanz bei $\delta = 5.64$ um das Signal einer stickstoffgebundenen CH_2Cl -Gruppe handelt.

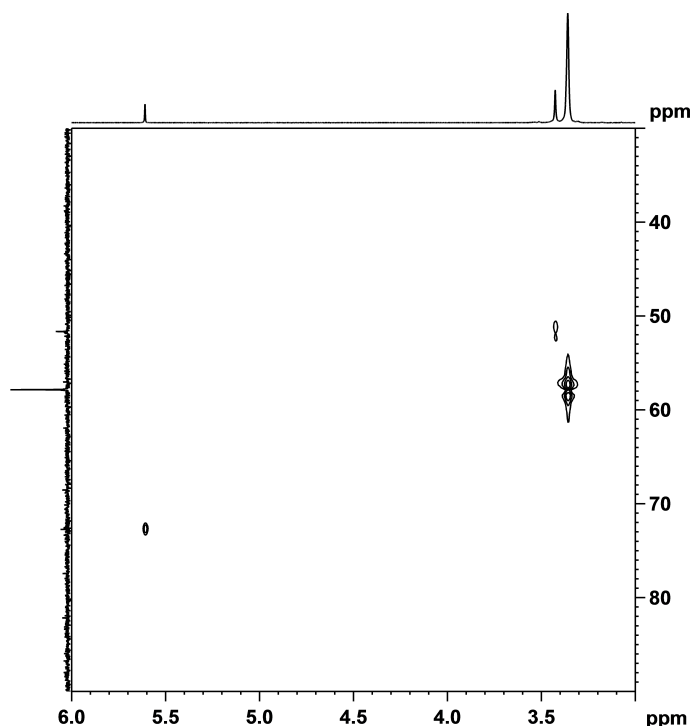


Abbildung 5.31: 1H - ^{13}C Korrelation (400.13 MHz, 298 K, HSQC, optimiert auf $J_{CH} = 145$ Hz) von $Na[(H_2ClC)(H_3C)_2]NB_{12}Cl_{11}]^-/Na[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ in CD_3CN .

Eine Bestätigung dieser Zuordnung wurde durch eine ESI-MS-Untersuchung des Gemisches vorgenommen. Dabei wurden zwei Signale bei $m/z = 578$ und 613 (siehe Abbildung 5.32) beobachtet. Das Masse-Ladungsverhältnis des Peaks bei $m/z = 578$ sowie sein Isotopenmuster sind in Übereinstimmung mit einer Simulation des $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anions. Das zweite Signal bei $m/z = 613$ stimmt mit der Simulation einer anionischen Verbindung mit der Zusammensetzung $H_8C_3NB_{12}Cl_{12}$ überein.

Die Kombination des Ergebnisses der ESI-MS-Untersuchung und der NMR-Spektren erlauben somit die Zuordnung der beiden Protonenresonanzen bei $\delta = 3.46$ und 5.64 zum $[(H_2ClC)(H_3C)_2]NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion. Das Vorliegen dieses Nebenprodukts, welches auch bei den Chlorierungen mit SO_2Cl_2 im 1H -NMR-Spektrum beobachtet wurde, zeigt, dass die Methylgruppen unter den gewählten Reaktionsbedingungen gegenüber dem Halogenierungsmittel nicht inert sind. Die Chlorierung von $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$ mit $SbCl_5$ oder SO_2Cl_2 in siedendem Acetonitril stellen also keine geeigneten Methoden dar um reine,

5 Synthese der schwach koordinierenden Anionen $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$

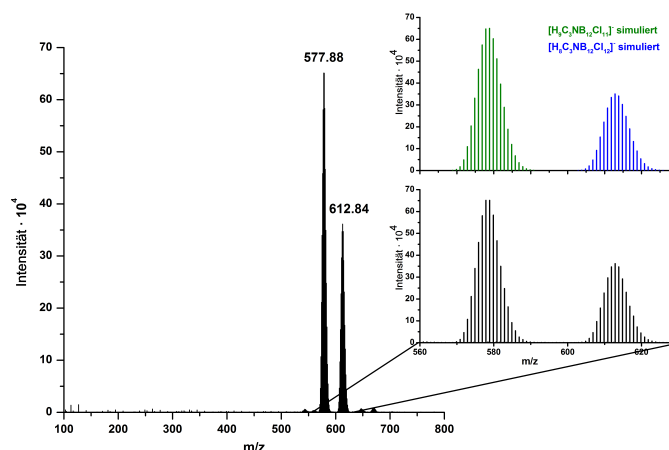


Abbildung 5.32: ESI-MS-Spektrum (negativer Modus) von $Na[Me_3NB_{12}Cl_{11}]/Na[((H_2ClC)(H_3C)_2)NB_{12}Cl_{11}]$. In dem vergrößerten Ausschnitt sind die simulierten Isotopenmuster für die Anionen $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ (grün) und $[((H_2ClC)(H_3C)_2)NB_{12}Cl_{11}]^-$ (blau) gezeigt.

schwach koordinierende Anionen der Zusammensetzung $[R_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ (R = Alkyl) zu erhalten.

5.3.3 Zusammenfassung Syntheseroute II

Bei den Versuchen zur Bromierung des Anions $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$ wurde lediglich ein Bromierungsgrad von 94 % erreicht. Es scheint, dass durch die methylierte Ammonio-Gruppe der Raum für eine vollständige Bromierung des Anions nicht ausreichend ist. Bei der Chlorierung des $[Me_3NB_{12}H_{11}]^-$ -Anions mit SO_2Cl_2 in Acetonitril oder mit $SbCl_5$ zeigte sich, dass mit beiden Methoden eine vollständige Chlorierung des Clusters prinzipiell möglich ist. Die Reaktion mit Sulfurylchlorid stellte sich aber als schlecht reproduzierbar heraus. Das erhaltene Produkt war zudem verunreinigt. Auch das mit $SbCl_5$ als Chlorierungsmittel erhaltene $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion enthielt ein Nebenprodukt. Mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie wurde das Nebenprodukt als das $[((H_2ClC)(H_3C)_2)NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion identifiziert, welches durch die Chlorierung einer Methylgruppe entsteht.

Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse zeigen somit, dass die Synthese von schwach koordinierenden $[R_3NB_{12}X_{11}]^-$ -Anionen der Zusammensetzung (R = Alkyl; X = Cl oder Br) entsprechend der Syntheseroute II nicht möglich ist.

6 Charakterisierung und Eigenschaften des schwach koordinierenden Anions $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$

In diesem Kapitel soll das schwach koordinierende Anion $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ zunächst spektroskopisch mittels NMR-, IR- und Ramanspektroskopie charakterisiert werden. Anschließend soll anhand zweier Kristallstrukturen die Struktur des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions im Festkörper diskutiert und mit berechneten Strukturdaten verglichen werden. Zuletzt sollen noch ausgewählte physikalische Eigenschaften (thermische Stabilität, Basizität und elektrochemische Stabilität) mit Hilfe von geeigneten Salzen untersucht und mit anderen schwach koordinierenden Anionen verglichen werden.

6.1 Spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$

6.1.1 NMR-Spektroskopie

Für die NMR-spektroskopische Charakterisierung des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions wurden Lösungen von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in D_2O und CD_3CN untersucht. In unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform oder Dichlormethan zeigt $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ nur eine schlechte Löslichkeit. In dem in Abbildung 6.1 gezeigten ^1H -NMR-Spektrum wird erwartungsgemäß nur eine Protonenresonanz für die drei Methylgruppen des Anions bei $\delta = 3.39$ beobachtet. Geringfügig zu höherem Feld verschoben ($\delta = 3.32$) findet sich

noch ein Signal, welches zur Protonenresonanz des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions ein relatives Intensitätsverhältnis von 1:0.04 besitzt. Dieses kann dem nicht vollständig chlorierten $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{HCl}_{10}]^-$ -Anion zugeordnet werden.

Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie kann für das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion bei Salzen mit reaktiven Kationen, die ebenfalls Protonenresonanzen besitzen, direkt das Kationen-Anionen-Verhältnis durch Integration ermittelt werden. Dies ist ebenfalls für die 1-Carba-*closo*-dodecaborate möglich, bei anderen häufig verwendeten WCAs (z.B. $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ oder $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$) ist dies nur bei Zugabe einer Referenzsubstanz möglich.

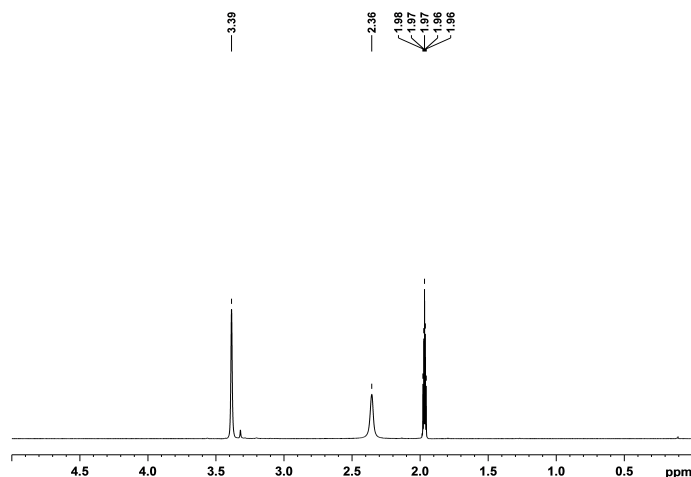


Abbildung 6.1: ^1H -NMR-Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN .

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions zeigt, wie schon das unmethylierte $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion, ein relatives Intensitätsverhältnis von 1:5:5:1 (siehe Abbildung 6.2). Im Vergleich zum $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion kann eine leichte Tieffeldverschiebung (ca. 1 ppm) der dem oberen Fünfring zugeordneten ^{11}B -Resonanz beobachtet werden. Die anderen drei Borsignale verschieben sich durch die *N*-Methylierung um etwa 2-3 ppm zu höherem Feld.

Die $^1\text{H},^{11}\text{B}$ -Korrelation in Abbildung 6.3 zeigt einen Crosspeak zwischen der Borresonanz bei -15.7 ppm und den Methylprotonen, das heißt das Signal des B1-Atoms ist auch im $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion das bei höchstem Feld liegenden Borsignal. Die Abfolge der einzelnen Borresonanzen wird durch die *N*-Methylierung somit nicht geändert.

6.1 Spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$

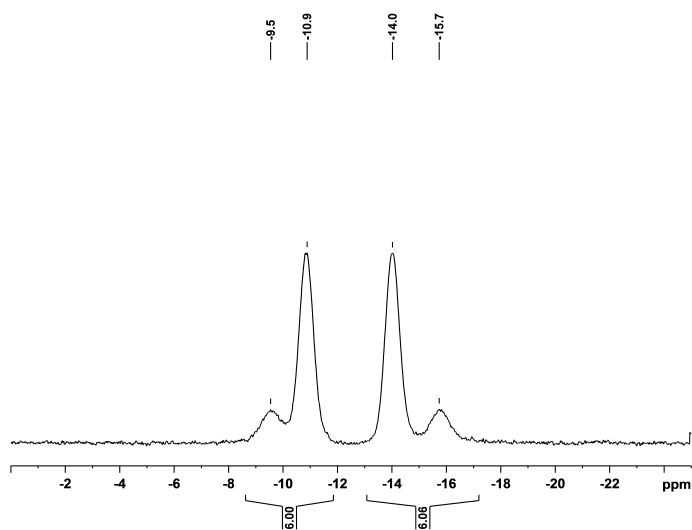


Abbildung 6.2: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (128.38 MHz, 298 K) von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN .

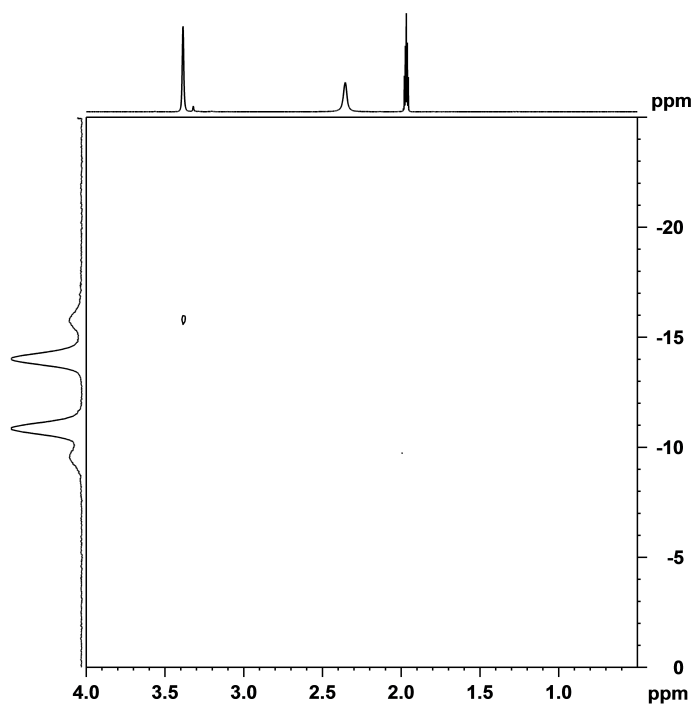


Abbildung 6.3: ^1H , ^{11}B -Korrelation (400.13 MHz, HSQC, optimiert auf $J_{\text{BH}} = 100$ Hz) von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN bei 298 K.

6.1.2 Schwingungsspektroskopie

Schwingungsspektroskopie ist für die Untersuchung reaktiver Kationen ein wichtiges Charakterisierungsinstrument. Mit Hilfe moderner instrumenteller Geräte ist dabei die Messung von IR-Spektren im MIR-Bereich direkt in einer Glove-Box möglich. Dies ist für luft- und feuchtigkeitsempfindliche reaktive Kationen, die mit schwach koordinierenden Anionen stabilisiert werden, von besonderem Interesse. Um innerhalb des MIR-Bereichs von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ Schwingungen des Kations in einem möglichst großen „Fenster“ beobachten zu können, sind für die Schwingungsspektroskopie schwach koordinierende Anionen mit einer möglichst geringen Anzahl eigener Schwingungen besonders geeignet. Beispiele hierfür sind die oktaedrischen Anionen $[\text{AsF}_6]^-$ bzw. $[\text{SbF}_6]^-$, die im MIR-Bereich nur eine IR-aktive Schwingung (700 bzw. 669 cm^{-1} , $\nu_{\text{M-F}}$)^[164] aufweisen, oder das ikosaedrische $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anion mit nur zwei IR-aktiven Schwingungen bei 1028 ($\nu_{\text{B-Cl}}$) bzw. 533 (δ_{BBCl}) cm^{-1} (siehe Abbildung 6.4).^[90,165]

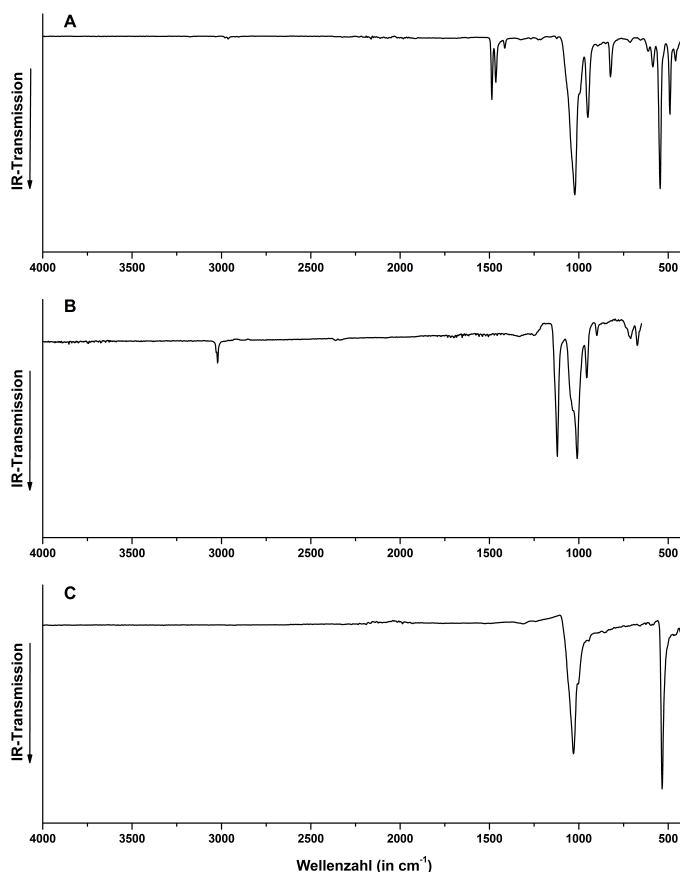


Abbildung 6.4: IR-Spektren von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (Diamant-ATR, A), $\text{Na}[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (ZnSe-ATR, B) und $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ (Diamant-ATR, C).

6.1 Spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$

Beim Übergang vom $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anion zum $[\text{1-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion, nimmt aufgrund der von I_h auf C_{5v} sinkenden Symmetrie und des Vorliegens weiterer Bindungen (C-B, C-H) die Anzahl der Schwingungen im MIR-Bereich zu. Für das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion steigt die Anzahl an Schwingungen im IR-Bereich durch eine weitere Abnahme der Symmetrie auf C_s und der zusätzlich vorhandenen funktionellen Gruppe weiter ab. Der direkte Vergleich der IR-Spektren von Alkalisalzen dieser drei schwach koordinierenden Anionen in Abbildung 6.4 zeigt aber, dass selbst für $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ nur eine begrenzte Anzahl an intensiven Schwingungen im MIR-Bereich beobachtet wird, so dass das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion für schwingungsspektroskopische Untersuchungen ebenfalls sehr gut geeignet ist.

In Abbildung 6.5 sind das Raman- und das IR-Spektrum von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ nochmals im Detail abgebildet. Es ist zu erkennen, dass sich oberhalb von 1500 cm^{-1} nur die sehr schwachen C-H-Valenzschwingungen der Methylgruppen bei 2980 und 2962 cm^{-1} im IR-Spektrum bzw. bei 2981 und 2962 cm^{-1} im Ramanspektrum befinden. Unterhalb von 1500 cm^{-1} finden sich im IR-Spektrum bei 1487 und 1466 cm^{-1} bzw. im Ramanspektrum bei 1465 und 1445 cm^{-1} zunächst die Deformationsschwingungen der Methylgruppen des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions. Weitere Schwingungen finden sich im IR-Spektrum bei 1022 , 950 , 823 , 545 und 490 cm^{-1} . Dabei sind die Schwingungen bei 1022 und 545 cm^{-1} die intensivsten Banden im ganzen Spektrum. Alle fünf Banden werden von verschiedenen Schwingungen des chlorierten Borclusters verursacht, die Banden bei 1022 und 545 cm^{-1} werden, in Analogie zum $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anion, den $\nu_{\text{B-Cl}}$ - und δ_{BBCl} -Schwingungen zugeordnet.^[90] Die drei verbleibenden Schwingungsbanden bei 950 , 823 und 490 cm^{-1} sowie die weniger intensiven Banden in diesem Bereich können keiner Schwingung zugeordnet werden. Auch die Simulation des IR-Spektrums mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen liefert keine Hinweise für eine genauere Zuordnung, da das simulierte IR-Spektrum des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions im entsprechenden Bereich eine Vielzahl von Schwingungen besitzt, die im Rahmen der Genauigkeit mehreren experimentellen Banden zugeordnet werden könnten.

Im Bereich von $1450 - 400\text{ cm}^{-1}$ finden sich im Ramanspektrum von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ nur zwei Schwingungen (951 und 822 cm^{-1}) mit geringen Intensitäten. Unterhalb von 400 cm^{-1} werden drei weitere Banden bei 301 , 265 und 187 cm^{-1} beobachtet. Dabei kann die Bande bei 300 cm^{-1} , bei der es sich um die intensivste Bande im Ramanspektrum von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ handelt, der ν_{BB} -Schwingung zugeordnet werden, da sich die analoge Schwingung im Ramanspektrum von $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ bei 306 cm^{-1} befindet.^[90] Die vier weiteren beobachteten Banden bei 951 , 822 , 265 und 187 cm^{-1} können keiner Schwingung definitiv zugeordnet werden. Auch liefert das mit Hilfe von quantenchemischen Be-

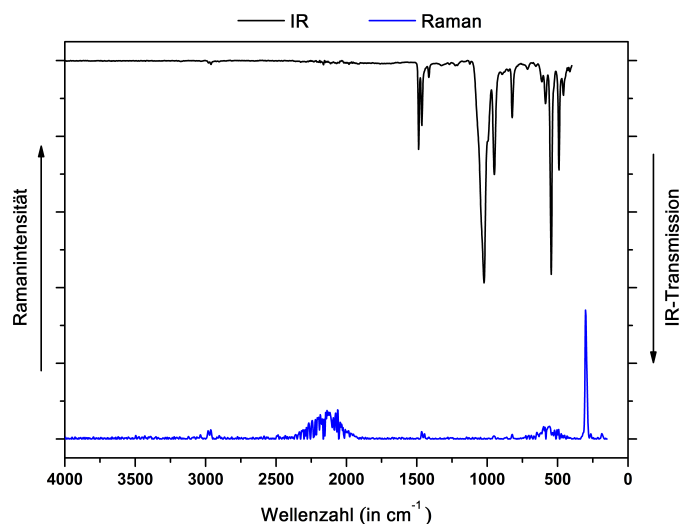


Abbildung 6.5: IR- (Diamant-ATR, schwarz) und Raman- (5000 scans, 100 mW, blau) Spektrum von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$.

rechnungen simuliertes Ramanspektrum, auf Grund der oben beschriebenen Komplexität, keine Hinweise, die eine weitere Zuordnung ermöglichen.

6.2 Strukturelle Charakterisierung von $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$

Gemäß Gleichung 6.1 wurde das $[\text{HNMe}_3]^+$ -Salz des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions dargestellt um die Isolierung von Einkristallen zu ermöglichen, in denen das Anion nur geringe Wechselwirkungen zum Kation aufweist und somit möglichst unverzerrt vorliegt. Die Reinheit der Verbindung wurde mittels ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie verifiziert. Die dabei erhaltenen chemischen Verschiebungen zeigen keine wesentlichen Unterschiede zu denen des Na^+ -Salzes und werden daher nicht gesondert diskutiert.



Einkristalle wurden per Gasphasendiffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung des Salzes in Acetonitril erhalten. Diese wurden röntgenografisch untersucht und hatten

die Zusammensetzung $[\text{HNMe}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$. Aus einer gesättigten Acetonitrillösung einer 1:2 Mischung von $[\text{HNMe}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ und $[\text{HNMe}_3]\text{Cl}$ wurden per Gasphasendiffusion von Diethylether ebenfalls Einkristalle erhalten. Diese wurden mittels Röntgenbeugung als $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ identifiziert.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die beiden Kristallstrukturen separat diskutiert. Anschließend werden die experimentell erhaltenen Strukturdaten des Anions mit berechneten Werten (PBE0/def2-TZVPP-Niveau) verglichen.

6.2.1 Kristallstruktur von $[\text{HNMe}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$

$[\text{HNMe}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält drei Solvensmoleküle. Da Acetonitril ein stärkerer Donor ist als das schwach koordinierende $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion, kommt es zur Koordination des Kations an ein Acetonitrilmolekül und zur Ausbildung einer N-H...N-Wasserstoffbrücke. Deren Länge (292.3(3) pm) ist sogar kürzer als die typische Länge von N-H...N-Wasserstoffbrücken (310 pm),^[75] auch wenn der N2-H1-N3-Winkel mit $160(3)^\circ$ von der erwarteten linearen Koordination abweicht. Innerhalb der Struktur kommt es zu keinen signifikanten Anion-Kation-Wechselwirkungen. Der kürzeste Anion-Kation-Kontakt findet sich zwischen dem antipodalen Chloratom Cl12 und dem positiv geladenen Stickstoffatom N2 des Kations und ist mit 356.2(2) pm etwas länger als die Summe der van-der-Waals-Radien (325 - 345 pm).^[75]

Das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion in dieser Struktur liegt also wie erhofft ohne Kation-Anion-Wechselwirkung vor. Seine strukturellen Eigenschaften werden gesondert in Abschnitt 6.2.2 diskutiert und dort mit berechneten Bindungslängen verglichen.

6.2.2 Kristallstruktur von $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Das Salz $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Das Solvensmolekül besitzt einen schwachen C-H...Cl-Kontakt zum Chloridanion der kürzer ist als die Summe der van-der-Waals-Radien (315 pm).^[75] Das Chloridanion wird zudem von zwei $[\text{HNMe}_3]^+$ -Kationen koordiniert, diese bilden dabei N-H...Cl-Wasserstoffbrücken aus. Ein derartiges $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]^+$ -Kation ist auch für $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ und $[\text{Cl}_2\text{H}]^-$ als Gegenion bekannt.^[166,167] Für das $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anion wurden

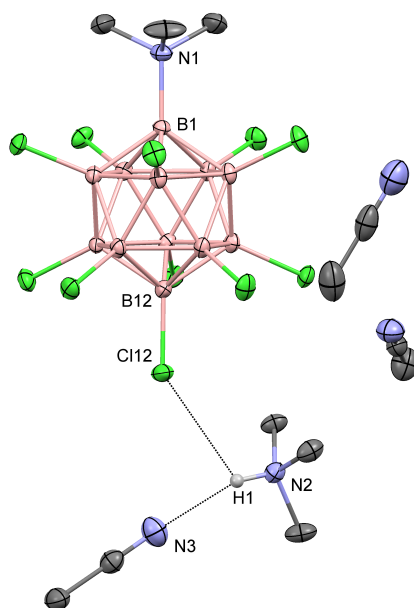


Abbildung 6.6: Asymmetrische Einheit von $[\text{HNMe}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

zudem Einkristalle mit einem $[(\text{HNMe}_3)_3\text{Cl}]^{2+}$ -Dikation isoliert.^[109] Tabelle 6.1 zeigt eine Übersicht über ausgewählte Strukturdaten verschiedener Salze des $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]^+$ -Kations sowie von ausgewählten Vergleichssubstanzen.

Für das $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]^+$ -Kation, gemäß des VSEPR-Konzepts eine Struktur des Typs EX_2 (E = Hauptgruppenelement mit zwei freien Elektronenpaaren; X = Ligand), erwartet man eine gewinkelte Struktur (analog zum $[\text{H}_2\text{Cl}]^+$ -Kation).^[168] Durch den sterischen Anspruch der Liganden ist zu erwarten, dass der $\text{N}(\text{H})\text{-Cl}(\text{H})\text{N}$ -Winkel im Vergleich zum $[\text{H}_2\text{Cl}]^+$ -Kation (93.5° berechnet auf BP86/QZ4P//BP86/TZ2P-Niveau)^[168] größer ist. Berechnungen auf PBE0/def2-SVP-Niveau ergeben für das $[(\text{Me}_3\text{NH})_2\text{Cl}]^+$ -Kation einen Winkel von 162.0° und somit eine deutliche Vergrößerung. Der Vergleich mit den $\text{N}(\text{H})\text{-Cl}(\text{H})\text{N}$ -Winkeln in den verschiedenen Salzen des $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]^+$ -Kations zeigt, dass sie kleiner sind als der Winkel in der berechneten Struktur und dass sie innerhalb der Festkörperstrukturen eine deutliche Abhängigkeit vom Anion zeigen. So steigt der $\text{N}(\text{H})\text{-Cl}(\text{H})\text{N}$ -Winkel im $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]^+$ -Kation von 94.9° für das $[\text{Cl}_2\text{H}]^-$ -Salz über $113.81(5)^\circ$ beim $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Salz hin zu $124.85(6)^\circ$ im $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Salz.

Die Ursache für die beschriebene Vergrößerung des Winkels wird bei einer genaueren Betrachtung der Koordinationssphären des Chloridanions erkennbar (Abbildung 6.8). So

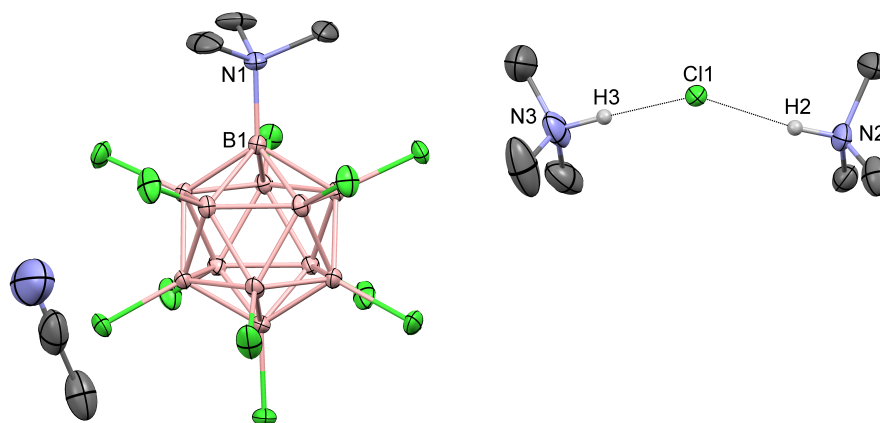


Abbildung 6.7: Asymmetrische Einheit von $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, die Fehlordnung der Me_3N -Gruppe im Anion wurde nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt, kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

existieren in allen drei Strukturen verschiedene schwache $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{C}$ -Kontakte die kürzer als die Summe des Ionenradius des Chloridanions und des van-der-Waals-Radius von Wasserstoff (287 - 312 pm)^[75] sind. Mit dem kleinen $[\text{Cl}_2\text{H}]^-$ als Gegenion, finden sich, neben den $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken zu zwei $[\text{HNMe}_3]^+$ -Kationen, weitere sechs Kontakte zwischen dem Chloridion und Wasserstoffatomen von Methylgruppen dreier $[\text{HNMe}_3]^+$ -Kationen (siehe Abbildung 6.8, links). Diese drei zusätzlichen Kationen in der Umgebung des Chloridanions verkleinern den $\text{N}(\text{H})-\text{Cl}-(\text{H})\text{N}$ -Winkel auf die beobachteten 94.9° und sorgen für eine Kettenbildung der $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]^+$ -Kationen über die ausgebildeten $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{C}$ -Kontakte.

Tabelle 6.1: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in $^\circ$) verschiedener Salze des $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]^+$ -Kations, des $[(\text{HNMe}_3)_3\text{Cl}]^{2+}$ -Kations, von $[\text{HNMe}_3]\text{Cl}$ sowie die berechneten Werte des $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]^+$ -Kations in der Gasphase.

	$d(\text{N}(\text{H}) \cdots \text{Cl})$ (in pm)	$d((\text{N})\text{H} \cdots \text{Cl})$ (in pm)	$\angle(\text{N}(\text{H})-\text{Cl}-\text{N}(\text{H}))$ (in $^\circ$)
$[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	305.6(4) ^a	205(3); 214(3)	124.85(6)
$[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Cl}_2\text{H}]$ ^[166]	307.5(6) ^a	210; 213	94.9
$[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ ^[167]	309.4(4) ^a	216(2); 220(3)	113.81(5)
$[(\text{HNMe}_3)_3\text{Cl}][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ^[109]	311.3 ^a	219.5 ^a	
$[\text{HNMe}_3]\text{Cl}$ ^[169]	300.5(5)	197.5(5)	
$[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]^{+b}$	296.1; 295.6	188.4; 193.9	162.0

^a Durchschnittswerte.

^b Auf PBE0/def2-SVP-Niveau berechnete Werte.

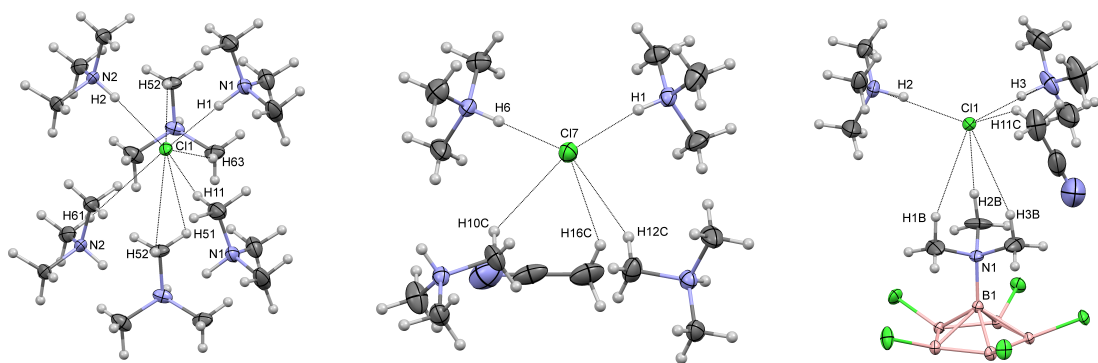


Abbildung 6.8: Koordinationssphäre des Chloridanions des $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]^+$ -Kations in $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Cl}_2\text{H}]$ (**Links**), $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**Mitte**) und $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**Rechts**). Eingezeichnet sind neben den N-H...Cl-Wasserstoffbrücken alle $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{C}$ -Kontakte kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (315 pm).^[75] Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Die Fehlordnung der Methylgruppen im $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion ist der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

Die deutlich größeren und schwächer koordinierenden Anionen $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ und $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ bilden weniger $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{C}$ -Kontakte aus. In $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ finden sich neben den beiden N-H...Cl-Wasserstoffbrücken drei $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{C}$ -Kontakte, je einer zu zwei weiteren $[\text{HNMe}_3]^+$ -Kationen und einer zu einem CH_3CN -Molekül. In der Kristallstruktur von $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ sind vier $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{C}$ -Kontakte zu finden. Drei der beobachteten $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{C}$ -Kontakte werden zu den drei Methylgruppen des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions ausgebildet und einer zu einem CH_3CN -Molekül.

Insgesamt lässt sich also eine Verkleinerung des N(H)-Cl-(H)N-Winkels bei der Zunahme der Anzahl von sperrigen $[\text{HNMe}_3]^+$ -Kationen mit $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{C}$ -Kontakten beobachten. Parallel zur Abnahme des N(H)-Cl-(H)N-Winkels findet eine leichte Verlängerung des N(H)...Cl-Abstandes statt, um die sterische Abstoßung innerhalb des $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]^+$ -Kations zu verkleinern (siehe Tabelle 6.1).

Im Vergleich mit dem $[(\text{HNMe}_3)_3]^{2+}$ -Dikation sind die N(H)...Cl-Abstände der $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]^+$ -Salze etwas kürzer (2-6 pm)^[109,166] aber um 5-9 pm länger als in festem $[\text{HNMe}]\text{Cl}$.^[169] Der N(H)...Cl-Abstandes nimmt also mit zunehmender Anzahl an N(H)...Cl-Wasserstoffbrücken zu. Im Vergleich zum berechneten N(H)...Cl-Abstand im $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]^+$ -Kation sind die experimentell gemessenen Werte sogar um 9 bis 14 pm kürzer.

Da das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion, außer schwachen $\text{Cl}^- \cdots \text{H-C}$ -Kontakten der drei Methylgruppen, keine Koordination zum Kation zeigt, ist die Struktur des Clusters ebenfalls unverzerrt. Seine strukturellen Eigenschaften werden im folgenden Abschnitt mit denen des Anions in der Struktur von $[\text{HNMe}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$ sowie mit berechneten Daten verglichen.

6.2.3 Vergleich der experimentell erhaltenen Strukturdaten mit berechneten Werten

Im folgenden Abschnitt werden die mittels Röntgenbeugung an Einkristallen gemessenen Strukturdaten der $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anionen in $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und in $[\text{HNMe}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$ mit den auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechneten Bindungslängen verglichen. Die experimentell bestimmten B-B und B-Cl-Abstände werden zudem denen der schwach koordinierenden Anionen $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ und $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ gegenüber gestellt. Die entsprechenden experimentell gemessenen und berechneten Bindungslängen dieser Anionen sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Die durchschnittlichen B-Cl und B-B Bindungslängen im $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion ($\varnothing(\text{B-Cl}) = 179.3 \text{ pm}$; $\varnothing(\text{B-B}) = 179.2 \text{ pm}$) sind etwas kürzer als im $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ ($\varnothing(\text{B-Cl}) = 177.0 \text{ pm}$, $\varnothing(\text{B-B}) = 178.7 \text{ pm}$)^[133] und im $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anion ($\varnothing(\text{B-Cl}) = 178.8 \text{ pm}$; $\varnothing(\text{B-B}) = 178.8 \text{ pm}$).^[90] Innerhalb des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions beobachtet man einen deutlichen Effekt der methylierten Ammonio-Gruppe auf die Struktur des Borclusters. So sind die B-Cl-Bindungen der Boratome B2-B6 um 0.3-0.8 pm länger als die im unteren Fünfring gelegenen. Auch die Bor-Bor-Abstände innerhalb eines Borfünfrings sind zwischen den Atomen B(2-6) bis zu 2 pm länger als zwischen den Atomen B(7-11). Zudem sind die Abstände des B1-Atoms zu den benachbarten Boratomen B(2-6) deutlich länger (3-4 pm) als die des antipodalen B12-Atoms zu dessen Nachbaratomen. Verursacht wird dies durch die sterische Abstoßung zwischen den Methylgruppen und den Chloratomen am oberen Fünfring. So sind in der Kristallstruktur von $[\text{HNMe}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$ die $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Abstände zwischen 255 und 286 pm lang und somit deutlich kleiner als die Summe der entsprechenden van-der-Waals-Radien (290 - 335 pm).^[75] Allerdings sind die Bor-Stickstoffabstände mit 160.1(2) pm (in $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$) beziehungsweise 160.3(3) pm (in $[\text{HNMe}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$) nahezu unverändert gegenüber der B-N-Bindungs-

länge im unchlorierten $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anion (159.9(1) pm in $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, siehe Abschnitt 5.3.1.2).

Die gemessenen Bindungslängen und ihre Trends sind für das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion in den Verbindungen $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $[\text{HNMe}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$, trotz der Ausbildung von schwachen C-H...Cl⁻-Kontakten in der Kristallstruktur von $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Die hier aufgeführten Bindungslängen können somit als Vergleichsdaten für die Bindungslängen in einem unkoordinierten $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion im Festkörper verwendet werden. Damit kann bei Salzen mit stärker koordinierenden Kationen der Einfluss der Koordination auf die Struktur des Anions beschrieben werden.

Tabelle 6.2: Experimentelle und berechnete (PBE0/def2-TZVPP-Niveau) Bindungslängen (in pm) für die Anionen $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$, $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ und $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$.

d (in pm)	$[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ exp. ^a exp. ^b (calc.)	$[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ exp. ^c (calc.)	$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ exp. ^d (calc.)
∅(N-C)	149.9; 150.2 (148.7)		
B1-N	160.1; 160.3 (161.5)		
∅(B1-B(2-6))	181.7; 181.6 (180.4)		
∅(B(2-6)-B(2-6))	179.3; 179.4 (179.0)	179.0 (178.3)	
∅(B(2-6)-B(7-11))	178.9; 178.9 (178.8)	177.7 (177.9)	178.5 (178.6)
∅(B(7-11)-B(7-11))	177.4; 177.8 (178.2)	179.7 (179.8)	
∅(B(7-11)-B12)	177.9; 178.2 (178.0)	179.3 (179.3)	
∅(B(2-6)-Cl)	179.3; 179.7 (179.8)	176.3 (177.0)	
∅(B(7-11)-Cl)	179.0; 178.9 (178.1)	177.6 (177.5)	178.8 (179.3)
B12-Cl	178.9; 179.1 (177.9)	177.1 (177.6)	

^a Experimentelle Röntgenstrukturdaten von $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

^b Experimentelle Röntgenstrukturdaten von $[\text{HNMe}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$.

^c Keine Mittelwerte. Experimentelle Röntgenstrukturdaten von $[\text{H}_9\text{C}_4\text{NC}_5\text{H}_5][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$.^[133]

^d Keine Mittelwerte. Experimentelle Röntgenstrukturdaten von $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot \text{SO}_2$.^[90]

Die Bindungslängen des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions wurden ebenfalls mit Hilfe von DFT-Rechnungen auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnet. Diese Methode zeigte in früheren Arbeiten mit den halogenierten *closo*-Dodecaboraten und 1-Carba-*closo*-dodecaboraten gute Übereinstimmungen zwischen den berechneten Bindungslängen und experimentellen Werten die mittels Röntgenbeugung an Einkristallen erhalten wurden.^[90,122] Tabelle 6.2 zeigt, dass auch für das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion eine sehr gute Übereinstimmung zwi-

schen gemessenen und berechneten Strukturparametern vorliegt. Dies zeigt, dass Rechnungen auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau eine geeignete Methode sind das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ zu beschreiben. Somit können auch andere Eigenschaften (z.B. Ionisierungsenergien oder Elektronenaffinitäten in der Gasphase) des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions ebenfalls auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnet werden und mit Daten aus früheren Arbeiten zu den halogenierten *closo*-Dodecaboraten und 1-Carba-*closo*-dodecaboraten verglichen werden.

6.3 Physikalische Eigenschaften von $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$

Für die Anwendung als schwach koordinierendes Anion sind die thermische Stabilität, die Basizität und die elektrochemische Stabilität des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions von Interesse. Die Bestimmung der thermischen Stabilität kann sehr einfach durch Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) und Thermogravimetrische Analyse (TGA) an einem Alkalimetallsalz des Anions untersucht werden. Für die Bestimmung der Basizität und der elektrochemischen Stabilität werden verschiedene Ammoniumsalze ($[\text{HNOct}_3]^+$ und $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$) verwendet. In den folgenden Abschnitten werden diese drei Eigenschaften des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions untersucht und mit denen von anderen, etablierten schwach koordinierenden Anionen verglichen.

Zudem wurde die Stabilität des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions unter nukleophilen Bedingungen durch ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in einer gesättigten Kaliumhydroxid-Lösung in d^6 -Dimethylsulfoxid untersucht. In den entsprechenden NMR-Spektren wurden auch nach einer Woche keinerlei Zersetzungsprodukte beobachtet. Das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion ist also auch unter stark basischen Bedingungen stabil.

6.3.1 Thermische Stabilität

Für die Untersuchung der thermischen Stabilität des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions wurde dessen Natriumsalz mittels Dynamische Differenzkalometrie (engl. Differential Scanning Calorimetry) (DSC) und TGA untersucht. Da $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ hygroskopisch ist wurden die Tiegel in der Glove-Box mit der Probensubstanz befüllt und vor der Messung

möglichst lange in einem Schnappdeckelglas unter Inertgas aufbewahrt. Die gemessenen DSC- und TGA-Kurven sind in Abbildung 6.9 gezeigt. Die TGA-Kurve zeigt, nach einem kurzen Anstieg, einen Masseverlust zwischen 100 und 200 °C um ca. 2.7 %. Die DSC-Kurve für diesen Prozess zeigt, dass es sich hierbei um einen lediglich minimal exothermen Vorgang handelt.

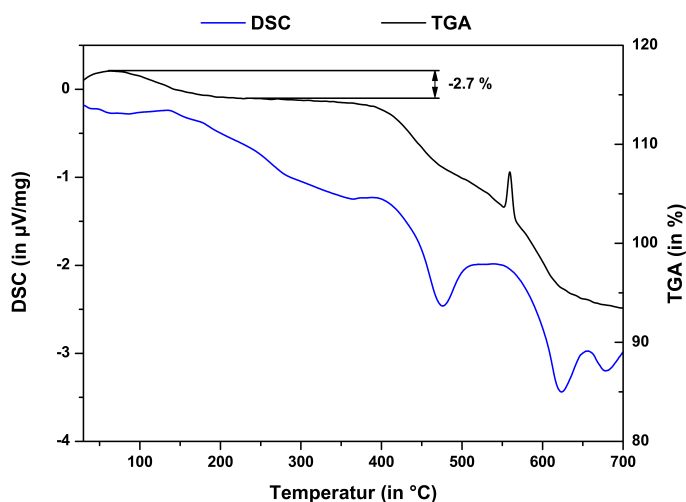


Abbildung 6.9: DSC- (schwarz) und TGA- (blau) Kurven von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$. Bei der Zunahme der Masse in der TGA-Kurve bei etwa 550 °C handelt es sich um ein Artefakt.

Bei einer molaren Masse von $601.6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ entspricht dies einer Abnahme um $16.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, also in etwa der molekularen Masse von Wasser. Dieses könnte vom hygroskopischen $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ zum Beispiel während des Wiegens des Tiegels aufgenommen worden sein. Eine weitere Möglichkeit ist, dass der Massenverlust von in der Probe enthaltener Salzsäure bzw. anderer flüchtiger, acider Verunreinigungen stammt, die beim Trocknen von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in SO_2 mit SOCl_2 entstanden sind. Diese Möglichkeit liegt insofern nahe, als dass eine wässrige Lösung des in der Probe verwendeten $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ einen sauren pH-Wert besitzt. Ausgeschlossen ist, dass es sich um einen Zersetzungsprozess des Anions, insbesondere der Trimethylammoniumgruppe handelt. Die komplette $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe besitzt eine molekulare Masse von $59.11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, d.h. beim Verlust von dieser wäre eine Massenabnahme um 9.8 % zu erwarten. Die Abspaltung eines Methanmoleküls ($M = 16.04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), unter Entstehung einer $\text{N}(\text{=CH}_2)(\text{CH}_3)$ -Gruppe, stimmt zwar mit dem beobachteten Massenverlust sehr gut überein. Dagegen spricht aber, dass die Trocknung von festem $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ bei 120 °C und einem Vakuum von 10^{-3} mbar durchgeführt werden kann und dass die anschließende NMR- und IR-spektroskopische Messungen keinerlei Hinweise für die Anwesenheit

einer N=C-Doppelbindung liefert. Dieser Zersetzungsprozess kann somit ebenfalls ausgeschlossen werden. Die beobachtete Abnahme der Masse wird daher entweder durch die Abgabe einer aciden Verunreinigung oder von absorbiertem Wasser verursacht.

Bei weiterem Erhitzen kommt es oberhalb von 350 °C zu einem stetigen Massenverlust der Probe durch die beginnende thermische Zersetzung des Anions. Das zugehörige DSC zeigt hier bei etwa 475 und 625 °C zwei endotherme Vorgänge, die aber nicht mit einem definierten Massenverlust einhergehen, es handelt sich daher vermutlich um Phasenübergänge oder Schmelzvorgänge. Da kein definierter Massenverlust beobachtet wird, kann auch keine Aussage über mögliche Zersetzungsprozesse und -produkte getroffen werden. Um die entstehenden Zersetzungsprodukte zu identifizieren, müsste das TGA-Gerät mit einem Massenspektrometer gekoppelt sein. Derartige Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Mit einer thermischen Stabilität bis etwa 350 °C, ist das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion weniger stabil als die vergleichbaren chlorierten 1-Carba-*closo*-dodecaborate und *closo*-Dodecaborate. So können Alkalimetallsalze von $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ bis über 400 °C erhitzt werden ohne dass eine Zersetzung beobachtet wird und Salze des $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anions zersetzen sich sogar erst über 600 °C.^[96,170,171] Das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ verfügt aber dennoch über eine hohe thermische Stabilität die für die Anwendung als schwach koordinierendes Anion ausreichend ist.

6.3.2 Synthese und Eigenschaften von $[\text{HNOct}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$

In den Jahren 2004 und 2006 wurden von Reed et al. die N-H-Valenzschwingungen von einer Serie von $[\text{HNOct}_3]^+$ -Salzen mit schwach koordinieren Anionen untersucht und gezeigt, dass die Stärke dieser Schwingung von der Wechselwirkung mit dem Anion abhängt.^[135,172] Die aus den entsprechenden Messungen erhaltenen Daten ermöglichen Aussagen über die Basizität der untersuchten Anionen sowie über die Acidität der korrespondierenden Säuren. Die von Reed et al. experimentell ermittelten $\nu_{\text{N-H}}$ -Werte zeigen, für die ausgewählten Beispiele, gute Übereinstimmungen mit berechneten und gemessenen Gasphasenaciditäten und bestätigen die generelle Eignung der Methode.^[135] Im Rahmen der Untersuchungen von Reed et al. zeigte sich aber auch die Einschränkung, dass Vergleiche der mit Hilfe der $\nu_{\text{N-H}}$ -Werte bestimmten Basizität nur innerhalb von Serien strukturell ähnlicher Anionen sinnvoll sind.^[135]

Für die $[1\text{-H-CB}_{11}\text{X}_{11}]^-$ - und $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ -Anionen (X = Halogen) ergibt sich als Trend,

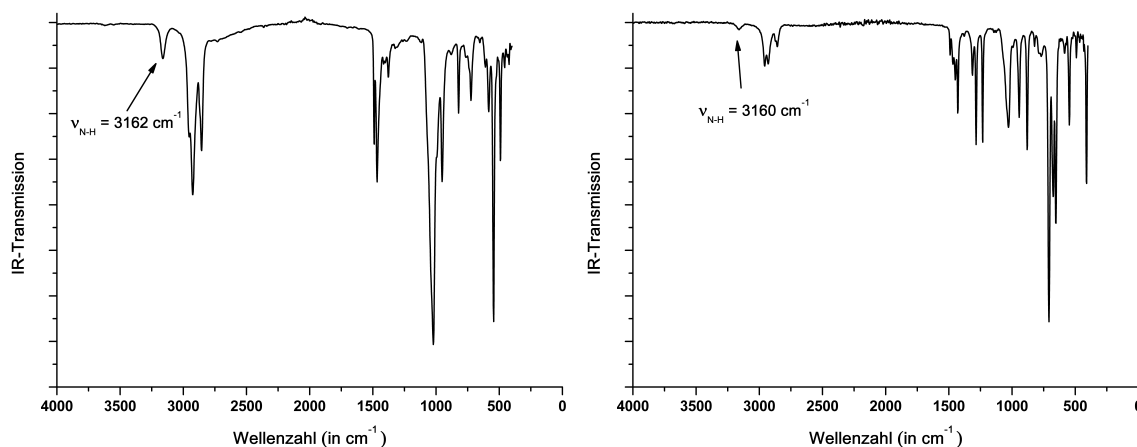


Abbildung 6.10: IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $[\text{HNOct}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in festem Zustand (**Links**) und in 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ -Lösung (**Rechts**). Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen.

dass der $\nu_{\text{N-H}}$ -Wert mit zunehmender Ordnungszahl der Halogensubstituenten sinkt, d.h. die Basizität des Anions steigt an. *Closo*-Dodecaboratanionen und 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen zeigen dabei für das jeweilige Halogen vergleichbare Basizitäten.

Wegen der strukturellen Ähnlichkeit des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions zu den perhalogenierten schwach koordinierenden *closo*-Dodecaboraten und Carboraten, für welche die $\nu_{\text{N-H}}$ -Werte bereits bekannt sind,^[99,135,173] kann mit Hilfe des $[\text{HNOct}_3]^+$ -Salzes die Basizität des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions abgeschätzt und mit diesen beiden Anionenklassen verglichen werden. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt vorgestellt.

6.3.2.1 Die Basizität des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions



$[\text{HNOct}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde gemäß Gleichung 6.2 aus einer sauren, wässrigen Lösung des Natriumsalzes hergestellt. Die detaillierte Darstellung von $[\text{HNOct}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ ist im experimentellen Teil der Arbeit in Abschnitt 9.3.10 beschrieben. Die Zusammensetzung des als farblosen und wachsartigen Feststoffs erhaltenen Salzes wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Alle Resonanzen in den entsprechenden ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren konnten dem Produkt zugeordnet werden.

Für die Messung der $\nu_{\text{N-H}}$ -Werte wurden von Reed et al. sowohl die festen Salze als auch ihre Lösungen in CCl_4 untersucht. Für Verbindungen mit schlechter Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff wurde von Reed et al. und von Knapp et al. 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel verwendet.^[135,173] Auch $[\text{HNOct}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ ist in CCl_4 schlecht löslich und die entsprechenden Lösungen zeigten keine ausreichende Intensität für die Beobachtung der N-H-Valenzschwingung. Zur Bestimmung der $\nu_{\text{N-H}}$ -Werte wurde daher der wachsartige Feststoff und dessen Lösung in 1,2-Dichlorethan mittels IR-Spektroskopie auf einer Diamant-ATR-Einheit untersucht. Die gemessenen IR-Spektren sind in Abbildung 6.10 gezeigt. Die aus den Spektren erhaltenen Werte für die N-H-Valenzschwingung sind zusammen mit Vergleichsdaten von Reed et al. und Knapp et al. in Tabelle 6.3 aufgeführt.

Tabelle 6.3: $\nu_{\text{N-H}}$ -Werte (in cm^{-1}) von $[\text{HNOct}_3]^+$ -Salzen der schwach koordinierenden Anionen $[\text{1-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^-$, $[\text{1-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$, $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ und $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ im Festkörper und in Lösung (entweder in 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ oder in CCl_4).

	$\nu_{\text{N-H}}$ (in cm^{-1})		
	fest	1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	CCl_4
$[\text{HNOct}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	3162	3160	
$[\text{HNOct}_3][\text{1-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^{[135]}$	3180		3163
$[\text{HNOct}_3][\text{1-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^{[135]}$	3165		3158
$[\text{HNOct}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{[173]}$	3167	3154	

Die N-H-Valenzschwingung von $[\text{HNOct}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ ist, im Rahmen der Messgenauigkeit (Auflösung: 4 cm^{-1}), im Festkörper und in Lösung gleich (Tabelle 6.3). Die Schwingung liegt im Festkörper bei 3162 cm^{-1} und in Lösung bei 3160 cm^{-1} und ist in der gleichen Größenordnung wie die N-H-Schwingungen für die $[\text{HNOct}_3]^+$ -Salze der schwach koordinierenden Anionen $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$, $[\text{1-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^-$ und $[\text{1-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ (vgl. Tabelle 6.3). Alle vier Anionen sollten somit eine vergleichbare Basizität besitzen und die entsprechenden korrespondierenden Säuren eine vergleichbare Acidität.

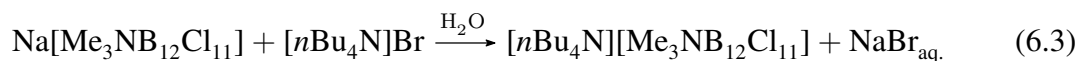
6.3.3 Synthese und Eigenschaften von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$

Aufgrund ihrer guten Löslichkeit, auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Tetrahydrofuran, und ihrer hohen elektrochemischen Stabilität (das Oxidationspotential von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ in SO_2 bei 203 K beträgt $4.9(1) \text{ V}$ gegen SCE)^[145] werden

$[\text{nBu}_4\text{N}]^+$ -Kationen in Leitsalzen für cyclovoltammetrische Untersuchungen eingesetzt. Die Anionen in diesen Salzen sind oftmals komplexe Fluoridanionen wie $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ oder $[\text{AsF}_6]^-$, die ebenfalls eine sehr hohe Redoxstabilität besitzen. Bei der *in situ* Erzeugung von hochreaktiven Verbindungen, z.B. elektrophile Kationen, sind diese Anionen unter Umständen nicht mehr stabil und gehen mit dem erzeugten Teilchen eine Reaktion ein. Dies führt dann zum Beispiel dazu, dass bei cyclovoltammetrischen Untersuchungen ein irreversibler Prozess beobachtet wird.

Um derartige Nebenreaktionen zu vermeiden, können die Anionen des Leitsalzes durch schwach koordinierende Anionen wie zum Beispiel $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ oder $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ ersetzt werden. Derartige Leitsalze sind bereits bei verschiedenen Untersuchungen eingesetzt worden (eine Übersicht hierzu findet sich in Referenz^[71]). Generell sollten auch andere schwach koordinierende Anionen mit ausreichend hoher Oxidationsstabilität für derartige Anwendungen geeignet sein. So zeigen die in dieser Arbeit in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnisse, dass zum Beispiel auch $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$ -Salze der halogenierten 1-Carba-*closo*-dodecaborate ein sehr großes elektrochemisches Fenster besitzen und sehr gut als Leitsalze geeignet sein sollten. Im folgenden Abschnitt werden nun die Ergebnisse zur Untersuchung der elektrochemischen Stabilität von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ vorgestellt.

6.3.3.1 Elektrochemische Stabilität von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$



$[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde gemäß Gleichung 6.3 aus wässriger Lösung dargestellt und als farbloser Feststoff isoliert. Das getrocknete Produkt wurde schwingungsspektroskopisch (IR und Raman) sowie mittels ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. In den Spektren wurden lediglich Signale beobachtet, die dem Produkt zuzuordnen sind. Alle spektroskopischen Daten sowie die experimentellen Details zur Darstellung der Verbindung sind im experimentellen Teil der Arbeit im Kapitel 9.3.9 aufgeführt.

Die Untersuchung der Redoxstabilität des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions wurde in Acetonitril und flüssigem Schwefeldioxid mittels Cyclo- und Square-Wave-Voltammetrie durchgeführt. Die theoretischen Hintergründe zu diesen Messverfahren sind im Kapitel 3 näher erläutert, experimentelle und technische Details finden sich im experimentellen Teil der Arbeit im Abschnitt 9.2.2.

6.3 Physikalische Eigenschaften von $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$

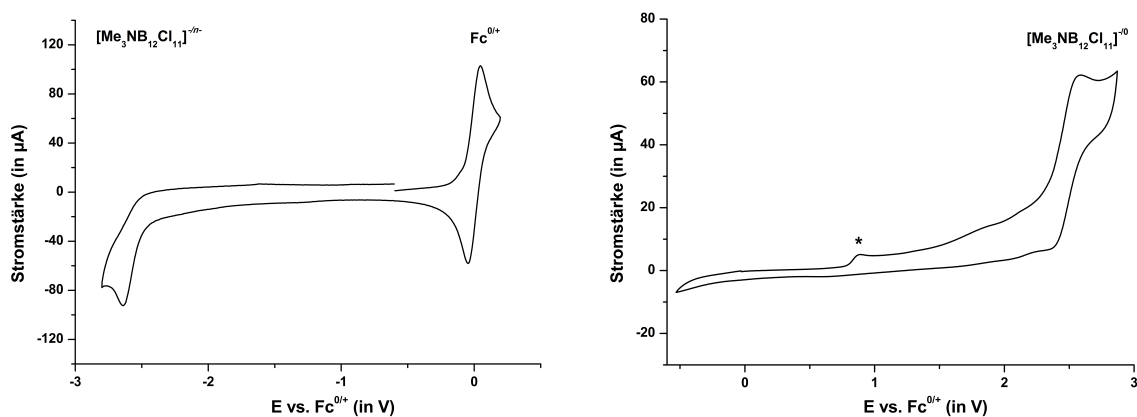


Abbildung 6.11: Cyclovoltammogramme ($S_v = 0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in Acetonitril (**Links**, 298 K, 0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ als Leitsalz, GC-Arbeits Elektrode, Ferrocen (0.1 M) als interner Standard) und in flüssigem SO_2 (**Rechts**, 243 K, 0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ als Leitsalz, Pt-Arbeits Elektrode). Das Sternchen (*) in der rechten Bildhälfte kennzeichnet den Oxidationspeak einer unbekannteren Verunreinigung im Leitsalz. Die Referenzierung in flüssigem SO_2 erfolgte mit Hilfe einer Ag-Quasireferenzelektrode (siehe Abschnitt 9.2.2.2).

Die cyclovoltammetrische Untersuchung der Reduktions- und Oxidationsstabilität von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde zunächst bei Raumtemperatur in Acetonitril mit 0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ als Leitsalz durchgeführt. Bei diesen Messungen konnte bei -2.64 V gegen $\text{Fc}^{0/+}$ eine irreversible Reduktion des Anions beobachtet werden (siehe Abbildung 6.11, Links). Die beobachtete Reduktionswelle zeigt keine Anzeichen für Reversibilität bei Erhöhung der Scangeschwindigkeiten auf bis zu $5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ oder bei Absenken der Mess-temperatur auf 273 K. Die cyclovoltammetrische Bestimmung des Oxidationspotentials von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in Acetonitril war nicht möglich, da innerhalb des elektrochemischen Fensters des Solvent-Elektrolyt-Systems kein eindeutiges Oxidationssignal beobachtet wurde. Die Messungen wurden daher in flüssigem SO_2 wiederholt.

Abbildung 6.11 zeigt in der rechten Bildhälfte ein in diesem System bei 243 K aufgenommenes Cyclovoltammogramm. Wie bei der Reduktion wird auch bei der elektrochemischen Oxidation im Cyclovoltammogramm ein elektrochemisch irreversibler Prozess beobachtet. Das anodische Oxidationspotential dieses Prozesses wurde auf 2.59 V gegen $\text{Fc}^{0/+}$ bestimmt.

Die Oxidationsstabilität des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions ist etwa ein halbes Volt höher als die des chlorierten *closo*-Dodecaboratanions.^[123] Dies gilt aber nur für die erste Oxidationsstufe zum Radikalanion $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{\cdot-}$. Das Oxidationspotential zum neutralen $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$

Tabelle 6.4: Gemessene elektrochemische Potentiale (CV) und berechnete Gasphasenionisierungsenergien und -elektronenaffinitäten (PBE0/def2-TZVPP-Niveau) von Salzen der schwach koordinierenden Anionen $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$, $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ und $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$.

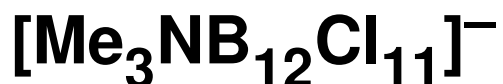
	$E_p^{a1}(\text{SO}_2)$	$E_p^{a2}(\text{SO}_2)$	$E_p^{c3}(\text{CH}_3\text{CN})$	IE	EA
	(in V, gegen $\text{Fc}^{0/+}$)			(in eV)	
$[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	2.59	-	-2.64	5.37	-
$[\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$	2.85	-	-2.59	5.91	-2.17
$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{[104,123]}$	2.11	2.67	-	2.37	-

ist bereits 0.1 V höher als jenes des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions. Noch stabiler gegenüber der anodischen Oxidation ist das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion, dessen Oxidationspotential liegt mit 2.85 V sogar um etwa 0.25 V höher.^[123] Der Trend der Oxidationsstabilität, $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^- > [\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^- > [\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ wird auch durch die auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechneten Gasphasenionisierungsenergien wiedergegeben.

Die Reduktionsstabilität des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions kann nur mit den halogenierten 1-Carba-*closo*-dodecaboraten verglichen werden, da für die halogenierten *closo*-Dodecaborate für die Reduktion keine experimentellen Daten vorhanden sind. Die elektrochemische Reduktion von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ findet bei -2.64 V gegen $\text{Fc}^{0/+}$ statt. Das perchlorierte $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion wird dagegen schon bei einem etwas positiveren Potential (-2.59 V gegen $\text{Fc}^{0/+}$) reduziert. Berechnete EAs konnten die Trends der gemessenen Reduktionspotentiale innerhalb der Serie der halogenierten Carborate korrekt wiedergegeben (siehe Abschnitt 4.2.2). Leider ist ein Vergleich der berechneten Elektronenaffinitäten der 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen mit der des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions nicht möglich, da bei den bisher erhaltenen Minimumsstrukturen immer ein Bruch der B-N-Bindung zu beobachten war. Die Berechnung eines intakten $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^{2-}$ -Anions in der Gasphase war bisher nicht möglich.

Anhand des gemessenen Oxidations- und Reduktionspotentials kann das elektrochemische Fenster von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ auf 5.23 V angegeben werden. Dieser Wert liegt zwischen den Stabilitätsbereichen von $[\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ bzw. $[\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (5.43 V bzw. 5.44 V) und $[\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Br}_{11}]$ (5.07 V). Wie die $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$ -Salze der halogenierten 1-Carba-*closo*-dodecaborate ist auch das $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ aufgrund seiner hohen elektrochemischen Stabilität als Leitsalz für cyclovoltammetrische Messungen geeignet.

7 Verbindungen des schwach koordinierenden Anions



In diesem Kapitel werden die Darstellung, die Charakterisierung und die Eigenschaften verschiedener Salze des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions mit reaktiven Kationen diskutiert. Die Kationen sind dabei so gewählt, dass sie geeignete Startmaterialien für die Synthese neuartiger kationischer Moleküle sind. Bei diesen Verbindungen ist ein zuverlässiger synthetischer Zugang ebenso wichtig wie die Stabilität des Anions in Gegenwart des reaktiven Kations.

7.1 Synthese und Eigenschaften von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$

Das Nitrosoniumkation $[\text{NO}]^+$ besitzt mit 9.2 eV eine sehr hohe Ionisierungsenergie in der Gasphase.^[174] Auch in Lösung wurde es mit Oxidationspotentialen von 1.00 V in CH_2Cl_2 bzw. 0.87 V in Acetonitril, jeweils gegen $\text{Fc}^{0/+}$, als starkes Oxidationsmittel eingestuft.^[142] In jüngster Zeit wurden daher für viele moderne schwach koordinierende Anionen $[\text{NO}]^+$ -Salze als Ausgangsverbindungen für die Synthese neuer reaktiver Kationen dargestellt. Beispiele hierfür sind die Verbindungen $[\text{NO}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$,^[90] $[\text{NO}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$,^[50] $[\text{NO}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ ^[175] oder $[\text{NO}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$.^[34] Für alle diese Verbindungen ist aber überraschenderweise nur wenig Folgechemie bekannt.^a

^a Mit kommerziell erhältlichen Nitrosoniumsalzen wie $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ oder $[\text{NO}][\text{SbF}_6]$ sind weitere Reaktionen publiziert, diese enthalten aber komplexe Fluoridanionen und keine modernen WCAs und werden daher im Rahmen dieses Kapitels nicht diskutiert.

So wurde ausgehend von $[\text{NO}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ durch Reaktion mit weißem Phosphor in Dichlormethan 2010 die erstmalige Isolierung des $[\text{P}_4\text{NO}]^+$ -Kations publiziert.^[49] Im Jahr 2012 folgte dann, ebenfalls ausgehend von $[\text{NO}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ mit weißem Phosphor in Dichlormethan, die Synthese des ersten homopolyatomaren Phosphorkations, des $[\text{P}_9]^+$.^[14] Auch ausgehend von $[\text{NO}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ wurde das $[\text{P}_4\text{NO}]^+$ -Kation bereits isoliert.^[50]

Reaktionen mit Übergangsmetallcarbonylen wurden für $[\text{NO}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ untersucht. Die Reaktion mit dem zweikernigen Carbonylkomplex $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ führt dabei zunächst nicht zur Bildung eines reinen kationischen Cobaltcarbonylkomplexes, stattdessen wurde die Bildung eines 1:1 Gemisches aus $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ und $[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{CO})_2]^+$ beobachtet.^[35]

Die Reaktionen mit elementarem Phosphor und mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zeigen sehr eindrucksvoll das Potential von Nitrosoniumsalzen als Oxidationsmittel für die Synthese neuer reaktiver Kationen. Sie sind aber gleichzeitig auch die einzigen Beispiele bei denen derartige Reaktionen mit modernen schwach koordinierenden Anionen veröffentlicht wurden. Um Oxidationen von Verbindungen mit dem $[\text{NO}]^+$ -Salz des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions zu ermöglichen, wurde die Verbindung $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellt. Die Synthese sowie die vollständige Charakterisierung der Verbindung wird in den folgenden Abschnitten diskutiert.

7.1.1 Synthese von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$



Das Nitrosoniumsalz des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions wurde durch eine Metathesereaktion ausgehend von $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ und $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in SO_2 dargestellt. Dabei wurde das nach mehreren Tagen Rühren ausfallende $\text{Na}[\text{BF}_4]$ durch Filtration von dem in Lösung verbleibenden Nitrosoniumsalz abgetrennt (für experimentelle Details siehe Abschnitt 9.3.13). Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt dann als roter Feststoff in einer guten Ausbeute (87 %) erhalten. Auf analoge Weise wurden bereits die Verbindungen $[\text{NO}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ und $[\text{NO}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ dargestellt.^[50,90] Alternative Darstellungsmöglichkeiten für das Nitrosoniumsalz ausgehend von einer Mischung aus gasförmigem NO und NO_2 und dem festen Lithiumsalz des Anions oder ausgehend von NO_2 und dem festen Guanidiniumsalz des Anions wurden aufgrund ihrer aufwendigeren Umsetzung nicht untersucht.^[34,175]

7.1.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$

7.1.2.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde in CD_2Cl_2 und in flüssigem SO_2 durchgeführt. Die Löslichkeit des Nitrosoniumsalzes in deuteriertem Dichlormethan war allerdings so gering, dass im ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum nur sehr schwache Signale beobachtet wurden. In flüssigem SO_2 besitzt $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ aber eine sehr gute Löslichkeit, die zugehörigen ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren sind in Abbildung 7.1 abgebildet.

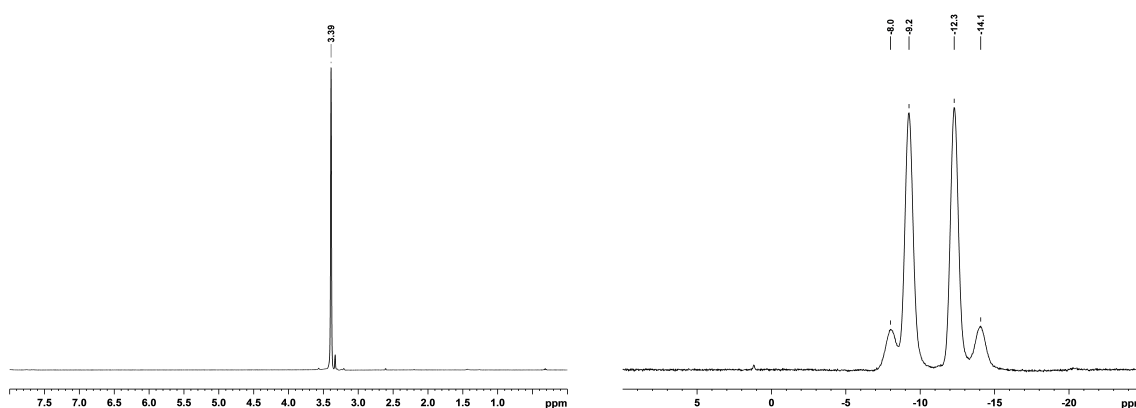


Abbildung 7.1: ^1H -NMR-Spektrum (400.13 MHz, links) und ^{11}B -NMR-Spektrum (128.39 MHz, rechts) von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in SO_2 (298 K, unreferenziert).

Im ^1H -NMR-Spektrum wird lediglich ein Singulett für die Protonenresonanz der drei Methylgruppen beobachtet. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ zeigt, wie das Natriumsalz, ein Intensitätsmuster von 1:5:5:1, d.h. es liegt in Lösung ein unkoordiniertes $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion vor. Zudem ist im ^{11}B -NMR-Spektrum kein Signal für das $[\text{BF}_4]^-$ -Anion zu beobachten, das heißt dieses wurde während des Filtrationsvorgangs vollständig abgetrennt. Das ^1H - und das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigen auch, dass das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion in dem schwach koordinierenden Lösungsmittel SO_2 gegenüber dem starken Oxidationsmittel $[\text{NO}]^+$ stabil ist.

7.1.2.2 Schwingungsspektroskopie

Aufgrund der intensiven und charakteristischen Schwingung des Nitrosoniumions im Raman-Spektrum ist für Nitrosoniumsalze die schwingungsspektroskopische Charakterisierung die wichtigste Methode. Die Schwingungsspektren des roten Feststoffs zeigen die

NO-Streckschwingung bei 2231 cm^{-1} (Raman) und 2213 cm^{-1} (IR, siehe jeweils Abbildung 7.2). Neben der ν_{NO} -Schwingung sind im Raman- und im IR-Spektrum lediglich die schon in Abschnitt 6.1.2 beschriebenen Schwingungsbanden des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions zu beobachten.

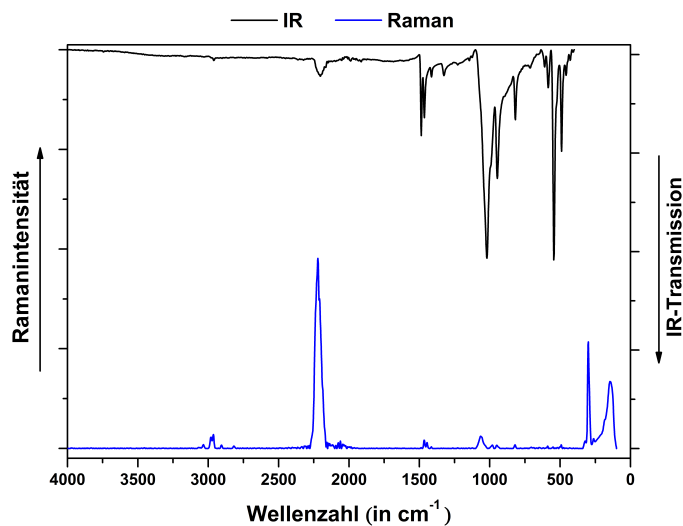


Abbildung 7.2: IR- (Diamant ATR, schwarz) und Raman- (100 mW, 1000 scans, blau) Spektren von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$.

Die beobachteten Schwingungsfrequenzen der ν_{NO} -Schwingung in $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ sind in guter Übereinstimmung mit den in früheren Arbeiten erhaltenen Daten für $[\text{NO}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ (Raman: 2220 cm^{-1} ; IR: 2214 cm^{-1})^[90] und $[\text{NO}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (Raman: 2238 cm^{-1} ; IR: 2213 cm^{-1}).^[50] Obwohl die NO-Streckschwingung für diese drei Anionen in einer vergleichbaren Größenordnung liegt, ist sie insgesamt stark vom Anion abhängig und ist für fluorierte Anionen größer als für die entsprechenden chlorierten Anionen. So unterscheiden sich die IR-Schwingungen des Nitrosoniumsalzes von $[\text{SbF}_6]^-$ (2385 cm^{-1}) und $[\text{SbCl}_6]^-$ (2189 cm^{-1})^[176] um knapp 200 Wellenzahlen und auch für die perhalogenierten 1-Carba-*closo*-dodecaborate ($[\text{NO}][1\text{-Et-CB}_{11}\text{F}_{11}]$: IR: 2330 cm^{-1} ; Raman: 2327 cm^{-1} ; $[\text{NO}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$: IR: 2224 cm^{-1} ; Raman: 2238 cm^{-1})^[50,177] ist der Unterschied mit über 100 Wellenzahlen sehr groß. Die Ursache für die große Differenz der ν_{NO} -Schwingung liegt in der unterschiedlichen Polarisierbarkeit der Halogensubstituenten der Anionen.^[176]

7.1.3 Kristallstruktur von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{SO}_2$

Rötlich-braune Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{SO}_2$ wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels SO_2 aus einer gesättigten Lösung von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pc und die asymmetrische Einheit enthält vier Formeleinheiten (siehe Abbildung 7.3).

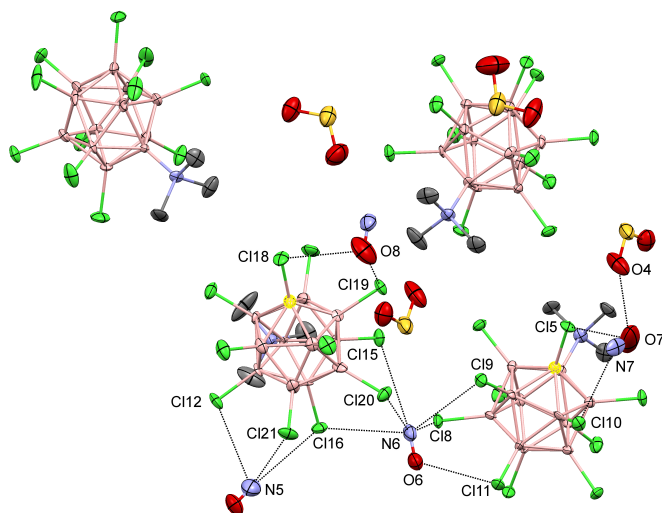


Abbildung 7.3: Asymmetrische Einheit von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{SO}_2$. Eingezeichnet sind die Anion-Kation-Kontakte und Kation-Lösungsmittel-Kontakte, die kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien sind. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet, thermische Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet.

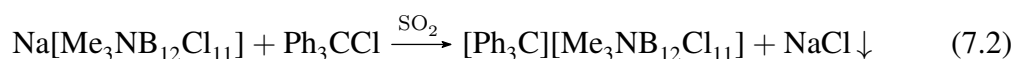
Zwischen den vier $[\text{NO}]^+$ -Kationen der Struktur und zwei Anionen bilden sich insgesamt neun $\text{Cl} \cdots \text{N}$ -Kontakte (282–344 pm) und vier $\text{Cl} \cdots \text{O}$ -Kontakte (294–321 pm), die kürzer als die Summe der entsprechenden van-der-Waals-Radien ($\text{O} \cdots \text{Cl}$: 340 pm; $\text{N} \cdots \text{Cl}$: 345 pm)^[75] sind. Die kürzesten Abstände finden sich zwischen den Atomen Cl18 und N6 (281.2(7) pm) für die $\text{Cl} \cdots \text{N}$ -Kontakte und zwischen den Atomen Cl19 und O8 (2.94(1) pm) für die $\text{Cl} \cdots \text{O}$ -Kontakte. Die kürzesten Kontakte zwischen dem Anion und dem Kation liegen in der gleichen Größenordnung wie in der Kristallstruktur von $[\text{NO}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{SO}_2$. Desweiteren ist noch ein $\text{O} \cdots \text{O}$ -Kontakt zwischen dem Sauerstoffatom O7 eines Nitrosoniumkations und dem Atom O4 eines SO_2 -Moleküls vorhanden (258(1) pm), der deutlich kürzer ist als die Summe der van-der-Waals-Radien (300 pm).

Ein derartiger Kontakt wurde ebenfalls in der Struktur von $[\text{NO}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{SO}_2$ gefunden.^[50]

7.2 Synthese und Eigenschaften von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$

Salze des Triphenylcarbeniumkations (zum Beispiel $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{ClO}_4]$)^[178] sind bereits seit Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt und bereits 1965 wurde das Kation erstmals kristallographisch charakterisiert.^[179] Aus dem entsprechenden Triphenylmethanchlorid oder -bromid kann $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ durch Halogenidabstraktion dargestellt werden. Aufgrund der hohen C-H- bzw. C-C-Bindungsenergien (411 bzw. $346 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[75] eignet sich das $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Kation zur Hydrid- bzw. Methidabstraktion von Verbindungen deren Element-Wasserstoff- bzw. Element-Kohlenstoff-Bindungen schwächer sind. Beispiele aus unserer Arbeitsgruppe hierfür sind die Darstellungen von Trialkylsilylium-Kationen $[\text{R}_3\text{Si}]^+$ bzw. des Dimethylaluminiumkations, bei denen durch Umsetzung von R_3SiH bzw. Me_2AlH mit dem $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Kation die schwächere Si-H- bzw. Al-C-Bindung (318 bzw. $255 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[75] gespalten wurde.^[100,105] Zu beachten ist, dass die Synthese von Diethylaluminium-Kationen $[\text{Et}_2\text{Al}]^+$ ausgehend von Et_2AlH über eine β -Hydridabstraktion verläuft und das Entstehen des gasförmigen Nebenproduktes (Ethan) für die nötige Triebkraft der Reaktion sorgt.^[48,100]

7.2.1 Synthese von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$



Die Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ erfolgte entsprechend Gleichung 7.2 über eine Silbersalz-freie Synthese ausgehend von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ und Ph_3CCl in flüssigem SO_2 , eine detaillierte Beschreibung der Reaktionsdurchführung findet sich in Abschnitt 9.3.11. Die Reaktion ist bereits nach einer Stunde beendet und nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein gelber Rückstand. Aus diesem wird das Produkt mit Dichlormethan oder 1,2-Dichlorethan extrahiert und das unlösliche Natriumchlorid kann abfiltriert werden. Generell besitzt $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ eine gute Löslichkeit in beiden Lösungsmitteln und beide sind für die Extraktion geeignet. Es wurde aber in früheren Arbeiten gezeigt,

dass 1,2-Dichlorethan an das $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Kation koordiniert und durch zusätzliches Waschen mit SO_2 entfernt werden kann.^[90] Bei der Verwendung von CH_2Cl_2 zur Extraktion kann das Lösungsmittel bereits bei leicht erhöhten Temperaturen im Vakuum vollständig entfernt werden (die Abwesenheit von Dichlormethan im isolierten Produkt wurde durch ein ^1H -NMR-Experiment in SO_2 bestätigt). Das Produkt wurde auf diese Weise als gelb-oranger Feststoff in guten Ausbeuten (85 %) isoliert.

7.2.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$

7.2.2.1 NMR-Spektroskopie

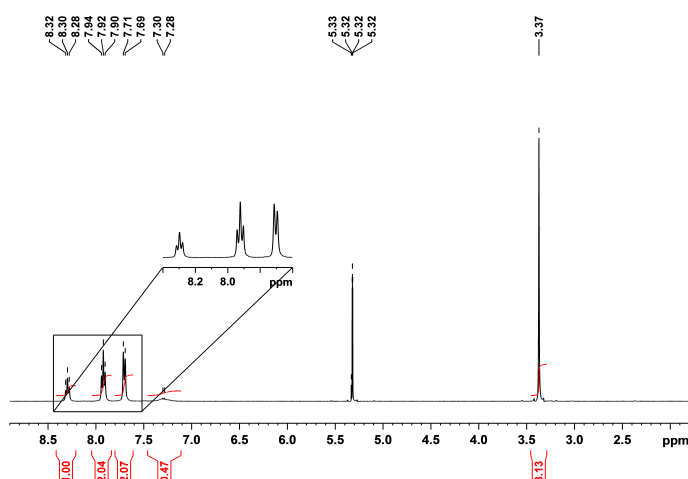


Abbildung 7.4: ^1H -NMR-Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_2Cl_2 .

Das in Abbildung 7.4 abgebildete ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ zeigt im aromatischen Bereich bei $\delta = 8.30$, 7.92 und 7.70 drei Protonenresonanzen mit einem relativen Intensitätsverhältnis von 1:2:2, die den Wasserstoffatomen des $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Kation zuzuordnen sind. Die beobachteten chemischen Verschiebungen sind gegenüber den ^1H -NMR-Signalen von Ph_3CCl zu tieferem Feld verschoben. Das Protonensignal des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions wurde erwartungsgemäß in höherem Feld bei 3.37 ppm beobachtet. Die Integration zeigt, dass das Verhältnis zwischen Anionen- und Kationenresonanzen bei 3:5 liegt, wie es für ein Salz mit der Zusammensetzung $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ zu erwarten ist. Das zusätzlich zu beobachtende ^1H -NMR-Signal bei $\delta = 7.29$ muss daher von

einem neutralen Nebenprodukt stammen. Anhand der chemischen Verschiebung können die Signale dem unumgesetzten Ph_3CCl zugeordnet werden.^[180]

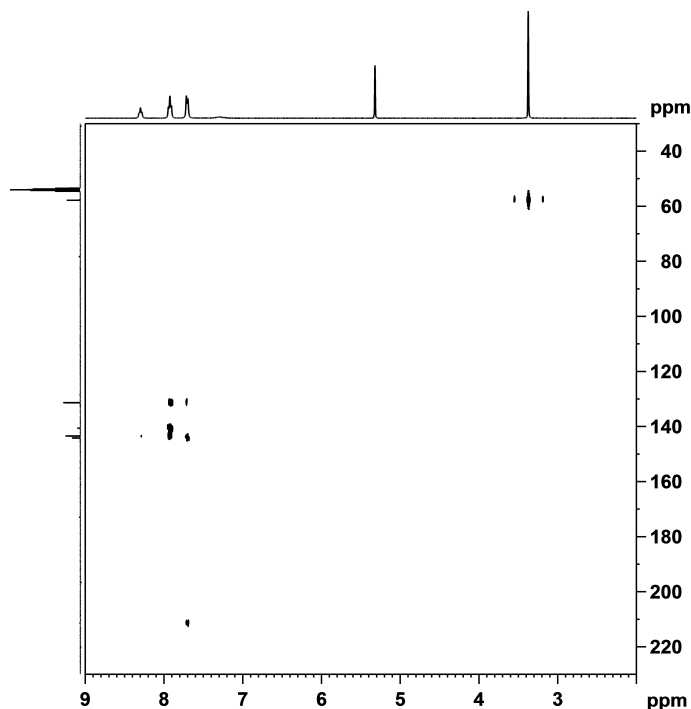


Abbildung 7.5: ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Korrelation (400.13 MHz, HMBC, optimiert auf $J_{\text{CH}} = 10$ Hz) von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_2Cl_2 bei 298 K.

Die ^{13}C -Verschiebungen von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_2Cl_2 wurden mittels ^1H , ^{13}C -NMR-Korrelationsexperimenten bestimmt. Da die *ipso*-Kohlenstoffatome in den aromatischen Ringen und das zentrale, kationische Kohlenstoffatom keine direkte Bindung zu einem Wasserstoffatom besitzen, wurde ein ^1H , ^{13}C -Heteronuclear Multiple Bond Correlation (HMBC)-Experiment durchgeführt, bei welchem 2J - und 3J -Kopplungen als Crosspeaks visualisiert werden. Das entsprechende Experiment ist in Abbildung 7.5 gezeigt.

Von Hochfeld nach Tieffeld wird dabei zunächst bei einer ^{13}C -Verschiebung von 57.8 ppm die ^{13}C -Resonanz des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions beobachtet. Die vier Resonanzen für die aromatischen Kohlenstoffatome des $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Kations folgen dann bei $\delta = 131.3$ (*meta*-C), 140.7 (*ipso*-C), 143.5 (*ortho*-C) und 144.2 (*para*-C). Bei tiefstem Feld (211.4 ppm) findet sich, die ^{13}C -Resonanz des zentralen, kationischen Kohlenstoffatoms. Die chemischen Verschiebungen der Protonen- und Kohlenstoffkerne in $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ sind in guter Übereinstimmung mit den Daten von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Salzen anderer schwach koordinierender Anionen wie z.B. $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ oder $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$.^[90,181]

7.2.2.2 Schwingungsspektroskopie

Das IR- und das Ramanspektrum von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ sind in Abbildung 7.6 gezeigt. Im Rahmen früherer Arbeiten in dieser Arbeitsgruppe wurden die Schwingungen des $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Kations mit Hilfe des hochsymmetrischen $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anions detailliert zugeordnet.^[165] Charakteristische Banden, die auch in den Schwingungsspektren von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ beobachtet wurden, sind die H-C-Valenzschwingungen der aromatischen Ringe des $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Kations (IR: 3059 cm^{-1} ; Raman: 3051 und 3067 cm^{-1}) sowie die sehr intensiven C-C-Valenzschwingungen (IR: 1578 cm^{-1} ; Raman: 1583 cm^{-1}), die ebenfalls von den aromatischen Ringen des Kations verursacht werden.

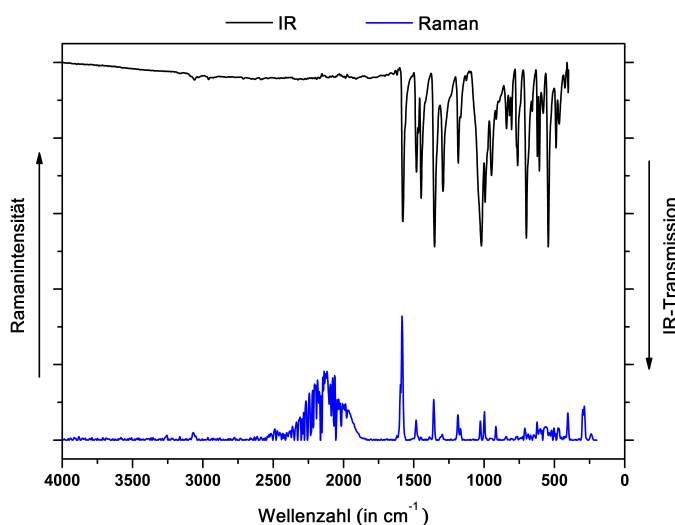


Abbildung 7.6: IR- (Diamant ATR, schwarz) und Raman- (100 mW, 1000 Scans, blau) Spektrum von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$.

7.2.3 Kristallstruktur von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Einkristalle von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ zur röntgenografischen Strukturuntersuchung wurden durch Kühlen einer gesättigten Dichlormethanolösung auf -26 °C erhalten. Die Verbindung $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ kristallisiert mit zwei Lösungsmittelmolekülen pro Formeleinheit in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Chloratom Cl4 des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ besitzt den kürzesten Abstand ($388.2(7)\text{ pm}$) zum zentralen, kationischen Kohlenstoffatom C1 von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ (siehe Abbildung 7.7). Dieser Abstand ist aber etwa 30 pm länger als die Summe der van-der-Waals-Radien ($335 - 360\text{ pm}$)^[75]. Da das $[\text{Ph}_3\text{C}]$ -Kation in

der Kristallstruktur auch keine signifikanten Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen zeigt, liegt ein freies Triphenylcarbeniumkation vor. Dies wird bestätigt durch die Summe der C-C1-C-Winkel, welche mit $360.0(4)^\circ$ dem erwarteten Wert für ein unkoordiniertes $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Kation entspricht. Das Vorliegen von freien Tritylkationen in Kristallstrukturen mit großen schwach koordinierenden Anionen ist nicht ungewöhnlich und wurde bereits für verschiedene WCAs (zum Beispiel $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$, $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{F}_{11}]^-$ oder $[\text{1-H-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$)^[90,114,134] berichtet.

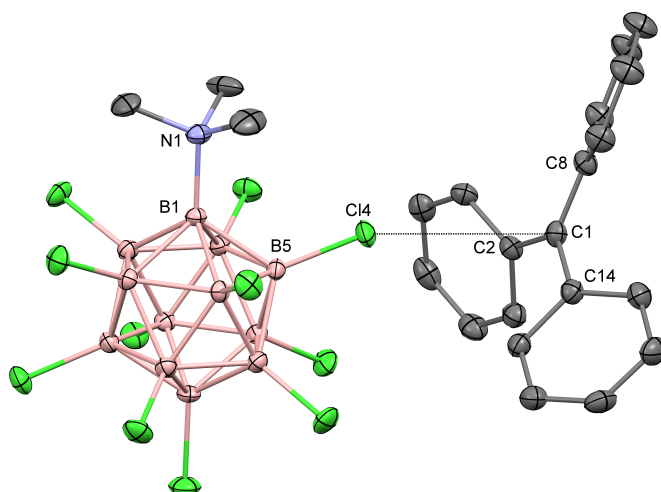


Abbildung 7.7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit gezeigt, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

7.3 Synthese und Eigenschaften von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$

Die Stabilisierung und Charakterisierung donorfreier Silyliumkationen im Festkörper war, wegen ihrer hohen Elektrophilie, lange Zeit nicht möglich. Durch die Verwendung der schwach koordinierenden 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen gelang Reed et al. mit der Verbindung $[\text{Mes}_3\text{Si}][\text{1-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]$ (Mes = Mesitylen; 2,4,6-Trimethylphenyl) erstmals die Isolierung und die röntgenografische Charakterisierung einer derartigen Verbindung im Festkörper.^[47] Hierbei verhindert die sterisch anspruchsvolle Mesitylengruppe die Koordination des Silyliumkations an Lösungsmittelmoleküle oder an das Anion.

7.3 Synthese und Eigenschaften von $[(Et_3Si)_2H][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$

Bei der Verwendung von sterisch weniger anspruchsvollen Resten (Me, Et, *i*Pr) koordiniert das entsprechende $[R_3Si]^+$ -Kation entweder an das Anion (z.B. in $(Et_3Si)_2(B_{12}Cl_{12})$ oder $Me_3Si(1-H-CB_{11}F_{11})$)^[99,105,132], an das Lösungsmittel (z.B. in $[iPr_3SiODCB][1-H-CB_{11}Cl_{11}]$ (ODCB = *ortho*-Dichlorbenzol) oder $[iPr_3SiOS(H)OSi*i*Pr_3]_2[B_{12}Cl_{12}]$)^[105,182] oder an das im Überschuss vorliegende neutrale Silan (z.B. in $[(Et_3Si)_2H][B(C_6F_5)_4]$ oder $[(Me_3Si)_2H][1-H-CB_{11}Cl_{11}]$ oder $[(Me_3Si)_2X][B(C_6F_5)_4]$ (X = Halogen)).^[31,182,183]

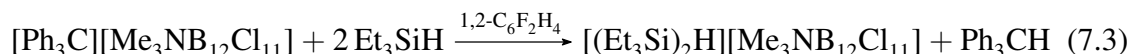
Trotz der Koordination der Silyliumionen an Anion, Lösungsmittel oder überschüssiges Silan zeigen diese Verbindungen eine sehr hohe Reaktivität. So eignen sich $[R_3Si]^+$ -Salze zur (katalytischen) Hydrodefluorierung von aromatischen und aliphatischen Fluorkohlenwasserstoffen.^[57,58,59,60] Daneben stellen die $[R_3Si]^+$ - und $[(R_3Si)_2H]^+$ -Salze von schwach koordinierenden Anionen, insbesondere von halogenierten 1-Carbo-*closo*-dodecaboraten und *closo*-Dodecaboraten, wichtige Ausgangsverbindungen für die Darstellung anderer reaktiver Kationen dar.

So lässt sich mittels Halogenidabstraktion aus dem Vaska-Komplex $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ in aromatischen Lösungsmitteln der kationische Komplex $[Ir(CO)(PPh_3)_2Ar]^+$ (Ar = C_6H_6 , C_6H_5Cl) als Carboratsalz isolieren und strukturell charakterisieren.^[51] Das dabei entstehende Chlorsilan kann auf Grund seiner Flüchtigkeit einfach im Vakuum entfernt werden. Durch die Reaktionen von Chlorwasserstoff mit $[R_3Si]^+$ - oder $[(R_3Si)_2H]^+$ -Salzen (R = Alkyl) sind die festen Supersäuren der Carborate ($H(1-H-CB_{11}X_{11})$; X = F, Cl, Br) oder der *closo*-Dodecaboratanionen ($H_2(B_{12}X_{12})$; X = Cl, Br) zugänglich.^[99,102,132] Hierbei findet formal auch eine Halogenidabstraktion statt, das entstehende Chlorsilan zersetzt sich dann unter den Reaktionsbedingungen zu $SiCl_4$ und dem Alkan.

Weiterhin ist die Silylierung von neutralen Molekülen möglich. So lassen sich zum Beispiel ausgehend von $[R_3Si][1-H-CB_{11}X_5Y_6]$ (R = Me, Et; X = H, Me; Y = Cl, Br) Phosphazene zu $[R_3Si(N_3P_3Cl_6)]^+$ -Kationen *N*-silylieren.^[184]

Die Vielzahl der möglichen Folgereaktionen zeigt die Wichtigkeit von $[R_3Si]^+$ - bzw. $[(R_3Si)_2H]^+$ -Salzen schwach koordinierender Anionen. Um zu zeigen, dass das $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion ebenfalls in der Lage ist diese Kationen zu stabilisieren und dass es in Anwesenheit dieser Kationen stabil ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Verbindung $[(Et_3Si)_2H][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ dargestellt. In den folgenden Abschnitten werden die Darstellung sowie die spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften von $[(Et_3Si)_2H][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ beschrieben und diskutiert.

7.3.1 Synthese von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$



Allgemein erfolgt die Darstellung von $[\text{R}_3\text{Si}]^+$ - bzw. $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$ ausgehend von dem entsprechenden Silan R_3SiH und dem $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Salz des schwach koordinierenden Anions in einem aromatischen Lösungsmittel (z.B. Benzol, Toluol, 1,2-Difluorbenzol). Für die Darstellung von $[\text{R}_3\text{Si}]^+$ -Salzen wird das Silan in einem leichten Überschuss eingesetzt. Die $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$ -Salze lassen sich durch einen größeren Überschuss des neutralen Silans erhalten.^[99]

Die Darstellung von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ erfolgte durch Zugabe eines Überschusses (ca. 5 Äquivalente) Triethylsilan zu einer Suspension von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in einem aromatischen Lösungsmittel. Als Lösungsmittel wurden hierbei Benzol und 1,2-Difluorbenzol verwendet. In beiden Fällen wurden nach der Aufarbeitung farblose bis beige Feststoffe isoliert, die anschließend mittels NMR- und Schwingungsspektroskopie untersucht wurden (siehe Abschnitt 7.3.2). Zudem wurden aus gesättigten 1,2-Difluorbenzollösungen mittels Gasphasendiffusion von *n*-Pentan verschiedene Einkristalle für die röntgenografische Strukturuntersuchung erhalten. Die Strukturen enthielten dabei sowohl das an das Anion koordinierte $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ -Kation als auch das freie $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$ -Kation als Strukturmotiv (siehe Abschnitt 7.3.3).

7.3.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$

7.3.2.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden in deuteriertem Benzol durchgeführt. Bereits das erste aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 7.8, etwa sechs Stunden nach dem Abfüllen der Probe gemessen) zeigt eine Vielzahl von Signalen im Bereich von 0 bis 1 ppm, in welchem die Resonanzen der Ethylgruppen des Silylkations erwartet werden. Neben mehreren wenig intensiven Resonanzen finden sich als Hauptsignale ein Quartett bei $\delta = 0.51$, ein Triplet $\delta = 0.54$, ein Multiplett bei $\delta = 0.63$ sowie ein weiteres Quartett und ein weiteres Triplet bei $\delta = 0.86$ und 0.95 . Zudem ist das ^1H -NMR-Signal des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions bei 2.58 ppm zu beobachten.

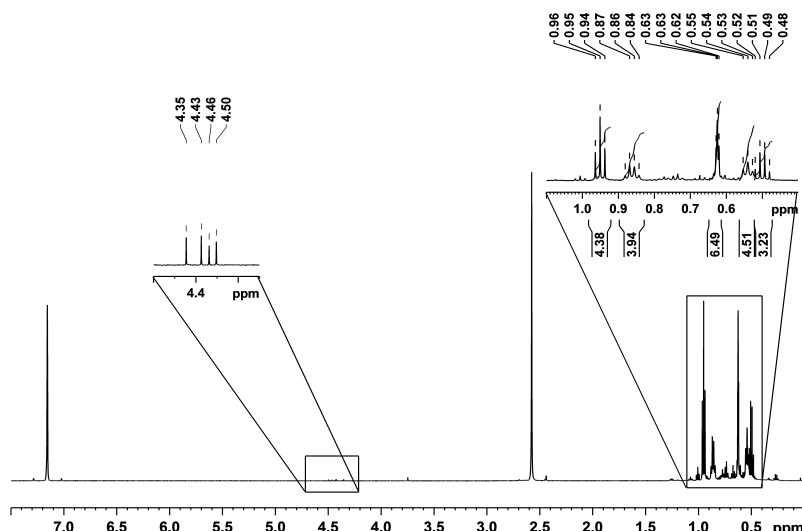


Abbildung 7.8: 1H -NMR-Spektrum (600.13 MHz, 298 K, nach sechs Stunden) von $[(Et_3Si)_2H][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ in C_6D_6 .

Zur genauen Zuordnung der fünf Hauptsignale zwischen 0 und 1 ppm wurden von der Probe verschiedene korrelierte Spektren gemessen. In Abbildung 7.9 ist zunächst das 1H - 1H -COSY-Spektrum gezeigt. In diesem lassen sich Crosspeaks zwischen dem Quartett bei 0.51 ppm und dem Tripletts bei 0.95 ppm sowie zwischen dem Tripletts bei $\delta = 0.54$ und dem Quartett bei $\delta = 0.86$ beobachten. Die korrelierenden Protonenresonanzen gehören also jeweils zum gleichen Molekül. Das Aufspaltungsmuster und die chemische Verschiebung legen nahe, dass es sich um Ethylgruppen an einem Siliziumatom handelt. Crosspeaks für die Protonenresonanz bei $\delta = 0.63$ sind bei diesem Experiment nicht zu beobachten.

In dem in Abbildung 7.10 gezeigten 1H , ^{13}C -Korrelationsexperiment sind Crosspeaks von den oben diskutierten fünf Signalen des Protonenspektrums zu sechs verschiedenen ^{13}C -Resonanzen zu beobachten. Diese unterstützen die oben genannte Zuordnung für die beiden Tripletts und die beiden Quartetts. Zudem stammt das Multiplett bei 0.63 ppm ebenfalls von einem, vermutlich an ein Siliziumatom gebundenen, Kohlenwasserstoff, da auch für dieses zwei Crosspeaks in der 1H , ^{13}C -Korrelation beobachtet werden.

Um zu bestätigen, dass die fünf Protonenresonanzen tatsächlich von siliziumhaltigen Molekülen stammen, wurde ein 1H , ^{29}Si -Korrelationsexperiment gemessen. Das in Abbildung 7.11 gezeigte Spektrum lässt für alle fünf Signale Crosspeaks erkennen. So korrelieren das Quartett und das Tripletts, die im 1H -NMR-Spektrum bei 0.51 ppm und bei 0.95 ppm beobachtet wurden, mit einer ^{29}Si -Resonanz bei $\delta = 7.5$. Aus der ^{29}Si -

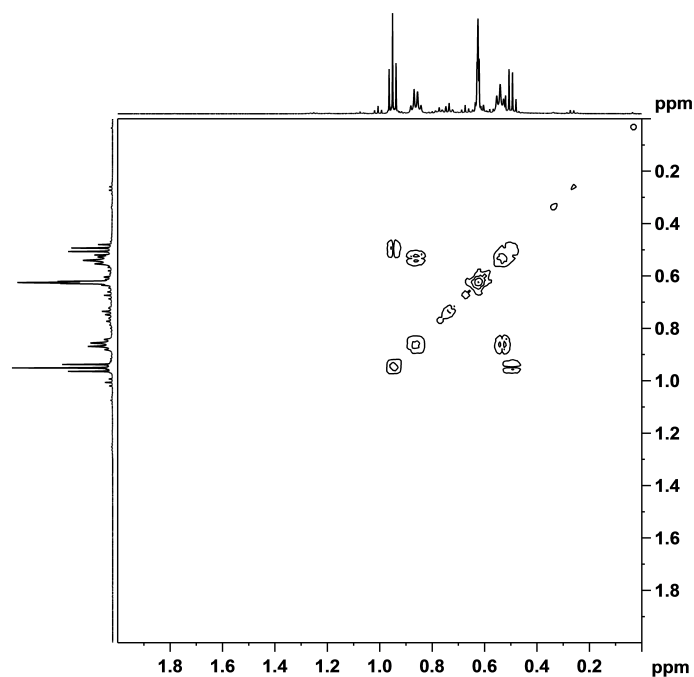


Abbildung 7.9: ^1H - ^1H -COSY-Spektrum (600.13 MHz, 298 K, nach sechs Stunden) von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in C_6D_6 .

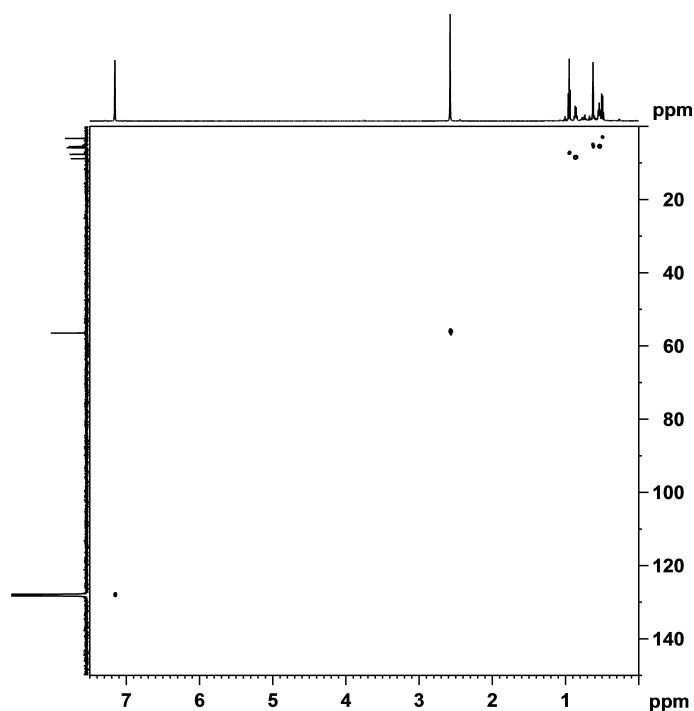


Abbildung 7.10: ^1H , ^{13}C -Korrelation (600.13 MHz, HSQC, optimiert auf $J_{\text{CH}} = 145$ Hz) von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in C_6D_6 bei 298 K nach etwa sechs Stunden.

Verschiebung lässt sich folgern, dass es sich bei der Verbindung um ein neutrales Molekül handeln muss, da kationische Siliziumverbindungen bei tieferem Feld zu finden sind. Das Vorliegen von Ethylgruppen lässt den Schluss zu, dass es sich hierbei um Et_4Si handelt. Crosspeaks zu ^{29}Si -Resonanzen in tieferem Feld werden dahingegen für das im Protonenspektrum bei 0.63 ppm beobachtete Multipllett ($\delta(^{29}Si) = 58.2$) sowie für die beiden Protonenresonanzen bei 0.54 ppm und 0.86 ppm ($\delta(^{29}Si) = 112.3$) gefunden. Die ^{29}Si -Verschiebungen weisen daraufhin, dass es sich bei den Molekülen um kationische Verbindungen handelt. Vergleiche der ^{29}Si -Verschiebungen mit früheren Arbeiten von Reed et al., Knapp et al. und Heinekey et al. erlauben allerdings die ^{29}Si -Resonanzen bei $\delta = 58.2$ bzw. $\delta = 112.3$ dem $[(Et_3Si)_2H]^+$ -Kation bzw. dem solvatisierten Triethylsilyliumkation $[(Et_3Si)C_6D_6]^+$ zuzuordnen.^[31,105,182] Eine Übersicht über die in der Probe identifizierten Verbindungen und ihre chemischen Verschiebungen findet sich in Tabelle 7.1

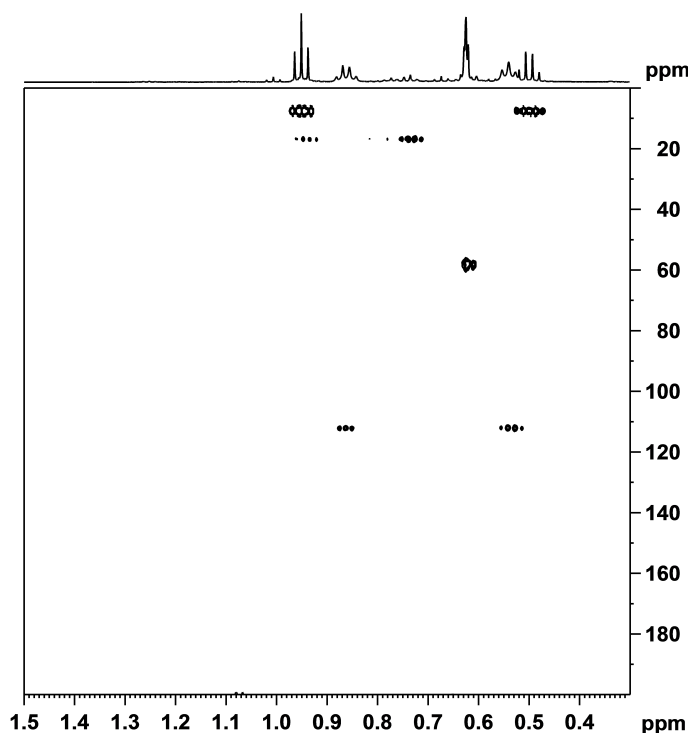
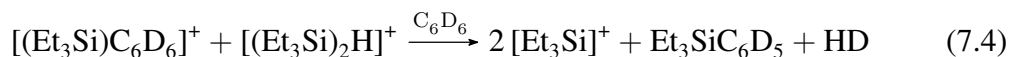


Abbildung 7.11: 1H , ^{29}Si -Korrelation (600.13 MHz, HMBC, optimiert auf $J_{SiH} = 7$ Hz) von $[(Et_3Si)_2H][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ in C_6D_6 bei 298 K nach etwa sechs Stunden.

Heinekey et al. geben in ihrer Veröffentlichung auch einen Mechanismus für die Entstehung des neutralen Et_4Si an. So ist das solvenskoordinierte $[(Et_3Si)C_6D_6]^+$ in der Lage als Säure zu wirken und mit dem $[(Et_3Si)_2H]^+$ -Kation zu reagieren. Dabei wird der verbrückende, hydridische Wasserstoff des $[(Et_3Si)_2H]^+$ -Kations protoniert und es entstehen

neutrales $\text{Et}_3\text{SiC}_6\text{D}_5$, HD und zwei $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ -Kationen. Letztere setzen die autokatalytische Zersetzung von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$ weiter fort (siehe Gleichung 7.4). Dabei kann das neutrale $\text{Et}_3\text{SiC}_6\text{D}_5$ nicht detektiert werden, es wandelt sich stattdessen in Et_4Si um.^[31]



Der von Heinekey und Mitarbeitern beschriebene Zersetzungsprozess findet offensichtlich auch in der Probe von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in C_6D_6 statt. So kann der bei dieser Reaktion entstehende Wasserstoff NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Im in Abbildung 7.13 gezeigten ^1H -NMR-Spektrum findet sich bei $\delta = 4.43$ ein Triplett mit einer Kopplungskonstanten von $J = 42.5$ Hz und ein Singulett bei $\delta = 4.46$. Das Triplett kann dabei dem HD-Molekül zugeordnet werden und das Singulett dem Wasserstoffmolekül. Die Aufnahme weiterer ^1H -NMR-Spektren drei und sieben Tage nach dem Abfüllen der Probe zeigen das Verschwinden des dem $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$ -Kation zugeordneten Signals. Lediglich die Protonenresonanzen für Et_4Si und das $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ -Kation sind noch zu beobachten (Abbildung 7.12). Die NMR-spektroskopische Untersuchung von $[(\text{Et}_3\text{Si})\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in C_6D_6 zeigt also, dass das gewünschte Produkt dargestellt wurde, dieses ist aber bei den gewählten Messbedingungen in Lösung nicht stabil.

Neben der ausführlichen Zuordnung der NMR-Resonanzen der kationischen Hauptbestandteile der Probe sollen noch zwei weitere Punkte erwähnt werden. Zum einen sind im ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 7.13 im Bereich zwischen 0 und 1.5 ppm neben den ausführlich diskutierten Hauptsignalen eine Vielzahl kleinerer Resonanzen zu beobachten. Zwei dieser Resonanzen (bei 0.75 ppm und 0.95 ppm) zeigen außerdem in der ^1H , ^{29}Si -Korrelation (vgl. Abbildung 7.11) Crosspeaks zu einem ^{29}Si -Signal bei 17.0 ppm. Bei diesen kleineren Protonenresonanzen handelt es sich vermutlich um kationische bzw. neutrale Nebenprodukte welche aus den oben identifizierten kationischen Siliziumverbindungen zum Beispiel durch die Reaktion mit Wassermolekülen entstehen.

Zum anderen zeigen die aufgenommenen Spektren, dass das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion gegenüber den Elektrophilen $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ bzw. $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$ stabil ist und durch diese zersetzt wird. So ist in den ^1H -NMR-Spektren sechs Stunden, drei Tage und sieben Tage nach Abfüllen der Probe lediglich das Singulett des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ bei 2.58 ppm zu erkennen, aber keine weiteren Signale die auf eine Zersetzung des Anions hindeuten. Auch im ^{11}B -NMR-Spektrum in Abbildung 7.13 sind nur das typische Resonanzmuster des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions zu erkennen. Das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion ist somit in Gegenwart sehr starker Elektrophile in Lösung stabil.

7.3 Synthese und Eigenschaften von $[(Et_3Si)_2H][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$

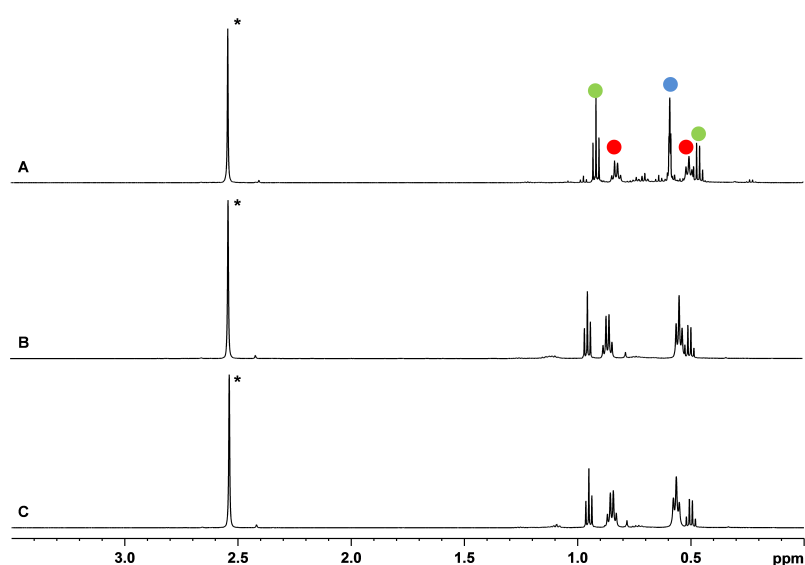


Abbildung 7.12: 1H -NMR-Spektrum (600.13 MHz, 298 K, in C_6D_6) von $[(Et_3Si)_2H][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ nach etwa sechs Stunden (A), nach drei Tagen (B) und nach sieben Tagen (C). Die 1H -NMR-Resonanz von $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ ist mit einem Sternchen (*) markiert. Die Signale von Et_4Si (grün), $[Et_3Si(C_6D_6)]^+$ (rot) und $[(Et_3Si)_2H]^+$ (blau) sind in Spektrum (A) gekennzeichnet.

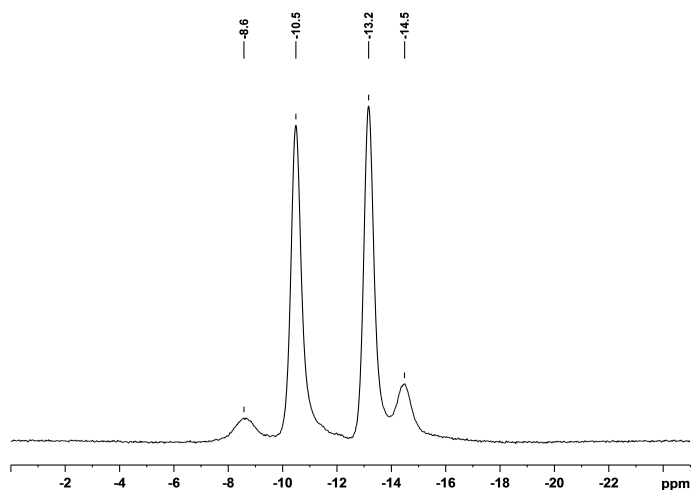


Abbildung 7.13: ^{11}B -NMR-Spektrum (192.55 MHz, 298 K, nach sechs Stunden) von $[(Et_3Si)_2H][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ in C_6D_6 .

Tabelle 7.1: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in C_6D_6 .

		$[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$	$[(\text{Et}_3\text{Si})\text{Solvent}]^+$	Et_4Si
^1H	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.63	0.86	0.51
	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$		0.54	0.95
^{13}C	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	5.0, 5.7	8.5	3.0
	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$		5.5	7.3
^{29}Si		58.2	112.3	7.5

7.3.2.2 Schwingungsspektroskopie

Bei der ersten Beschreibung des wasserstoffverbrückten $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$ -Kations durch Reed et al. wurde als spektroskopisches Charakteristikum die asymmetrische Si-H-Si-Valenzschwingung hervorgehoben.^[182] Sie kann mittels IR-Spektroskopie als breite Schwingungsbande zwischen 1850 und 1950 cm^{-1} identifiziert werden. In früheren Arbeiten wurde die Bandenlage „bei ca. 1900 cm^{-1} “ (für $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$)^[182], „nahe 1900 cm^{-1} “ (für $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$)^[30] bzw. bei „annähernd 1870 cm^{-1} “ (für $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$)^[99] angegeben. Auch im IR- und Ramanspektrum von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ findet sich eine breite Schwingungsbande in diesem Bereich, deren Maximum bei 1878 cm^{-1} zu finden ist (Abbildung 7.14). Das IR-Spektrum bestätigt also das Vorhandensein einer Si-H-Si-Bindung und somit die Synthese von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$. Weitere intensive Schwingungen in den Schwingungsspektren finden sich im Bereich von 3000 bis 2900 cm^{-1} und können den C-H-Valenzschwingungen von Kation und Anion zugeordnet werden. Die charakteristischen, intensiven Schwingungen des chlorierten Clusters finden sich ebenfalls bei 1020, 950, 662 und 489 cm^{-1} im IR-Spektrum beziehungsweise bei 298 cm^{-1} im Ramanspektrum.

7.3.3 Kristallstrukturen von $\text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$ und $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$

Zur strukturellen Charakterisierung der mittels Schwingungs- und NMR-Spektroskopie identifizierten Kationen wurden Einkristalle durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Lösung von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in 1,2-Difluorbenzol erhalten. Mehrere dieser Einkristalle wurden röntgenografisch untersucht, dabei zeigte sich, dass

7.3 Synthese und Eigenschaften von $[(Et_3Si)_2H][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$

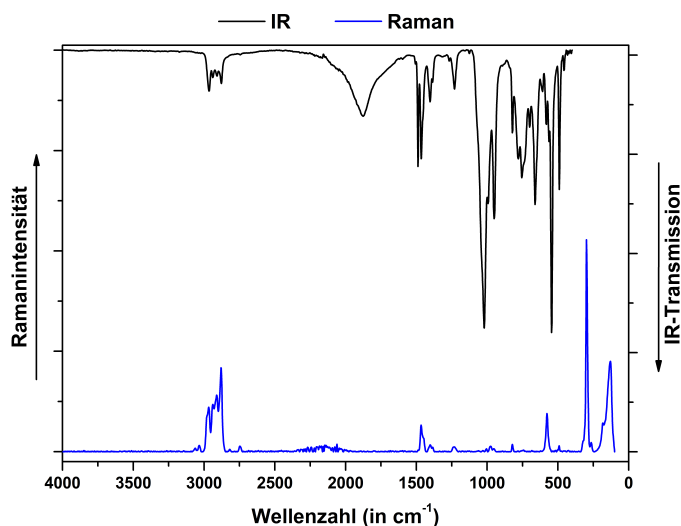


Abbildung 7.14: IR- (Diamant ATR, schwarz) und Raman- (100 mW, 1000 scans, blau) Spektrum von $[(Et_3Si)_2H][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$.

zwei Sorten von Einkristallen vorliegen welche die Zusammensetzung $Et_3Si(Me_3NB_{12}Cl_{11})$ beziehungsweise $[(Et_3Si)_2H][Me_3NB_{12}Cl_{11}] \cdot Et_3Si(Me_3NB_{12}Cl_{11})$ besitzen.

Kristallstruktur von $Et_3Si(Me_3NB_{12}Cl_{11})$ $Et_3Si(Me_3NB_{12}Cl_{11})$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und das $[Et_3Si]^+$ -Kation koordiniert über das Siliziumatom Si1 an das Chloratom Cl6 am unteren Fünfring des Anions (siehe Abbildung 7.15). Eine derartige Koordination ist bereits in den Festkörperstrukturen von Silyliumkationen anderer schwach koordinierender Anionen wie zum Beispiel $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ oder $[1-H-CB_{11}Cl_{11}]^-$ beobachtet worden. Der Si1-Cl6 Abstand in $Et_3Si(Me_3NB_{12}Cl_{11})$ beträgt 229.3(1) pm und ist somit deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (380 - 400 pm),^[75] aber vergleichbar mit den Si-Cl-Abständen in $(Et_3Si)_2(B_{12}Cl_{12})$ (231.7(1) pm bzw. 231.09(4) pm)^[99,105] oder $Et_3Si(1-H-CB_{11}Cl_{11})$ (233.4(3) pm).^[182] Durch die starke Koordination des Kations ist die B7-Cl6-Bindung mit 185.1(3) pm gegenüber der durchschnittlichen B-Cl Bindungslänge im unteren Fünfring eines unkoordinierten $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anions (179.0 pm, siehe Tabelle 6.2) um etwa sechs pm verlängert. Eine derartige Bindungsverlängerung wird auch in den eben erwähnten Literaturverbindungen beobachtet.

Um die Stärke der Wechselwirkung eines Silyliumkations mit einem schwach koordinierenden Anion abschätzen zu können, wurde von Reed et al. die Summe der C-Si-C-Winkel in den entsprechenden Trialkylsilyliumkationen betrachtet.^[94,185] Für ein freies

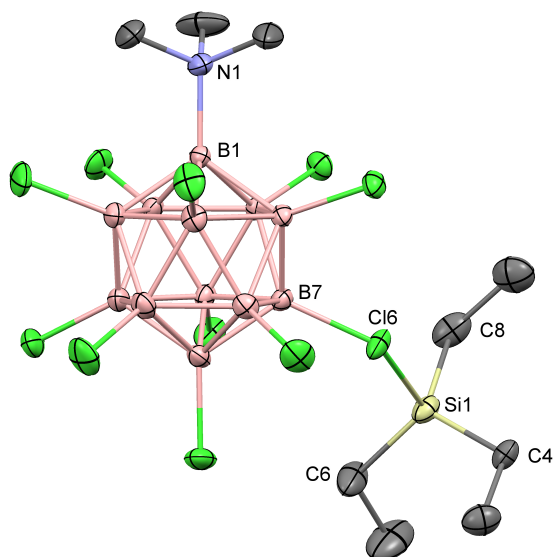


Abbildung 7.15: Asymmetrische Einheit aus der Kristallstruktur von $\text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeigt, Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

$[\text{R}_3\text{Si}]^+$ -Kation sollte die Summe der Winkel 360° betragen. Je stärker die Abweichung von diesem Wert ist, desto stärker sind die Wechselwirkungen des Kations mit seiner Umgebung. Bei Verwendung gleicher Kationen kann so auch die Basizität verschiedener Anionen abgeschätzt werden.

Die Summe der C-Si-C-Winkel in $\text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$ beträgt $347.8(3)^\circ$ und ist nahezu gleich wie der Winkel in $(\text{Et}_3\text{Si})_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ (348.3°)^[99] und $\text{Et}_3\text{Si}(1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11})$ (349.5°).^[182] Diese drei schwach koordinierenden Anionen sollten gemäß dieses Indikators eine vergleichbare Basizität besitzen. Die in Abschnitt 6.3.2 diskutierten N-H-Werte der Trioctylammoniumsalze bestätigen diese Einschätzung.

Kristallstruktur von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$ Das Salz $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Wie in Abbildung 7.16 zu sehen ist, enthält jede Formeleinheit ein $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ -koordiniertes $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion sowie je ein freies $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$ -Kation und $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion. Die strukturellen Eigenschaften der in der Struktur enthaltenen $\text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$ -Einheit sind nahezu identisch wie in der oben diskutierten Struktur von $\text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$.

Innerhalb des $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$ -Kations beträgt der Si2...Si3-Abstand 319.5(2) pm und ist so-

7.3 Synthese und Eigenschaften von $[(Et_3Si)_2H][Me_3NB_{12}Cl_{11}]$

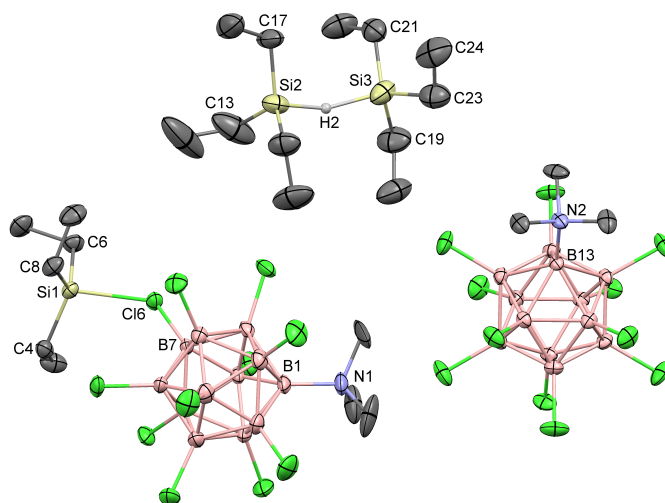


Abbildung 7.16: Asymmetrische Einheit aus der Kristallstruktur von $[(Et_3Si)_2H][Me_3NB_{12}Cl_{11}] \cdot Et_3Si(Me_3NB_{12}Cl_{11})$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeigt, Wasserstoffatome und die fehlgeordnete Ethylgruppe im $[(Et_3Si)_2H]^+$ -Kation sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

mit nahezu identisch wie der Si...Si-Abstand in $[(Et_3Si)_2H][B(C_6F_5)_4]$ ($321.7(9)^\circ$).^[31] Am Siliziumatom Si3 ist eine Ethylgruppe fehlgeordnet, daher kann die Summe der C-Si-C-Winkel an diesem Atom nicht bestimmt werden. Am Atom Si2 beträgt sie aber $346.2(5)^\circ$ und ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den in $[(Et_3Si)_2H][B(C_6F_5)_4]$ erhaltenen Werten ($347.4(4)^\circ$ und $349.2(4)^\circ$).^[31] Das $[(Et_3Si)_2H]^+$ -Kation in dieser Struktur weist daher keine strukturellen Besonderheiten im Vergleich zu literaturbekannten Strukturen auf. Selbiges gilt auch für das freie $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion bei dem die durchschnittliche B-Cl- und B-B-Bindungslänge (\varnothing B-B: 178.8 pm; \varnothing B-Cl: 179.0 pm) in Übereinstimmung mit den Werten für ein nicht koordiniertes $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ -Anion liegen (\varnothing B-B: 179.2 pm; \varnothing B-Cl: 179.3 pm in $[HNMe_3][Me_3NB_{12}Cl_{11}] \cdot 3 CH_3CN$).

Die Isolierung von Einkristallen die das wasserstoffverbrückte $[(Et_3Si)_2H]^+$ -Kation sowie ein $[Et_3Si]^+$ -Kation enthalten bestätigt somit die mittels NMR-Spektroskopie gemachte Beobachtung, dass in Lösung mehrere kationische Siliziumverbindungen vorliegen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Halogenierte 1-Carba-*closo*-dodecaborate und *closo*-Dodecaborate gehören zu den bekanntesten Klassen an schwach koordinierenden Anionen. Sie sind in der Lage reaktive Kationen zu stabilisieren, welche mit anderen Anionenklassen nicht zugänglich sind. Nachteile dieser Anionen sind der hohe Preis und die aufwendige Synthese der halogenierten Carborate oder die verhältnismäßig schlechte Löslichkeit der Dodecaborate. Für die halogenierten Carborate sind zudem wichtige Eigenschaften, wie beispielsweise die Redoxstabilität, bisher nicht bekannt. Diese Nachteile verhindern bisher eine breitere Anwendung dieser Anionen.

Um zukünftig elektrochemische Anwendungen von halogenierten Carboraten zu ermöglichen, war ein Ziel dieser Arbeit die Redoxstabilität der $[1-R-CB_{11}X_5Y_6]^-$ -Anionen ($R = H, Me$; $X = H, Me, Hal.$; $Y = H, Hal.$) systematisch mit Hilfe von theoretischen und elektrochemischen Methoden zu untersuchen. Hierfür wurden zunächst die Minimumstrukturen der Anionen, sowie der neutralen und dianionischen Radikale als deren Oxidations- bzw. Reduktionsprodukt, mittels quantenchemischen Berechnungen auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau ermittelt. Vergleiche zwischen den berechneten Strukturen der Anionen und experimentellen Daten aus Röntgenbeugungsexperimenten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der Bindungslängen. Für die Mehrzahl der neutralen und dianionischen Radikale wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals die Strukturen berechnet. Außerdem wurden die adiabatischen Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien der halogenierten Carborate in der Gasphase bei 0 K berechnet. Die Betrachtung der Kohn-Sham-Orbitalflächen der Grenzorbitale der Carborate zeigt, dass sich das $[1-H-CB_{11}I_{11}]^-$ -Anion von den anderen Anionen unterscheidet, da sein HOMO auf den Iodatomen lokalisiert ist. In den anderen Anionen hat das HOMO dagegen einen Bor-Bor-bindenden und Bor-Substituent-antibindenden Charakter. Dies ist in Analogie zu den perhalogenierten Aromaten C_6X_6 ($X = F, Cl, Br, I$) und ein weiterer Beleg für die Ähnlichkeit zweidimensionaler aromatischer Ringsysteme und dreidimensionaler aromatischer Borate bzw. Carborate.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die elektrochemische Untersuchung der 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen zeigt eine hohe Oxidationsstabilität. So wurde in Acetonitril nur die Oxidation der Anionen $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ und $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ beobachtet. In flüssigem SO_2 als Lösungsmittel wurden Oxidationspotentiale für alle untersuchten Anionen erhalten. Dabei wurde das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion bei höchstem Potential (2.85 V gegen $\text{Fc}^{0/+}$) und das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ -Anion (2.15 V gegen $\text{Fc}^{0/+}$) bei niedrigstem Potential oxidiert. Letzteres zeigt ein von den anderen Anionen abweichendes Oxidationsverhalten, was aufgrund des andersartigen HOMO erwartet wurde. Die Oxidationsstabilität in der Reihe der $[1\text{-H-CB}_{11}\text{X}_{11}]^-$ -Anionen ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) nimmt mit steigendem Atomgewicht zu. Eine Substitution von Halogenatomen am oberen Borfünfring durch Wasserstoffatome oder Methylgruppen senkt das Oxidationspotential. Das Oxidationspotential eines Carboratanions kann also durch sein Substitutionsmuster in einem gewissen Rahmen variiert werden. Die Reduktionspotentiale wurden, mit Ausnahmen zweier Anionen, in Acetonitril bestimmt. Das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ -Anion wurde in Tetrahydrofuran untersucht und für das $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Anion wurde in Lösung keine Reduktion beobachtet. Die gemessenen Reduktionspotentiale erstrecken sich über eine größere Spanne als die Oxidationspotentiale und reichen von -1.88 V ($[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$) bis zu -3.32 V ($[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$) gegen $\text{Fc}^{0/+}$. Mit abnehmender Elektronegativität der Halogenatome werden die $[1\text{-H-CB}_{11}\text{X}_{11}]^-$ -Anionen bei positiveren Potentialen reduziert. Die Substitution der Halogenatome am oberen Borfünfring durch Wasserstoffatome oder Methylgruppen senkt dagegen die Reduktionspotentiale. Die Zuverlässigkeit der gemessenen Werte wurde durch das Vorliegen einer linearen Korrelation zwischen den experimentellen Potentialen und den berechneten Ionisierungsenergien bzw. Elektronenaffinitäten bestätigt.

Von den untersuchten Anionen besitzt das sehr reduktionsstabile $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ -Anion mit 5.61 V das größte elektrochemische Fenster. Auch das sehr oxidationsstabile $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion besitzt ein großes elektrochemisches Fenster ($\Delta E = 5.44$ V). Die Kenntnis dieser Daten ermöglicht nun die Anwendung von halogenierten Carboraten in Leitsalzen für elektrochemische Messungen. Halogenierte 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen erlauben dabei Untersuchungen über einen sehr großen Potentialbereich und sind eine Alternative zu bisher verwendeten Anionen wie $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ oder $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.

Das zweite Ziel dieser Arbeit war eine Synthese für schwach koordinierende $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]^-$ -Anionen ($\text{R} = \text{Alkyl}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zu entwickeln. Diese Anionen sollen den einfachen synthetischen Zugang der *closo*-Dodecaborate mit der einfach negativen Ladung und der daraus resultierenden besseren Löslichkeit der Carborate kombinieren. Sie sollten sich in möglichst hohen Ausbeuten darstellen lassen und mit anderen WCAs

vergleichbare chemische und physikalische Eigenschaften besitzen.

Ausgehend vom $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anion wurden zwei verschiedene Zugänge zu den Zielverbindungen untersucht. Bei der ersten Route wurden zuerst die Boratome halogeniert und dann das Stickstoffatom alkyliert. Bei der zweiten Route wurden diese Schritte in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt. Versuche zur Chlorierung des $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anions wurden mit verschiedenen Chlorierungsmitteln durchgeführt. Lediglich mit SbCl_5 wurde eine vollständige Chlorierung beobachtet. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde das $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion in Ausbeuten über 95 % erhalten und mittels NMR- und Schwingungsspektroskopie vollständig charakterisiert. Die Bromierung mit Br_2 in siedendem Eisessig führte in einem Experiment zum perbromierten $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]^-$ -Anion, die Reaktion war aber nicht reproduzierbar. Anschließende Versuche zur Alkylierung der $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]^-$ -Anionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zeigten, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine dreifache Alkylierung nur für $\text{X} = \text{Cl}$ mit Methyljodid möglich ist. Methylierungen für $\text{X} = \text{Br}$ oder Alkylierungen mit größeren Alkylen führen zu Gemischen von Anionen mit variierendem Alkylierungsgrad. Die Methylierung des $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion wurde reproduzierbar in Ausbeuten von ca. 75 % durchgeführt. Die Perchlorierung mit SbCl_5 gefolgt von der Methylierung mit H_3Cl erlaubt somit eine zuverlässige Synthese des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions.

Um die Perhalogenierung von $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anionen ($\text{R} = \text{Alkyl}$) zu untersuchen, wurde das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anion dargestellt und erstmals kristallographisch charakterisiert. Versuche dieses Anion mit Brom in Eisessig zu bromieren, ergaben einen Bromierungsgrad von 94 %. Mit SO_2Cl_2 und mit SbCl_5 wurde $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ vollständig chloriert. In dem erhaltenen Produktgemisch wurde $[(\text{Me}_2(\text{H}_2\text{ClC})\text{N})\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ als Nebenprodukt identifiziert. Die Perchlorierung von $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ -Anionen ist für die Synthese von reinen $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anionen also ungeeignet.

Die physikalischen Eigenschaften des im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellten $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions wurden untersucht, um sie mit denen etablierter WCAs vergleichen zu können. Die Messung der thermischen Stabilität von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ mittels TGA und DSC zeigt eine langsame Zersetzung des Anions oberhalb von 350 °C. Das Oxidations- bzw. Reduktionspotential von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde auf 2.59 V bzw. -2.64 V gegen $\text{Fc}^{0/+}$ bestimmt. Die elektrochemische Stabilität des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions und sein elektrochemisches Fenster ($\Delta E = 5.23 \text{ V}$) sind somit in der Größenordnung der halogenierten Carborate. Die Basizität des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions wurde mit Hilfe der von Reed et al. entwickelten N-H-Skala bestimmt. Die gemessenen $\nu_{\text{N-H}}$ -Werte von $[\text{HNOct}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ sind in der Größenordnung der chlorierten Carbo-

rate bzw. der des $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Anions. Das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion besitzt also eine vergleichbare Basizität. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen zudem, dass das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion auch unter nukleophilen Bedingungen stabil ist.

Um die chemische Stabilität des Anions zu demonstrieren wurden Salze mit ausgewählten reaktiven Kationen ($[\text{NO}]^+$, $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ und $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$) synthetisiert. Die hergestellten Verbindungen sind wichtige Startmaterialien für zukünftige Synthesen von bisher unbekanntem Kationen. $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde in guten Ausbeuten durch eine Metathesereaktion in flüssigem SO_2 dargestellt und mittels NMR- und Schwingungsspektroskopie sowie mittels Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert. Die Verbindung ist in Lösung und im Festkörper stabil und zeigt die Fähigkeit des Anions starke, kationische Oxidationsmittel zu stabilisieren. $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde ebenfalls durch eine Metathesereaktion in flüssigem SO_2 erhalten und vollständig mittels NMR- und Schwingungsspektroskopie sowie mittels Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert. Das $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$ -Salz wurde aus $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ mit einem Überschuss Et_3SiH in aromatischen Lösungsmitteln dargestellt und ebenfalls vollständig charakterisiert. Das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion ist in Lösung gegenüber dem stark elektrophilen Kation stabil. In den isolierten Einkristallen der Zusammensetzung $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$ und $\text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$ wurden Strukturmodelle gefunden, die von den halogenierten Carboraten oder dem $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anion bekannt sind.

Die im ersten Teil der Arbeit vorgestellten Daten über die Redoxstabilität von halogenierten Carboraten ermöglichen für zukünftige Anwendungen, beispielsweise in Leitsalzen, die Auswahl des am besten geeigneten Anions. Die Ergebnisse des zweiten Teils dieser Arbeit resultierten in einer optimierten Synthese für das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion, die bereits auf Produktmengen über 20 g hochskaliert wurde. Das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion ist ein mit den halogenierten Carboraten und *closo*-Boraten vergleichbares schwach koordinierendes Anion, welches bereits in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stefan Kirsch als Aktivator von Gold(I)-Katalysatoren eingesetzt wurde. Aktuelle Untersuchungen zur Oxidation des $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anions mit AsF_5 zum neutralen $\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11} \cdot$ -Radikal zeigen die Anwendungsmöglichkeiten als starkes Oxidationsmittel auf. Es ist zu erwarten, dass das $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion in der Zukunft entscheidend zu einer breiteren Anwendung von borcluster-basierten schwach koordinierenden Anionen beitragen wird.

9 Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechniken

Beim Umgang mit feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurde der Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durch Arbeiten an einer Vakuumlinie mittels Schlenktechnik und durch die Nutzung einer Glove-Box (H_2O -Gehalt < 1 ppm, O_2 -Gehalt < 1 ppm) mit Argon oder Stickstoff als Schutzgas gewährleistet. Für die Arbeiten mit verflüssigtem SO_2 wurden Reaktionsgefäße und NMR-Röhrchen mit J. Young-Hähnen verwendet. Die in Abbildung 9.1 gezeigten Reaktionsgefäße sind zudem mit einer Glasfritte ausgestattet, die das Abfiltrieren bei Arbeiten mit verflüssigtem SO_2 erlaubt.



Abbildung 9.1: Reaktionsgefäß für Arbeiten mit verflüssigtem SO_2 mit eingebauter Glasfritte und J. Young Hähnen.

Verwendete Chemikalien

SO_2 (Schick, 99.8 %) wurde über CaH_2 (Merck, 90-95 %) getrocknet und vor der Benutzung frisch destilliert. Dichlormethan wurde aus einem Grubbs Solvent Purification

9 Experimenteller Teil

System erhalten, über P_4O_{10} (Carl-Roth, $\geq 98\%$) unter N_2 aufbewahrt und vor der Benutzung frisch destilliert. CD_2Cl_2 (Roth) und C_6D_6 (Deutero) wurden mit CaH_2 getrocknet, über 4 Å Molsieb (Roth) unter N_2 aufbewahrt und vor Benutzung frisch destilliert. Benzol (Fluka, 99 %), 1,2-Difluorbenzol (Chempur, 98 %) und *n*-Pentan (Alfa Aesar, 99.8 %) wurde über P_4O_{10} getrocknet, destilliert und unter N_2 aufbewahrt. Acetonitril (Fisher Scientific) und d_3 -Acetonitril (Deutero) wurden mit CaH_2 getrocknet, unter N_2 aufbewahrt und vor der Benutzung destilliert. $SbCl_5$ (Merck) wurde einmal destilliert und unter N_2 aufbewahrt. Et_3SiH (Alfa Aesar, 98 %) wurde entgast und in einem Schlenkrohr mit J. Young-Hahn aufbewahrt.

$[HNMe_3][1-H-CB_{11}H_{11}]$ wurde nach einer bereits veröffentlichten Vorschrift aus $[HNMe_3][B_{11}H_{14}]$ hergestellt.^[87] Letzteres wurde nach der Vorschrift von Dunks et al. aus $Na[BH_4]$ (Acros, 98+%) und $BF_3 \cdot OEt_2$ (Alfa Aesar, 98+%) synthetisiert.^[186] $[HNMe_3][1-H-CB_{11}Cl_{11}]$ wurde gemäß der Vorschrift von Ozerov et al. hergestellt.^[134] $Na[1-H-CB_{11}Cl_{11}]$ wurde aus $[HNMe_3][1-H-CB_{11}H_{11}]$ durch die Metathese mit einem Äquivalent $NaOH$ (Riedel de Häen, p.a.) in Wasser erhalten. Wasser wurde durch Trocknen am Hochvakuum bei 140 °C und anschließendem Rühren mit $SOCl_2$ (Merck, $\geq 99\%$) in SO_2 komplett entfernt.^[134] $[nBu_4N][1-H-CB_{11}H_{11}]^-$ und $[nBu_4N][1-H-CB_{11}Cl_{11}]^-$ wurden aus wässrigen Lösungen der Natriumsalze der Carborate mit $[nBu_4N]Br$ ausgefällt und anschließend im Vakuum getrocknet. $[nBu_4N][AsF_6]$ wurde nach einer Literaturvorschrift aus $[nBu_4N]Br$ (99 %, Aldrich) und $Na[AsF_6]$ (99 %, Acros Organics) dargestellt.^[187]

$[NO][BF_4]$ (Acros Organics, 97 %), Ph_3CCl (Alfa Aesar), KOH (Grüssing, 85 %), $NaOH$ (Roth, $\geq 99\%$), $[HNMe_3]Cl$ (Aldrich, 98%), SO_2Cl_2 (Acros, 98.5%), $HOAc$ (Roth, 100%), *N*-Chlorsuccinimid (Merck), Br_2 (Acros Organics, 99+%), MeI (Sigma-Aldrich, 99%), NEt_3 (Riedel-deHaen), d^6 -DMSO (Roth) und $CDCl_3$ (Deutero) waren kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

9.1 Instrumentelle Details

Kernresonanz-Spektroskopie

NMR-Spektroskopische Untersuchungen wurden an verschiedenen Geräten durchgeführt. Die entsprechenden Geräte, ihre internen Standards und die Messfrequenzen der

gemessenen Kerne sind in den Tabellen 9.1, 9.2 und 9.3 aufgeführt. Zusätzlich zu den ein-dimensionalen Spektren wurden zweidimensionale NMR-Experimente (HSQC, HMBC und COSY) durchgeführt.

Bruker Avance II⁺ WB 400 Spektrometer (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg) Bruker Biospin, Karlsruhe-Rheinstetten, PFT-Technik, Deuterium-Lock. Vorhandene Probenköpfe: 5 mm BBFO, ATM, mit Z-gradient ($^2\text{H}, ^1\text{H}/^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}/\text{BB} = ^{31}\text{P}-^{109}\text{Ag}$), 4 mm Magic Angle Spinning (MAS), ($^1\text{H}/^{19}\text{F}/\text{BB} = ^{31}\text{P}-^{33}\text{S}$). Die verwendeten internen Standards und Frequenzen finden sich in Tabelle 9.1.

Tabelle 9.1: NMR-Standards und -Frequenzen für das Bruker Avance II WB 400 Spektrometer.

Kern	interner Standard	Messfrequenz (MHz)
^1H	Tetramethylsilan (TMS)	400.17
^{11}B	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	128.39
^{13}C	TMS	100.63

Bruker Avance III 600 Spektrometer (Bergische Universität Wuppertal) Verwendete Probenköpfe: 5 mm Breitband-Invers-Messkopf mit automatischer Frequenzabstimmung, 10 mm $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Messkopf für Hochtemperaturrexperimente, 3 mm QXI-Quadruple-Resonanz-Invers-Messkopf ($^1\text{H}/^{31}\text{P}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$). Die verwendeten internen Standards und Frequenzen finden sich in Tabelle 9.2.

Tabelle 9.2: NMR-Standards und -Frequenzen für das Bruker Avance III 600 Spektrometer.

Kern	interner Standard	Messfrequenz (MHz)
^1H	TMS	600.13
^{11}B	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	192.55
^{13}C	TMS	150.90
^{29}Si	TMS	119.23

Bruker Avance 400 Spektrometer (Bergische Universität Wuppertal) Verwendete Probenköpfe: 5 mm Breitband-BBFO-Messkopf mit automatischer Frequenz-

abstimmung, 5 mm QNP-Messkopf ($^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{31}\text{P}/^{19}\text{F}$), 5 mm Breitband-Invers-Messkopf. Die verwendeten internen Standards und Frequenzen finden sich in Tabelle 9.3.

Tabelle 9.3: NMR-Standards und -Frequenzen für das Bruker Avance 400 Spektrometer.

Kern	interner Standard	Messfrequenz (MHz)
^1H	TMS	400.13
^{11}B	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	128.38
^{13}C	TMS	100.61
^{15}N	NO_2CH_3	40.56
^{19}F	CF_3Cl	376.50
^{29}Si	TMS	79.49

IR-Spektroskopie

IR Messungen wurden an einem Nicolet Magna 760 Spektrometer mit einer Diamant ATR-Einheit (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg) oder an einem Bruker ALPHA P FT-IR-Spektrometer mit Diamant-ATR-Einheit (Bergische Universität Wuppertal) in einem Wellenzahlbereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen wurden mit dem ALPHA P direkt in einer Glovebox spektroskopisch untersucht.

Raman-Spektroskopie

Raman-Messungen wurden an einem Bruker Vertex 75 RAM FT-IR/Raman Spektrometer mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm, fr) sowie einem Bruker Equinox 55 FRA 106/S FT-Raman-Spektrometer mit Nd:YAG-Laser (1064 nm, Bergische Universität Wuppertal) durchgeführt. Beide Geräte verfügten über einen hochempfindlichen Germaniumdetektor. Die untersuchten Feststoffe wurden in Glaskapillaren ($\varnothing = 1\text{-}2 \text{ mm}$) eingeschmolzen. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen.

Massenspektrometrie

ESI-MS-Untersuchungen wurden an einem Bruker microtof mit Flüssigkeitschromatograph Agilent 1100 Series (LC) durchgeführt. Die Proben wurden für die Messung in Acetonitril oder Wasser gelöst.

Röntgendiffraktometrie an Einkristallen

Röntgenografische Untersuchungen an Einkristallen wurden an einem Rigaku R-AXIS Spider Bildplatten-Diffraktometer und einem Bruker Smart APEX-II CCD System (beide Albert-Ludwigs-Universität Freiburg) mit Mo-K α -Strahlung (0.71073 Å) durchgeführt. Weitere Experimente an der Bergischen Universität Wuppertal wurden mit einem Oxford Diffraction Gemini E Ultra Diffraktometer mit einem EOS CCD Flächendetektor und einem Vier-Kreis-Kappa-Goniometer mit Mo-K α -Strahlung (0.71073 Å) durchgeführt. Für die röntgenografischen Untersuchungen am Gemini E Ultra Diffraktometer wurden die Datenreduktion, Skalierung und empirische Absorptionskorrektur mit Hilfe des Programms CrysAlisPro^[188] durchgeführt.

Alle Einkristalle wurden in einem perfluorierten Öl bei Raumtemperatur oder bei tiefen (-20 bis -30 °C) Temperaturen ausgewählt und auf einen Kryo-Loop montiert. Alle Strukturen wurden mittels direkter Methoden (SHELXS)^[189,190] gelöst. Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F² (SHELXL). Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem Programm OLEX2^[191] durchgeführt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Graphische Darstellungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm MERCURY^[192] erstellt. Thermische Ellipsoide für Nichtwasserstoffatome zeigen einen Wahrscheinlichkeitsbereich von 50 % und Wasserstoffatome sind mit einem festen Radius visualisiert.

Thermische Analysen

DSC (Dynamische Differenzkalometrie) wurde an einem Netzsch Differential Scanning Calorimeter DSC 204 Phoenix in Aluminium-Tiegeln durchgeführt. Die TGA (Thermogravimetrische Analyse) wurde an einem Netzsch Simultaneous Thermal Analyzer STA 409 C mit Keramiktiegeln durchgeführt. Für die Messung von hygroskopischen Substanzen wurden die Tiegel in einer Glovebox befüllt und außerhalb der Glovebox in Schnappdeckelgläsern unter Inertgas transportiert.

Quantenchemische Berechnungen

Quantenchemische Berechnungen von Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programmpaketes TURBOMOLE^[193] V6.1 bis V6.3 mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT)

durchgeführt. Die für die Berechnungen verwendeten Funktionale (BP86^[194,195,196,197,198] und PBE0^[194,195,199,200,201]) und Basissätze (def2-SVP^[202,203] und def2-TZVPP^[203,204]) waren in dem Programmpaket enthalten. Strukturoptimierungen erfolgten mit den eingestellten Grids $m = 3 - 5$ und der RI-Approximation^[205,206]. Die Berechnung der Schwingungsfrequenzen erfolgte mit den in TURBOMOLE implementierten Modulen NUMFORCE oder AOFORCE^[207]. Alle berechneten Strukturen sind Minima auf der Energiehyperfläche was die Abwesenheit von imaginären Frequenzen beweist.

Die quantenchemischen Berechnungen zur Visualisierung der Kohn-Sham-Orbitale wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 09^[208] durchgeführt. Das verwendete PBE0-Funktional war im Programmpaket enthalten, die verwendeten Basissätze (def2-TZVPP für H, B, C, F, Cl, Br^[203] und def2-SVP(D)^[209] mit quasirelativistischem ECP-28 für Iod^[210]) wurden von der EMSL-Homepage bezogen.^[211] Die Visualisierung der berechneten Strukturen und Kohn-Sham-Orbitale erfolgte mit dem Programm CHEMCRAFT 1.6.^[212]

9.2 Elektrochemische Messungen

Anmerkung Dieser Abschnitt beinhaltet experimentelle Details zur Durchführung und Referenzierung der elektrochemischen Messungen. Eine kurze Einführung über die theoretischen Hintergründe des im Rahmen dieser Arbeit gewählten Experimentaufbaus und der eingesetzten Messmethoden findet sich in Kapitel 3.

9.2.1 Arbeiten an der University of Lethbridge

9.2.1.1 Instrumentelles

Die elektrochemischen Messungen (CV und SWV) wurden in einem Drei-Elektroden-Aufbau mit einem Princeton Applied Research PARSTAT 2273 Potentiostaten durchgeführt. Genauere Details zur Referenzierung der an der University of Lethbridge durchgeführten Messungen finden sich in Abschnitt 9.2.1.2.

Für die verschiedenen Messbereiche und Lösungsmittel (Tetrahydrofuran (THF), Acetonitril oder flüssiges SO₂) wurden verschiedene Elektroden verwendet. In den organischen

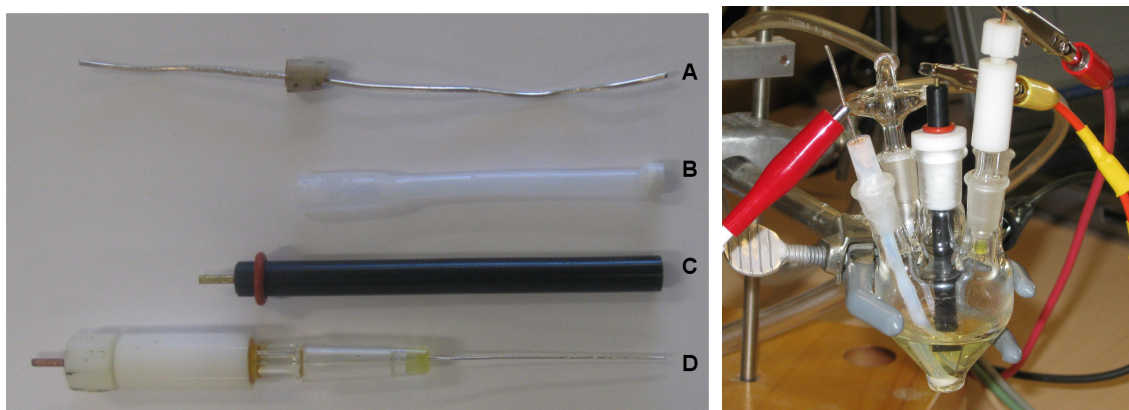


Abbildung 9.2: Links: Verwendete Elektroden für die Messungen in organischen Lösungsmitteln. Silberdraht als Quasireferenzelektrode (A); Glasfritte (B); kunststoffummantelte Arbeitselektrode ($\varnothing = 3.0$ mm für GC, $\varnothing = 1.6$ mm für Pt, C); Platindraht als Hilfselektrode (D). Rechts: Messzelle mit dem Drei-Elektroden-Aufbau für Messungen in Acetonitril oder THF.

Lösungsmitteln wurde als Arbeitselektrode für die Bestimmung der Oxidationspotentiale eine kunststoffummantelte Pt-Elektrode mit ($\varnothing = 1.6$ mm) und für die Messungen der Reduktionspotentiale eine kunststoffummantelte Glaskohlenstoff-Elektrode (engl. glassy carbon, GC) mit einem Durchmesser von 3.0 mm verwendet. Als Hilfselektrode wurde jeweils ein Platindraht und als Quasireferenzelektrode ein mittels Glasfritte separierter Silberdraht eingesetzt. Abbildung 9.2 zeigt die verwendeten Elektroden für die Messungen in den organischen Lösungsmitteln sowie den Experimentaufbau mit der Messzelle.

In verflüssigtem SO_2 wurde als Arbeitselektrode eine glasummantelte Platinelektrode ($\varnothing = 0.5$ mm) eingesetzt. Statt des Silberdrahts wurde als Quasireferenzelektrode ein Platindraht verwendet. Die Hilfselektrode bestand ebenfalls aus einem Pt-Draht. Die Kühlung der Messzelle erfolgte mit einem Trockeneis/Ethanol-Kältebad. Die verwendeten Elektroden und der Experimentaufbau für die elektrochemischen Messungen in SO_2 sind in Abbildung 9.3 zu sehen.

9.2.1.2 Referenzierung

Referenzierung in Acetonitril oder THF Bei den elektrochemischen Messungen in den organischen Lösungsmitteln Acetonitril und THF wurde der Probelösung Ferrocen als interner Standard zugesetzt. Die Redoxpotentiale der in diesen Lösungsmitteln unter-

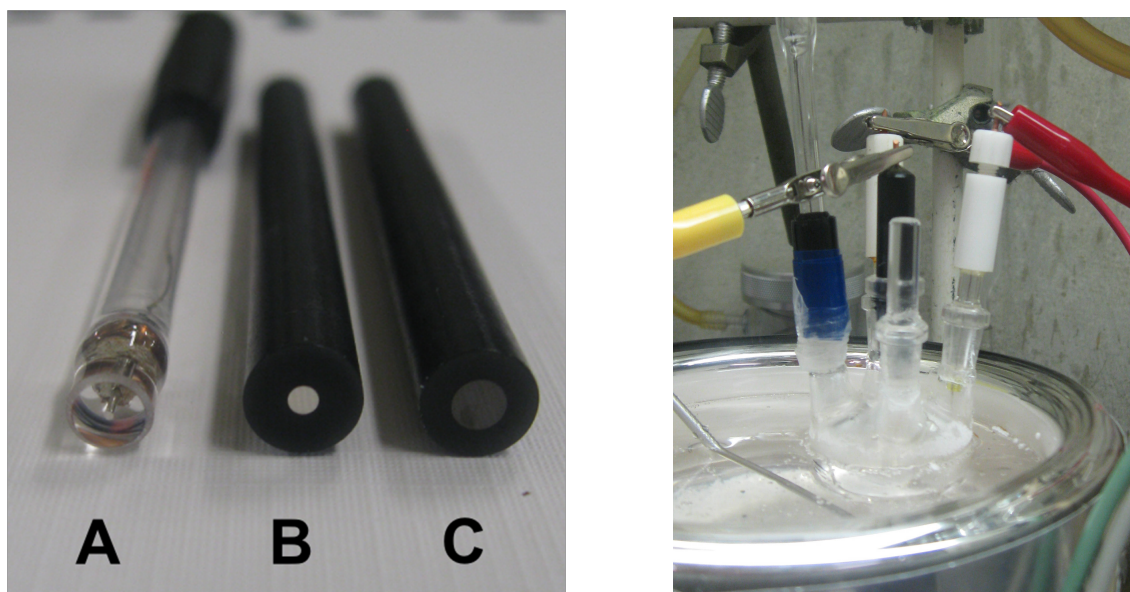


Abbildung 9.3: Links: Verwendete Elektroden für die Messungen in flüssigem SO_2 . Platindraht als Quasireferenzelektrode (A); glasummantelte Arbeitselektrode ($\varnothing = 0.5 \text{ mm}$, B); Platindraht als Hilfelektrode (C). Rechts: Messzelle mit dem Drei-Elektroden-Aufbau und Kühlbad für Messungen in flüssigem SO_2 .

suchten Verbindungen wurden somit direkt gegen das $\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaar gemessen und so auch im Rahmen dieser Arbeit angegeben.

Referenzierung in flüssigem SO_2 Bei den Arbeiten in flüssigem SO_2 war die Zugabe von Ferrocen als internem Standard nicht möglich, da dieses einen signifikanten Einfluss auf die Voltammogramme der untersuchten Verbindungen zeigte. In einer früheren Arbeit^[104] wurde die Referenzierung mit Hilfe einer Ag-Quasireferenzelektrode, der gegenüber das Potential des $\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaares für den vorgesehenen Temperaturbereich zuvor bestimmt wurde, vorgenommen. Im Gegensatz zur leicht polarisierbaren Silberelektrode wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Pt-Quasireferenzelektrode verwendet. Diese ist weniger leicht polarisierbar und reagierte stärker auf das in der Messzelle vorhandene interne elektrische Feld. Hierdurch variierte das Potential der Analyten gegenüber der Quasi-Referenzelektrode von Messung zu Messung, was anhand einer im Leitsalz vorhandenen Bromid-Verunreinigung^a beobachtet wurde. Abbildung 9.4 zeigt

^a Quelle für die Verunreinigung war $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$, welches als Edukt für die Synthese von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ eingesetzt wird.

die Änderung des Oxidationspotentials dieser Br^- -Verunreinigung in drei verschiedenen Square-Wave-Voltammogrammen.

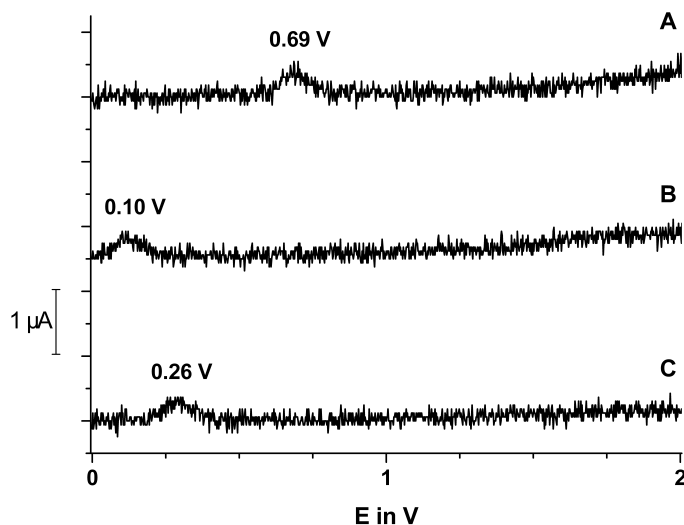


Abbildung 9.4: Oxidationspeaks der Bromid-Verunreinigung des Leitsalzes in den Square-Wave-Voltammogrammen von drei verschiedenen Messungen. **A:** Messung von 0.1 M $[\text{nNBu}_4][\text{AsF}_6]$ und 9.5 mg $[\text{nNBu}_4][1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]$ in 5 ml SO_2 ; **B:** 0.1 M $[\text{nNBu}_4][\text{AsF}_6]$ in 5 ml SO_2 (Hintergrundmessung vor der Zugabe von $[\text{nNBu}_4][1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]$); **C:** 0.1 M $[\text{nNBu}_4][\text{AsF}_6]$ in 5 ml SO_2 (Hintergrundmessung vor der Zugabe von $[\text{nNBu}_4][1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]$).

Die gezielte Zugabe von $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$ zu einer Lösung von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ (Abbildung 9.5, Voltammogramme A und B) zeigte eine deutliche Zunahme des geflossenen Stroms für dieses Signals im Square-Wave-Voltammogramm und zeigt, dass es sich bei der Verunreinigung tatsächlich um Bromid handelt. Durch Zugabe von Ferrocen zu dieser Probe wurde das Oxidationspotential von Br^- auf 0.80 V (SWV) und 0.82 V (CV) gegen $\text{Fc}^{0/+}$ bestimmt. (Abbildung 9.5, Voltammogramm C). Das ist in guter Übereinstimmung mit publizierten Messungen, in denen das anodische Oxidationspotential von $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br}$ in SO_2 bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ auf 0.89 - 0.96 V gegen Ag/AgBr bestimmt wurde.^[213]

9.2.1.3 Durchführung

In Acetonitril und THF Für die Messungen in organischen Lösungsmitteln wurde zunächst das Leitsalz in der Messzelle vorgelegt. Anschließend wurde das trockene Lösungsmittel (5 ml) zugegeben und die Lösung für 5-10 Minuten mit trockenem Argon gespült um das Lösungsmittel zu entgasen. Nach den Hintergrundmessungen wurde die

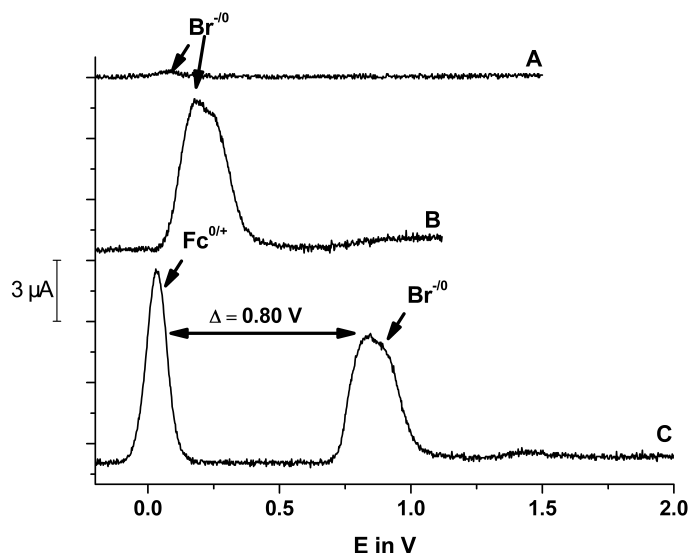


Abbildung 9.5: Visualisierung der Referenzierung des Bromid-Oxidationspeaks gegen $\text{Fc}^{0/+}$. **A:** 0.1 M $[\text{nNBu}_4][\text{AsF}_6]$; **B:** 0.1 M $[\text{nNBu}_4][\text{AsF}_6]$ und 0.028 M $[\text{nNBu}_4]\text{Br}$; **C:** 0.1 M $[\text{nNBu}_4][\text{AsF}_6]$, 0.028 M $[\text{nNBu}_4]\text{Br}$ und 0.011 M Fc .

Probensubstanz hinzugegeben und deren Potentiale bestimmt, dabei wurde während der Messungen die Probelösung mit einem stetigen Argonstrom überspült. Anschließend wurde Ferrocen zugesetzt und die Bestimmung der Potentiale wiederholt.

Die elektrochemischen Untersuchungen der $[\text{1-R-B}_{11}\text{X}_5\text{Y}_6]^-$ -Anionen (R = H, Me; X = H, Hal, Me; Y = H, Hal) wurden in ACN bei 20 ± 2 °C durchgeführt. Die Untersuchung des $[\text{1-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ -Anions in THF wurde bei 20 ± 2 °C durchgeführt. Für die Messungen in ACN wurde $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ als Leitsalz verwendet. Die elektrochemischen Untersuchungen in THF wurden mit $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ als Leitsalz durchgeführt, da $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ in THF unlöslich ist. Die Konzentration des Leitsalzes war jeweils 0.1 M bei einem Probenvolumen von 5 ml. Das $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$ -Salz des zu untersuchenden Anions und Ferrocen als interne Referenz wurden in zueinander äquimolaren Mengen hinzugegeben. Die Konzentrationen der Analyten und von Ferrocen in den jeweiligen Messungen sind in Tabelle 9.4 aufgeführt.

Elektrochemische Oxidation in SO_2 Für die Messungen in flüssigem SO_2 wurde zunächst das Leitsalz in der Messzelle vorgelegt, alle Ausgänge mit Stopfen verschlossen und die Zelle mehrfach evakuiert. Die Messzelle wurde danach mit einem Ethanol/Trockeneis-Bad auf -65 °C gekühlt und SO_2 (5-8 ml, siehe Tabelle 9.2.1.3) wurde einkondensiert. Das Kühlbad wurde auf -33 bis -23 °C erwärmt, die Glasstopfen wurden

Tabelle 9.4: Analyt- und Referenzkonzentrationen (bei einem Lösungsmittelvolumen von 5 ml) für die elektrochemischen Untersuchungen in Acetonitril und THF.

X =	c(X) in mM	c(Fc) in mM
[nBu ₄ N][1-H-CB ₁₁ H ₁₁]	2	2.2
[nBu ₄ N][1-H-CB ₁₁ F ₁₁]	1.9	1.9
[nBu ₄ N][1-H-CB ₁₁ Cl ₁₁]	2	2.2
[nBu ₄ N][1-H-CB ₁₁ Br ₁₁]	1	1.9
[nBu ₄ N][1-H-CB ₁₁ I ₁₁]	2.1	1.9
[nBu ₄ N][1-H-CB ₁₁ H ₅ Br ₆]	2	2.3
[nBu ₄ N][1-H-CB ₁₁ Me ₅ Br ₆]	2	1.9
[nBu ₄ N][1-Me-CB ₁₁ Br ₁₁]	2	1.9
[nBu ₄ N][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁]	1.9	1.9

durch die Elektroden (siehe Abschnitt 9.2.1.1) ausgetauscht und die Hintergrundmessungen vorgenommen. Danach wurde der jeweilige Analyt hinzugegeben und die Messungen der Oxidationspotentiale durchgeführt.

Für die Messungen in SO₂ wurde [nBu₄N][AsF₆] als Leitsalz verwendet. Aufgrund der unterschiedlichen Probenvolumina variierte auch die Konzentration des Leitsalzes bei den Messungen. Die Probenvolumina, die eingewogene Menge an Leitsalz sowie die daraus berechneten Konzentrationen des Leitsalzes und des Analyten finden sich in Tabelle 9.2.1.3.

Tabelle 9.5: Lösungsmittelvolumina, Analytmasse und -konzentrationen sowie Leitsalzkonzentrationen für die elektrochemischen Bestimmung der Oxidationspotentiale in SO₂.

X =	V (SO ₂) in ml	m(X) in mg	c(X) in mmol l ⁻¹	c([nBu ₄ N][AsF ₆]) in mol l ⁻¹
[nBu ₄ N][1-H-CB ₁₁ H ₁₁]	5	3.9	2	0.1
[nBu ₄ N][1-H-CB ₁₁ F ₁₁]	5	5.6	1.9	0.1
[nBu ₄ N][1-H-CB ₁₁ Cl ₁₁]	6	7.6	1.6	0.083
[nBu ₄ N][1-H-CB ₁₁ Br ₁₁]	7	12.5	- ^a	0.073
[nBu ₄ N][1-H-CB ₁₁ I ₁₁]	5	8.8	- ^a	0.1
[nBu ₄ N][1-H-CB ₁₁ H ₅ Br ₆]	8	5.3	- ^a	0.062
[nBu ₄ N][1-H-CB ₁₁ Me ₅ Br ₆]	5	9.5	- ^a	0.1
[nBu ₄ N][1-Me-CB ₁₁ Br ₁₁]	5	4.0-10.0	- ^a	0.1

^a Die bromierten und iodierten Carborate lösten sich nur teilweise in flüssigem SO₂. Eine Konzentrationsberechnung ist daher nicht möglich.

9.2.2 Arbeiten Bergischen Universität Wuppertal

9.2.2.1 Instrumentelles

Die elektrochemischen Messungen (CV und SWV) wurden in einem Drei-Elektroden-Aufbau mit einem Metrohm Autolab/PGSTAT 101 Potentiostat durchgeführt. Genauere Details zur Referenzierung bei den verschiedenen Messungen finden sich in Abschnitt 9.2.2.2. Als Arbeitselektrode wurde eine kunststoffummantelte Platin-Scheibenelektrode ($\varnothing = 1.0$ mm) verwendet. Als Quasireferenzelektrode diente ein Silberdraht und als Hilfslektrode wurde ein Platinblech eingesetzt.

9.2.2.2 Referenzierung

Referenzierung in flüssigem SO_2 Bei den Arbeiten in flüssigem SO_2 war die Zugabe von Ferrocen als internem Standard nicht möglich, da dieses einen signifikanten Einfluss auf die Voltammogramme der untersuchten Verbindungen zeigte. Die Referenzierung wurde daher mit einer Ag-Quasireferenzelektrode durchgeführt. Das Potential des $\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaars gegen die Ag-Quasireferenzelektrode wurde temperaturabhängig in einer separaten Messreihe bestimmt. Die dabei gemessenen Potentiale finden sich in Tabelle 9.6.

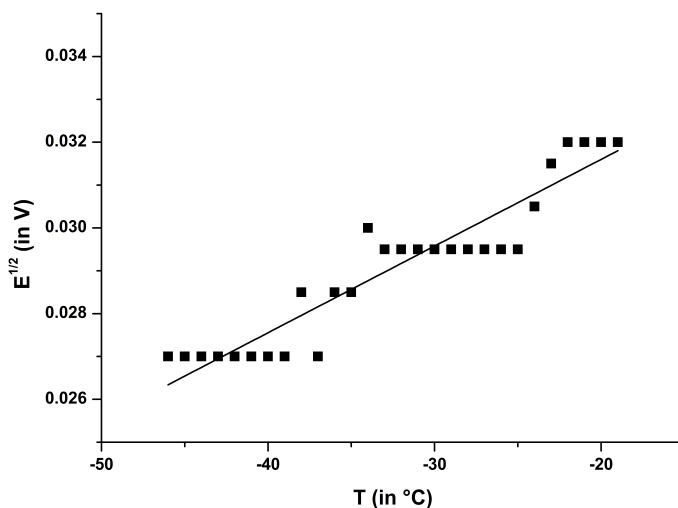


Abbildung 9.6: Temperaturabhängigkeit des Potentials des Redoxpaars $\text{Fc}^{0/+}$ gegen eine Ag-Quasireferenzelektrode in flüssigem SO_2 mit 0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ als Leitsalz.

Die Auftragung des Potentials des $\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaars gegen die Ag-Quasireferenzelektrode in Abhängigkeit von der Messtemperatur zeigt die Temperaturabhängigkeit des Potentials (Abbildung 9.6). Die ermittelte Regressionsgerade ($E^{1/2} = 2.02 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0.0356$; $R^2 = 0.881$) erlaubt, innerhalb des Temperaturbereichs von -42 bis -18 °C, die Umrechnung von gegen die Ag-Quasireferenzelektrode gemessenen Potentialen gegen das Potential des empfohlenen Standards $\text{Fc}^{0/+}$.

Tabelle 9.6: Redoxpotentiale des $\text{Fc}^{0/+}$ -Redoxpaars gegen die Ag-Quasireferenzelektrode in Abhängigkeit von der Temperatur in flüssigem SO_2 mit $0.1 \text{ M } [n\text{Bu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ als Leitsalz.

T in °C	E_p^a in V	E_p^c in V	$E^{1/2}$ in V
-46	0.064	-0.010	0.027
-45	0.064	-0.010	0.027
-44	0.064	-0.010	0.027
-43	0.061	-0.007	0.027
-42	0.064	-0.010	0.027
-41	0.061	-0.007	0.027
-40	0.061	-0.007	0.027
-39	0.061	-0.007	0.027
-38	0.064	-0.007	0.029
-37	0.061	-0.007	0.027
-36	0.064	-0.007	0.029
-35	0.064	-0.007	0.029
-34	0.064	-0.004	0.030
-33	0.064	-0.005	0.030
-32	0.064	-0.005	0.030
-31	0.064	-0.005	0.030
-30	0.064	-0.005	0.030
-29	0.064	-0.005	0.030
-28	0.064	-0.005	0.030
-27	0.064	-0.005	0.030
-26	0.064	-0.005	0.030
-25	0.064	-0.005	0.030
-24	0.066	-0.005	0.031
-23	0.066	-0.003	0.032
-22	0.066	-0.002	0.032
-21	0.066	-0.002	0.032
-20	0.066	-0.002	0.032
-19	0.066	-0.002	0.032

9.2.2.3 Durchführung

Elektrochemische Oxidation in SO₂ Für die Messungen in flüssigem SO₂ wurde zunächst das Leitsalz in der Messzelle vorgelegt, alle Ausgänge mit Stopfen verschlossen und die Zelle mehrfach evakuiert. Die Messzelle wurde danach mit einem *iso*-Propanol/Trockeneis-Bad auf -65 °C gekühlt und SO₂ (ca. 10 ml) wurde einkondensiert. Das Kühlbad wurde auf circa -30 °C erwärmt, die Glasstopfen wurden gegen die verwendeten Elektroden (siehe Abschnitt 9.2.2.1) ausgetauscht und Hintergrundmessungen vorgenommen. Danach wurde der Analyt hinzugegeben und dessen Oxidationspotential gegen die Ag-Quasireferenzelektrode bestimmt.

9.3 Synthesen

9.3.1 Darstellung von [HNEt₃][H₃NB₁₂H₁₁]



K₂[B₁₂H₁₂] (26.2 g, 0.114 mol) wurde in H₂O (100 ml) vorgelegt. H₃NOSO₃ (27.1 g, 0.228 mol, 2 eq.) wurde unter Rühren portionsweise zur Lösung hinzugegeben, danach wurde nochmals Wasser (60 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. NEt₃ (31 ml, 22.6 g, 0.228 mol) wurde zugegeben und die Mischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit bildete sich ein farbloser Niederschlag. Die Kristallisation wurde über Nacht bei 4 °C vervollständigt. Das Rohprodukt (bestehend aus [HNEt₃]₂[B₁₂H₁₂], [HNEt₃][H₃NB₁₂H₁₁] und (H₃N)₂B₁₂H₁₀) wurde über eine Glasfritte abfiltriert und etwa drei Stunden an der Luft getrocknet. Anschließend wurde es in Acetonitril (70 ml, ca. 2.5 ml/g) suspendiert und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde gemörsert und über Nacht am Hochvakuum bei 60-80 °C getrocknet. [HNEt₃][H₃NB₁₂H₁₁] wurde als farbloser Feststoff (12.3 g, 47 mmol, 41 %) erhalten. ¹H{¹¹B}-NMR (CD₃CN): δ = 0.89 (s, 1H, B12-H), 1.07

(s, 5H, B7-*H*), 1.27 (s, 5H, B2-*H*), 1.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 9H, $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$), 3.18 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H, $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$), 4.72 (s, 3H, B- NH_3), 6.95 (s, 1H, $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$); ^{11}B -NMR (CD_3CN): $\delta = -18.9$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 130$ Hz, 1B, B12-*H*), -15.8 (d, $^1J_{\text{BH}} = 129$ Hz, 10B, B(2-11)-*H*), -7.1 (s, 1B, B1- NH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 9.2$ ($[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$), 48.0 ($[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$); ^{15}N -NMR (CD_3CN): $\delta = -358$ ($[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$), -320 ($[\text{HNEt}_3]^+$).

9.3.2 Darstellung von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$



$[\text{HNEt}_3][\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ (12.3 g, 47 mmol) und KOH (2.97 g, 53 mmol, 1.1 eq) wurden in einem Polypropylenbecherglas vorgelegt und in Wasser (200 ml) gelöst. Die Lösung wurde bis zum Sieden erhitzt um entstehendes NEt_3 abzdampfen. Nach komplettem Entfernen des Amins (Kontrolle mittels ^1H NMR Spektroskopie) wurde die Lösung (falls notwendig) mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und das Lösungsmittel komplett entfernt. Der farblose Rückstand wurde fein gemörsert und über Nacht bei 120 °C am Hochvakuum getrocknet. $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ wurde als farbloses Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (D_2O): $\delta = 1.04$ (s, 1H, B12-*H*), 1.20 (s, 5H, B(7-11)-*H*), 1.44 (s, 5H, B(2-6)-*H*); ^{11}B -NMR (D_2O): $\delta = -19.5$ (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 131$ Hz, B12-*H*), -16.2 (d, 5B, $^1J_{\text{BH}} = 119$ Hz, B(7-11)-*H*), -15.4 (s, 5B, $^1J_{\text{BH}} = 120$ Hz, B(2-6)-*H*), -6.3 (s, 1B, B1- NH_3); ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 0.87$ (s, 1H, B12-*H*), 1.04 (s, 5H, B(7-11)-*H*), 1.26 (s, 5H, B(2-6)-*H*), 4.42 (s, 3H, B- NH_3); ^{11}B -NMR (CD_3CN): $\delta = -18.9$ (d, 1B, $^1J_{\text{BH}} = 135$ Hz, B12-*H*), -15.8 (d, 10B, $^1J_{\text{BH}} = 128$ Hz, B(2-11)-*H*), -7.1 (s, 1B, B1- NH_3); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3252$ (s, br), 3207 (s), 2811 (vw), 2495 (vs, br), 2458 (sh), 1682 (w, br), 1582 (w), 1464 (vw), 1414 (s), 1153 (vw), 1069 (s), 1027 (s), 896 (w), 873 (sh), 786 (vw), 768 (vw), 750 (vw), 719 (m), 671 (vw), 645 (w), 438 (s) cm^{-1} ; Raman: $\tilde{\nu} = 3256$ (7), 3211 (9), 2533 (96), 2497 (35), 2488 (32), 2461 (15), 1419 (1), 1029 (4), 985 (5), 952 (20), 897 (7), 749 (100), 726 (14), 671 (4), 646 (9), 579 (16), 440 (5), 257 (4), 239 (5), 109 (4), 85 (5) cm^{-1} ; ESI-MS (neg. Modus, CH_3CN): m/z (%): 141.21 $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ (12), 158.23 $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$ (100).

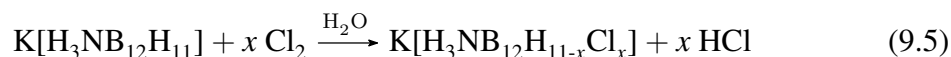
9.3.3 Unvollständige Halogenierungen von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$

Chlorierung von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ mit SO_2Cl_2 in Acetonitril



$\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ (0.97 g, 4.9 mmol) wurde in Acetonitril (100 ml) vorgelegt. Dann wurde SO_2Cl_2 (100 ml) langsam mit über einen Tropftrichters zugetropft, dabei war eine Gas- und Hitzeentwicklung zu beobachten. Nach vollständiger Zugabe von SO_2Cl_2 wurde die Reaktionsmischung für 16 Stunden auf 80 °C erhitzt, der Gasraum über der Lösung verfärbte sich in dieser Zeit gelblich. Die Lösung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und Lösungs- und Chlorierungsmittel wurden abdestilliert. Der zurückbleibende braune Rückstand wurde am Vakuum getrocknet und anschließend mit Wasser (50 ml) und KOH (1 g) versetzt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und das wässrige Filtrat wurde mit NEt_3 (1 ml, 7 mmol) versetzt. Dabei fiel ein gelbliches, hochviskoses Harz aus, welches nicht weiter aufgearbeitet wurde. ^{11}B -NMR (D_2O): $\delta = -21.2$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 160$ Hz, $B\text{-H}$ [$\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x$]), -19.9 (d, $^1J_{\text{BH}} = 165$ Hz, $B\text{-H}$ [$\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x$]), -16.2 (m, $B\text{-Cl}$ [$\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x$]), -15.4 (s, $B\text{-Cl}$ [$\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x$]), -13.2 (m, $B\text{-Cl}$ [$\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x$]), -12.0 (m, $B\text{-Cl}$ [$\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x$]); Durchschnittlicher Chlorierungsgrad 93.8 %, $x = 10.3$ (bestimmt mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie).

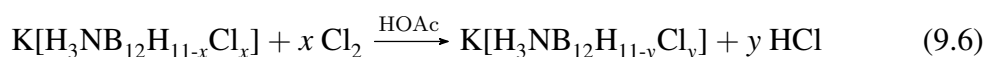
Chlorierung von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ mit Cl_2 -Gas in Wasser



$\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ (3.36 g, 17 mmol) wurde in Wasser (100 ml) in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr gelöst. Die klare Lösung wurde unter Rückfluss erhitzt und Cl_2 -Gas wurde für insgesamt 34 Stunden langsam in die Lösung eingeleitet. Weitere vier Stunden wurde die siedende Lösung unter Cl_2 -Einleitung mit einer Halogenlampe bestrahlt. Nachdem kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet wurde (Kontrolle mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie), wurde die gelbe, saure Lösung ($\text{pH} = 1$) mit NEt_3 (2.6 ml, 18.8 mmol) versetzt. Es fiel zunächst ein farbloser Feststoff aus der sich dann zu einem gelblichen Harz umwandelte und absetzte. Der wässrige Überstand wurde daraufhin abdekantiert und der Rückstand wurde

bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet. $[\text{HNEt}_3][\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x]$ wurde als gelblicher Feststoff (6.9 g, 12.4 mmol (für $x = 9.9$), 73 %) isoliert: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.29$ (t, 9H, $[(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$), 1.73 (s, B-H $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x]$), 1.80 (s, B-H $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x]$), 1.86 (s, B-H $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x]$), 3.14 (q, 6 H, $[(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$), 5.52 (m, 3H, $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x]$), 8.31 (m, 1H, $[(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$); $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -21.2$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 162$ Hz, B-H $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x]$), -20.2 (d, $^1J_{\text{BH}} = 140$ Hz, B-H $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x]$), -17.4 (m, B-Cl $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x]$), -12.0 (m, B-Cl $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x]$), -11.3 (s, B-Cl $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x]$), -9.2 (s, B-Cl $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x]$); Durchschnittlicher Chlorierungsgrad 89.7 %, $x = 9.9$ (bestimmt mittels $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie); ESI-MS (neg. Modus, CH_3CN): m/z (%): 250.95 $[\text{H}_2\text{NB}_{12}\text{HCl}_{10}]^{2-}$ (1), 260.42 $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}]^{2-}$ (2), 267.92 $[\text{H}_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^{2-}$ (2), 277.41 $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ (4), 467.93 $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_2\text{Cl}_9]^-$ (74), 488.91 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_9\text{H}_2)]^-$ (2), 501.89 $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{HCl}_{10}]^-$ (100), 523.88 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{10}\text{H})]^-$ (3), 536.86 $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ (10).

Chlorierung von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x]$ mit Cl_2 -Gas in Eisessig



$\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x]$ (3.0 g, $x = 9.9$ (Anion aus der Chlorierung von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ mit Cl_2 -Gas in Wasser), 5.6 mmol) wurde in Eisessig (35 ml) suspendiert. Dann wurde Cl_2 -Gas für eineinhalb Stunden bei Raumtemperatur eingeleitet, anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 130 °C erhitzt und weitere zehn Stunden Cl_2 -Gas eingeleitet. Unter stetiger Chloreinleitung wurde die Lösung dann für sechs Stunden auf 140 °C erhitzt und anschließend für zwölf Stunden auf 150 °C. Der Reaktionsfortschritt wurde während der Cl_2 -Einleitung mittels $^{11}\text{B-NMR}$ kontrolliert. Nachdem keine weitere Umsetzung beobachtet wurde, wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei 4 °C gekühlt. Es fiel ein farbloser Feststoff aus der abfiltriert wurde. Das verbleibende Filtrat wurde durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum auf ein Restvolumen von circa 20 ml eingengt. Danach wurde der Rückstand mit Wasser (70 ml) und KOH (4.0 g) versetzt und über Nacht gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und das klare Filtrat wurde mit NEt_3 (1 ml, 7.0 mmol) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension eineinhalb Stunden auf 4 °C gekühlt und der ausgefallene Feststoff wurde dann über eine Glasfritte abgesaugt. Der zunächst farblose Feststoff wurde drei Stunden bei Raumtemperatur und anschließend vier Stunden bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet, wobei er sich leicht gelblich verfärbte. $[\text{HNEt}_3][\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_y\text{H}_{11-y}]$ wurde als

gelblicher Feststoff (2.5 g, 4.1 mmol, 74 %) erhalten. ^{11}B -NMR (D_2O): $\delta = -21.5$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 162$ Hz, B-H, $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{HCl}_{10}]^-$), -17.5 (s, 1B, B12-Cl $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$), -13.4 (s, 5B, B7-11-Cl $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$), -12.6 (s, 5B, B2-6-Cl $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$); Durchschnittlicher Chlorierungsgrad 99.4 %, $y = 10.9$ (bestimmt mittels ^{11}B NMR Spektroskopie). ESI MS (neg. Modus, CH_3CN): m/z (%): = 501.89 $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{HCl}_{10}]^-$ (14), 535.86 $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ (100), 558.85 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})]^-$ (3).

9.3.4 Unvollständige Halogenierungen von $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$

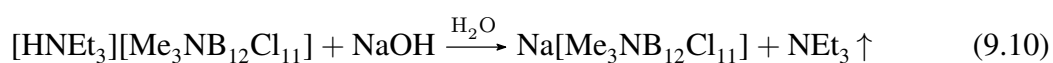
Chlorierung von $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ mit SO_2Cl_2 in Acetonitril



Zu einer Lösung von $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}] \cdot \text{H}_3\text{CCN}$ (0.50 g, 1.78 mmol) in Acetonitril (ca. 50 ml) wurde Sulfurylchlorid (50 ml) vorsichtig hinzuge tropft. Dann wurde die Lösung zunächst für vier Stunden bei 80°C und anschließend 148 Stunden bei 70°C unter Rückfluß in einem Abzug mit eingeschaltetem Licht erhitzt. Während der Reaktion wurde die Entstehung eines gelblich-grünen Gases beobachtet. Der Reaktionsfortschritt wurde per ^{11}B -NMR-Spektroskopie kontrolliert. Nach 148 Stunden wurden das Lösungs- und das Chlorierungsmittel abdestilliert und der braune viskose Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in Natronlauge NaOH (10 mL, 10%ig) und Wasser (30 ml) aufgenommen, gerührt und filtriert. Das klare, bräunliche Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert ($\text{pH} = 2$), wobei bei abnehmendem pH-Wert eine Trübung durch einen nicht abfiltrierbaren, ockerfarbenen Feststoff beobachtet wurde. Zu der Suspension wurde eine Lösung von Trimethylammoniumchlorid (0.26 g, 2.7 mmol) in Wasser (5 ml) zugegeben woraufhin sich ein hellgelber voluminöser Niederschlag bildete, welcher über eine Glasfritte abfiltriert und mit wenig Wasser (10 ml) gewaschen wurde. Der hellgelbe Feststoff wurde in Wasser (25 ml) suspendiert, mit einer Lösung von NaOH (50 mg, 1.2 mmol) in Wasser (5 ml) versetzt und die gelbliche Lösung bei 130°C eingengt. Der gelbe Rückstand wurde in Wasser (30 ml) aufgenommen und mit Salzsäure angesäuert ($\text{pH} = 1$). Zu der Lösung wurde nochmals Trimethylammoniumchlorid (0.12 g, 1.3 mmol) in Wasser (5 ml) hinzugegeben. Der voluminöse farblose Niederschlag wurde über eine Glasfritte abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (0.80 mg, 1.3 mmol, 70 %) wurde als feiner farbloser Feststoff erhalten. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (CD_3CN):

$\delta = 2.80$ (d, 9H, $[\text{HN}(\text{CH}_3)_3]^+$), 3.36 (s, 9H, B-N(CH_3)₃), 3.48 (Verunreinigung), 6.95-7.18 (m, 1H, $[\text{HN}(\text{CH}_3)_3]^+$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): -20.0 (Verunreinigung), -15.7 (s, 1B, B1-N(CH_3)₃), -14.0 (s, 5B, B(2-6)-Cl), -10.9 (s, 5B, B(7-11)-Cl), -9.6 (s, 1B, B12-Cl), -8.1 (Verunreinigung).

Chlorierung von $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ mit SbCl_5



Fein gemörsertes und getrocknetes $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ (1.13 g, 4.74 mmol) wurde in einem Dreihalskolben mit Magnetührstab und Tropftrichter vorgelegt. Anschließend wurde unter einem leichten Stickstoffstrom SbCl_5 (10 ml) über einen Tropftrichter tropfenweise zu dem Feststoff hinzugegeben, wobei eine heftige Reaktion mit starker Gas- und Hitzeentwicklung beobachtet wurde. Nach vollständiger Zugabe von SbCl_5 wurde der Tropftrichter entfernt und die Mischung wurde vier Tage bei 180 - 190 °C erhitzt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 80 - 100 °C abgekühlt und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter reduziertem Druck abdestilliert. Nach Abkühlen des festen Rückstands auf Raumtemperatur wurde NaOH (10 %ig in H_2O , 40 ml) hinzugegeben. Die entstehende Suspension wurde vollständig aus dem Reaktionsgefäß entfernt und über eine Glasfritte mit Celite filtriert. Das klare Filtrat wurde mit Salzsäure (37 %) neutralisiert. Dabei bildete sich ein leichter Niederschlag der ebenfalls über Celite abfiltriert wurde. Das klare Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und NEt_3 (0.7 ml, 5 mmol) wurde hinzugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. $[\text{HNEt}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (0.96 g, 1.41 mmol, 30 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten. Das getrocknete Produkt wurde in ein Polypropylenbecherglas überführt und mit einer äquimolaren Menge Natriumhydroxid und Wasser (100 ml) versetzt. Die Mischung wurde anschließend bis zum Sieden erhitzt um NEt_3 abzdampfen. Nach vollständigem Entfernen des Amins (Kontrolle mittels ^1H -NMR-Spektroskopie) wurde die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft. Der verbliebene Rückstand wurde fein gemörsert und bei 120 °C im Vakuum getrocknet. $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde als farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute isoliert. ^1H -NMR (400.13 MHz, CD_3CN , 298 K): $\delta = 3.39$ (s, 9H,

B1-N(CH₃)₃, 3.46 (s, 6H, B1-N(CH₃)₂(CH₂Cl)), 5.64 (s, 2H, B1-N(CH₃)₂(CH₂Cl)); ¹¹B-NMR (128.38 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = -15.7 (s, 1B, B1-N(CH₃)₃), -14.0 (s, 5B, B(2-6)-Cl), -10.8 (s, 5B, B(7-11)-Cl), -9.6 (s, 1B, B12-Cl); ¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 51.7 (B1-N(CH₃)₂(CH₂Cl)), 57.9 (B1-N(CH₃)₃), 72.7 (B1-N(CH₃)₂(CH₂Cl)); ESI-MS (neg. Modus, CH₃CN): *m/z* (%): 578 (100) [Me₃NB₁₂Cl₁₁]⁻, 613 (54) [((H₃C)₂(H₂ClC)N)B₁₂Cl₁₁]⁻.

Reaktion von K[Me₃NB₁₂H₁₁] mit Br₂ in Eisessig



K[Me₃NB₁₂H₁₁] (1.02 g, 4.27 mmol) wurde vorgelegt und mit Eisessig (40 ml) versetzt. Zu der Suspension wurde bei Raumtemperatur unter Rühren Br₂ (10 ml) langsam über einen Tropftrichter zugetropft. Dabei ging der Feststoff unter Hitzeentwicklung langsam in Lösung und die Reaktionsmischung verfärbte sich durch überschüssiges Br₂ braun. Die Reaktionsmischung wurde zunächst eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann eine weitere Stunde bei 60 °C und eine Stunde bei 90 °C. Dann wurde die Reaktionsmischung für 72 Stunden bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde nochmals Brom (2 ml) zugegeben und weitere 24 Stunden bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt und bis zu einem Restvolumen von etwa 20 ml eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Wasser (60 ml) und NaOH (2.5 g) versetzt und 30 Minuten gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und das klare Filtrat wurde mit Triethylamin (0.65 ml, 0.48 g, 4.75 mmol) versetzt, wobei sofort ein farbloser Niederschlag ausfiel. Die Suspension wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Wasser (30 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. K[Me₃NB₁₂H_{11-x}Br_x] (2.42 g, 2.37 mmol (für *x* = 10.4), 56 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten. ¹H{¹¹B}-NMR (CD₃CN): δ = 1.27 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 9H, [HNCH₂CH₃]⁺), 3.14 (q, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 6H, [HNCH₂CH₃]⁺), 3.27 (s, 9H, B1-N(CH₃)₃), 3.39 (s, 9H, B1-N(CH₃)₃), 3.43 (s, 9H, B1-N(CH₃)₃); ¹¹B{¹H}-NMR (CD₃CN): -22.4 (s, B-H [Me₃NB₁₂Br_{11-x}H_x]⁻), -21.0 (s, B-H [Me₃NB₁₂Br_{11-x}H_x]⁻), -18.8 (s, B-H [Me₃NB₁₂Br_{11-x}H_x]⁻), -18.0 (s, B-H [Me₃NB₁₂Br_{11-x}H_x]⁻), -15.2 (s, B-Br [Me₃NB₁₂Br_{11-x}H_x]⁻), -12.4 (s, B-Br [Me₃NB₁₂Br_{11-x}H_x]⁻), -11.3 (s, B-Br [Me₃NB₁₂Br_{11-x}H_x]⁻), -10.1 (s, B-Br [Me₃NB₁₂Br_{11-x}H_x]⁻), -8.3 (s, B-Br [Me₃NB₁₂Br_{11-x}H_x]⁻); Durchschnittlicher Bromierungsgrad: 94.1 %, *x* = 10.4 (bestimmt mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie).

9.3.5 Darstellung von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$



Sicherheitshinweis: Alle Glasgeräte wurden vor Beginn der Reaktion über Nacht im Trockenschrank und anschließend mit einem Heißluftfön im Hochvakuum getrocknet. Die Zugabe von SbCl_5 zu nicht-halogenierten Borclustern (z.B. $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$, $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$, $[1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$) kann zu spontanen und heftigen Reaktionen mit starker Hitze- und Gasentwicklung führen. Die Reaktionen müssen daher in einem gut funktionierenden Abzug durchgeführt werden. Die Verwendung eines Tropftrichters wird empfohlen.

Fein gemörsertes und getrocknetes $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ (1.19 g, 6.04 mmol) wurde in einem Dreihalskolben mit Magnetrührstab und Tropftrichter vorgelegt. SbCl_5 (9 ml) wurde in den Tropftrichter gefüllt und anschließend wurde der Dreihalskolben auf etwa 120 °C erwärmt. Unter einem leichten Stickstoffstrom wurde SbCl_5 tropfenweise zu dem Feststoff hinzugegeben, wobei eine heftige Reaktion mit starker Gas- und Hitzeentwicklung beobachtet wurde. Nach vollständiger Zugabe von SbCl_5 wurde der Tropftrichter entfernt und die Mischung wurde eine Stunde bei 120 °C und eine Stunde bei 160 °C gerührt und anschließend für vier Tage auf 190 °C erhitzt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 80 - 100 °C abgekühlt und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Vakuum abdestilliert. Nach Abkühlen des festen Rückstands auf Raumtemperatur wurde NaOH (10 %ig in H_2O , 20 ml) und Wasser (ca. 100 ml) hinzugegeben. Die entstehende Suspension wurde vollständig aus dem Reaktionsgefäß entfernt und über eine Glasfritte mit Celite filtriert. Das klare Filtrat wurde neutralisiert und NEt_3 (1.8 ml, 13 mmol) wurde zu dem klaren Filtrat hinzugegeben. Die entstehende Suspension wurde über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser (3×5 ml) gewaschen und eine erste Portion $[\text{HNEt}_3][\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde als farbloses Pulver erhalten.

Der über Celite abfiltrierte Feststoff wurde mit H_2O (1 l) gewaschen und die wässrige Lösung mit dem wässrigen Filtrat der NEt_3 -Fällung vereinigt. Danach wurde das Lösungsmittel durch Eindampfen entfernt. Der Rückstand wurde in Acetonitril (150 ml) suspendiert und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Alle unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Der entstehende Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure leicht angesäuert.

9 Experimenteller Teil

Dann wurde NEt_3 (1.8 ml, 13 mmol) hinzugegeben und die entstehende Suspension wurde über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser (3×5 ml) gewaschen und eine zweite Portion $[\text{HNEt}_3][\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde als farbloses Pulver erhalten.

Beide Produktfraktionen wurden vereinigt, gemörsert und über Nacht bei 90°C im Hochvakuum getrocknet. $[\text{HNEt}_3][\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde als farbloser Feststoff (3.8 g, 5.94 mol, 98 %) erhalten. Das getrocknete Produkt wurde direkt in ein Polypropylenbecherglas überführt und mit einer äquimolaren Menge Kaliumhydroxid und Wasser (100 ml) versetzt. Die Mischung wurde anschließend bis zum Sieden erhitzt um NEt_3 abzdampfen. Nach vollständigem Entfernen des Amins (Kontrolle mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie) wurde die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft. Der verbliebene Rückstand wurde fein gemörsert und bei 120°C im Vakuum getrocknet. $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde als farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_3CN , 298 K): $\delta = 4.47$ (t, $^1J_{\text{HN}} = 47.5$ Hz, 3H, B- NH_3); $^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, CD_3CN , 298 K): $\delta = -17.8$ (s, 1B, B1- NH_3), -13.4 (s, 5B, B(2-6)-Cl), -12.3 (s, 5B, B(7-11)-Cl), -11.2 (s, 1B, B12-Cl); $^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, D_2O , 298 K): $\delta = -17.6$ (s, 1B, B1- NH_3), -13.4 (s, 5B, B(2-6)-Cl), -12.7 (br s, 6B, B(7-12)-Cl); $^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, KOD-Lösung (10 %ig in D_2O), 298 K): $\delta = -15.1$ (s, 1B, B1- NH_2), -13.5 (s, 10B, B(2-11)-Cl), -11.6 (s, 1B, B12-Cl); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3223$ (w, br), 3180 (w, br), 3109 (vw, br), 1575 (w, br), 1419 (s), 1115 (v), 1052 (s), 1005 (s), 949 (m, br), 735 (vw), 715 (vw), 576 (m), 532 (vs), 442 (vw) cm^{-1} ; Raman: $\tilde{\nu} = 3185$ (2), 1420 (1), 397 (5), 315 (25), 311 (100), 133 (61) cm^{-1} ; ESI-MS(neg. Modus, CH_3CN): m/z (%): 536 (100) $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$.

9.3.6 Darstellung von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]$

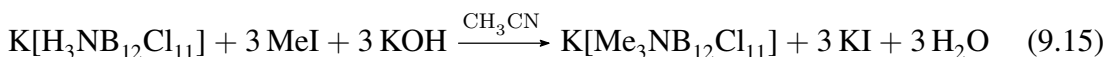


Hinweis: Die hier angegebene Vorschrift beschreibt die Durchführung für die Darstellung von vollständig undecabromiertem $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]^-$. Weitere Versuche gemäß dieser Vorschrift führten lediglich zu Mischungen von $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]^-$ und $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{HBr}_{10}]^-$.

$\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ (1.0 g, 5.1 mmol) wurde vorgelegt und mit Eisessig (40 ml) versetzt. Zu der Suspension wurde bei Raumtemperatur und unter Rühren Br_2 (12 ml) langsam über einen Tropftrichter hinzugefügt, wobei der sich Feststoff unter Hitzeentwicklung löste und die Lösung sich braun verfärbte. Nach beendeter Zugaben wurde Eisessig (10 ml)

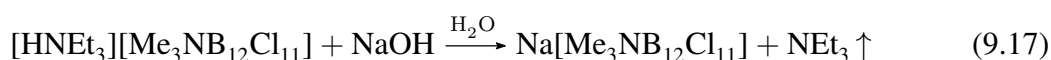
zugegeben und die Lösung eine Stunde bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde über Nacht bei 120 °C unter Rückfluss erhitzt, wobei anfangs eine stetige Gasentwicklung beobachtet wurde. Nach 24 Stunden wurde Brom (1 ml) zugegeben und nochmals vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden nochmals Br₂ (3 ml) und Eisessig (10 ml) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde weitere 72 Stunden bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt bis ein Restvolumen von ca. 20 ml verblieb. Der braune Rückstand wurde mit Wasser (70 ml) versetzt und für zwei Stunden gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und mit Wasser (30 ml) gewaschen. Das wässrige Filtrat wurde mit Triethylamin (0.8 ml, 5.8 mmol) versetzt. Nachdem zunächst nur eine leichte Trübung erkennbar war, wurde NaOH zugegeben bis ein farbloser Feststoff ausfiel. Die Fällung wurde über Nacht bei 4 °C vervollständigt. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und fünf Stunden im Vakuum getrocknet. [HNEt₃][H₃NB₁₂Br₁₁] (2.45 g, 2.2 mmol, 43 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten. Das getrocknete Produkt wurde direkt in ein Polypropylenbecherglas überführt und mit einer äquimolaren Menge Kaliumhydroxid und Wasser (100 ml) versetzt. Die Mischung wurde zum Sieden erhitzt um NEt₃ abzdampfen. Nach vollständigem Entfernen des Amins (Kontrolle mittels ¹H-NMR-Spektroskopie) wurde die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft. Der verbliebene Rückstand wurde fein gemörsert und bei 120 °C im Vakuum getrocknet. K[H₃NB₁₂Br₁₁] wurde als farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute isoliert. ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 0.37 (s, B1-NH₃); ¹¹B-NMR (D₂O, 298 K): δ = -17.8 (s, 1B, B12-Br), -13.4 (s, 5B, B(7-11)-Br), -12.3 (s, 5B, B(2-6)-Br), -7.3 (s, 1B, B1-NH₃); ¹¹B-NMR (D₂O, 298 K): δ = -15.9 (s, 1B, B12-Br), -13.8 (s, 10B, B(2-11)-Br), -8.3 (s, 1B, B1-NH₃); ¹¹B-NMR (KOD-Lösung (ca. 10 %ig in D₂O), 298 K): δ = -16.3 (s, 1B, B12-Br), -14.0 (s, 10B, B(2-11)-Br), -8.5 (s, 1B, B1-NH₂); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3365 (vw), 3305 (vw), 1403 (m, br), 1250 (vw), 1203 (vw), 1167 (w), 977 (vs), 880 (w), 864 (vw), 760 (w, br), 716 (vw), 666 (w), 605 (sh), 574 (w), 532 (m), 444 (vs), 412 (w) cm⁻¹; Raman: $\tilde{\nu}$ = 3369 (1), 3309+(2), 1062 (1), 534 (2), 448 (5), 196 (100), 86 (32) cm⁻¹; ESI-MS (neg. Modus, CH₃CN): m/z = 1025.34 [H₃NB₁₂Br₁₁]⁻.

9.3.7 Darstellung von $[\text{HNEt}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$



$\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (0.79 g, 1.4 mmol) und KOH (1.17 g, 20.8 mmol) wurden vorgelegt und mit Acetonitril (10 ml) versetzt. Die Suspension wurde 30 Minuten gerührt, dann wurde Methyljodid (0.5 ml, 1.14 g, 8 mmol) langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden ungelöste Feststoffe abfiltriert und das Lösungsmittel des klaren Filtrats unter reduziertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wurde in Wasser (40 ml) gelöst, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und eine Stunde gerührt. Die leicht trübe Lösung wurde über eine Glasfritte mit Celite abfiltriert und das klare Filtrat wurde mit NEt_3 (0.2 ml, 0.15 g, 1.4 mmol) versetzt. Die Suspension wurde über Nacht gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. $[\text{HNEt}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde als farbloser Feststoff (0.61 g, 0.9 mmol, 64 %) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.27$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 9H, $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$), 3.15 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 6H, $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$), 3.39 (s, 9H, B1-N(CH_3)₃); $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -15.6$ (s, 1B, B1-N(CH_3)₃), -14.0 (s, 5B, B(2-6)-Cl), -10.8 (s, 5B, B(7-11)-Cl), -9.5 (s, 1B, B12-Cl) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 8.2$ ($[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$), 47.0 ($[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$), 56.7 (B1-N(CH_3)₃).

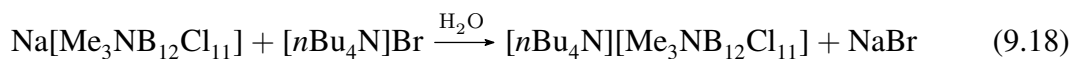
9.3.8 Darstellung von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$



$[\text{HNEt}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (0.96 g, 1.4 mmol) wurde in einem Polypropylenbecherglas vorgelegt und in Wasser (100 ml) gelöst. Eine wässrige NaOH -Lösung (1 M, 1.4 ml, 1 eq) wurde hinzugegeben und das Lösungsmittel wurde durch Erhitzen komplett entfernt. Die Abwesenheit von NEt_3 und $[\text{HNEt}_3]^+$ wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Messungen in CD_3CN überprüft. Falls notwendig wurde nochmals etwas wässrige NaOH und Wasser hinzugegeben und die Lösung nochmals bis zur Trockene erhitzt. Nach vollständigem Entfernen des Amins wurde der Rückstand mit Wasser (25 ml) versetzt und, falls notwendig, mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Das Lösungsmittel wurde abgedampft, der Rückstand

gemörsert und bei 120 °C für zehn Stunden im Hochvakuum getrocknet. Die Wasserfreiheit des Feststoffs wurde mittels ATR-IR-Spektroskopie in einer Glove-Box überprüft. Wurden dabei Schwingungsbanden von Wasser beobachtet, wurde der Feststoff in ein Schlenk-Gefäß mit J. Young-Hahn überführt und mit einigen Tropfen SOCl₂ versetzt. Die Mischung wurde auf -196 °C gekühlt und SO₂ (5-10 ml) wurde aufkondensiert. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Feststoff gemörsert und nochmals über Nacht bei 120 °C im Hochvakuum getrocknet. Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] wurde als farblos bis beiger, hygroskopischer Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten. ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.39 (s, 9H, B1-(CH₃)₃); ¹¹B-NMR (CD₃CN): δ = -15.7 (s, 1B, B1-N(CH₃)₃), -14.0 (s, 5B, B(2-6)-Cl), -10.9 (s, 5B, B(7-11)-Cl), -9.5 (s, 1B, B12-Cl), ¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN): δ = 57.7 (B1-N(CH₃)₃). ¹H-NMR (D₂O): δ = 3.39 (s, 9H, B1-N(CH₃)₃); ¹¹B-NMR (D₂O): δ = -15.4 (s, 1B, B1-N(CH₃)₃), -14.0 (s, 5B, B(2-6)-Cl), -11.2 (br s, 6B, B(7-12)-Cl); ¹³C{¹H}-NMR (D₂O): δ = 59.0 (B1-N(CH₃)₃); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2980 (vw), 2962 (vw), 1487(m), 1466 (m), 1414 (w), 1326 (vw), 1268 (vw), 1228 (vw), 1214 (vw), 1123 (vw), 1022 (vs), 950 (m), 895 (vw), 850 (vw), 823 (w), 714 (vw), 654 (vw), 612 (vw), 586 (w), 545 (vs), 490 (m), 459 (w), 426 (vw), 414 (vw) cm⁻¹; Raman: $\tilde{\nu}$ = 2981 (7), 2962 (5), 1465 (4), 1445 (2), 951 (4), 822 (4), 301 (100), 265 (2), 187 (5) cm⁻¹; ESI-MS (neg. Modus, CH₃CN): *m/z* = 577.88 [(H₃C)₃NB₁₂Cl₁₁]⁻.

9.3.9 Darstellung von [nBu₄N][Me₃NB₁₂Cl₁₁]



Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] (320 mg, 0.53 mmol) und [nBu₄N]Br (190 mg, 0.59 mmol) wurden gemeinsam vorgelegt und mit Wasser (40 ml) versetzt. Die entstehende farblose Suspension wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurde der farblose Feststoff über eine Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 80 °C am Hochvakuum getrocknet. [nBu₄N][Me₃NB₁₂Cl₁₁] wurde als farbloses Pulver (410 mg, 0.50 mmol, 94 %) erhalten. ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.00 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 12 H, [(H₃C(H₂C)₃)₄N]⁺), 1.38 (tq, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 8 H, [(H₃C(H₂C)(H₂C)₂)₄N]⁺), 1.63 (m, 8 H, [(H₅C₂(H₂C)H₂C)₄N]⁺), 3.10 (m, 8 H, [(H₇C₃(H₂C)N]⁺), 3.39 (s, 9 H, B1-N(CH₃)₃); ¹¹B-NMR (CD₃CN): δ = -15.6 (s, 1B, B1-N(CH₃)₃), -14.0 (s, 5B, B(2-6)-Cl), -10.9 (s, 5B, B(7-11)-Cl), -9.5 (s, 1B, B12-Cl); ¹³C NMR (CD₃CN): δ = 13.7 ([[(H₃C(H₂C)₃)₄N]⁺), 20.4 ([[(H₃C(H₂C)(H₂C)₂)₄N]⁺), 24.4 ([[(H₅C₂(H₂C)H₂C)₄N]⁺), 57.7 (B1-N(CH₃)₃), 59.3 ([[(H₇C₃(H₂C)N]⁺); IR (ATR):

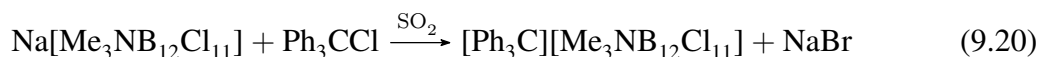
$\tilde{\nu} = 3168$ (vw), 2963 (m), 2936 (sh), 2876 (w), 1742 (vw), 1488 (m), 1466 (m), 1416 (vw), 1380 (w), 1350 (vw), 1324 (vw), 1241 (vw), 1127 (vw), 1106 (vw), 1022 (vs), 951 (m), 880 (w), 822 (w), 798 (vw), 738 (w), 712 (vw), 653 (vw), 609 (vw), 583 (w), 545 (vs), 491 (m), 458 (vw), 433 (vw), 422 (vw) cm^{-1} ; Raman: $\tilde{\nu} = 2966$ (68), 2938 (100), 2875 (37), 2821 (3), 2744 (3), 1448 (29), 1319 (7), 1131 (2), 1109 (1), 1057 (9), 909 (4), 878 (5), 491 (2), 320 (4), 298 (77), 264 (9), 184 (2), 134 (21) cm^{-1} .

9.3.10 Darstellung von $[\text{HNOct}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$



$\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (150 mg, 0.25 mmol) wurde in Wasser (1 ml) gelöst und NOct_3 (0.11 ml, 0.25 mmol) wurde hinzugefügt. Die Emulsion wurde mit Salzsäure (1 M, 0.25 ml, 0.25 mmol) angesäuert und über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Wasser verdampft und der ölige Rückstand wurde mit CCl_4 (10 ml) versetzt. Die Mischung wurde eine Stunde gerührt und anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der wachsartige Rückstand wurde bei 60 °C im Vakuum getrocknet. IR (ATR, fest): $\tilde{\nu} = 3162$ (w), 2954 (sh), 2925 (s), 2856 (m), 1490 (m), 1467 (m), 1415 (vw), 1403 (vw), 1378 (w), 1232 (vw), 1116 (vw), 1021 (vs), 952 (m), 880 (vw), 823 (w), 764 (vw), 723 (w), 654 (vw), 609 (vw), 583 (w), 545 (vs), 491 (w), 457 (vw), 437 (vw), 422 (vw) cm^{-1} ; IR (ATR, 1,2- $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_4$ -Lösung): $\tilde{\nu} = 3160$ (vw), 2957 (w), 2930 (w), 2971 (sh), 2958 (w), 1490 (w), 1468 (sh), 1449 (w), 1429 (m), 1379 (vw), 1312 (w), 1284 (m), 1233 (m), 1143 (vw), 1127 (vw), 1029 (m), 993 (vw), 944 (m), 880 (m), 822 (vw), 769 (vw), 708 (vs), 674 (s), 654 (s), 584 (vw), 571 (vw), 547 (m), 491 (w), 465 (vw), 432 (vw), 411 (s) cm^{-1} .

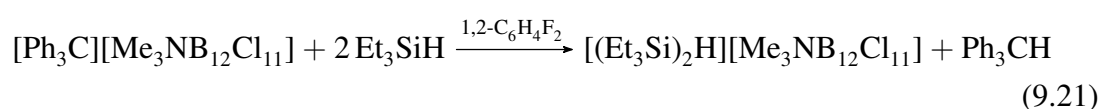
9.3.11 Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$



$\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (320 mg, 0.53 mmol) und Ph_3CCl (155 mg, 0.56 mmol) wurden auf einer Seite eines H-förmigen Reaktionsgefäßes mit J. Young-Hähnen und eingebauter Glasfritte vorgelegt. SO_2 (ca. 10 ml) wurde bei -196 °C auf die Feststoffe kondensiert. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die Suspension dann eine Stunde

gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit Dichlormethan (ca. 5 ml, 3-7×) extrahiert. Anschließend wurde das Dichlormethan im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Rückstand wurde über Nacht bei 50 °C im Hochvakuum getrocknet. $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde als gelb-orangener Feststoff (370 mg, 0.45 mmol, 85 %) isoliert. Einkristalle zur Strukturuntersuchung wurden durch Kühlen einer gesättigten Lösung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in Dichlormethan auf -26 °C erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 3.37$ (s, 9H, B1-N(CH_3)₃), 7.70 (m, 6H, *ortho*-H $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$), 7.92 (m, 6H, *meta*-H $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$), 8.30 (m, 3H, *para*-H $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$); $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -15.9$ (s, 1B, B1-N(CH_3)₃), -14.1 (s, 5B, B(2-6)-Cl), -10.8 (s, 5B, B(7-11)-Cl); -9.4 (s, 1B, B12-Cl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 57.8$ (B1-N(CH_3)₃), 131.3 (*meta*-C $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$), 140.7 (*ipso*-C $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$), 143.5 (*ortho*-C $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$), 144.2 (*para*-C $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$), 211.4 ($[\text{Ph}_3\text{C}]^+$); $^1\text{H-NMR}$ (SO_2 , unreferenziert): $\delta = 3.39$ (s, 9H, B1-N(CH_3)₃), 7.75 (m, 6H, *ortho*-H $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$), 7.90 (m, 6H, *meta*-H $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$), 8.27 (m, 3H, *para*-H $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$); $^{11}\text{B-NMR}$ (SO_2 , unreferenziert): $\delta = -14.8$ (s, 1B, B1-N(CH_3)₃), -13.0 (s, 5B, B(2-6)-Cl), -9.8 (s, 5B, B(7-11)-Cl), -8.5 (s, 1B, B12-Cl); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3059$ (vw), 2960 (vw), 1619 (vw), 1578 (s), 1481 (m), 1467 (w, sh), 1448 (s), 1353 (vs), 1293 (s), 1184 (m), 1167 (sh), 1127 (vw), 1020 (vs), 993 (s), 948 (m), 914 (w), 841 (w), 820 (w), 805 (w), 761 (m), 700 (s), 659 (vw), 621 (m), 607 (m), 580 (w), 544 (vs), 489 (m), 466 (w), 425 (vw) cm^{-1} ; Raman: $\tilde{\nu} = 3067$ (3), 3051 (2), 1596 (39), 1583 (100), 1484 (17), 1358 (32), 1298 (7), 1186 (21), 1168 (11), 1027 (14), 998 (20), 917 (8), 845 (3), 711 (8), 624 (7), 521 (5), 504 (4), 473 (10), 405 (17), 299 (25), 288 (28), 242 (6) cm^{-1} .

9.3.12 Darstellung von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$



$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (260 mg, 0.29 mmol) wurde in einem H-förmigen Reaktionsgefäß mit J. Young-Hähnen und eingebauter Glasfritte vorgelegt und trockenes 1,2-Difluorbenzol (0.7 ml) wurde hinzugegeben. Die gelbe Suspension wurde mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt und mit Et_3SiH (0.17 ml, 120 mg, 1.1 mmol) versetzt. Die gelbe Farbe der Reaktionsmischung verschwand schnell und es bildete sich eine farblose Suspension. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde *n*-Pentan bei -196 °C aufkondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Mischung 15 Minuten gerührt, der gebildete farblose Feststoff wurde abfiltriert und mit *n*-Pentan

9 Experimenteller Teil

(2 ml, 4×) gewaschen. Danach wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde als farbloser Feststoff (160 mg, 0.20 mmol, 68 %) isoliert. Einkristalle zur Strukturuntersuchung wurden durch Überschichten einer gesättigten $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ -Lösung in 1,2-Difluorbenzol mit *n*-Pentan erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 298 K): $\delta = 0.51$ (q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 0.54 (t, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$), 0.63 (m, 30H, $[\text{H}(\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]^+$), 0.86 (q, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$), 0.95 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 2.58 (s, 9H, $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$); $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 298 K): $\delta = -14.5$ (s, 1B, B12); -13.2 (s, 5B, B(7-11)), -10.5 (s, 5B, B(2-6)), -8.6 (s, 1B, B1-N(CH₃)₃); $^{13}\text{C}^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 298 K): $\delta = 3.0$ ($\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 5.0 ($[\text{H}(\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2]^+$), 5.5 ($[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$), 5.7 ($[\text{H}(\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2]^+$), 7.3 ($\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 8.5 ($[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$), 56.1 ($[(\text{H}_3\text{C})_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 298 K): $\delta = 7.5$ ($\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 58.2 ($[\text{H}(\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2]^+$), 112.3 ($[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2965$ (w), 2938 (vw), 2910 (vw), 2878 (w), 1878 (m, br), 1488 (m), 1465 (m), 1402 (w), 1385 (sh), 1231 (w), 1125 (vw), 1020 (vs), 993 (sh), 950 (s), 890 (vw), 820 (m), 779 (sh), 752 (s), 697 (vw), 662 (s), 608 (vw), 582 (w), 544 (vs), 489 (s), 457 (vw), 425 (vw) cm^{-1} ; Raman: $\tilde{\nu} = 3061$ (1), 3034 (3), 2967 (47), 2938 (36), 2910 (52), 2879 (66), 2818 (1), 2747 (3), 1466 (20), 1402 (7), 1237 (6), 1005 (4), 975 (5), 955 (3), 821 (2), 577 (25), 491 (1), 298 (100), 265 (6), 183 (11), 130 (35) cm^{-1} .

9.3.13 Darstellung von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$



$\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (280 mg, 0.47 mmol) und $[\text{NO}][\text{BF}_4]$ (55 mg, 0.47 mmol) wurden auf einer Seite eines H-förmigen Reaktionsgefäßes mit J. Young-Hähnen und eingebauter Glasfritte vorgelegt. SO_2 (ca. 10 ml) wurde bei -196 °C auf die Feststoffe kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und sechs Tage gerührt. In dieser Zeit verfärbte sich die Lösung rötlich-braun und ein farbloser Niederschlag wurde gebildet. Der Niederschlag wurde durch Filtration entfernt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. $[\text{NO}][\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde nach Trocknen im Hochvakuum als rot-brauner Feststoff (250 mg, 0.41 mmol, 87 %) isoliert. Rötlich-braune Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{SO}_2$ wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels SO_2 aus einer gesättigten Lösung von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (SO_2 , unreferenziert): $\delta = 3.39$ (s, 9H, B1-N(CH₃)₃); $^{11}\text{B-NMR}$ (SO_2 ,

unreferenziert): $\delta = -14.1$ (s, 1B, B1-N(CH₃)₃), -12.2 (s, 5B, B(2-6)-Cl), -9.3 (s, 5B, B(7-11)-Cl), -8.0 (s, 1B, B12-Cl); ¹³C{¹H}-NMR (SO₂, unreferenziert): $\delta = 61.1$ (3C, B1-N(CH₃)₃); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2960$ (vw), 2203 (w, br), 1487 (m), 1465 (m), 1414 (w), 1325 (w), 1227 (vw), 1145 (vw), 1020 (vs), 946 (s), 813 (m), 712 (vw), 610 (vw), 584 (w), 544 (vs), 490 (s), 456 (vw), 428 (vw) cm⁻¹; Raman: $\tilde{\nu} = 3034$ (1), 2980 (2), 2964 (2), 2905 (1), 2817 (1), 2221 (100), 1466 (1), 1446 (1), 1415 (1), 1064 (9), 981 (2), 950 (1), 820 (1), 588 (1), 492 (1), 322 (2), 300 (17), 262 (1), 147 (18) cm⁻¹.

A Anhang

A.1 Energien der berechneten [1-R-CB₁₁X₅Y₆]^{·-,2-}-Strukturen

Tabelle A.1: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Energien (inkl. ZPE) der untersuchten 1-Carba-*closo*-dodecaboratanionen.

Anion	Symmetrie	Energie (inkl. ZPE) (in Hartree)
[HCB ₁₁ H ₁₁] ⁻	C _{5v}	-318.5117090
[HCB ₁₁ F ₁₁] ⁻	C _{5v}	-1410.2829010
[HCB ₁₁ Cl ₁₁] ⁻	C _{5v}	-5373.2026119
[HCB ₁₁ Br ₁₁] ⁻	C _{5v}	-28624.9209878
[HCB ₁₁ I ₁₁] ⁻	C _{5v}	-3587.3405416
[HCB ₁₁ H ₅ Br ₆] ⁻	C _{5v}	-15758.3880534
[HCB ₁₁ Me ₅ Br ₆] ⁻	C _{5v}	-15954.7055983
[MeCB ₁₁ Br ₁₁] ⁻	C _s	-28664.1748202

Tabelle A.2: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Energien (inkl. ZPE) der untersuchten 1-Carba-*closo*-dodecaboratdianionen.

Dianion	Symmetrie	E + ZPE (in Hartree)
[HCB ₁₁ H ₁₁] ²⁻	C _{5v}	-318.3492375
[HCB ₁₁ F ₁₁] ²⁻	C _{5v}	-1410.187502
[HCB ₁₁ Cl ₁₁] ²⁻	C _{5v}	-5373.122999
[HCB ₁₁ Br ₁₁] ²⁻	C _{5v}	-28624.8647
[HCB ₁₁ I ₁₁] ²⁻	C _{5v}	-3587.340542
[HCB ₁₁ H ₅ Br ₆] ²⁻	C _{5v}	-15758.29288
[HCB ₁₁ Me ₅ Br ₆] ²⁻	C _{5v}	-15954.60537
[MeCB ₁₁ Br ₁₁] ²⁻	C _s	-28664.11614

Tabelle A.3: Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Energien der verschiedenen elektronischen Zustände der untersuchten neutralen C_s -symmetrischen 1-Carba-*closo*-dodecaboranradikale. Die letzte Spalte gibt die Energiedifferenz (in kJ mol^{-1}) für die verschiedenen Isomere und elektronischen Zustände des jeweiligen Radikals an.

Symmetrie	Elektron. Zustand	Energie (in Hartree)	ZPE (in Hartree)	Energie (inkl. ZPE) (in Hartree)	Energie (inkl. ZPE) (in kJ mol^{-1})	ΔE (in kJ mol^{-1})
C_s	$A' (I)$	-318.4864263	0.1711093	-318.3153170	-835736.84	0.61
	$A'' (I)$	-318.4864573	0.171302	-318.3151553	-835736.41	1.04
	$A' (II)$	-318.4862389	0.1706883	-318.3155506	-835737.45	0
C_s	$A'' (III)$	-318.4861024	0.1707992	-318.3153032	-835736.80	0.65
	A'	-1410.1731214	0.1009391	-1410.0721823	-3702144.40	0.14
	A''	-1410.1732403	0.101004	-1410.0722363	-3702144.54	0
C_s	A'	-5373.0696964	0.0845679	-5372.9851285	-14106772.03	0.36
	A''	-5373.0697460	0.0844807	-5372.9852653	-14106772.38	0
	A'	-28624.7798668	0.0774969	-28624.7023699	-75154153.78	0
C_s	A''	-28624.7799086	0.0777001	-28624.7022085	-75154153.36	0.42
	A'	-15758.2998416	0.1218435	-15758.1779981	-41888550.15	1.89
	A''	-15758.2999069	0.1216297	-15758.1782772	-41888552.04	0
C_s	A'	-15954.7676747	0.2632256	-15954.5044491	-41373095.07	0.73
	A''	-15954.7682587	0.2630897	-15954.5051690	-41373095.81	0
	A'	-3587.2261019	0.0757020	-3587.1503999		
C_s	A'	-28664.0630659	0.1051028	-28663.9579631		
	A''					

A.2 Kristallstrukturen

K[Me₃NB₁₂H₁₁] · CH₃CN

Tabelle A.4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K[Me₃NB₁₂H₁₁] · CH₃CN

Summenformel	C ₅ H ₂₃ B ₁₂ KN ₂	
Molmasse	280.07	
Temperatur	115(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Zelldimensionen	a = 775.02(2) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1601.71(3) pm	$\beta = 92.061(7)^\circ$
	c = 1331.59(9) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1.65191(12) nm ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.126 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.300 mm ⁻¹	
F(000)	584	
Kristallgröße	0.43 × 0.40 × 0.31 mm ³	
Gemessener Θ -Bereich	3.06 bis 27.46°	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -20 ≤ k ≤ 18, -17 ≤ l ≤ 17	
Anzahl der gemessenen Reflexe	31317	
Unabhängige Reflexe	3764 [<i>R</i> _{int} = 0.0292]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.46^\circ$	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch aus äquivalenten Reflexen	
Max. und min. Transmission	0.9126 and 0.8817	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares an <i>F</i> ²	
Daten / restraints / Parameter	3764 / 0 / 230	
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.050	
endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0280, w <i>R</i> ₂ = 0.0735	
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0332, w <i>R</i> ₂ = 0.0759	
Größtes Maximum und Minimum	0.269 and -0.197 e·Å ⁻³	

Cs₂[H₂NB₁₂Cl₁₁] · 2 CH₃CN

Tabelle A.5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Cs₂[H₂NB₁₂Cl₁₁] · 2 CH₃CN

Summenformel	CsB ₆ Cl ₆ NC ₂ H ₃
Molmasse	451.52
Temperatur	150 K

A Anhang

Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$I2/m$
Zelldimensionen	980.46(4) pm $\alpha = 90^\circ$ $b = 1149.45(3)$ pm $\beta = 98.916(5)^\circ$ $c = 1215.89(7)$ pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1353.74(12) Å ³
Z	4
Berechnete Dichte	2.215 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.880 mm ⁻¹
F(000)	836.0
Kristallgröße	0.38 × 0.28 × 0.2 mm ³
Gemessener 2 Θ -Bereich	4.9 bis 57.42°
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 7, -14 \leq k \leq 11, -15 \leq l \leq 15$
Anzahl der gemessenen Reflexe	2460
Unabhängige Reflexe	1566 [$R_{\text{int}} = 0.0271$]
Daten / restraints / Parameter	1566 / 0 / 86
Goodness-of-fit an F^2	1.064
endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0467, wR_2 = 0.1151$
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0559, wR_2 = 0.1275$
Größtes Maximum und Minimum	1.36 and -1.15 e·Å ⁻³

[HNMe₃][Me₃NB₁₂Cl₁₁] · 3 CH₃CN

Tabelle A.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [HNMe₃][Me₃NB₁₂Cl₁₁] · 3 CH₃CN

Summenformel	C ₁₂ H ₂₈ B ₁₂ Cl ₁₁ N ₅
Molmasse	762.06
Temperatur	115(2) K
Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Zelldimensionen	1033.45(2) pm $\alpha = 90^\circ$ $b = 1299.40(2)$ pm $\beta = 90^\circ$ $c = 2517.12(18)$ pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3380.2(3) Å ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.497 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.922 mm ⁻¹
F(000)	1528
Kristallgröße	0.33 × 0.30 × 0.25 mm ³
Gemessener Θ -Bereich	2.99 bis 27.46°

Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 16, -32 \leq l \leq 32$
Anzahl der gemessenen Reflexe	60768
Unabhängige Reflexe	7734 [$R_{\text{int}} = 0.0425$]
Daten / restraints / Parameter	7734 / 0 / 375
Goodness-of-fit an F^2	1.061
endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0266, wR_2 = 0.0574$
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0293, wR_2 = 0.0584$
Größtes Maximum und Minimum	0.572 and $-0.225 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

$[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Tabelle A.7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_5$
Molmasse	775.53
Temperatur	150 K
Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	1376.07(4) pm $\alpha = 90^\circ$ $b = 1294.90(4) \text{ pm}$ $\beta = 107.697(3)^\circ$ $c = 2056.61(5) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3491.21(16) \text{ \AA}^3$
Z	4
Berechnete Dichte	1.475 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.967 mm^{-1}
F(000)	1560.0
Kristallgröße	$0.31 \times 0.23 \times 0.13 \text{ mm}^3$
Gemessener 2θ -Bereich	3.78 bis 58.36°
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18, -7 \leq k \leq 17, -16 \leq l \leq 27$
Anzahl der gemessenen Reflexe	17699
Unabhängige Reflexe	8106 [$R_{\text{int}} = 0.0217$]
Daten / restraints / Parameter	8106 / 0 / 401
Goodness-of-fit an F^2	1.022
endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0337, wR_2 = 0.0788$
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0482, wR_2 = 0.0861$
Größtes Maximum und Minimum	0.72 and $-0.31 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Tabelle A.8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{NB}_{12}\text{Cl}_{15}$	
Molmasse	991.94	
Temperatur	150 K	
Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	a = 1130.12(6) pm	$\alpha = 107.862(4)^\circ$
	b = 1359.69(7) pm	$\beta = 90.003(4)^\circ$
	c = 1431.33(6) pm	$\gamma = 94.869(4)^\circ$
Zellvolumen	2085.02(17) \AA^3	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.580 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.013 mm^{-1}	
F(000)	988.0	
Kristallgröße	$0.43 \times 0.21 \times 0.14 \text{ mm}^3$	
Gemessener 2θ -Bereich	2.99 bis 58.906°	
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 13, -18 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 19$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	17004	
Unabhängige Reflexe	9549 [$R_{\text{int}} = 0.0216$]	
Daten / restraints / Parameter	9549 / 0 / 472	
Goodness-of-fit an F^2	1.061	
endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0372, wR_2 = 0.0819$	
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0517, wR_2 = 0.0887$	
Größtes Maximum und Minimum	0.88 and $-0.68 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

 $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{SO}_2$ **Tabelle A.9:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{SO}_2$

Summenformel	$\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	
Molmasse	672.85	
Temperatur	150 K	
Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Pc	
Zelldimensionen	a = 1829.89(8) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1580.73(5) pm	$\beta = 117.267(7)^\circ$
	c = 1922.80(11) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	64943.8(4) \AA^3	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.808 Mg/m^3	

Absorptionskoeffizient	1.334 mm ⁻¹
F(000)	2624.0
Kristallgröße	0.21 × 0.18 × 0.16 mm ³
Gemessener 2 θ -Bereich	3.5 bis 58.94°
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 24, -21 ≤ k ≤ 11, -22 ≤ l ≤ 23
Anzahl der gemessenen Reflexe	15215
Unabhängige Reflexe	12178 [$R_{\text{int}} = 0.0264$]
Daten / restraints / Parameter	12178 / 8 / 1165
Goodness-of-fit an F^2	1.019
endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0443$, $wR_2 = 0.0891$
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0609$, $wR_2 = 0.0973$
Größtes Maximum und Minimum	0.82 and -0.44 e·Å ⁻³

Et₃Si(Me₃NB₁₂Cl₁₁)

Tabelle A.10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Et₃Si(Me₃NB₁₂Cl₁₁)

Summenformel	C ₉ H ₂₄ B ₁₂ NSiCl ₁₁	
Molmasse	694.05	
Temperatur	150 K	
Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	a = 1316.50(5) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1604.58(5) pm	$\beta = 94.886(3)^\circ$
	c = 1397.25(4) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2940.88(17) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.568 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.086 mm ⁻¹	
F(000)	1384.0	
Kristallgröße	0.5 × 0.34 × 0.26 mm ³	
Gemessener 2 θ -Bereich	3.88 bis 59.2°	
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 21, -18 ≤ l ≤ 18	
Anzahl der gemessenen Reflexe	16828	
Unabhängige Reflexe	7117 [$R_{\text{int}} = 0.0370$]	
Daten / restraints / Parameter	7117 / 0 / 313	
Goodness-of-fit an F^2	1.166	
endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0493$, $wR_2 = 0.1063$	
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0635$, $wR_2 = 0.1112$	
Größtes Maximum und Minimum	0.56 and -0.34 e·Å ⁻³	

$$[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$$
Tabelle A.11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$

Summenformel	$\text{B}_{24}\text{Cl}_{22}\text{N}_2\text{Si}_3\text{C}_{24}\text{H}_{64}$	
Molmasse	1504.38	
Temperatur	150 K	
Wellenlänge	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 1853.64(2)$ pm	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1870.41(2)$ pm	$\beta = 93.3266(11)^\circ$
	$c = 1937.40(2)$ pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$6705.78(13)$ Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.490 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.976 mm ⁻¹	
F(000)	3032.0	
Kristallgröße	$0.36 \times 0.32 \times 0.23$ mm ³	
Gemessener 2Θ -Bereich	3.02 bis 59.12°	
Indexbereich	$-25 \leq h \leq 25, -24 \leq k \leq 23, -26 \leq l \leq 25$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	68022	
Unabhängige Reflexe	16267 [$R_{\text{int}} = 0.0332$]	
Daten / restraints / Parameter	16267 / 0 / 715	
Goodness-of-fit an F^2	1.035	
endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0474, wR_2 = 0.1168$	
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0687, wR_2 = 0.1298$	
Größtes Maximum und Minimum	1.13 and -0.66 e \cdot Å ⁻³	

Abkürzungsverzeichnis

CV Cyclovoltammetrie

DFT Dichtefunktionaltheorie

DSC Dynamische Differenzkalometrie (engl. Differential Scanning Calometry)

EA Elektronenaffinität

ESI Elektrosprayionisation

Fc Ferrocen

HMBC Heteronuclear Multiple Bond Correlation

HSQC Heteronuclear Single Quantum Coherence

IE Ionisierungsenergie

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry

LSV Linear Sweep Voltammetrie

MAS Magic Angle Spinning

NCS *N*-Chlorsuccinimid

NHE Normal-Wasserstoff-Elektrode

NICS Nucleus Independent Chemical Shift

SCE Gesättigte Kalomelektrode (engl. Saturated Calomel Electrode)

SWV Square-Wave Voltammetrie

TGA Thermogravimetrische Analyse

THF Tetrahydrofuran

TMS Tetramethylsilan

UV-PES Ultraviolette Photo-Elektronen-Spektroskopie

ZPE Nullpunktsenergie (engl. Zero Point Energy)

Abbildungsverzeichnis

1.1	Übersicht über einige ausgewählte schwach koordinierende Anionen. Gezeigt sind das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anion (A), das $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Anion (B), das $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ -Anion (C) und das $[\text{1-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anion (D).	3
1.2	Graphische Darstellung der Molekülstrukturen ausgewählter <i>closo</i> -Boranate $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ (für $n = 6, 10, 12$).	8
1.3	Schematische Darstellung der Funktionalisierungsmöglichkeiten in schwach koordinierenden Carboraten der Zusammensetzung $[\text{1-R-CB}_{11}\text{X}_5\text{Y}_6]^-$	11
3.1	Schaltkreis eines Zwei-Elektroden-Aufbaus (A) und schematische Darstellung des Potentialabfalls am Lösungsmittelwiderstand (B).	21
3.2	Schaltkreis eines Drei-Elektroden-Aufbaus (A) und schematische Darstellung des Potentialabfalls am Lösungsmittelwiderstand (B).	22
3.3	Schematische Darstellung des Potentialverlaufs und der daraus resultierenden Strom-Spannungskurve für die Linear Sweep Voltammetrie (A) und für die Cyclovoltammetrie (B).	26
3.4	Graphische Darstellung eines Cyclovoltammogramms mit einigen daraus entnehmbaren Größen.	27
3.5	Schematische Darstellung von Cyclovoltammogrammen eines reversiblen (A), eines irreversiblen (B) und eines quasi-reversiblen (C) Prozesses.	29
3.6	Schematische Darstellung des angelegten Potentials bei einem SW-Experiment.	30
3.7	Schematische Darstellung der Zusammensetzung der Strom-Spannungskurve in einem Osteryoung-Square-Wave-Voltammogramm.	31
4.1	IUPAC-empfohlenes Nummerierungsschema für die Clusteratome im 1-Carba- <i>closo</i> -dodecaboratanion.	36
4.2	Kohn-Sham-Orbitaloberflächen (PBE0/def2-TZVPP) für die Grenzorbitale der untersuchten 1-Carba- <i>closo</i> -dodecaboratanionen und der entsprechenden SOMOs der neutralen und dianionischen Radikale. In der Abbildung ist der Übersichtlichkeit halber nur das $[\text{1-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion gezeigt, die gezeigten Orbitale besitzen aber Gültigkeit für alle untersuchten Anionen außer $[\text{1-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$	40
4.3	Links: Energieunterschiede (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) für die auf PBE0/def2-TZVPP berechneten Isomere von $1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}\cdot$. Rechts: Energieunterschiede (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) für die auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechneten Isomere von $1\text{-H-CB}_{11}\text{X}_{11}\cdot$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), $1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6\cdot$ und $1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6\cdot$	41
4.4	Kohn-Sham-Orbitaloberflächen (PBE0/def2-TZVPP für H, C und B; PBE0/def2-SVPD für I) für die Grenzorbitale des $[\text{1-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ -Anions sowie der entsprechenden SOMOs des neutralen und dianionischen Radikals.	42

4.5	Cyclovoltammogramm ($v = 0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, A) und Square-Wave-Voltammogramm (B) von $[\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]$ in CH_3CN bei Raumtemperatur mit $0.1 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ an einer Platin-Arbeits Elektrode.	52
4.6	Cyclovoltammogramm ($v = 0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, A) und Square-Wave-Voltammogramm (B) von $[\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]$ in Acetonitril bei Raumtemperatur mit $0.1 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ an einer Pt-Arbeits Elektrode. Das Sternchen (*) markiert den Oxidationspeak (CV) der I^- -Verunreinigung.	53
4.7	Square-Wave- (A) und Cyclovoltammogramm ($v = 0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, B) von $1.6 \text{ mM } [\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ mit $0.083 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ in flüssigem SO_2 mit einer Pt-Arbeits Elektrode.	54
4.8	56
4.9	Square-Wave- (A) und Cyclovoltammogramm (B) ($v = 0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) von $1.6 \text{ mM } [\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ mit $0.083 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ in flüssigem SO_2 an einer Pt-Arbeits Elektrode.	56
4.10	Auftragung der gemessenen Oxidationspotentiale in SO_2 (CV) gegen die berechneten Ionisierungsenergien. Die Gleichung der Regressionsgerade ist $y = 0.871x - 2.350$ ($R^2 = 0.930$). Die Ionisierungsenergien sind auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau in der Gasphase bei 0 K berechnet, die Oxidationspotentiale sind gegen $\text{Fc}^{0/+}$ referenziert.	57
4.11	Cyclovoltammogramm ($v=0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, A) und Square-Wave-Voltammogramm (B) von $1.9 \text{ mM } [\text{nBu}_4\text{N}][1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ mit $0.1 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ in Acetonitril. Die Messungen erfolgten an einer Glaskohlenstoff(GC)-Arbeits Elektrode mit Ferrocen (1.9 mM) als interner Referenz.	59
4.12	Cyclovoltammogramme von $[1\text{-H-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ (A), $[1\text{-Me-CB}_{11}\text{Br}_{11}]^-$ (B) and $[1\text{-H-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ (C) in denen das komplexe Verhalten der bromierten und iodierten Anionen bei Potentialen unterhalb von -3 V gegen $\text{Fc}^{0/+}$ gezeigt ist. Die Voltammogramme wurden an einer GC-Arbeits Elektrode ($v = 0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) in Acetonitril mit $0.1 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ gemessen und gegen $\text{Fc}^{0/+}$ referenziert.	60
4.13	Auftragung der gemessenen Reduktionspotentiale in Acetonitril (CV) gegen die berechneten Elektronenaffinitäten. Die Gleichung der Regressionsgeraden ist $y = 0.495x - 1.527$ ($R^2 = 0.955$). Die Elektronenaffinitäten sind in der Gasphase auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau bei 0 K berechnet, die Reduktionspotentiale sind gegen $\text{Fc}^{0/+}$ referenziert.	62
4.14	Graphische Darstellung des elektrochemischen Fensters der untersuchten 1-Carba-closo-dodecaboratanionen.	64
5.1	Allgemeines Reaktionsschema der untersuchten Synthesewege zu $[\text{R}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]^-$ -Anionen ($\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{X} = \text{Cl}$ oder Br).	66
5.2	^{11}B -NMR-Spektrum (128.39 MHz , 298 K) des Rohprodukts (A), einmal suspendiertem und filtriertem $[\text{HNEt}_3][\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ (B) und zweimal suspendiertem und filtriertem $[\text{HNEt}_3][\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ (C) in CD_3CN	67
5.3	Vergleich der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (128.39 MHz , 298 K , D_2O) von Proben aus dem Reaktionsgemisch von H_3NOSO_3 mit $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ in kochendem Wasser. Abgebildet sind die Spektren nach anderthalb Stunden Reaktionszeit mit einem Äquivalent H_3NOSO_3 (A), nach drei Stunden Reaktionszeit mit einem Äquivalent H_3NOSO_3 (B), nach anderthalb Stunden Reaktionszeit mit zwei Äquivalenten H_3NOSO_3 (C) und nach drei Stunden Reaktionszeit mit zwei Äquivalenten H_3NOSO_3 (D).	69

5.4	IR- (Diamant-ATR, schwarz) und Raman- (1000 scans, 100 mW, blau) Spektrum von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$	72
5.5	ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]^-$	75
5.6	^1H -NMR-Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN	78
5.7	^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, 298 K) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN	78
5.8	^1H , ^{11}B -Korrelation (400.13 MHz, HSQC, optimiert auf $J_{\text{HB}} = 100$ Hz, 298 K, in CD_3CN) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	79
5.9	^{11}B - ^{11}B -COSY-Spektrum (128.38 MHz, 298 K) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN	80
5.10	Schema der ^{11}B -NMR-Spektren von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ und $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}]$ in D_2O und CD_3CN	81
5.11	^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, 298 K) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in einer KOD-Lösung (ca. 10 % in D_2O).	82
5.12	IR- (Diamant-ATR, schwarz) und Raman- (1000 scans, 100 mW, blau) Spektrum von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	83
5.13	Koordinationsumgebung der Cäsiumkationen innerhalb der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{H}_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$	84
5.14	ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]^-$	85
5.15	^1H -NMR-Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]$ in CD_3CN	86
5.16	^{11}B -NMR-Spektrum (128.38 MHz, 298 K) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]$ in CD_3CN	87
5.17	^1H , ^{11}B -Korrelation (600.13 MHz, HSQC, optimiert auf $J_{\text{HB}} = 145$ Hz, 298 K, in CD_3CN) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]$	88
5.18	^{11}B - ^{11}B -COSY-Spektrum (128.38 MHz, 298 K) von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]$ in CD_3CN	88
5.19	Schematischer Vergleich der ^{11}B -NMR-Spektren von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{X}_{11}]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$) in CD_3CN bei 298 K.	89
5.20	IR- (Diamant-ATR, schwarz) und Raman- (1000 scans, 100 mW, blau) Spektrum von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]$	90
5.21	$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von $[\text{HNEt}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN	91
5.22	ESI-Massenspektrum (negativer Modus) von $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$	92
5.23	ESI-Massenspektrum (neg. Modus) der Methylierung von $[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]^-$ mit Methyljodid.	94
5.24	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (128.39 MHz, 298 K) der Methylierungsreaktion von $\text{K}[\text{H}_3\text{NB}_{12}\text{Br}_{11}]$ mit H_3Cl nach 18 Stunden Rühren mit sechs Äquivalenten H_3Cl (A), nach weiteren 96 Stunden Rühren mit sechs Äquivalenten H_3Cl (B), nach weiteren 46 Stunden Rühren mit neun Äquivalenten H_3Cl (C) und nach zusätzlichen 30 Stunden Rühren bei 30°C (D).	95
5.25	Visualisierung der Koordinationsumgebung des Kaliumkations in der Kristallstruktur von $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	98
5.26	Abbildung der eindimensionalen Koordinationspolymere innerhalb der Kristallstruktur von $\text{K}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{H}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ mit Blickrichtung senkrecht zur Kettenrichtung (Links) und entlang der Kettenrichtung (Rechts).	99
5.27	^1H -NMR-Spektrum (400.13 MHz, 298 K) des Gemisches $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ und $\text{Na}[(\text{H}_2\text{ClC})(\text{H}_3\text{C})_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN	102
5.28	^1H - ^1H -COSY-Spektrum (400.13 MHz, 298 K) des Gemisches $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ und $\text{Na}[(\text{H}_2\text{ClC})(\text{H}_3\text{C})_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	103

5.29	^1H , ^{11}B -Korrelation (400.13 MHz, 298 K, HSQC, optimiert auf $J_{\text{BH}} = 100$ Hz) von $\text{Na}[(\text{H}_2\text{ClC})(\text{H}_3\text{C})_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]/\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN	104
5.30	^{11}B -NMR-Spektrum (128.39 MHz, 298 K) des Gemisches $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ und $\text{Na}[(\text{H}_2\text{ClC})(\text{H}_3\text{C})_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN	104
5.31	^1H , ^{13}C Korrelation (400.13 MHz, 298 K, HSQC, optimiert auf $J_{\text{CH}} = 145$ Hz) von $\text{Na}[(\text{H}_2\text{ClC})(\text{H}_3\text{C})_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]/\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN	105
5.32	ESI-MS-Spektrum (negativer Modus) des Gemisches aus $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ und $\text{Na}[(\text{H}_2\text{ClC})(\text{H}_3\text{C})_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$. In dem vergrößerten Ausschnitt sind die simulierten Isotopenmuster für $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ (grün) und $[(\text{H}_2\text{ClC})(\text{H}_3\text{C})_2\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ (blau) gezeigt.	106
6.1	^1H -NMR-Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN	108
6.2	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (128.38 MHz, 298 K) von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_3CN	109
6.3	^1H , ^{11}B -Korrelation (400.13 MHz, HSQC, optimiert auf $J_{\text{BH}} = 100$ Hz, 298 K, in CD_3CN) von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	109
6.4	IR-Spektren von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (Diamant-ATR, A), $\text{Na}[1\text{-H-CB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (ZnSe-ATR, B) und $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ (Diamant-ATR, C).	110
6.5	IR- (Diamant-ATR, schwarz) und Raman- (5000 scans, 100 mW, blau) Spektrum von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	112
6.6	Asymmetrische Einheit von $[\text{HNMe}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$	114
6.7	Asymmetrische Einheit von $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, die Fehlordnung der Me_3N -Gruppe im Anion wurde nicht abgebildet.	115
6.8	Koordinationsphäre des Cl^- -Ions im $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}]^+$ -Kation in den Strukturen von $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Cl}_2\text{H}]$ (Links), $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}_2][\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (Mitte) und $[(\text{HNMe}_3)_2\text{Cl}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Rechts).	116
6.9	DSC- (schwarz) und TGA- (blau) Kurven von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$. Bei der Zunahme der Masse in der TGA-Kurve bei etwa 550 °C handelt es sich um ein Artefakt.	120
6.10	IR-Spektrum (Diamant-ATR) von $[\text{HNOct}_3][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in festem Zustand (Links) und in 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ -Lösung (Rechts). Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen.	122
6.11	Cyclovoltammogramme ($Sv = 0.2 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$) von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in Acetonitril (Links , 298 K, 0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ als Leitsalz, GC-Arbeits Elektrode, Ferrocen (0.1 M) als interner Standard) und in flüssigem SO_2 (Rechts , 243 K, 0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ als Leitsalz, Pt-Arbeits Elektrode). Das Sternchen (*) in der rechten Bildhälfte kennzeichnet den Oxidationspeak einer unbekanntenen Verunreinigung im Leitsalz. Die Referenzierung in flüssigem SO_2 erfolgte mit Hilfe einer Ag-Quasireferenz Elektrode (siehe Abschnitt 9.2.2.2).	125
7.1	^1H -NMR-Spektrum (400.13 MHz, links) und ^{11}B -NMR-Spektrum (128.39 MHz, rechts) von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in SO_2 (298 K, unreferenziert).	129
7.2	IR- (Diamant ATR, schwarz) und Raman- (100 mW, 1000 scans, blau) Spektren von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	130
7.3	Asymmetrische Einheit von $[\text{NO}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{SO}_2$	131
7.4	^1H -NMR-Spektrum (400.13 MHz, 298 K) von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_2Cl_2	133
7.5	^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Korrelation (400.13 MHz, HMBC, optimiert auf $J_{\text{CH}} = 10$ Hz) von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in CD_2Cl_2 bei 298 K.	134

7.6	IR- (Diamant ATR, schwarz) und Raman- (100 mW, 1000 scans, blau) Spektrum von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	135
7.7	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	136
7.8	^1H -NMR-Spektrum (600.13 MHz, 298 K) von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in C_6D_6 nach sechs Stunden.	139
7.9	^1H - ^1H -COSY-Spektrum (600.13 MHz, 298 K) von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in C_6D_6 nach sechs Stunden.	140
7.10	^1H , ^{13}C -Korrelation (600.13 MHz, HSQC, optimiert auf $J_{\text{CH}} = 145 \text{ Hz}$, 298 K, in C_6D_6) von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ nach etwa sechs Stunden.	140
7.11	^1H , ^{29}Si -Korrelation (600.13 MHz, HMBC, optimiert auf $J_{\text{SiH}} = 7 \text{ Hz}$, 298 K, in C_6D_6) von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ nach etwa sechs Stunden.	141
7.12	^1H -NMR-Spektrum (600.13 MHz, 298 K) von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ nach etwa sechs Stunden (A), nach drei Tagen (B) und nach sieben Tagen (C) in C_6D_6	143
7.13	^{11}B -NMR-Spektrum (192.55 MHz, 298 K) von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in C_6D_6 nach sechs Stunden.	143
7.14	IR- (Diamant ATR, schwarz) und Raman- (100 mW, 1000 scans, blau) Spektrum von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	145
7.15	Asymmetrische Einheit aus der Kristallstruktur von $\text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$	146
7.16	Asymmetrische Einheit von $[(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}] \cdot \text{Et}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11})$	147
9.1	Reaktionsgefäß für Arbeiten mit verflüssigtem SO_2 mit eingebauter Glasfritte und J. Young Hähnen.	153
9.2	Links: Verwendete Elektroden für die Messungen in organischen Lösungsmitteln. Silberdraht als Quasireferenzelektrode (A); Glasfritte (B); kunststoffummantelte Arbeitselektrode ($\varnothing = 3.0 \text{ mm}$ für GC, $\varnothing = 1.6 \text{ mm}$ für Pt, C); Platindraht als Hilfelektrode (D). Rechts: Messzelle mit dem Drei-Elektroden-Aufbau für Messungen in Acetonitril oder THF.	159
9.3	Links: Verwendete Elektroden für die Messungen in flüssigem SO_2 . Platindraht als Quasireferenzelektrode (A); glasummantelte Arbeitselektrode ($\varnothing = 0.5 \text{ mm}$, B); Platindraht als Hilfelektrode (C). Rechts: Messzelle mit dem Drei-Elektroden-Aufbau und Kühlbad für Messungen in flüssigem SO_2	160
9.4	Oxidationspeaks der Bromid-Verunreinigung des Leitsalzes in den Square-Wave-Voltammogrammen von drei verschiedenen Messungen. A : Messung von $0.1 \text{ M } [n\text{NBu}_4][\text{AsF}_6]$ und $9.5 \text{ mg } [n\text{NBu}_4][1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]$ in 5 ml SO_2 ; B : $0.1 \text{ M } [n\text{NBu}_4][\text{AsF}_6]$ in 5 ml SO_2 (Hintergrundmessung vor der Zugabe von $[n\text{NBu}_4][1\text{-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]$); C : $0.1 \text{ M } [n\text{NBu}_4][\text{AsF}_6]$ in 5 ml SO_2 (Hintergrundmessung vor der Zugabe von $[n\text{NBu}_4][1\text{-H-CB}_{11}\text{H}_{11}]$).	161
9.5	Visualisierung der Referenzierung des Bromid-Oxidationspeaks gegen $\text{Fc}^{0/+}$. A : $0.1 \text{ M } [n\text{NBu}_4][\text{AsF}_6]$; B : $0.1 \text{ M } [n\text{NBu}_4][\text{AsF}_6]$ und $0.028 \text{ M } [n\text{NBu}_4]\text{Br}$; C : $0.1 \text{ M } [n\text{NBu}_4][\text{AsF}_6]$, $0.028 \text{ M } [n\text{NBu}_4]\text{Br}$ und 0.011 M Fc	162
9.6	Temperaturabhängigkeit des Potentials des Redoxpaars $\text{Fc}^{0/+}$ gegen eine Ag-Quasireferenzelektrode in flüssigem SO_2 mit $0.1 \text{ M } [n\text{Bu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]$ als Leitsalz.	164

Tabellenverzeichnis

3.1	Wichtige aus einem Cyclovoltammogramm ablesbare Größen sowie Werte, die für die Kategorisierung von elektrochemischen Prozessen benötigt werden.	28
3.2	Auflistung der Kriterien für die Unterscheidung von reversiblen, irreversiblen und quasi-reversiblen Redoxprozessen bei der Cyclovoltammetrie. ^[119]	28
4.1	Ausgewählte Bindungslängen (in pm) für die 1-Carba- <i>closo</i> -dodecaboratanionen berechnet auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau. Experimentelle gemittelte Bindungslängen (in pm), bestimmt per röntgenografischer Untersuchung von Einkristallen, sind in Klammern angegeben.	37
4.2	Ausgewählte Bindungslängen (in pm) für die 1-Carba- <i>closo</i> -dodecaboranradikale berechnet auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau.	44
4.3	Ausgewählte Bindungslängen (in pm) für die 1-Carba- <i>closo</i> -dodecaboratdianionen berechnet auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau.	46
4.4	HOMO- und LUMO-Energien (in eV; die Symmetrie der Orbitale ist in Klammern angegeben) sowie auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete adiabatische Ionisierungsenergien (IE) und Elektronenaffinitäten (EA, in eV) der halogenierten 1-Carba- <i>closo</i> -dodecaboratanionen bei 0 K in der Gasphase geordnet nach der Größe der berechneten Ionisierungsenergien.	48
4.5	Gemessene Oxidationspotentiale in flüssigem SO ₂ und Reduktionspotentiale in Acetonitril der untersuchten 1-Carba- <i>closo</i> -dodecaborate. Die Daten sind entsprechend des anodischen Peakpotentials (CV-Wert) geordnet.	61
4.6	Gemessene Oxidations- und Reduktionspotentiale der [nBu ₄ N] ⁺ -Salze der untersuchten 1-Carba- <i>closo</i> -dodecaborate und die ΔE -Werte ihres elektrochemischen Fensters, sortiert nach dem ΔE -Wert. Die Werte stammen, soweit nicht anders vermerkt, aus den CV-Messungen.	63
5.1	Experimentelle ¹ H- und ¹¹ B-NMR-Verschiebungen (in ppm) von K[H ₃ NB ₁₂ H ₁₁] in D ₂ O und CD ₃ CN sowie Vergleichsdaten aus früheren Arbeiten.	71
5.2	Übersicht über die untersuchten Reaktionen zur vollständigen Chlorierung des [H ₃ NB ₁₂ H ₁₁] ⁻ -Anions.	74
5.3	Mittels ESI-MS ermittelte qualitative Produktzusammensetzungen für die Alkylierung von [H ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] ⁻ mit R-Br. (R = Ethyl, <i>n</i> -Propyl, <i>n</i> -Butyl).	93
5.4	Experimentell bestimmte ¹ H-, ¹¹ B- und ¹³ C-NMR-Verschiebungen (in ppm) von K[Me ₃ NB ₁₂ H ₁₁] in CD ₃ CN sowie Vergleichsdaten aus früheren Arbeiten.	97
5.5	Übersicht über die Untersuchungen zur vollständigen Halogenierung des Anions [Me ₃ NB ₁₂ H ₁₁] ⁻	100

6.1	Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) verschiedener Salze des [(HNMe ₃) ₂ Cl] ⁺ -Kations, des [(HNMe ₃) ₃ Cl] ²⁺ -Kations, von [HNMe ₃]Cl sowie die berechneten Werte des [(HNMe ₃) ₂ Cl] ⁺ -Kations in der Gasphase.	115
6.2	Experimentelle und berechnete (PBE0/def2-TZVPP-Niveau) Bindungslängen (in pm) für die Anionen [Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] ⁻ , [1-H-CB ₁₁ Cl ₁₁] ⁻ und [B ₁₂ Cl ₁₂] ²⁻	118
6.3	$\nu_{\text{N-H}}$ -Werte (in cm ⁻¹) von [HNOct ₃] ⁺ -Salzen der schwach koordinierenden Anionen [1-H-CB ₁₁ H ₅ Cl ₆] ⁻ , [1-H-CB ₁₁ Cl ₁₁] ⁻ , [B ₁₂ Cl ₁₂] ²⁻ und [Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] ⁻ im Festkörper und in Lösung (entweder in 1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂ oder in CCl ₄).	123
6.4	Gemessene elektrochemische Potentiale (CV) und berechnete Gasphasenionisierungsenergien und -elektronenaffinitäten (PBE0/def2-TZVPP-Niveau) von Salzen der schwach koordinierenden Anionen [Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] ⁻ , [1-H-CB ₁₁ Cl ₁₁] ⁻ und [B ₁₂ Cl ₁₂] ²⁻	126
7.1	¹ H-, ¹³ C- und ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen von [(Et ₃ Si) ₂ H][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] in C ₆ D ₆	144
9.1	NMR-Standards und -Frequenzen für das Bruker Avance II WB 400 Spektrometer.	155
9.2	NMR-Standards und -Frequenzen für das Bruker Avance III 600 Spektrometer.	155
9.3	NMR-Standards und -Frequenzen für das Bruker Avance 400 Spektrometer.	156
9.4	Analyt- und Referenzkonzentrationen (bei einem Lösungsmittelvolumen von 5 ml) für die elektrochemischen Untersuchungen in Acetonitril und THF.	163
9.5	Lösungsmittelvolumina, Analytmasse und -konzentrationen sowie Leitsalzkonzentrationen für die elektrochemischen Bestimmung der Oxidationspotentiale in SO ₂	163
9.6	Redoxpotentiale des Fc ^{0/+} -Redoxpaars gegen die Ag-Quasireferenzelektrode in Abhängigkeit von der Temperatur in flüssigem SO ₂ mit 0.1 M [nBu ₄ N][AsF ₆] als Leitsalz.	165
A.1	Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Energien (inkl. ZPE) der untersuchten 1-Carba- <i>closo</i> -dodecaboratanionen.	183
A.2	Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Energien (inkl. ZPE) der untersuchten 1-Carba- <i>closo</i> -dodecaboratdianionen.	183
A.3	Auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau berechnete Energien der verschiedenen elektronischen Zustände der untersuchten neutralen C _s -symmetrischen 1-Carba- <i>closo</i> -dodecaboranradikale. Die letzte Spalte gibt die Energiedifferenz (in kJ mol ⁻¹) für die verschiedenen Isomere und elektronischen Zustände des jeweiligen Radikals an.	184
A.4	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K[Me ₃ NB ₁₂ H ₁₁] · CH ₃ CN	185
A.5	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Cs ₂ [H ₂ NB ₁₂ Cl ₁₁] · 2 CH ₃ CN	185
A.6	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [HNMe ₃][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] · 3 CH ₃ CN	186
A.7	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [(HNMe ₃) ₂ Cl][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] · CH ₃ CN	187
A.8	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Ph ₃ C][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] · 2 CH ₂ Cl ₂	188
A.9	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [NO][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] · SO ₂	188
A.10	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Et ₃ Si(Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁)	189
A.11	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [(Et ₃ Si) ₂ H][Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] · Et ₃ Si(Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁)	190

Literaturverzeichnis

- [1] M. R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 331 – 335.
- [2] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927 – 942.
- [3] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116 – 2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066 – 2090.
- [4] C. Knapp, C. Schulz, *Chem. Commun.* **2009**, 4991 – 4993.
- [5] S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503 – 510.
- [6] S. H. Strauss, B. Nolan, B. P. Fauber, WO 00/53611, **2000**.
- [7] U. P. Preiss, G. Steinfeld, H. Scherer, A. M. T. Erle, B. Benkmil, A. Kraft, I. Krossing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 714 – 721.
- [8] T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, *15*, 3776 – 3778.
- [9] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490 – 502.
- [10] I. Krossing, A. Reisinger, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2721 – 2744.
- [11] I. Krossing, *Comprehensive Inorganic Chemistry II* **2013**, *1*, 681 – 705.
- [12] I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1979 – 1989.
- [13] M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475 – 4492.
- [14] T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6635 – 6637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6529 – 6531.
- [15] I. Krossing, I. Raabe, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5017 – 5030.
- [16] A. Bihlmeier, M. Gonsior, I. Raabe, N. Trapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5041 – 5051.

- [17] E.-X. Chen, S. Lancaster, *Comprehensive Inorganic Chemistry II* **2013**, *1*, 707 – 754.
- [18] A. G. Massey, A. J. Park, F. G. A. Stone, *P. Chem. Soc. Lond.* **1963**, 212.
- [19] A. Massey, A. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245 – 250.
- [20] H. Kobayashi, T. Sonoda, H. Iwamoto, M. Yoshimura, *Chem. Lett.* **1981**, *10*, 579 – 580.
- [21] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *B. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600 – 2604.
- [22] N. A. Yakelis, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, *24*, 3579 – 3581.
- [23] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920 – 3922.
- [24] P. Jutzi, C. Müller, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2000**, *19*, 1442 – 1444.
- [25] Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, *17*, 5908 – 5912.
- [26] D. A. Walker, T. J. Woodman, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2001**, *20*, 3772 – 3776.
- [27] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389 – 391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 400–401.
- [28] J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 383 – 384.
- [29] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430 – 2443.
- [30] M. Nava, C. A. Reed, *Organometallics* **2011**, *30*, 4798 – 4800.
- [31] S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, *32*, 7478 – 7481.
- [32] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696 – 4705.
- [33] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9340 – 9357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9180 – 9196.
- [34] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 248 – 250.
- [35] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8276 – 8283.
- [36] S. Körbe, P. J. Schreiber, J. Michl, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5208 – 5249.

- [37] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133 – 139.
- [38] J. Michl, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 429 – 446.
- [39] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121 – 128.
- [40] D. Christos, J. Michl, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, PR179 – PR233.
- [41] C. Jenne, *Comprehensive Inorganic Chemistry II* **2013**, *1*, 651 – 679.
- [42] W. J. Casteel, P. Kolb, N. LeBlond, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 929 – 942.
- [43] M. Gerken, P. Kolb, A. Wegner, H. P. A. Mercier, H. Borrmann, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2813 – 2824.
- [44] A. M. Khenkin, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11876 – 11877.
- [45] A. R. Siedle, C. G. Markell, P. A. Lyon, K. O. Hodgson, A. L. Roe, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 219 – 220.
- [46] A. R. Siedle, W. B. Gleason, R. A. Newmark, R. P. Skarjune, P. A. Lyon, C. G. Markell, K. O. Hodgson, A. L. Roe, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1667 – 1673.
- [47] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825 – 827.
- [48] K.-C. Kim, C. A. Reed, G. S. Long, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7662 – 7663.
- [49] T. Köchner, S. Riedel, A. J. Lehner, H. Scherer, I. Raabe, T. A. Engesser, F. W. Scholz, U. Gellrich, P. Eiden, R. A. P. Schmidt, D. A. Plattner, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8316 – 8320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8139 – 8143.
- [50] C. Bolli, T. Köchner, C. Knapp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 559 – 564.
- [51] C. Douvris, C. A. Reed, *Organometallics* **2008**, *27*, 807 – 810.
- [52] G. Santiso-Quinones, A. Reisinger, J. Slattery, I. Krossing, *Chem. Commun.* **2007**, 5046 – 5048.
- [53] A. Reisinger, N. Trapp, C. Knapp, D. Himmel, F. Breher, H. Rügger, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9505 – 9520.
- [54] I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603 – 4604.
- [55] I. Krossing, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700 – 711.
- [56] I. Krossing, A. Reisinger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5903 – 5906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5725 – 5728.

- [57] V. J. Scott, R. Çelenligil Çetin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852 – 2853.
- [58] C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188 – 1190.
- [59] C. Douvris, C. M. Nagaraja, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4946 – 4953.
- [60] W. Gu, O. V. Ozerov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2726 – 2728.
- [61] P. Hanefeld, M. Sigl, V. Boehm, M. Roeper, H.-M. Walter, I. Krossing, 2006-EP68467 2007057405, **2007**.
- [62] N. Hildebrandt, H. M. Koenig, P. Hanefeld, K. Mühlbach, I. Krossing, G. Steinfeld, 2010-EP57616 2010139684, **2010**.
- [63] J. van den Broeke, M. Stam, M. Lutz, H. Kooijman, A. A. Spek, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 2798 – 2811.
- [64] I. Raabe, K. Wagner, K. Guttsche, M. Wang, M. Grätzel, G. Santiso-Quiñones, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1966 – 1976.
- [65] S. Bulut, P. Klose, M.-M. Huang, H. Weingärtner, P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. Friedrich, J. Menz, K. Kämmerer, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13139 – 13154.
- [66] A. Rupp, N. Roznyatovskaya, H. Scherer, W. Beichel, P. Klose, C. Sturm, A. Hoffmann, J. Tübke, T. Koslowski, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9794 – 9804.
- [67] A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7264 – 7272.
- [68] Y. Zhu, C. Ching, K. Carpenter, R. Xu, S. Selvaratnam, N. S. Hosmane, J. A. Maguire, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 346 – 350.
- [69] M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, F. Teixidor, A. V. Puga, C. Viñas, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 889 – 901.
- [70] N. Zhou, G. Zhao, K. Dong, J. Sun, H. Shao, *RSC Adv.* **2012**, (26), 9830 – 9838.
- [71] W. E. Geiger, F. Barrière, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1030 – 1039.
- [72] M. P. Stewart, L. M. Paradee, I. Raabe, N. Trapp, J. S. Slattery, I. Krossing, W. E. Geiger, *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 1091 – 1095.
- [73] L. Pospíšil, B. T. King, J. Michl, *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 103 – 108.
- [74] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 8. Aufl., deGruyter, **2011**.

- [75] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Walter de Gruyter, **1993**.
- [76] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792 – 793.
- [77] R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 446 – 452.
- [78] D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.* **1972**, 236, 99 – 102.
- [79] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 311 – 319.
- [80] N. Wiberg, A. F. Hollemann, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **2007**.
- [81] P. v. R. Schleyer, K. Najafian, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3454 – 3470.
- [82] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1274 – 1275.
- [83] W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 598 – 605.
- [84] J. Plešek, T. Jelinek, E. Drdakova, S. Hermanek, B. Stibr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, 49, 1559 – 1562.
- [85] A. S. Batsanov, M. A. Fox, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, A. K. Hughes, J. M. Malget, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2624 – 2631.
- [86] A. Franken, N. J. Bullen, T. Jelinek, M. Thornton-Pett, S. J. Teat, W. Clegg, J. D. Kennedy, M. J. Hardie, *New J. Chem.* **2004**, 28, 1499 – 1505.
- [87] A. Franken, B. T. King, J. Rudolph, P. Rao, C. Noll, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, 66, 1238 – 1249.
- [88] S. Körbe, D. B. Sowers, A. Franken, J. Michl, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8158 – 8161.
- [89] A. R. Pitochelli, F. M. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3228 – 3229.
- [90] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687 – 2694.
- [91] K. Shelly, D. C. Finster, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5955 – 5959.
- [92] T. Jelinek, P. Baldwin, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1982 – 1990.
- [93] E. S. Stoyanov, S. P. Hoffmann, M. Juhasz, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3160 – 3161.
- [94] Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2922 – 2928.

- [95] S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4694 – 4695.
- [96] I. Tiritiris, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1555 – 1563.
- [97] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 159 – 167.
- [98] C. Bolli, J. Derendorf, M. Keßler, C. Knapp, H. Scherer, C. Schulz, J. Warneke, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3616 – 3619; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3536 – 3538.
- [99] A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3543 – 3545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3491 – 3493.
- [100] M. Kessler, C. Knapp, A. Zogaj, *Organometallics* **2011**, *30*, 3786 – 3792.
- [101] C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, 1669 – 1677.
- [102] C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolskar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, *289*, 101 – 104.
- [103] M. Nava, I. V. Stoyanova, S. Cummings, E. S. Stoyanov, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1149 – 1152; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1131 – 1134.
- [104] R. T. Boéré, S. Kacprzak, M. Keßler, C. Knapp, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Rommele, M. Rühle, H. Scherer, S. Weber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 572 – 575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 549 – 552.
- [105] M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5223 – 5230.
- [106] I. Tiritiris, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2568 – 2570.
- [107] I. Tiritiris, Dissertation, Universität Stuttgart, **2001**.
- [108] D. V. Peryshkov, A. A. Popov, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13902 – 13913.
- [109] M. Keßler, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2013**.
- [110] B. T. King, B. C. Noll, A. J. McKinley, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10902 – 10903.
- [111] I. Zharov, T.-C. Weng, A. M. Orendt, D. H. Barich, J. Penner-Hahn, D. M. Grant, Z. Havlas, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12033 – 12046.
- [112] C. Bolli, Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2010**.
- [113] M. G. Fete, Z. Havlas, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4123 – 4131.

- [114] S. V. Ivanov, J. A. Davis, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4489 – 4491.
- [115] S. H. Strauss, S. V. Ivanov, 6355466B1, **2002**.
- [116] W. R. Hertler, M. S. Raasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3661 – 3668.
- [117] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. vollständig, überarbeitete Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [118] A. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, 2 Aufl., Wiley, New York, **2001**.
- [119] P. Zanello, F. F. de Biani, C. Nervi, *Inorganic Electrochemistry*, 2 Aufl., RSC Publishing, **2012**.
- [120] G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461 – 466.
- [121] A. Wahab, B. Stepp, C. Douvris, M. Valášek, J. Štursa, J. Klíma, M.-C. Piqueras, R. Crespo, J. Ludvík, J. Michl, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5128 – 5137.
- [122] R. T. Boéré, R. T., C. Bolli, M. Finze, A. Himmelspach, C. Knapp, T. L. Roemmele, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1784 – 1795.
- [123] R. T. Boéré, J. Derendorf, C. Jenne, S. Kacprzak, M. Keßler, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, T. Vent-Schmidt, J. Warneke, S. Weber, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4447 – 4459.
- [124] J. Osteryoung, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 77 – 83.
- [125] M. J. S. Dewar, J. A. Hashmall, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5555 – 5559.
- [126] E. S. Pysh, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2124 – 2130.
- [127] R. T. Boere, K. H. Moock, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4755 – 4760.
- [128] B. T. King, S. Körbe, P. J. Schreiber, J. Clayton, A. Nemcova, Z. Havlas, K. Vyakaranam, M. G. Fete, I. Zharov, J. Ceremuga, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12960 – 12980.
- [129] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104 – 113.
- [130] T. B. Lee, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4205 – 4214.
- [131] J. Dymon, R. Wibby, J. Kleingardner, J. M. Tanski, I. A. Guzei, J. D. Holbrey, A. S. Larsen, *Dalton Trans.* **2008**, 2999 – 3006.
- [132] T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. Lehmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6462 – 6465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346 – 6349.

- [133] S. A. Suarez, A. Foi, S. Eady, A. Larsen, F. Doctorovich, *Acta Crystallogr. C* **2011**, *67*, o417–o420.
- [134] W. Gu, B. J. McCulloch, J. H. Reibenspies, O. V. Ozerov, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2820 – 2822.
- [135] E. S. Stoyanov, K.-C. Kim, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8500 – 8508.
- [136] R. Zahradník, V. Balaji, J. Michl, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 1147 – 1156.
- [137] M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4220 – 4223.
- [138] D. K. McLemore, D. A. Dixon, S. H. Strauss, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *294*, 193 – 199.
- [139] M. Finze, J. A. P. Sprenger, B. B. Schaack, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2708 – 2716.
- [140] M. Finze, G. J. Reiss, M. Zähres, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9873 – 9883.
- [141] M. J. Molski, D. Mollenhauer, S. Gohr, B. Paulus, M. A. Khanfar, H. Shorafa, S. H. Strauss, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6644 – 6654.
- [142] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877 – 910.
- [143] Y. Kobayashi, A. A. Popov, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8505 – 8507.
- [144] S. V. Ivanov, W. J. C. Jr., G. P. Pez, M. Ulman, 1513215 A2, **2005**.
- [145] C. Jehoulet, A. J. Bard, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 882 – 884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 836 – 838.
- [146] R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 785 – 788.
- [147] E. Garcia, J. Kwak, A. J. Bard, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4377 – 4382.
- [148] M. Rühle, Staatsexamensarbeit, Albert–Ludwigs–Universität Freiburg, **2010**.
- [149] O. Bondarev, A. A. Khan, X. Tu, Y. V. Sevryugina, S. S. Jalisatgi, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13204 – 13211.
- [150] C. D. Good, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1162 – 1166.
- [151] Z. Xie, C.-W. Tsang, E. T.-P. Sze, Q. Yang, D. T. W. Chan, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6444 – 6451.
- [152] C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, H. Scherer, C. P. Sindlinger, B. Wegener, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13783 – 13792.
- [153] A. R. Siedle, G. M. Bodner, A. R. Garber, D. C. Beer, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2321 – 2324.

- [154] S. Hermanek, J. Plešek, V. Gregor, B. Stibr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 561 – 563.
- [155] L. J. Todd, A. R. Siedle, G. M. Bodner, S. B. Kahl, J. P. Hickey, *J. Magn. Reson.* **1976**, 23, 301 – 311.
- [156] L. Leites, S. Bukalov, A. Kurbakova, M. Kaganski, Y. Gaft, N. Kuznetsov, I. Zakharova, *Spectrochim. Acta A-M* **1982**, 38, 1047 – 1056.
- [157] E. Justus, K. Rischka, J. F. Wishart, K. Werner, D. Gabel, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1918 – 1923.
- [158] E. Justus, A. Vöge, D. Gabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5245 – 5250.
- [159] C. Nachtigal, O. Haeckel, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1385 – 1388.
- [160] A. V. Agafonov, L. A. Butman, K. A. Solntsev, A. A. Vinokurov, N. A. Zhukora, N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1982**, 27, 35 – 40.
- [161] T. Peymann, E. Lork, M. Schmidt, H. Nöth, D. Gabel, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 795 – 799.
- [162] G. F. Mitchell, A. J. Welch, *Acta Crystallogr. C* **1986**, 42, 101 – 103.
- [163] H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1456 – 1463.
- [164] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds.*, 4. Aufl., Wiley-Interscience New York, **1986**.
- [165] V. Geis, Mitarbeiterprotokoll, Albert–Ludwigs–Universität Freiburg, **2008**.
- [166] A. Deeg, T. Dahlems, D. Mootz, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1997**, 212, 404.
- [167] J. Derendorf, C. Jenne, S. Petarra, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [168] M. Swart, E. Rösler, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1486 – 1493.
- [169] J. Lindgren, I. Olovsson, *Acta Crystallogr. B* **1968**, 24, 549 – 553.
- [170] C. A. Reed, *Chem. New Zealand* **2011**, 174 – 179.
- [171] V. A. Popov, K. Y. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, K. P. Staudhammer, V. M. Retivov, *Adv. Mat. Res.* **2008**, 59, 96 – 100.
- [172] M. Juhasz, S. Hoffmann, E. Stoyanov, K.-C. Kim, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5466 – 5469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5352 – 5355.

- [173] J. Derendorf, M. Keßler, C. Knapp, M. Rühle, C. Schulz, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8671 – 8678.
- [174] G. Reiser, W. Habenicht, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 152, 119 – 123.
- [175] A. Decken, H. D. B. Jenkins, G. B. Nikiforov, J. Passmore, *Dalton Trans.* **2004**, 2496 – 2504.
- [176] D. W. A. Sharp, J. Thorley, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3557 – 3560.
- [177] T. Küppers, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, **2007**.
- [178] K. A. Hofmann, H. Kirmreuther, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 4856 – 4865.
- [179] A. H. Gomes de Mesquita, C. H. MacGillavry, K. Eriks, *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 437 – 443.
- [180] L. Busetto, M. C. Cassani, C. Femoni, M. Mancinelli, A. Mazzanti, R. Mazzoni, G. Solinas, *Organometallics* **2011**, 30, 5258 – 5272.
- [181] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 83 – 90.
- [182] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767 – 769.
- [183] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7580 – 7583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7444 – 7447.
- [184] Y. Zhang, F. S. Tham, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10446 – 10448.
- [185] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 325 – 332.
- [186] G. B. Dunks, K. P. Ordonez, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1514 – 1516.
- [187] P. Ceroni, F. Paolucci, C. Paradisi, A. Juris, S. Roffia, S. Serroni, S. Campagna, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5480 – 5487.
- [188] CrysAlis Pro 1.171.36.28, Oxford Diffraction Ltd., Paolo Alto, CA, **2009**.
- [189] G. M. Sheldrick, SHELX-97 Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, **1997**.
- [190] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, 64, 112–122.
- [191] O. Dolomanov, L. Bourhis, R. Gildea, J. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339–341.

- [192] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466–470.
- [193] TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [194] P. A. Dirac, *P. R. Soc. Lond. A-Conta* **1929**, *123*, 714 – 733.
- [195] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385 – 390.
- [196] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200 – 1211.
- [197] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 – 3100.
- [198] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822 – 8824.
- [199] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244 – 13249.
- [200] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982 – 9985.
- [201] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865 – 3868.
- [202] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571 – 2577.
- [203] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297 – 3305.
- [204] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143 – 152.
- [205] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652 – 660.
- [206] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119 – 124.
- [207] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103 – 107.
- [208] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B.

Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision D.01, gaussian Inc. Wallingford CT 2009.

[209] D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134105(1) – 134105(11).

[210] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113 – 11123.

[211] <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.

[212] G. A. Zhurko, Chemcraft V1.6 (build 356), <http://www.chemcraftprog.com>, **2006**.

[213] M. Sakuma, P. Elving, *Electrochim. Acta* **1965**, *10*, 309 – 323.

Publikationsliste

Artikel

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert. Der Autor bedankt sich bei John Wiley and Sons (Copyright ©2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim) für die Überlassung der Rechte zur Reproduktion.

Synthese, Kristallstruktur und Reaktivität des starken Methylierungsmittels $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$, C. Bolli, J. Derendorf, M. Keßler, C. Knapp, H. Scherer, J. Warneke, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3616 – 3619; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3536 – 3538.

[NO][HCB₁₁Cl₁₁] Synthesis, Characterization, Crystal Structure, and Reaction with P₄, C. Bolli, T. Köchner, C. Knapp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 559 – 564.

Quantum-Chemical and Electrochemical Investigation of the Electrochemical Windows of Halogenated Carborate Anions, R. T. Boéré, C. Bolli, M. Finze, A. Himmelspach, C. Knapp, T. L. Roemmele, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1784 – 1795.

A second polymorph of bis(triphenyl- λ^5 -phosphanylidene)ammonium chloride-boric acid adduct, B. A. Correia Bicho, C. Bolli, C. Jenne, H. Seeger, *Acta Crystallogr. E* **2013**, *E69*, o1435 – o1436.

Bis(triphenyl- λ^5 -phosphanylidene)ammonium fluoride: A reactive fluoride source to access the hypervalent silicates $[\text{Me}_n\text{SiF}_{5-n}]^-$ ($n = 0-3$), C. Bolli, J. Gellhaar, C. Jenne, M. Keßler, H. Scherer, H. Seeger, R. Uzun *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4326 – 4334.

Synthesis and Properties of the Weakly Coordinating Anion $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$, C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, H. Scherer, C. P. Sindlinger, B. Wegener, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13783 – 13792.

Silver-free activation of ligated gold(I) chlorides: the use of $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ as a weakly coordinating anion in homogeneous gold catalysis, M. Wegener, F. Huber, C. Bolli, C. Jenne and S. F. Kirsch, *Chem. Eur. J.* **2014**, angenommenes Manuskript.

Tagungsbeiträge

Oktober 2010

Chlorierung von $[CB_{11}H_{12}]^-$ und Ionisierungsenergien von $[CHB_{11}X_{11}]^-$ mit ($X = H, F, Cl, Br$ und I), Vortrag im Rahmen dem Borchemiker-Treffen 2010 in Hirschberg-Großsachsen

September 2011

$[NO][HCB_{11}Cl_{11}]^-$ - A Strong oxidizing agent containing the weakly coordinating carborate anion $[HCB_{11}Cl_{11}]^-$, Posterpräsentation im Rahmen der IME Boron XIV in Niagara Falls (Kanada)

Oktober 2011

Elektrochemische Untersuchungen an halogenierten Carba-closo-dodecaboratanionen, Vortrag im Rahmen dem Borchemiker-Treffen 2011 in Blaubeuren

März 2012

Reaching the limit - Theoretische und Elektrochemische Untersuchung der Redoxpotentiale von halogenierten 1-Carba-closo-dodecaboraten , Vortrag im Rahmen des Stipendiaten-Treffen des Verbands der Chemischen Industrie in Freiburg i. Br.

August 2012

Investigation of Redox Potentials of the Three-Dimensional Aromatic Carborate Anions $[1-R-CB_{11}X_5Y_6]^-$ ($R = H, Me; X = H, Me, Hal, Y = H, Hal$), Posterpräsentation im Rahmen der IRIS 13 in Victoria (Kanada)

September 2013

The Electrochemical Window of Halogenated 1-Carba-closo-dodecaborate Anions and the Chemistry of $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ as Alternative Weakly Coordinating Anion, Vortrag im Rahmen des Euroboron 6 in Radziejowice (Polen)

Oktober 2013

Synthese von $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$ als schwach koordinierendem Anion , Vortrag im Rahmen des Borchemiker-Treffen 2013 in Reimlingen